

溶胶-凝胶技术在氧化物薄膜制备方面的应用

Application of Sol-Gel Process in Manufacturing Oxide Film

天津城建学院 雅 菁

天津大学 徐明霞 徐廷献 刘维跃

Ya Jing (Institute of Urban Construction, Tianjin)

Xu Mingxia Xu Tingxian Liu Weiyue (Tianjin University)

[摘要] 从溶胶制备、涂覆和热处理三个步骤介绍了溶胶-凝胶技术制备氧化物薄膜基本原理和工艺过程;对有关三个步骤的研究成果进行了综述。

关键词: 溶胶-凝胶 氧化物薄膜 旋转涂覆 浸涂 热喷涂

[Abstract] The fundamental principles and the technological process, which were prepared an oxide film by means of sol-gel process, were introduced taking three steps, that is, the preparation of solvent adhesive, coating and heat treatment.

Keywords: sol-gel oxide film rotational coating immersing heat spraying

1 前言

薄膜材料在材料表面改性、电子元器件微型化、光学器件和传感器等方面具有重要应用。薄膜材料的制备方法有多种多样,主要分为物理方法和化学方法。物理法如射频磁溅射,电子束溅射,电子束蒸发,分子束外延和激光沉淀等方法;化学法有化学气相沉积,溶胶-凝胶和均相沉淀等方法。此外还有将物理法和化学法结合起来形成的物理化学方法。物理法制膜是现在研究和使用的最多的一类方法,具有成膜均匀、膜的附着性好等优点,但很难制备出多组分化学均匀的薄膜。溶胶-凝胶法制膜不需要物理法和化学气相沉积法那样的复杂昂贵设备,工艺简便,设备要求低,适于大面积制备,特别是化学计量比容易控制,能从分子水平上设计制备材料,最适合制备多元氧化物薄膜。

溶胶-凝胶技术有多种用途,特别是在制备高纯玻璃、玻璃纤维、微晶玻璃、氧化物薄膜和纳米材料粉体等方面具有重要应用^[1~6],在金属、玻璃、陶瓷基体上制备氧化物薄膜的研究亦很活跃。

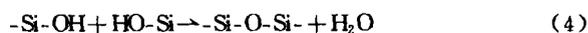
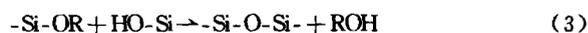
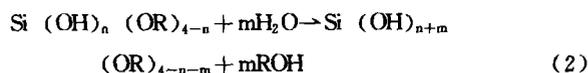
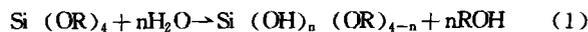
早在1939年,Geffcken和Berger就已用溶胶-凝胶技术制备了单组分氧化物涂层。1959年起大规模生产汽车后视镜(TiO₂-SiO₂-TiO₂膜),此后又出现了许多薄膜产品。1969年Schroeder根据单组分和混合氧化物薄膜的制造和使用,建立了薄膜物理学^[7]。同年,Dishch

和Hinz建立了多组分氧化物薄膜的有关化学反应技术基本原理,1971年公开发表了具体细节^[8],至此人们已了解到任何类型多组分氧化物均可用各种元素的金属醇盐通过溶胶-凝胶过程来获得。

溶胶-凝胶法制备薄膜有三个主要步骤,即:溶胶的制备,涂覆薄膜和热处理。本文将从三个步骤来探讨溶胶-凝胶技术制备薄膜材料的研究进展。

2 溶胶的制备

溶胶-凝胶法是以金属有机化合物(主要是金属醇盐)化学为基础建立的,最早是从研究硅的醇盐开始,现在人们研究最多的是硅醇盐,其次是钛、铝和锆的醇盐。一般认为溶胶-凝胶转变包括三个过程:(1)络合反应;(2)水解反应;(3)缩聚反应。金属醇盐M(OR)_x的水解和缩合过程对最终形成材料的性能以及后续处理工艺有着极大的影响,以正硅酸乙酯(TEOS)为例,其水解和缩聚反应可表示如下:



$n=1, 2, 3, 4; m+n=1, 2, 3, 4; R$ 为乙基。

(1) 式和 (2) 式为水解反应, OR 取代基部分或全部转变成 OH 取代基, 再通过 (3) 式和 (4) 式缩聚反应, 移出不再需要的 OR 和 OH 取代基, 生成 Si-O-Si 桥氧键, 形成二维或三维网络结构的聚合物, 随着网络结构的发展, 活动性降低, 粘度增加, 形成凝胶。水解和缩聚是同时进行的, TEOS 一旦发生水解就马上开始缩聚, 其水解和缩聚的程度与水的用量和作用时间、温度、pH 值、溶剂类型等因素有关。

关于金属醇化物的溶胶-凝胶过程, 人们已进行过大量的基础研究。Sakka 曾用粘度法研究 $H_2O/TEOS$ 和催化剂种类对聚合的影响^[9], Brinker 利用 X 光小角散射、气-液相色谱、 1H 核磁共振等方法研究了溶胶-凝胶转变过程中的反应动力学和聚合物结构^[10]。

2. 1 单组分氧化物溶胶的制备

适于涂膜的溶胶要有合适的粘度和稳定性, 有些金属醇盐水解速度快, 易形成颗粒状氧化物沉淀或絮状氢氧化物, 如异丙醇铝水解易形成絮状 $Al(OH)_3$, 这类物质不具有聚合能力, 因而得不到要制得的产物。为使水解产物仍具有聚合能力, 应使水解反应不进行完全, 这可由用水量或加入有机溶剂的稀释程度来控制, 更有效的办法是引入有机螯合剂使其改性, 改变其水解缩合速度, 使其形成稳定的溶胶。常用的螯合剂有乙酰丙酮、二甲基甲酰胺和甲酰胺等物质, 这类物质具有较大的偶极矩, 能够在酸性或碱性条件下分别和质子或羟基更紧密地结合, 使醇化物的水解速率降低^[11]。

2. 2 多组分氧化物溶胶的制备

制备均匀的多组分氧化物薄膜是溶胶-凝胶法的重要特点之一, 制备均匀的多组分氧化物溶胶是获得高质量多组分氧化物薄膜的关键。

多组分氧化物溶胶可用不同的金属醇盐来制备。由于各种原料水解反应速率差异很大, 当两种水解速度差异大的醇盐 A-(OR)_n 和 B-(OR)_m 混合时, 水解反应如下:



如果 $V_1 > V_2$, 溶胶中的反应可能是



后一反应是缩聚, 这将在凝胶过程中造成微晶成核, 使凝胶的化学组分不均匀。因此, 要得到均匀的产物必须先加入水解反应速度低的化合物, 然后加入适量的水, 在一定温度下使其预水解, 再与水解反应速率高的化合

物混合。

另一类制备多组分氧化物溶胶的方法, 是用金属有机化合物溶于有机溶剂, 然后加入其它组分的可溶性无机盐, 金属醇盐在水解缩聚过程中将其它组分的金属离子和溶剂包裹在网络中, 形成均匀的多组分凝胶。该方法需注意无机盐引入的金属离子不能形成沉淀析出, 而应均匀分散在凝胶中。Orgaz^[2]用 TEOS 和硝酸盐为原料、乙醇为溶剂, HNO_3 作催化剂, HAc 作分散剂制成溶胶, 在玻璃基板上制备出了彩色膜, 其组成为 $SiO_2 \cdot R_mO_n$, R 为 Co、Cr、Mn、Fe、Cu。

3 薄膜涂覆

为保证涂覆质量, 要先将基板用专用清洁剂进行仔细清洗, 也可在有机溶剂的蒸气浴中进行处理。通常简便的方法是经丙酮、蒸馏水和乙醇超声清洗, 待基板干燥后方可涂覆。

3. 1 旋转涂覆法

旋转涂覆法是在均胶机上进行, 将基板水平固定于均胶机上, 用滴管将预先准备好的溶胶溶液滴在基板上, 在均胶机旋转产生的离心力作用下使溶胶均匀地铺展在基板表面。形成的薄膜厚度除受溶胶浓度影响外, 均胶机的转速便是另一个决定成膜厚度的因素。

均胶机转速的选择主要取决于基板的尺寸和在整个基板表面获得均匀的薄膜, 需要考虑到溶胶在基板表面的流动性能 (与粘度有关)。根据实际经验, 基板直径或表面的对角线尺寸与均胶机转速的关系可参考表 1。

表 1 均胶机转速参考表^[3]

基板直径或对角线长 (mm)	均胶机转速 (转/分)
10~20	7000~5000
20~40	5000~4000
40~60	4000~3500
60~80	3500~3000

表中所列数据均用乙醇作溶剂, 如果溶剂是丙酮, 由于其高挥发性应采用表中表示的上限值。一般来讲, 如选用的转速大大低于表中所示数值, 那么所获得的膜层将不均匀。当然随着转速的加快, 应相应提高所用溶胶的浓度, 以获得要求的薄膜厚度。

3. 2 浸涂法

浸涂法是将整个洗净的基板浸入溶胶后, 以一定速度平稳地从溶胶中提拉出来, 在粘度和重力的作用下, 基板表面形成一层均匀的溶胶膜。这种方法特别适用于

制备大面积的薄膜,也是人们研究最多的方法。

浸涂法所需溶胶的粘度一般在2~5CP,提拉速度在1~20cm/min。薄膜的厚度取决于溶胶的浓度、粘度和提拉速度,对此有过广泛的研究。对于一定溶胶选择合适的提拉速度,可较好地控制膜厚。Dislish和Hussman实验得到厚度与 $V^{2/3}$ 成正比^[14]; Sakka^[15]认为厚度正比于 $V^{1/2-1/3}$; Yang et. al^[16]从理论上提出膜厚与 $V^{0.5}$ 成正比。

一次成膜过厚将造成膜的开裂。Thouless^[17]证明膜在干燥收缩时产生的应力 K_1 与膜厚 d 有如下关系: $K_1 d^{0.5}$ 。膜的厚度越大,其内应力越大。薄膜之所以不开裂是由于有一定量的应变能储存在膜内,它抑制了裂纹的扩展^[18],当膜过厚、产生的应力超过其应变能时,则造成膜的开裂甚至剥落。造成薄膜开裂的另一原因是溶胶中的沉淀大颗粒和空气中的尘埃粒子,这些大颗粒在凝胶膜收缩时造成局部应力集中,形成微裂纹,进而导致膜断裂剥落。

通常一次浸膜得到的厚度最大不超过1 μ m。

3.3 喷涂法

喷涂法主要由表面准备、加热和喷涂三部分组成。先将基板清洗干净,放到专用加热炉内,加热温度通常为350~500 $^{\circ}$ C,然后用专用喷枪以一定压力和速度将溶胶喷至热的基板表面,形成透明凝胶膜。

该方法常用于制备SnO₂电热膜^[13]。

4 热处理

用各种方法在基板上涂覆的凝胶膜,均含有大量水份和有机挥发物,需要进行热处理以去除这些水份和有机物,得到纯净的氧化物薄膜。

彻底排除水份和使用有机物燃烧挥发,需将凝胶膜在450~500 $^{\circ}$ C热处理即可。许多研究表明,热处理的升温速度过快,可引起膜内温度梯度过大,这是造成薄膜开裂的又一个重要原因,因此有必要控制薄膜热处理的升温速率,特别是对较厚的薄膜。

溶胶-凝胶法得到的薄膜通常为无定形氧化物薄膜,然后在高温下热处理,得到结晶的氧化物陶瓷薄膜。对于多组分氧化物薄膜高温热处理,还可通过固相反应合成复杂氧化物陶瓷薄膜,如BaTiO₃, Pb(Zr, Ti)O₃等铁电薄膜。

采用上述溶胶-涂覆-热处理工艺,一次只能得到一定厚度的膜,经多次重复上述工艺过程,可以得到厚度相对较大的膜。

5 结束语

溶胶-凝胶法制备氧化物薄膜是一项很有前途的技术,尽管仍有许多技术问题尚待解决,但已在实验室制备出多种氧化物薄膜,有望进一步推广到工业化生产,因此对溶胶-凝胶法制备氧化物薄膜进行深入研究具有重要意义。

参考文献

1. S. Sakka, in: Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers preforms, Electronics and Specialty Shapes, ed. by Lisa C. Klein (Noyes, New Jersey, 1988) ch. 7, p140
2. W. C. Lacourse, in: Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers Preforms, Electronics and Specialty Shapes, ed. by Lisa C. Klein (Noyes, New Jersey, 1988) ch. 9, p184
3. S. Sakka and K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids 1982 48; 303
4. J. B. Blum et al, Jpn J. Appl. Phys. 1989 28 (6); 934
5. M. L. Calzada, et al. J. Non-Cryst. Solids 1990, 121; 413
6. K. D. Budd, et al, Mat., Res. Soc. Symp. Proc. 1988, 73; 711
7. H. Schroeder. Phys. Thin Film, 1969, p87
8. H. Dislish, Angew. Chem. Int. Ed. 1971 10 (6); 363
9. S. Sakka and K. Kamiya. J. Non-Cryst. Solids 1982 48; 31
10. C. J. Brinker. et al. J. Non-Cryst. Solids 1985 72; 345
11. I. Artaki, et. al. J. Non-Cryst. Solids, 1986 81; 381
12. F. Orgaz and H. Rawson. J. Non-Cryst. Solids, 1986 82; 378
13. 薛涛, 赵俊民. 化学镀膜技术, 国防工业出版社
14. H. Dislish and E. Hussman. Thin Solid Film 1981 77; 129
15. S. Sakka et al. J. Non-Cryst. Solids, 1984 63; 223
16. Yang et al, Thin Solid Films 1989 74; 117
17. M. D. Thouless, Acta Metall. 1988 36 (12); 3131
18. Schever G. W, J. Non-Cryst. Solids, 1990 121; 104

新型超塑性钛合金 SP700

NKK研制的一种新型钛合金SP700具有相当高的超塑性变形能力,在700 $^{\circ}$ C下,延伸率超过2000%,这比其它钛合金的相应温度低100 $^{\circ}$ C,它还具有良好的塑性变形、静力强度和疲劳强度。(张宏炜)