

文章编号:1005-5630(2004)02-0132-04

蒸发诱导自组装法制备多孔二氧化硅光学薄膜^{*}

姚兰芳^{1,2}, 沈 军¹, 汪国庆¹, 吴广明¹, 吴兆丰¹, 王 珏¹

(1. 同济大学 波耳固体物理研究所, 上海 200092;

2. 上海理工大学 理学院, 上海 200093)

摘要:报道采用溶胶—凝胶技术、蒸发诱导自组装法,通过酸/酸二步法控制实验条件,实验中采用表面活性剂十六烷基三甲基溴化氢(CTAB)为模板剂,正硅酸乙酯为硅源,以及二次去离子水,盐酸为催化剂等原料制备前驱体溶胶。加入不同量的 1,3,5-三甲基苯(TMB)辅助剂来调整膜的孔径。简单提拉迅速蒸发溶剂制备多孔二氧化硅光学薄膜,利用红外光谱对样品进行结构分析,采用 UV-VIS-NIR 分光光度计测量了薄膜的透过光谱,原子力显微镜(AFM)观察发现多孔薄膜的表面形貌具有明显的多孔结构、表面光滑、均匀;结果表明所制备的薄膜有好的光学性能、机械性能。

关键词:多孔光学薄膜;二氧化硅;蒸发诱导自组装;表面活性剂

中图分类号:O469

文献标识码:A

Preparation of porous silica optical thin films by evaporation-induced self-assembly process

YAO Lan-fang^{1,2}, SHEN Jun¹, WANG Guo-qing¹, WU Guang-ming¹, WU Zao-feng¹, WANG Jue¹

(1. Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Science College, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A precursor sol containing tetraethoxysilane (TEOS), surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-templated and acid/ acid catalyst was prepared by sol-gel and evaporation-induced self-assembly process. Different pore size were adjusted by adding 1, 3, 5-trimethylbenzene (TMB) as assistant agent. Depositing the precursor sol on a substrate wherein evaporation of solvent and water causes the formation of porous silica optical thin films on the substrate surface. FTIR, AFM and UV-VIS-NIR spectrophotometry are used to measure the films. The results showed that the films have good optical and mechanical properties.

Key words: porous optical thin films; silica; evaporation-induced self-assembly; surfactant

1 引 言

目前,纳米多孔二氧化硅薄膜的制备一直是材料、物理、化学等众多学科领域研究的热点之一^[1~3],在众多制备多孔薄膜的工艺中,溶胶-凝胶工艺是制备纳米多孔二氧化硅薄膜的最有效的方法之一^[1~3]。以无缺陷多孔二氧化硅薄膜为载体,可研究许多与之相关的物理和化学现象。因其微结构的特殊性,多孔二氧化硅薄膜可用于集成电路^[4]、光学器件^[4]、激发动力学^[5]和相关的电子器件^[6]。对采用溶胶—凝胶工艺

^{*} 收稿日期:2003-11-30

作者简介:姚兰芳(1959-),女,安徽桐城人,副教授,硕士,从事凝聚态物理纳米材料方面的研究。

制备二氧化硅薄膜的研究,会为探索制备具有特异功能薄膜材料的新工艺^[1]打下良好的基础。到目前为止,以盐酸为催化剂的正硅酸乙酯为硅源采用溶胶—凝胶技术制备的纳米多孔二氧化硅薄膜仍存在龟裂现象,以碱性催化剂用溶胶—凝胶技术制备的纳米多孔二氧化硅薄膜机械性能不够好。用溶胶—凝胶技术的同时采用蒸发诱导自组装法(EISA)工艺可成功地解决这些问题,制得的多孔薄膜连续、光学透明,而且在微米范围内没有明显特征(AFM 观察结果)。由于该法制备的多孔薄膜材料具有优异的机械强度、具有一定的硬度,所以在许多领域有广泛的应用,包括在传感器、薄片、低介电常数夹层、增透膜、硬膜、多层膜及光学材料、光基底中的应用,能弥补有些实际应用薄膜材料机械强度方面存在的不足,具有其它薄膜材料无法比拟的优越性。由于薄膜中的孔径可调,故有利于它们在催化、吸附和分离过程中的应用。

2 实验过程

2.1 采用酸/酸两步法配制溶胶

表面活性剂具有特殊的表面活性性能,实验中采用表面活性剂十六烷基三甲基溴化氨(CTAB)为模板剂,正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,以及二次去离子水,盐酸为催化剂等原料制备前驱体溶胶。前驱体溶胶的制备采用二步法,第一步:将正硅酸乙酯 TEOS;SiO₂ 含量>28.4%,无水乙醇,水和盐酸按摩尔比:1:3.8:1:5×10⁻⁵混合,在酸性条件下部分水解,在60℃下,搅拌90 min后,让溶胶冷却至室温。第二步,加入HCl和水使其浓度达到0.01M,以便硅羟基的缩合速率达到最小,在镀膜过程中有利于促成二氧化硅—表面活性剂的共组装。在室温下搅拌15 min后在50℃温度下老化溶胶约数小时,之后再滴入一定量的乙醇进行稀释,最后加入不等量的十六烷基三甲基溴化氨,充分搅拌1 h,制成一系列前驱体溶胶以便分析表面活性剂对二氧化硅薄膜性能的影响,最终试剂的摩尔比为:TEOS:EtOH:H₂O:HCl:CTAB=1:22~25:5:0.04:0.09~0.50。再在CTAB含量为5%(wt)的溶胶中分别加入0.1 mol和0.25 mol的1,3,5-三甲基苯(TMB),以便分析TMB对薄膜孔径的影响。

2.2 薄膜制备

通过简单提拉迅速蒸发溶剂等方法制备纳米多孔二氧化硅光学薄膜透明薄膜,实验采用美国生产的Dip-master200(Chemat Technology Inc)提拉机,在温度为20℃~25℃、环境相对湿度低于50%的超净间内,对应不同的测试要求,选石英玻璃、载波片和单晶硅片为基片,将基片清洁后置入配制好的溶胶中停留1 min以上使溶胶与基片表面充分接触,然后以8 mm/s的速度平稳垂直均匀地提拉基片,湿膜先自然干燥几分钟后置于马福炉中以400℃温度进行4 h的热处理脱除模板剂。

2.3 测试方法

红外光谱采用Bruker Tensor 27傅里叶红外分光光度计测量,波数分辨力为2 cm⁻¹,基片采用硅片,并用未镀膜的硅片作为参考;采用JASCO V-570型UV-VIS-NIR分光光度计测量了薄膜的透过光谱,入射光垂直入射;采用AFM(PSIA XE-100,Korea)观察薄膜表面形貌;耐磨性实验:将镀有薄膜的载波片水平放置,使加有一定重量砝码的400#砂纸(砂面面向载波片,宽约20 mm)从表面均匀划过,以出现明显划痕的最小重量表示耐磨性。

3 结果与讨论

3.1 蒸发诱导自组装

实验中发现使用EISA工艺制备的薄膜多孔、连续、光学透明且具有很好的力学性能。这是因为实验中采用表面活性剂为模板剂,由表面活性剂与无机物之间的协同作用产生的有序化趋势,与溶胶的凝胶化产生的无序结构是两个相互竞争的因素,同时为了加快成膜速度,抑制了溶液中的不均匀成核。实验中制备的前驱体溶胶是由硅酸盐低聚体、表面活性剂、稀酸、醇/水溶剂所构成的混合溶液,其中表面活性剂浓度远小于临界胶束浓度。在提拉过程中,随着基片从溶液中拉起,醇迅速挥发,富集了水和其它非挥发性组分,促进了硅酸盐低聚体与表面活性剂之间的协同自组装作用,所以,当采用酸性的醇溶液代替水溶液作为反应介质,通过浸渍—提拉法、迅速蒸发溶剂等即可制备高质量的多孔二氧化硅光学薄膜。

3.2 多孔薄膜骨架结构分析

图 1 为多孔薄膜红外光谱图。其中 a 为未经过热处理含 2.5%CTAB 的薄膜, b 为含 2.5%CTAB、c 为含 5%CTAB、d 为含 5.5%CTAB、e 为含 5%CTAB 并添加 0.1 mol 的 TMB、f 为含 5%CTAB 并添加 0.25 mol TMB 的多孔薄膜。IR 谱图中几种多孔薄膜均无 3740cm^{-1} 吸收峰存在(如图 1), 这说明试样中不存在单一硅醇基团或成对硅醇基团。宽化峰 3437cm^{-1} 附近处与吸附水和氢键键合硅醇基团有关。存在与表面活性剂相关的几个吸收峰: 对于 2.5%CTAB 未经过热处理的多孔薄膜(如图 1 中 a), 有两个窄而强的吸收峰 2921cm^{-1} 与 2845cm^{-1} 分别为 C-H 键变型振动吸收带和 C-H 键伸缩振动吸收带^[5], 图中经过热处理的多孔薄膜, 这两个吸收峰消失, 说明经过热处理模板剂脱除; 1483cm^{-1} 附近处的吸收带来自 CH_2 基的剪式振动和 CH_3 基的反对称变形振动; 可以推断, IR 谱图中 $953\text{cm}^{-1} \sim 969\text{cm}^{-1}$ 处的小峰很可能来自 Si-O-与阳离子表面活性剂的相互作用。红外谱图中另外的吸收带均为 SiO_4 四面体振动峰。宽化峰 1075cm^{-1} 及其肩峰 1150cm^{-1} 、 802cm^{-1} 、 455cm^{-1} 附近分别是由骨架中 Si-O-Si 键的对称与反对称伸缩振动和弯曲振动引起的。经比较, 图中具有不同 CTAB 重量百分比含量的多孔薄膜三处特征吸收峰的位置基本不变, 表明随着表面活性剂的增加、辅助剂 1,3,5-三甲基苯的添加, 多孔薄膜的孔壁结构没有受到破坏。因此, 骨架结构没有受到影响。

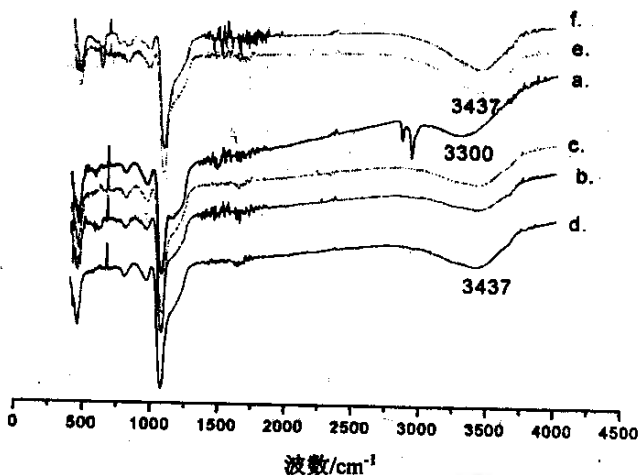


图 1 红外光谱

3.3 多孔薄膜的光学性质

图 2 示出了 c 为含 5%CTAB、d 为含 5.5%CTAB、e 为含 5%CTAB 并添加 0.1 mol 的 TMB、f 为含 5%CTAB 并添加 0.25 mol TMB 的多孔薄膜的透射光谱。图中显示在较宽广波段的范围内多孔薄膜有良好的透过率, 具有增透作用。其中 e 曲线透过率最高, f 曲线透过率最低, 说明 1,3,5-三甲基苯(TMB)的添加有助于提高薄膜的光学性能, 但加入量不是越多越好, 而应有一个最佳值。

3.4 多孔薄膜形貌分析

图 3 示出由 AFM 测量得到的含 5%CTAB 薄膜的表面形貌, (其它样品图略), 由图可见该薄膜具有明显的纳米孔洞结构, 孔洞率较高, 表面均方根粗糙度(R_a)约为 5Å, 说明该薄膜具有很好的表面平整性, 均匀性好。同时图片也显示出薄膜具有各向同性性质。由 AFM 测量还发现含 5%CTAB 并添加 0.1mol 的 TMB 薄膜的孔径比图 3 示出薄膜的孔径小, 含 5%CTAB 并添加 0.25 mol TMB 的薄膜的孔径比图 3 示出薄膜的孔径大, 表明 1,3,5-三甲基苯的添加含量变化与薄膜的孔径大小变化不是线性关系。

3.5 多孔薄膜的力学性能

在耐磨擦性能实验中, 首先用纸擦拭数十遍薄膜完全无损伤, 用橡皮筋拉磨数基本无损伤, 其次用自制装置进行测试时, 采用出现明显划痕的临界载荷方法来表征耐划伤性, 在镀以 5cm/s 的速度拉动砂纸, 以出现明显划痕的最小载荷表示耐磨性能。在有薄膜的玻璃片上放一片 400# 砂纸, 砂面面向薄膜, 然

后在砂纸上盖一载波片,再加上砝码,200g 砝码载重时才开始有划痕出现。说明所制备的多孔薄膜有很好的机械性能,能使膜层较长时间长期安全地使用,延长使用寿命。

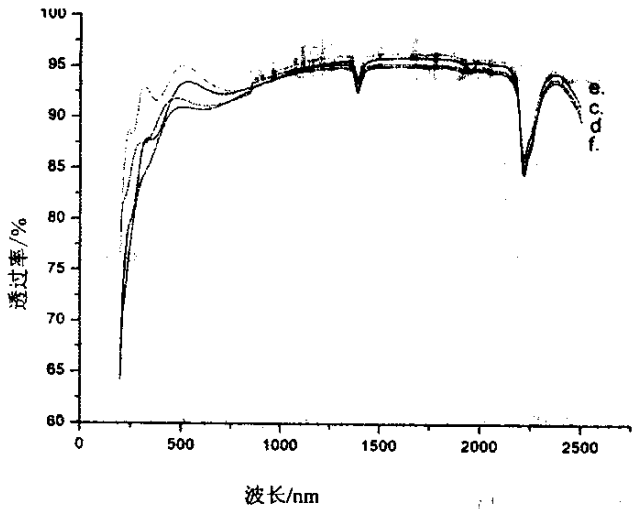


图 2 多孔薄膜的透过率曲线

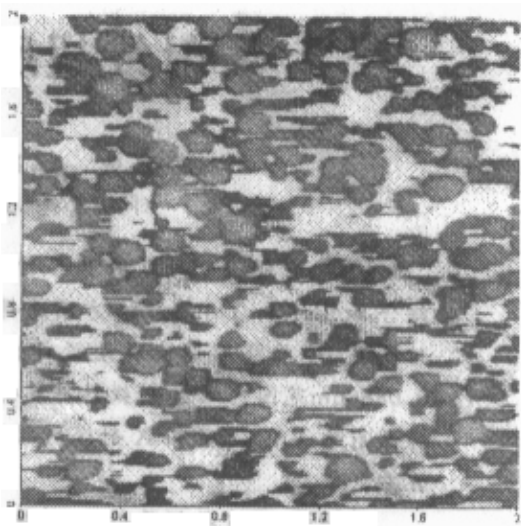


图 3 含 5% CTAB 薄膜的表面形貌

4 结 论

提拉迅速采用溶胶—凝胶技术,以表面活性剂为模板剂,通过酸/碱二步法控制实验条件、简单蒸发溶剂等蒸发诱导自组装法制备二氧化硅孔材料透明薄膜,这种方法制膜的优点是简单、容易操作、易于控制薄膜的微观结构和宏观形貌。结果表明所制备薄膜有好的表面形态和光学性能、机械性能。

5 参考文献

[1] Yang H, Coombs N, Sokolov I, et al., Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface[J]. Nature, 1996,381:589~594.

[2] George S A, Joanna C G, Christine G G. Liquid crystalline phases as templates for the synthesis of meso-porous silica[J]. Nature, 1995,378:366~367.

[3] Lu Y F, Rahul G G, Celeste AD, et al.. Continuous formation of supported cubic and hexagonal meso-porous films by sol-gel dip-coating[J]. Nature, 1997, 389:364~371.

[4] Jo M H, Park H H, Kim D J, et al.. SiO₂ aerogel film as novel intermetal dielectric[J]. J Appl Phys, 1997,82(3): 1299~1304.

[5] Griffin A J J, Brotzen F R. Effect of thickness on the transverse thermal conductivity of thin dielectric films[J]. J Appl Phys, 1994,75 (8):3761~3767.

[6] Yang C M,Cho A T,Pan F M,et al.. Spin-on meso-porous silica filims with ultralow dieletric constants,ordered pore strustures, and hydrophobic surfaces[J]. Adv Mater. 2001,13(14):1099~1102.

[7] Berquier J M., Teysse L, Jacquiod C, Synthesis of transparent mesoporous and mesostructured thin silica films[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology,1998,13:739~742.