

文章编号 :1001 - 9014(2004)06 - 0465 - 04

常压制备 SiO₂ 气凝胶薄膜

马建华, 孟祥建, 孙璟兰, 王根水, 林 铁, 石富文, 褚君浩

(中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室 上海 200083)

摘要 采用溶胶—凝胶工艺在常压下制备了 SiO₂ 气凝胶薄膜,并用傅里叶红外光谱仪(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、椭偏光谱仪等表征了薄膜的结构和性能. 研究表明,气凝胶薄膜的折射率高达 1.067,对应孔洞率为 87.7%,密度为 $0.269 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,热导率为 $0.020 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (300K)时,介电常数为 1.52. 这些优异性能的获得,主要归因于酸/碱两步催化、溶剂替换以及胶粒表面硅烷化等三个过程.

关键词 SiO₂ 气凝胶薄膜;常压;孔洞率

中图分类号 :TB43 文献标识码 :A

SILICA AEROGEL THIN FILMS PREPARED AT AMBIENT PRESSURE

MA Jian-Hua, MENG Xiang-Jian, SUN Jin-Lan, WANG Gen-Shui

LIN Tie, SHI Fu-Wen, CHU Jun-Hao

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract Silica aerogel thin films were prepared at ambient pressure by sol-gel technique. Fourier-transform infrared spectroscopy(FTIR), scan electron microscope(SEM) and ellipsometer were used to characterize the structure and properties of the films. The refractive index of the resultant aerogel films is as low as 1.067, which corresponds to the porosity of 87.7%, the density of $0.269 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, the thermal conductivity of $0.020 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (at 300K), and the dielectric constant of 1.52. These excellent properties mainly attribute to two-step acid/base catalysis and the solvent exchange as well as the silylation on the surfaces of colloidal particles.

Key words silica aerogel thin films; ambient pressure; porosity

引言

气凝胶(aerogel)是一种新型的轻质纳米多孔非晶固态材料,具有纳米结构可控、折射率可调、比表面积大等特点,是目前折射率最小,可调范围很大,热导率、声传播速度极低的固体材料. 气凝胶薄膜作为气凝胶的薄膜形态,几乎继承了块体气凝胶的所有优异特性,可用作宽带减反射、防眩光涂层,高效绝热层,声阻抗耦合材料,低介电常数绝缘层,以及超高速集成电路基片等,因此,在光学、热学、声学和电学等领域具有广阔的应用前景^[1].

溶胶—凝胶方法是制备气凝胶薄膜最有效的方

法之一. 然而,采用通常的溶胶—凝胶工艺,在薄膜干燥过程中,孔洞内溶剂挥发引起的毛细管张力将导致薄膜结构收缩,因此制备的薄膜孔洞率较低,为干凝胶膜(xerogel). 传统上,采用超临界工艺,通过高温、高压消除薄膜孔内溶剂的表面张力来制备气凝胶薄膜^[1]. 但是,此法复杂的工艺、高昂的成本、高温、高压潜在的危险性,以及薄膜制备的不连续性使其实际应用受到很大的限制. 近年来,利用基团的表面修饰方法在常压下制备气凝胶薄膜已取得了很大进展. Prakash 等人^[2]首次在常压条件下成功制备出高孔洞率的 SiO₂ 气凝胶薄膜,提出了凝胶膜在干燥过程中的结构反弹(Spring back)原理,为气凝胶

薄膜的常压制备提供了很好的思路;Yang 等人^[3]也在常压下制备了 SiO₂ 气凝胶薄膜,但是薄膜的制备过程需在充满饱和溶剂气氛的环境中进行,同时所获得的薄膜孔洞率也较低。

本文详细叙述了 SiO₂ 气凝胶薄膜的制备工艺过程,配制了可直接用于大气环境常压生长气凝胶薄膜的前驱体溶胶,制备出折射率低达 1.067,对应孔洞率为 87.7% 的气凝胶薄膜,并对其性能作了分析研究。

1 实验

1.1 溶胶配制

采用酸/碱两步催化的溶胶—凝胶(sol-gel)工艺配制溶胶。第一步,将正硅酸乙酯(TEOS)、去离子水(H₂O)、无水乙醇(Et₂)和盐酸(HCl)按 1:1.5:25:0.0007 的摩尔比混合,采用水浴加热在 60℃ 水解/缩聚反应 90min 并不断搅拌,将得到的溶液称为母液(stock solution);第二步,将 18ml 乙醇和 1ml 0.05M 氨水(NH₄OH)的混合液缓慢加入到 36ml 母液中,并在室温下不断搅拌 30min,将整个溶液分成二份,分别进行如下的实验。

1)第一份溶液,在室温下老化 1 天,可用于制备 SiO₂ 干凝胶薄膜;

2)第二份溶液,置于 50℃ 的恒温箱老化和凝胶化。4 天后,溶胶转变成凝胶,接着进行清洗和硅烷化过程。先将凝胶浸泡到无水乙醇中清洗,除酸、碱、催化剂等多余物质,后用正庚烷(Heptane)替换凝胶网络结构中的乙醇溶剂,接着将凝胶浸于含三甲基

氯硅烷(TMCS)5% 体积的正庚烷溶液中进行胶粒表面的硅烷化过程;最后用正庚烷清洗凝胶以除反应副产物。以上的清洗和硅烷化过程均在 50℃ 的恒温箱中进行。最后,添加适量的正庚烷稀释凝胶并超声振荡,当凝胶重新振碎为流动性的溶胶时,即可用于 SiO₂ 气凝胶薄膜的制备。

1.2 薄膜制备

以单晶 Si 片作为衬底,采用旋涂法(spin-coating)制备薄膜,旋转速率为 2000rpm,时间为 20s。薄膜经 450℃ 退火 60min,升温 and 降温速率均为 8℃/min。重复上述过程即可获得所需厚度的薄膜。

1.3 性能测试

采用 FTIR 分析薄膜的红外特性,以空白硅片作为陪片;采用 SEM 观察薄膜的表面形貌和截面;薄膜的光学常数则由椭圆光谱仪测定。

2 实验结果

2.1 红外特性

图 1 比较了自然干燥的干凝胶薄膜、气凝胶薄膜以及 450℃ 退火的气凝胶薄膜的红外透射光谱。3400cm⁻¹附近的吸收峰是 OH 基团的反对称伸缩振动,1080、805 和 447cm⁻¹附近的吸收峰分别代表 Si-

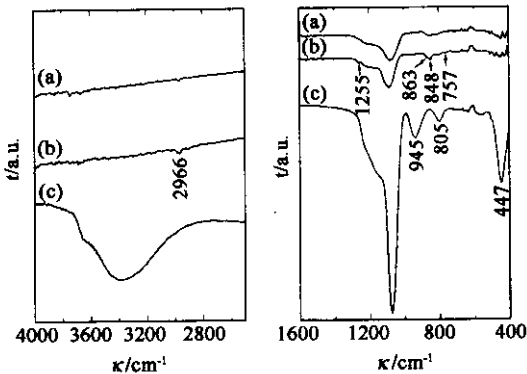


图 1 SiO₂ 气凝胶及干凝胶薄膜的红外透射光谱 (a) 450℃ 退火的气凝胶薄膜 (b) 自然干燥的气凝胶薄膜; (c) 自然干燥的干凝胶薄膜
Fig. 1 FTIR transmittance spectra of SiO₂ aerogel and xerogel thin films (a) 450℃-annealed aerogel thin film (b) as-deposited aerogel thin film (c) as-deposited xerogel thin film

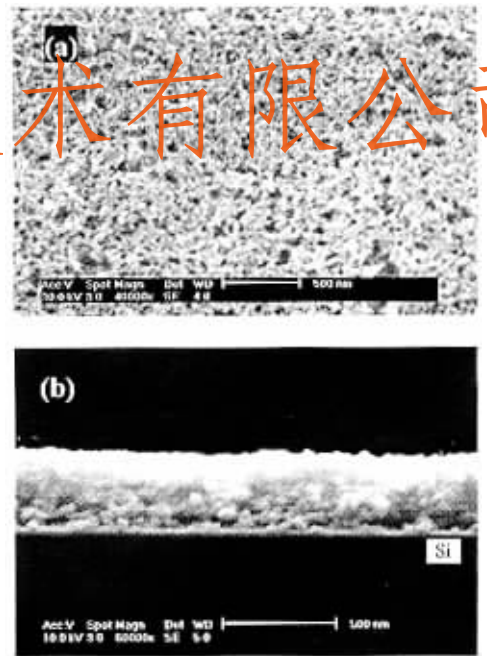


图 2 SiO₂ 气凝胶薄膜 (a) 表面形貌和 (b) 截面的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of (a) surface morphology and (b) cross-section for SiO₂ aerogel thin film

O-Si 键的反对称伸缩、对称伸缩和弯曲振动; 945 cm⁻¹附近的吸收峰则是 Si-OH 基团的伸缩振动^[4]。与自然干燥的干凝胶膜相比,气凝胶薄膜在 3400 和 945 cm⁻¹附近与 OH 基团相关的吸收峰减弱甚至消失,同时在 2966、1255、863、848 和 757 cm⁻¹附近出现 CH₃ 基团的特征峰^[4];对于 450℃ 退火的气凝胶薄膜,CH₃ 基团的特征峰相对强度较低,表明部分 CH₃ 基团在高温退火过程中分解。

2.2 SEM 观察

图 2 是 SiO₂ 气凝胶薄膜的表面形貌和截面图。由图可见,气凝胶薄膜结构疏松,表面和截面都显示出明显的多孔网络结构,孔洞大小约为几十纳米。

2.3 光学常数

图 3 示出了 SiO₂ 气凝胶薄膜在可见光波段的椭偏光谱及折射率的计算结果,其中入射角为 70°。由图 3(a)可见,实验结果和拟合曲线在所研究的波段内有很好吻合。通过椭偏术方程^[5],计算得到气凝胶薄膜折射率的色散关系(图 3(b))。随波长的增大,折射率略有下降,在所研究的波段内平均折射率约为 1.067。由椭偏光谱同时还计算出薄膜的消光系数为 0,膜厚约为 371 nm,与 SEM 截面观察到的

厚度基本一致。

3 讨论

溶胶—凝胶过程本身,决定了所制备出的 SiO₂ 薄膜是一种具有网络结构的多孔膜。在凝胶膜的干燥过程中,孔洞内溶剂挥发将产生毛细管张力,导致凝胶膜产生结构收缩。因此,传统溶胶—凝胶工艺制备的薄膜孔洞率都很低,为干凝胶薄膜。如何最大程度保持薄膜原有的凝胶多孔结构是制备高孔洞率气凝胶薄膜的关键所在。有三种途径可以有效降低薄膜在干燥过程中的结构收缩:一是增强凝胶网络骨加析机械强度;二是采用表面张力较低的溶剂,以减小毛细管张力;三是对胶粒表面进行硅烷化过程,实现凝胶膜干燥收缩后的结构反弹。

在 SiO₂ 溶胶的配制时,通常需要添加酸性或碱性催化剂。酸性条件下,形成链状结构的溶胶,可获得孔洞率很低的致密薄膜;碱性条件下,形成颗粒状结构的溶胶,可获得孔洞率较高的疏松薄膜;酸/碱两步催化条件下,薄膜结构介于二者之间^[4]。在采用超临界干燥工艺制备块体 SiO₂ 气凝胶时,有研究指出^[6]酸性单一催化的凝胶,结构过于致密;而碱性单一催化的凝胶,由于颗粒状结构弱的机械强度,使得凝胶多孔结构易于坍塌。鉴于此,实验中我们采用了酸/碱两步催化过程。由化学计量分析可知,1 摩尔 TEOS 完全水解/缩聚为 SiO₂ 需要 2 摩尔的 H₂O。在第一步的酸催化过程中,采用了不足量的水 (TEOS:H₂O=1:1.5),这样,溶胶首先形成具有较强机械强度的链状结构,第二步加碱性催化剂并补充完全反应所需的 H₂O 以后,第一步未完全反应的 TEOS 将在碱性条件下形成结构较为疏松的颗粒状结构,这些颗粒可以填充到已形成的链状网络中。通过酸/碱两步催化将最终形成结构较为疏松而又具备一定机械强度的凝胶结构。

由于乙酸与反应物如 TEOS、H₂O 等均有很好的互溶性,同时乙醇又是反应产物之一,因此在溶胶配制的初期选用乙醇作为溶剂,可以保证 TEOS 水解/缩聚反应的均匀性。当两步催化的溶胶形成凝胶后,采用正庚烷替换乙醇作为最终溶剂。与乙醇不同的是,正庚烷是一种非极性溶剂,具有较低的表面张力(乙醇和正庚烷在 20℃ 时的表面张力分别为 22.39 和 20.14 dyn/cm^[9]),与其后使用的硅烷化试剂——三甲基氯硅烷(TMCS)有很好的互溶性,同时又不与 TMCS 发生反应。因此,正庚烷作为最终溶剂,不但减小了毛细管张力,而且可以防止 TMCS 与

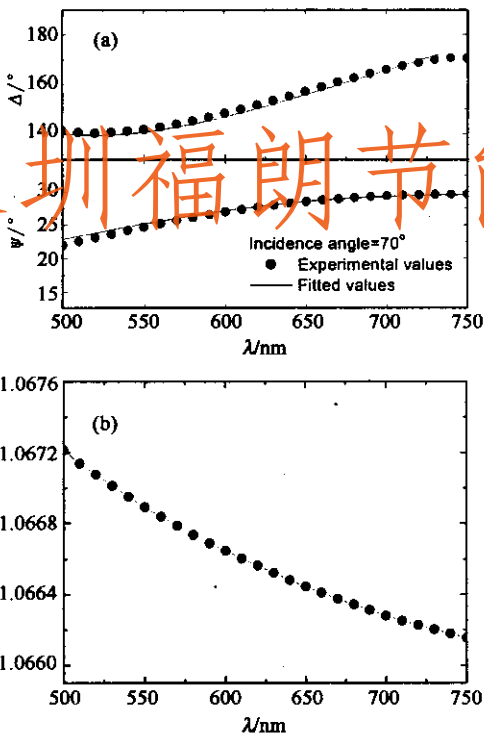
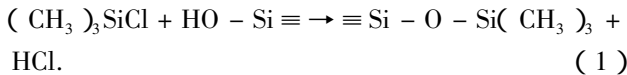


图 3 SiO₂ 气凝胶薄膜的 (a) 椭偏光谱和 (b) 折射率计算结果

Fig. 3 (a) Ellipsometry spectra and (b) calculated refractive index of SiO₂ aerogel thin film

乙醇直接反应。

由图 1 对干凝胶薄膜和气凝胶薄膜的红外透射光谱的比较可见,气凝胶薄膜中与 OH 基团相关的特征峰已基本消失,同时出现了 CH₃ 相关的特征峰。传统的溶胶—凝胶薄膜,胶粒表面存在大量未完全反应的残余 OH 基团(如图 1(c)所示)。OH 基团是一种亲水性活性基团,在凝胶膜的干燥过程中,由于结构收缩使得相邻胶粒表面的 OH 基团之间极易发生脱水反应,进而使得凝胶网络变粗,结构收缩不可逆,最终形成的薄膜结构致密,孔洞率低。CH₃ 基团是一种非活性基团,胶粒表面的硅烷化过程可由如下反应式定性描述^[4]:



通过反应 Si(CH₃)₃ 基团取代了 OH 基团中的 H。虽然薄膜在干燥过程中仍受到毛细管张力的作用,但是结构收缩后胶粒表面的 CH₃ 基团之间不会脱水,同时 CH₃ 基团间的排斥作用将使得凝胶膜结构重新反弹^[3],因此可以在最大程度保持凝胶原有的多孔网络结构。

图 2 的 SEM 图片显示出薄膜具有明显的纳米尺度多孔网络结构和较高的孔洞率。图 3 采用椭偏光谱测量了 SiO₂ 气凝胶薄膜的光学常数,所制备的气凝胶薄膜的折射率抵达 1.067。薄膜折射率与孔洞率^[4]、密度^[1]、热导率^[8]及介电常数^[9]满足如下关系式:

$$p = (n^2 - n_p^2) / (n^2 + n_p^2) \quad (2)$$

$$\rho_p = (1 - p)\rho \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \kappa_t = & 0.002(\rho_p/0.070)^{1.5} + \\ & 0.010(\rho_p/0.070)^{-0.6} + \\ & 0.004(\rho_p/0.070)^{-1}(T/300)^3, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\varepsilon = 1 + 7.7(n_p - 1) \quad (5)$$

式中 n 和 ρ 分别是块体 SiO₂ 的折射率(约 1.46)和密度(2.19 × 10³ kg/m³)。n_p、 p 和 ρ_p 分别是气凝胶薄膜的折射率、孔洞率和密度,κ_t 是气凝胶薄膜的热导率, T 是绝对温度,ε 是气凝胶薄膜的介电常数。计算结果表明,所制备的气凝胶薄膜的孔洞率为 87.7%,密度为 0.269 × 10³ kg · m⁻³,热导率为 0.020 W · m⁻¹ · K⁻¹(300K 时),介电常数为 1.52。这些特性参数对于获得性能优良的光学薄膜、高效隔热膜、超高速集成电路芯片等具有重要的意义^[1]。

4 结语

采用溶胶—凝胶技术常压制备了 SiO₂ 气凝胶

薄膜。所制备的气凝胶薄膜的折射率抵达 1.067,对应薄膜孔洞率为 87.7%,密度为 0.269 × 10³ kg · m⁻³,热导率为 0.020 W · m⁻¹ · K⁻¹(300K 时),介电常数为 1.52。这些优异性能的获得,主要来源于三方面的原因:一是采用酸/碱两步催化过程形成了结构较为疏松同时又具备一定强度的凝胶网络;二是采用了低表面张力的溶剂作为最终溶剂,使得凝胶膜在干燥过程中由溶剂挥发产生的毛细管张力所导致的结构收缩程度降低,进而保持了较高的孔洞率;三是对胶粒表面进行了硅烷化过程,通过 Si(CH₃)₃ 基团取代了胶粒表面 OH 基团中的 H,实现薄膜在干燥收缩后结构重新反弹,最大程度保持了凝胶原有的多孔结构。

致谢 感谢陈静博士、王金斌博士和胡志高博士在红外光谱和椭偏光谱测试方面给予的帮助。

REFERENCES

- [1] Hrubesh L W, Poco J F. Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **188**(1-2): 46—53.
- [2] Prakash S S, Brinker C J, Huld A J, et al. Silica aerogel films prepared at ambient pressure by surface derivatization to induce reversible drying shrinkage[J]. *Nature*, 1995, **374**(6521): 439—443.
- [3] Yang H S, Choi S Y, Hyun S H, et al. Ambient-dried low dielectric SiO₂ aerogel thin film[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **221**(2-3): 151—156.
- [4] MA Jian-Hua, WU Guang-Ming, CHEN Yin-Bing, et al. Preparation of hydrophobic optical silica thin film with sol-gel method[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 马建华,吴广明,程银兵,等.疏水型 SiO₂ 光学增透膜的制备.物理化学学报, 2001, **17**(12): 1112—1116.
- [5] WANG Gen-Shui, LAI Zhen-Quan, YU Jian, et al. Study on La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ thin films prepared by chemical solution routes using spectroscopic ellipsometry[J]. *J. Infrared Millim. Waves*(王根水,赖珍荃,于剑,等. La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ 薄膜的化学溶液制备及椭偏光谱研究.红外与毫米波学报), 2002, **22**(1): 57—60.
- [6] LI Qin. Study on low density aerogels used in X-ray laser [D]. Master Thesis of Tongji University(黎青.用于 X 光激光的低密度气凝胶的研究.同济大学硕士毕业论文), 1996.
- [7] YAO Yong-Bin, XIE Tao, GAO Yin-Ming. *Handbook of Physics and Chemistry*[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press(姚允斌,谢涛,高英敏.物理化学手册.上海:上海科学技术出版社), 1985, 500.
- [8] Hummer E, Lu X, Rettelbach T, et al. Heat transfer in opacified aerogel powders[J]. *J. Non-cryst. Solids*, 1992, **145**(3): 211—216.
- [9] Nitta S V, Pisupatti V, Jain A, et al. Surface modified spin-on xerogel films as interlayer dielectrics[J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1999, **B17**(1): 205—212.