溶胶凝胶法在铝基片上沉积 SiO_x 薄膜及结合性能

赵胜利[1]，陈海云[1]，文九巴[1]，毕育欣[1]，张迎涛[1]，赵崇军[2]
（1. 河南科技大学材料学院，河南 洛阳 471003；2. 华东理工大学材料科学研究所，上海 200237）

[摘 要] 为了获得性能良好的蛋白质芯片的固相载体，采用溶胶-凝胶工艺并结合旋转涂布技术在 Al 基片上沉积硅氧化物薄膜，考察了薄膜的表面形貌、组成、结构以及与基片的结合性能。结果表明：酸性溶胶在 Al 基片上沉积薄膜容易产生较多较大的裂纹，严重影响薄膜的表面性能；以浓氨水为催化剂获得的碱性溶胶在 Al 基片上涂膜，干燥过程中产生的内应力较小，获得的 SiO_x 薄膜表面较均匀，虽然仍存在少量裂纹，但较细小。添加少量 DMF 于碱性溶胶中可获得比表面积大、无裂缝、与基片结合强度较高的均匀非晶态硅氧化物薄膜，有望作为蛋白质芯片的固相载体。

[关键词] 硅氧化物薄膜；铝基体；溶胶凝胶；形貌结构；结合性能
[中图分类号]TQ93；TB43 [文献标识码]A [文章编号]1001－3660(2008)01－0025－03

Preparation of SiO_x Film by Sol-gel Process and Its Adhesion to Al Substrate

ZHAO Sheng-li[1], *CHEN Hai-yun*[1], *WEN Jiu-ba*[1], *BI Yu-xin*[1], *Zhang Ying-tao*[1], *ZHAO Chong-jun*[2]
(1. School of Materials Science & Engineering, Henan University of Science & Technology, Luoyang 471003, China; 2. Institute of Materials Science, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

[**Abstract**] In order to fabricate high quality solid carrier for protein chip, silicon oxides (SiO_x) thin film was prepared on Al substrate by sol-gel and spin coating technique, and its surface morphology, structure, composition and adhesion to Al substrate were examined by SEM, TEM, XRD and EDX. The results show that the SiO_x thin film prepared by acid sol will seriously crack, which obviously deteriorates its surface performance. However, at same experiment condition, the SiO_x thin film fabricates with alkalescent sol possesses more uniform surface with a few fine cracks for forming less stress in heating treatment. Furthermore, a non-crystalline SiO_x film with larger special area, uniform roughness, free of any cracks and firm adhesion to Al substrate is prepared by alkalescent sol added a small quantity of DMF, which is expected to use as solid carrier for protein chip.

[**Key words**] Silicon oxides film; Al substrate; Sol-gel; Morphology and structure; Adhesion

0 引 言

硅氧化物（SiO_x）薄膜具有硬度高、耐磨损、绝热性好、抗侵蚀能力强以及良好的介电性质，广泛应用于半导体、微波、光电子以及光学器件等领域[1]。在金属表面沉积 SiO_x 薄膜不仅能提高金属的抗高温氧化性能以及耐摩擦、耐腐蚀性能[2-3]，而且还可作为固相载体用于生物芯片[4]。美国 Ciphergen 公司在金属 Al 上沉积 SiO_x 薄膜作为蛋白质芯片的固相载体取得了比较理想的结果，并已经将该生物芯片用于肿瘤检测和药物筛选[5]。通常，采用热氧化技术可获得性能优越的 SiO_x 薄膜。然而，热氧化工艺只适合硅基片上制备 SiO_x 薄膜，作为 Al/SiO_x 结构的蛋白质芯片固相载体，显然不能采用高温氧化的方法，一般采用化学气相沉积（CVD）或物理气相沉积（PVD）的方法[2,6]。但是，上述方法因存在原料气体（如 SiH_4、O_2 等）易燃易爆、设备昂贵、化学计量比难以控制、沉积速率低、不适合大面积沉积等缺点成为 SiO_x 薄膜工业化的沉重羁绊。近年来，溶胶-凝胶法制备氧化物薄膜因具有粒子小、均匀性好、比表面积大、结晶程度高等优点受到广泛关注。采用溶胶凝胶工艺在 Al 基片上沉积 SiO_x 薄膜用于蛋白质芯片载体在文献中鲜有报道。本文以正硅酸乙酯（TEOS）为原料、乙醇为溶剂、盐酸和氨水为催化剂，采用溶胶-凝胶法并结合旋转涂布工艺在 Al 基片上制备 SiO_x 薄膜，考察了薄膜的表面形貌、组成、结构以及与基片的结合性能。

1 试 验

1.1 酸性条件下 SiO_x 溶胶的制备

将0.019 6mol的 TEOS 溶于0.004 4mol去离子水和0.118 9mol乙醇的混合溶剂中，充分搅拌。在此过程中将0.054 3mol盐酸和0.118 9mol乙醇的混合酸性催化剂缓慢滴入，搅拌 3h，室温下陈放 72h 即成为均匀透明的酸性溶胶。

[收稿日期]2007－10－23
[基金项目]国家自然科学基金（20504026）；河南省教育厅自然科学计划项目（2006430005）
[作者简介]赵胜利（1972－ ），男，河南洛阳人，副教授，博士，主要从事功能薄膜材料研究。

1.2 碱性条件下 SiO_x 溶胶的制备

将 0.019 6mol 的 TEOS 溶解于 0.005 6mol 水、0.038 6mol 氨水和 0.216 2mol 乙醇的混合溶剂中，搅拌 2h，室温陈放 120h 即成为具有乳白色的碱性溶胶。

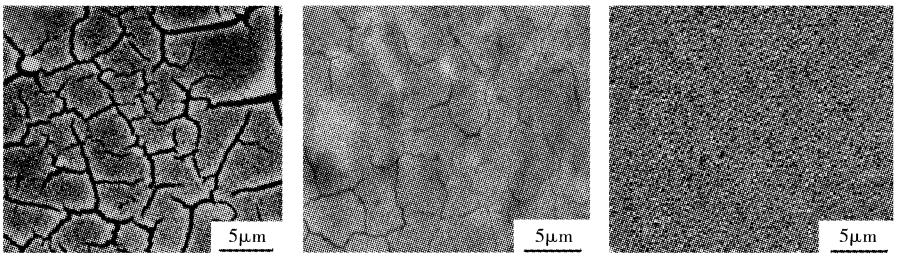
1.3 SiO_x 薄膜的制备

采用旋转涂布(spin-coating)技术镀膜。将抛光的 Al 基片 20mm×20mm 固定于基片台上，然后用滴管将溶胶(1～2 滴)滴于 Al 基片中心，以 4000r/min 的转速涂膜，溶胶在离心力和其内部粘性力的共同作用下在基片上均匀铺展，30s 后即可获得厚度均匀的溶胶膜，简称“湿膜”；然后在真空干燥箱中 100°C 下干燥 24h，充分去除其中的水分和易挥发的有机成分，获得凝胶膜，简称“干膜”；最后将干膜以一定的升温速率条件下升温至 500°C，保温 1h 后即可获得 SiO_x 薄膜；由表面轮廓仪获得薄膜厚度为 850nm。

2 结果与讨论

2.1 SiO_x 薄膜的表面形貌

SiO_x 溶胶的形成主要通过水解和缩合 2 个基本过程，逐渐聚合成体积庞大的水合多聚氧化硅。该过程逐渐在整个溶剂范围内连结成网络结构，最终形成溶胶[7]。然而，SiO_x 溶胶的形成过程中正硅酸乙酯的水解反应极其缓慢，需加入酸性或碱性催化剂以加速水解过程。催化剂的种类对溶胶性质影响较大，进而将影响薄膜的表面形貌。另外，采用溶胶凝胶工艺沉积薄膜，涂布在载体表面的“湿膜”形成“干膜”的过程中，因薄膜中孔径大小分布不均使得不同孔中的溶剂或易于挥发的组分的去除速率存在一定的差异，造成薄膜中充满液体孔和空孔并存，凝胶网络的收缩速率不同，致使应力分布不均匀，这种应力分布不均匀现象又会在随后的热处理过程中恶化，从而使薄膜表面极易产生裂纹。为了控制不同微孔中溶剂的挥发，通过添加控制干燥的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)化学添加剂以控制 SiO_x 薄膜的孔径均匀化，从而减小干燥应力的差异[10]。以抛光的纯铝片为基片，分别以酸性溶胶、碱性溶胶以及添加少量 DMF 的碱性溶胶涂膜，以 2°C/min 的速率干燥并升温至 500°C，保温 1h，薄膜的表面形貌如图 1 所示。可以看出，以酸性溶胶涂膜获得的薄膜致密性好，但表面却存在较多较大的裂纹，而碱性溶胶涂膜经热处理后获得的薄膜表面较为均匀，虽然也存在明显的裂纹，但开裂程度远低于酸性薄膜，添加少量 DMF 于碱性溶胶中，然后涂布，并热处理后得到的 SiO_x 薄膜表面均匀、无裂纹，薄膜疏松具有较大的比表面积。出现这种表面形貌特征主要取决于溶胶转变为凝胶的过程，因此与溶胶的性质密切相关。碱性或酸性溶胶在形成过程中主要是通过改变 pH 值来控制反应历程和水解反应与缩合反应速率的。在碱式催化过程中，体系 pH 值较大，较多 OH^- 的存在使得 TEOS 水解程度加剧，同时还将导致粒子的质子化表面电荷增加，从而使胶粒团聚和凝胶化过程延长[8]。这样，有利于获得高孔率及高比表面积的 SiO_x 薄膜，该薄膜应用于生物芯片则有利于吸附更多的蛋白质，提高检测灵敏度[9]。相反，在酸性环境中则抑制了水解加剧了缩合过程，形成溶胶类似于有机物的聚合，该条件下制得的 SiO_x 薄膜致密，比表面积小，在热处理过程中容易使薄膜内部产生较大应力，从而形成大的裂纹，该薄膜较差的表面特征通常不利于蛋白质的吸附，无法作为载体应用于生物芯片。可见，以碱性溶胶涂膜热处理后获得的 SiO_x 薄膜因其高的比表面积更适合用作蛋白质芯片载体，有利于吸附更多的蛋白质。在溶胶中加入少量 DMF 时，干燥过程中由于 DMF 较低的挥发性，可在水和乙醇挥发完之后使不同孔径中乙醇和水的不均匀蒸发大大减小，从而减小干燥应力，获得无裂纹的 SiO_x 薄膜。但由于 DMF 的加入，会造成所制备的 SiO_x 薄膜孔径增大。因为部分 DMF 占据了乙醇蒸发留下的凝胶网络空隙，DMF 的加入量越大，包藏在凝胶网络之间的有机液体越多，使单位面积上凝胶膜中的骨架含量降低，因此，SiO_x 薄膜的孔径有所增大。可见，利用控制干燥剂 DMF 的高沸点特性，在较高的升温速率下获得了无裂纹的 SiO_x 薄膜，从而提高了薄膜的制备效率，简化了干燥工艺，且 SiO_x 薄膜孔径的增加，使薄膜的三维结构更明显，更有利于保持蛋白质的活性[10]。



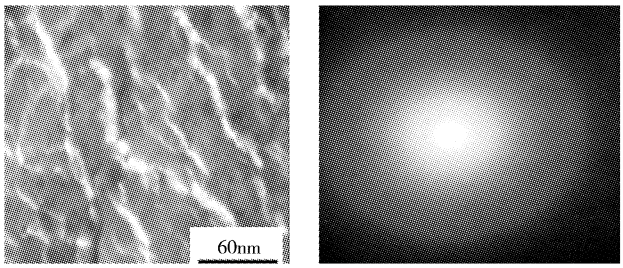
a 酸性溶胶　　b 碱性溶胶　　c 加少量DMF的碱性溶胶

图 1 溶胶性质对薄膜表面形貌的影响

Figure 1 The effect of sol property on surface morphology of SiO_x film

2.2 SiO_x 薄膜的结构与组成

为考察溶胶-凝胶法制备的 SiO_x 薄膜结构，并进一步观察薄膜的表面形貌，对添加 DMF 的溶胶制备的 SiO_x 薄膜进行了 TEM 表征，其表面形貌及电子衍射结果如图 2 所示。可以看出，薄膜表面呈均匀的网状分布，网格孔径在 15～25nm，网格内部由细小均匀的纳米粒子构成，这与李智等[11]得到的结果相似。SiO_x 薄膜电子衍射花样为一宽泛的圆环，无明锐衍射斑点或衍射环出现，属典型的非晶结构特征，表明所制备的 SiO_x 薄膜为非晶态结构。另外，还对 SiO_x 薄膜进行了 XRD 表征，结果如图 3 所示。可以看出，在大角度区域出现 Al(111)面和(200)面的特征峰，主要是 X 射线穿透沉积硅氧化物厚度之故。在衍射图上除 Al 峰外没有观测到任何有关 SiO_x 的衍射特征峰，进一步证明所制备 SiO_x 薄膜的非晶态结构。为确定所制备薄膜



a TEM照片　　b 电子衍射图

图2　铝基体上 SiO_x 薄膜的 TEM 照片及电子衍射图

Figure 2 TEM micrographs microstructure and electron diffraction of SiO_x film

的成分，对薄膜进行了 EDX 能谱分析，并通过 EDX 测试结果估算了碱性凝胶薄膜中 Si 与 O 的相对含量，结果如图 4 所示。Si 与 O 的原子数之比近似于 2，说明 SiO_x 凝胶在烧结温度 500℃ 时，主要形成了 SiO_2 薄膜。

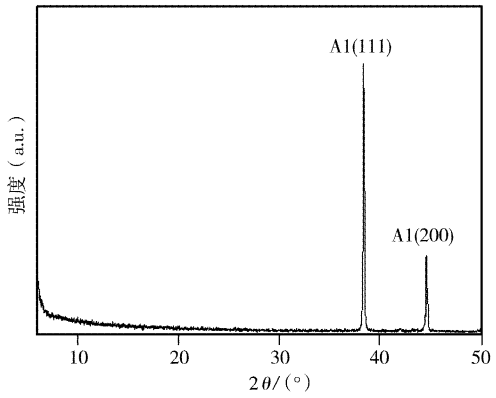


图3　铝基体上沉积 SiO_x 薄膜的 XRD 图谱

Figure 3 XRD pattern of SiO_x film on Al substrate

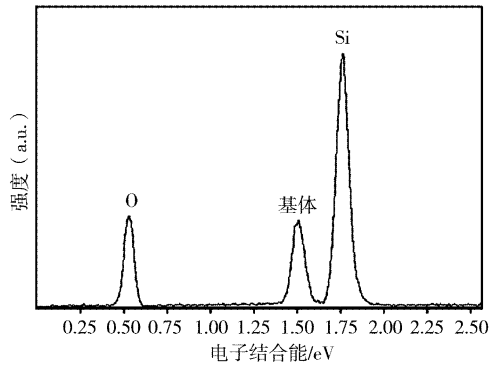


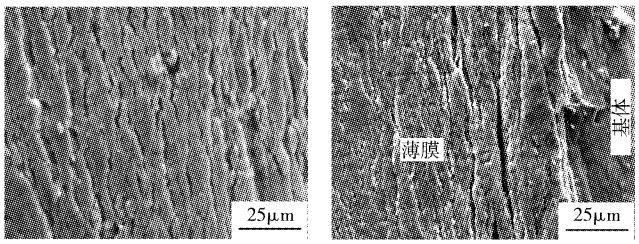
图4　铝基体上沉积 SiO_x 薄膜的 EDX 图谱

Figure 4 EDX pattern of SiO_x film on Al substrate

2.3　SiO_x 薄膜与 Al 基片的结合性能

在薄膜材料的应用中，薄膜与基片之间结合强度的好坏是评价薄膜质量的关键指标，是薄膜满足力学、物理及化学等使用性能的基本前提，也是保证薄膜最终使用性能和可靠性的关键因素[6]。我们采用弯曲试验定性考察了添加 DMF 的碱性溶胶获得 SiO_x 薄膜与 Al 基体的结合性能。

对于金属基体上的薄膜，施加外力使其弯曲到一定程度或反复弯曲，因薄膜和基体的弹性模量不同，层间将产生应力，通过考察剥离情况可定性判定结合强度的高低。对沉积 SiO_x 薄膜的 Al 基体（10mm×30mm）进行 180°和 90°弯曲试验。180°弯曲试验中，试样沿其长度的方向发生 180°弯曲变形，图 5a 为最大变形处的 SEM 照片。可以看出，在最大变形处因弯曲时膜面承受拉应力的作用出现大量垂直于弯曲变形方向的细小裂纹，表面膜层被裂纹分割成许多小片区域，在这些小区域中薄膜与基体都保持着良好的联接，没有出现薄膜起皮、脱落的现象。图 5b 为 90°弯曲断面处薄膜的 SEM 照片。可见，断口附近有粗大裂纹，薄膜表面变得破碎，但始终与基体保持良好的结合，未出现从金属基体上剥离或脱落的现象。通过 180°和 90°弯曲实验，都表明 SiO_x 薄膜在 Al 基体上具有良好的结合性能。在蛋白质研究领域，表面增强激光解离和激光离子化技术（SELDI，Surface enhanced laser desorption / ionization）是一种常用的蛋白质检测方法，它是利用聚焦激光与蛋白质芯片上的蛋白质分子相互作用产生气态离子，通过分析气态离子的组成达到分析蛋白质的目的[10]。因此，薄膜与基片良好的结合性能则有助于提高蛋白质芯片灵敏度，延长使用寿命。



a 180° 弯曲　　b 90° 弯曲

图5　180°弯曲时薄膜表面及 90°反复弯曲时断口的 SEM 照片

Figure 5 SEM morphology of 180°-bended film, 90°multi-bended film fracture section

3　结　论

1）以正硅酸乙酯（TEOS）为原料、乙醇为溶剂，分别合成了酸性、碱性以及添加少量控制干燥剂 DMF 的 3 种稳定溶胶，并在 Al 基片上成功制备了 SiO_x 薄膜。

2）以盐酸为催化剂获得的酸性溶胶涂膜，干燥过程中薄膜内部产生较大应力，获得的 SiO_x 薄膜表面存在大量较大的裂纹，严重影响薄膜的表面质量；以浓氨水为催化剂获得的碱性溶胶涂膜，SiO_x 薄膜表面较均匀、裂纹较少且非常细小。

3）在制备碱性溶胶过程中添加少量控制干燥剂 DMF，有效降低了干燥时产生的内应力，在 Al 基片上制备了无裂缝、与基片结合良好、比表面积大、表面均匀的非晶态 SiO_x 薄膜，有望作为蛋白质芯片的固相载体。

［参　考　文　献］

[1] Takeda S, Fukawa M. Surface OH groups governing surface chemical properties of SiO_2 thin films deposited by RF magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2003, 444(1/2): 153-157

[2] 刘涛，郦剑，沈复初，等. 具有高结合强度的铝基片 SiO_x 陶瓷膜

（下转第 47 页）

处结晶生核，再逐渐外延长大成胞体，最后相互集连成一片成为胞体致密排布的沉积层。本试验中镀层先在木材表面的纤维处，以及加工表面时造成的损伤处等形核长大，沿表面纤维的地方较高就形成了条状，纤维与纤维之间的部分由于较低则形成了沟壑状。

2.1.3　镀层的截面形貌

图 3 是榆木化学镀镍后沿垂直纤维方向截面的扫描电子显微镜照片。可以看出镀层与木材基体的结合较紧密，镀层厚度在木材表面较均匀没有明显的厚薄差异。采用显微金相法测量镀层的厚度，镀层的厚度大概为 25μm。

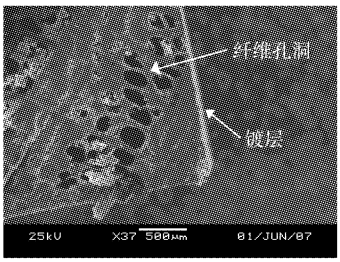


图 3　榆木化学镀镍后沿垂直纤维方向截面的扫描电子显微镜照片

Figure 3 Scanning electron microscope picture of cross along vertical fibre of Ni plated elm wood

非金属基底材料，如塑料、氧化物陶瓷等，与化学镀镍层的结合力取决于范德华力和非金属表面的粗糙度。由于木材与金属相比具有很好的粗糙度，其结合力为范德华力，因此，该镀层与木材基体的结合较紧密。

化学镀镍层的一个主要优点是沉积金属的厚度在整个基底表面是均匀的，几乎与它的几何形状无关。并且在全部被溶液浸润以及镀液在流动的条件下，可获得非常均匀的镀层。本试验中我们将木块全部浸入镀液中，且在施镀过程中进行了适当的翻动，因此，镀层比较均匀。

2.2　镀层成分

图 4 是榆木的能谱分析区域扫描电子显微镜照片，对图 4 中方框区域进行了能谱分析，结果见表 1。从结果来看，镀层的主要成分为元素 Ni，此外，尚含有少量的元素 P，P 的质量分数为 4.64%，Ni 的质量分数为 95.36%，此镀层为低磷镀层。

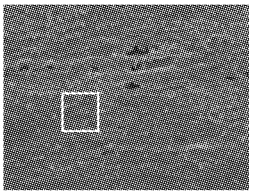


图 4　榆木的能谱分析区域扫描电子显微镜照片

Figure 4 Scanning electron microscope picture of energy spectrum analysis area of elm wood

表 1　X 射线能谱分析结果

Table 1 Energy spectrum analysis result of X-ray

元素	质量分数/%	原子数分数/%
P	4.64	8.44
Ni	95.36	91.56
总量	100.00	100.00

3　结　论

1）松木和榆木经过去除抽提物、表面处理、敏化、活化、还原等处理后，利用化学镀的方法可以进行化学镀镍。

2）经过化学镀镍后镀层呈银灰色，表面被均匀且连续的镀层覆盖，金属感较强，但镀层的平整度和光亮度不高，受木材表面影响较大。

3）看似光滑的镀层其实比较粗糙，依然存在木纤维、导管、孔洞等凹凸不平的构造，镀层与木材基体的结合较紧密，镀层厚度在木材表面较均匀没有明显的厚薄差异。

4）镀层为低磷镀层，Ni、P 的质量分数分别为 95.36% 和 4.64%。

[参 考 文 献]

[1] 尹思慈. 木材学[M]. 北京：中国林业出版社，1996. 2-3

[2] 长泽长八郎，梅原博行. 木材小片への无电解ニッケルめっきにおける前处理工程と皮膜の析出状态变化[J]. 木材学会言志，1992，38(11)：1010-1016

[3] 赵广杰. 木材表面化学镀处理技术[J]. 北京林业大学学报，2005，34(2)：1-4

[4] 王立娟，李坚，刘一星. 木材单板表面化学镀镍[J]. 精细化工，2006，23(3)：230-233

(上接第 27 页)

层 CVD 制备 [J]. 材料热处理学报，2002，23(4)：39-42

[3] Benayoun S，Fouilland P，Hantzpergue J. Microscratch test studies of thin slilica films on stainless steel substrates [J]. Thin Solid Films，1999，352(1/2)：156-166

[4] Sorribas H，Braun D，Leder L，et al. Adhesion proteins for a tight neuron-electrode contact [J]. J Neuroscience Methods，2001，104(2)：133-141

[5] Kusnezow W，Hoheisel J D. Solid supports for microarray immunoassays [J]. J Molecular Recognition，2003，16：165-176

[6] 赵胜利，文九巴，樊丽梅，等. 铝基体上沉积硅氧化物薄膜及结合性能研究 [J]. 功能材料，2006，37(12)：1926-1928

[7] Prakash S，Brinker J，Hurd A，et al. Silica aerogel films prepared at ambient pressure by using surface derivatization to induce reversible drying shrinkage [J]. Nature，1995，374：439-443

[8] 赵胜利，文九巴，祝要民，等. 蛋白质芯片技术及在癌标志物研究中的新进展 [J]. 现代预防医学，2005，32(10)：87-89

[9] 殷明志，姚熹，张良莹. 碱催化多孔二氧化硅薄膜的制备和性能表征 [J]. 功能材料，2003，34(1)：103-105

[10] Seibert V，Wiesner A，Buschmann T，et al. SELDI TOF-MS and protein chip technology in proteomics research [J]. Pathology Research and Practice，2004，200(2)：83-94

[11] 李智，姚熹，张良莹. Sol-gel 法制备多孔纳米 SiO_2 薄膜 [J]. 电子元件与材料，2005，24(2)：32-35