

文章编号: CN31-1363(2000)03-0573-04

TiO₂ 薄膜的液相沉积法制备及其性能表征

王晓萍, 于 云, 高 濂, 胡行方

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 采用液相沉积法 (LPD) 制备了透明 TiO₂ 薄膜, 并研究了所制薄膜的形貌、结构和在紫外光照射下亲水性能的变化。结果表明, 用此法制得的 TiO₂ 薄膜较为均匀致密, 热处理前后的薄膜具有相似的亲水性能, 在紫外光照射下亲水性能都有提高。热处理后的薄膜在紫外光照射一定时间后可与水完全润湿。

关 键 词: 液相沉积; TiO₂; 薄膜; 亲水性

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

TiO₂ 是重要的无机功能材料, 可用于制作电介质材料、光催化薄膜、减反射涂层、氧传感器、湿度传感器及电色窗等, 有着极好的应用前景。1997年, Fujishima 等^[1]发现 TiO₂ 薄膜在紫外光照射下其亲水性能有较大变化, 可达到与水完全润湿, 可用于防晕、防雾及自洁材料的制备, 具有广阔的应用前景。日本 TOTO 公司正在进行这方面材料的开发应用^[2]。

目前, 制备 TiO₂ 薄膜的方法主要有 CVD 法、反应溅射法和溶胶-凝胶法, 近年来在湿化学法中发展起一种液相沉积法 LPD, 1988年由 Nagayama^[3]首次报道。用此法只需在适当反应液中浸入基片, 在基片上就会沉积出氧化物或氢氧化物的均一致密的薄膜。成膜过程不需热处理, 不需昂贵的设备, 操作简单, 可以在形状复杂的基片上制膜, 在制备功能性薄膜, 尤其是微电子行业的超大规模集成电路 VLSI^[4,5]及金属-氧化物-半导体 MOS^[6]、液晶显示器件 LCD^[7]中的氧化物薄膜中正得到广泛应用。

本文报道了以氟钛酸铵为主要原料, 采用液相沉积法在载玻片上制备 TiO₂ 薄膜的工艺过程, 并研究了沉积出的薄膜的结构和紫外光照射下的亲水性能的变化。

2 实验

2.1 沉积液的制备

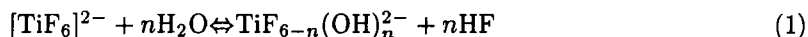
沉积液是将不同浓度的氟钛酸铵的水溶液与硼酸的水溶液混合并搅拌均匀, 使溶液中氟钛酸铵与硼酸的浓度分别为 0.1mol/L 和 0.2mol/L, 过滤后待用。

2.2 薄膜的制备过程

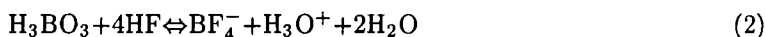
将超声清洗过的基片浸在溶液中, 进行下列的配位体交换平衡反应^[8]:

收稿日期: 1999-05-24, 收到修改稿日期: 1999-08-16

作者简介: 王晓萍, 女, 1972年生, 博士研究生



加入的硼酸与 F^- 反应形成络离子使这个平衡反应向右移动并加速了配位体的交换反应:



最终消耗了未配位的 F^- , 加速了水解反应的进行, 由 $[\text{TiF}_6]^{2-}$ 的水解形成的 $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ 脱水, 使 TiO_2 薄膜在浸入溶液的基片上形成. 液相沉积法制备 TiO_2 薄膜的工艺流程如图 1 所示.

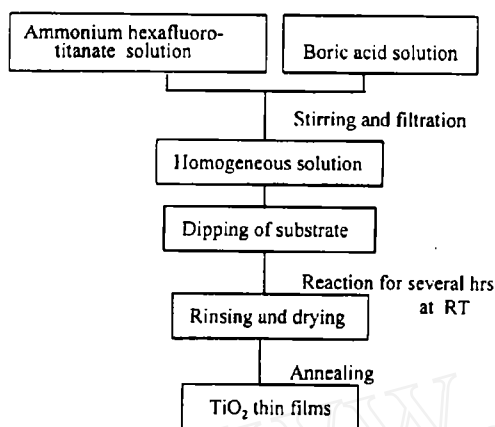


图 1 液相沉积法制备 TiO_2 薄膜工艺流程图

Fig. 1 Preparation process of TiO_2 thin films by LPD method

在保持环境温度为 25°C 的条件下, 用医用载玻片 ($25\text{mm} \times 75.5\text{mm} \times 1.2\text{mm}$, 上海玻璃器皿二厂生产) 作基片, 将基片用丙酮和无水乙醇超声清洗后竖直放置在反应液里, 沉积 50h 后拿出, 并用去离子水冲洗干净, 自然晾干, 部分薄膜在空气中进行不同温度下的热处理. 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 在最高温度保温 0.5h.

2.3 结构分析测试

用日本理学 D/MAX-rb 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测定分析, 测试条件为: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 波长 0.154nm . 薄膜表面的 FTIR 谱图由 FTS-185 型傅里叶变换红外光谱仪 (Bio-rid 公司) 得到 (薄膜沉积在溅射有 ITO 的玻璃上, ITO 玻璃方阻为 $11\Omega/\square$, 测试时

以空白 ITO 玻璃作参比), 测量波数范围为 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$. 薄膜表面的形貌用 EPMA 8705QH₂ 电子探针-扫描电镜组合仪观察. 薄膜的厚度用 Talystep 轮廓仪 (Rank Taylor Hobsson) 测定.

2.4 亲水性能测试

薄膜在紫外光照射下的亲水性能的变化用薄膜与水的接触角变化来表征, 接触角用照相法测量, 测量误差为 $\pm 1^\circ$. 紫外光源为 20W 紫外石英杀菌灯 (上海电光器件厂生产), 光源与试样的距离为 6cm.

3 结果和讨论

3.1 薄膜的 X 射线衍射分析

在载玻片上沉积出的 TiO_2 薄膜是透明的, 在可见光区域透过率在 70% 左右. 测得其厚度约为 160nm . 图 2 是沉积在 ITO 玻璃上的 TiO_2 薄膜在不同温度热处理后的 XRD 图, 沉积在 ITO 玻璃上是为了与 FTIR 谱图相对照. 从图中可以观察到, $200 \sim 600^\circ\text{C}$ 热处理中, 从 300°C 开始 TiO_2 的衍射峰 (锐钛型) 逐渐明显并尖锐, 说明薄膜随热处理温度升高逐渐晶化, 而且只生成单一的锐钛型 TiO_2 .

3.2 薄膜的 FTIR 分析

图 3 是薄膜的 FTIR 谱图. 沉积出未经热处理的薄膜中, 在 1630cm^{-1} 和 3160cm^{-1} 处的

吸收峰分别对应于吸附水的弯曲振动和 O-H 基的伸缩振动, 在 3040cm^{-1} 和 1400cm^{-1} 处的吸收峰则对应于 NH_4^+ 的弯曲振动和伸缩振动, 而经 300°C 、 500°C 热处理后, 这些振动都已消失, 出现了强的玻璃基片中的 Si-O 吸收谱带 (1250cm^{-1} 处). 但由于这时 TiO_2 的结晶较弱, 没有明显的 Ti-O 吸收峰出现.

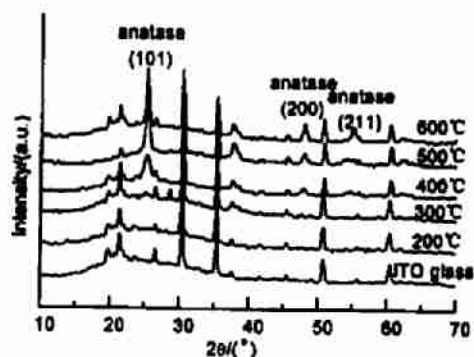


图 2 TiO_2 薄膜的 XRD 图 (沉积在 ITO 玻璃上)

Fig. 2 XRD patterns of TiO_2 thin films deposited on ITO-coated glass

3.3 薄膜表面形貌观察

图 4 是薄膜的 SEM 照片, (a) 是沉积出未经热处理的薄膜形貌, (b) 是经 500°C 热处理 0.5h 的薄膜形貌. 热处理后薄膜的颗粒虽有长大, 但不明显, 薄膜结构致密, 基本没有孔洞.

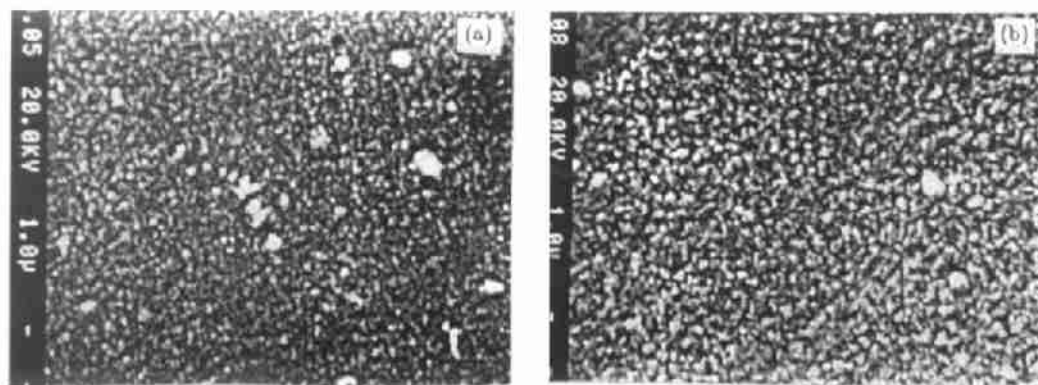


图 4 液相沉积法制备的 TiO_2 薄膜的 SEM 照片

Fig. 4 SEM Photographs of TiO_2 thin films deposited by LPD method

(a) As deposited; (b) Annealed at 500°C for 0.5h

3.4 亲水性能

分别测量了未经热处理和经不同温度热处理的 TiO_2 薄膜与水的接触角随紫外光照射时间延长的变化. 其结果如图 5 所示. 为排除光催化分解薄膜表面有机物对测试结果的影响, 在测试前试样均用丙酮和去离子水擦洗干净. 从图中可以看出, 无论热处理与否, 薄膜在紫外光照射一定时间后与水的接触角都有了明显的减小. 500°C 热处理的 TiO_2 薄膜在

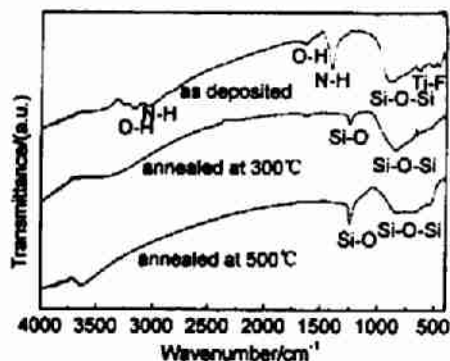


图 3 TiO_2 薄膜的 FTIR 谱图 (沉积在 ITO 玻璃上)

Fig. 3 FTIR spectrum of TiO_2 thin films deposited on ITO-coated glass

光照 4h 后与水的接触角达到了 0° ，也就是说，水完全润湿了 TiO_2 薄膜表面。而 300°C 热处理的薄膜在 5h 光照后与水的接触角也达到了 0° 。当光照停止后，薄膜与水的接触角缓慢上升，但薄膜这种较好的亲水性能可保持至少一天。未经热处理的薄膜虽然没有晶化，但在紫外光照射后仍表现出亲水性能的提高。

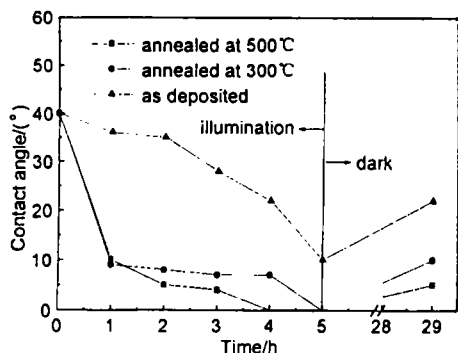


图 5 液相沉积法制备的 TiO_2 薄膜在紫外光照射下亲水性的变化

Fig. 5 Changes of hydrophilicity of TiO_2 thin films under illumination of ultra violet light

参考文献:

- [1] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. *Nature*, 1997, **388**: 431-432.
- [2] Watanabe T. *Ceramics Japan*, 1996, **31** (10): 837-840.
- [3] Nagayama H, Honda H, Kawahara H. *J. Electro-chem. Soc.*, 1988, **135** (8): 2013-2016.
- [4] Homma T, Katoh T, Yamada Y, et al. *NEC Res. Develop.*, 1991, **32**: 315-319.
- [5] Homma T, Katoh T, Yamada Y, et al. *J. Electro-chem. Soc.*, 1993, **140** (8): 2410-2414.
- [6] Horiuchi T, Kanba K, Homma K, et al. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1993, **ED-40**: 1455-1459.
- [7] 青木裕一, 福原太一, 藤江 浩等. 新素材, 1995, **6** (1): 37-39.
- [8] Deki S, Aoi Y, Yanagimoto H, et al. *J. Mater. Chem.*, 1996, **6** (12): 1879-1882.

Preparation of TiO_2 Thin Films by Liquid Phase Deposition Methods and their Properties

WANG Xiao-Ping, YU Yun, GAO Lian, HU Xing-Fang

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Transparent TiO_2 thin films were prepared by a liquid phase deposition method. The morphology, structure and the change of hydrophilicities under UV illumination of as-prepared films were studied. The result shows that thus prepared films are dense and uniform, and exhibit a similar hydrophilicity whether the films are annealed or not. Their hydrophilicities are all increased by UV illumination. The films annealed can be entirely wetted by water after UV illumination for a certain time.

Key words liquid phase deposition; TiO_2 ; thin films; hydrophilicity