

文章编号: 1000-324X(2004)05-1065-08

旋涂法制备纳米有机 / 无机复合膜成膜过程的研究

李 琰, 潘庆谊, 张剑平, 程知萱, 陈海华

(上海大学理学院化学系, 上海 200436)

摘 要: 以醋酸镍为原料采用改进的溶胶-凝胶法制备了 PEG6000/ 纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合溶胶, 粘度法确定了溶胶的稳定区域, 稳定溶胶有两种流型: 牛顿体和假塑体. 以稳定溶胶牛顿体配方采用旋涂法制备了纳米 NiO 薄膜. 研究表明, 在旋转涂膜过程中旋转角速度 (ω)、旋涂液表观粘度 (η)、纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量 (M) 是影响薄膜厚度 (d) 的主要因素, 符合关系式: $d = K \frac{\eta^{0.74} M^{2.1}}{\omega^{0.54}}$. 溶胶的流变型影响薄膜质量: 以牛顿体制备的薄膜表面较平整, 而以假塑体制备的薄膜表面起伏不平. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 PEG6000 的相对含量主要影响薄膜表面孔隙度, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量低而 PEG6000 含量高, 则薄膜表面纳米 NiO 粒子排列较为稀疏, 反之则排列较为紧密. 多次涂膜可得均匀致密的薄膜.

关 键 词: 纳米 NiO ; 薄膜; 溶胶-凝胶旋涂法; 溶胶流变学

中图分类号: TB 43 **文献标识码:** A

1 引言

纳米 NiO 是一种重要的功能材料, 作为镍氢、镍镉电池的电极材料一直是人们研究的对象^[1]. 近年来, 纳米 NiO 在电致变色薄膜^[2]、超级电容器^[3]、气敏传感器^[4]等方面有了更进一步的应用, 对其制备方法和性质也进行了更深入的研究. 在实际应用中, NiO 多以薄膜形态应用, 因此制备纳米 NiO 薄膜成为当前研究的一个热点. 采用溶胶-凝胶法制备各种纳米材料(粉体、薄膜、纤维、晶须等), 具有工艺简便灵活, 不需昂贵的设备和特殊的工艺条件, 成分纯度高等优点, 因此应用极为广泛. 溶胶-凝胶法制备薄膜主要有浸涂(dip-coating)和旋涂(spin-coating)两种方式, 目前在以溶胶-凝胶法制备纳米 NiO 薄膜的研究中, 浸涂法因简便而较常使用^[5], 旋涂法由于要用到旋涂仪而应用的较少, 但从薄膜平整、致密程度, 薄膜与基片连接的牢固程度以及薄膜厚度的精确控制等角度考虑, 旋涂法有优势, 因此应重视对旋涂法制备纳米 NiO 薄膜的研究. 本文以醋酸镍为原料, 采用改进的溶胶-凝胶法制备了 PEG6000/ 纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 有机 / 无机复合溶胶, 以此溶胶为旋涂液采用旋涂法制备了纳米 NiO 薄膜, 研究了溶胶的稳定区域和流变型, 以及旋涂法制备薄膜过程中影响薄膜厚度和质量的主要因素.

2 实验部分

2.1 溶胶的配制

收稿日期: 2003-09-12, 收到修改稿日期: 2003-10-16

基金项目: 上海市纳米专项 (0352nm068)

作者简介: 李 琰 (1974-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 潘庆谊. E-mail: qypan@mail.shu.edu.cn

将 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 置于恒温真空干燥箱中 90°C 恒温干燥至恒重使其脱水后溶于无水乙醇中配成 0.5mol/L 溶液. 将 PEG6000 溶于一定量去离子水中并加入少量氨水, 再将 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 的乙醇溶液缓慢加入其中, 保持溶液 pH 值为 $7.5\sim 8$. 此过程在磁力搅拌器上进行, 边加热边高速搅拌. 然后将此混合溶液放入 70°C 水浴中恒温 $2\sim 4\text{h}$. 观察溶液由翠绿色变为淡绿色, 说明醋酸镍水解生成了 $\text{Ni}(\text{OH})_2^{[6]}$. 称重法补充加热过程损失的溶剂 (一定比例的无水乙醇和去离子水), 并高速搅拌均匀, 室温密闭静置 4h .

2.2 溶胶粘度及流型测定

以上述方法配制原料 ($\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 、PEG6000、一定比例水和乙醇组成的溶剂) 重量比不同的溶胶, 保持水浴温度 $20\pm 1^\circ\text{C}$, 用同济大学机电厂产 NDJ-79 型旋转粘度计测定溶胶的粘度和流变曲线. 其中粘度测定选择剪切速率为 344s^{-1} .

2.3 纳米 NiO 薄膜的制备

以上海华通机电(集团)有限公司产三氧化二铝陶瓷作基片 (95瓷 , $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times 0.6\text{mm}$, 表面平整光滑), 用洗涤剂清洗并用去离子水洗净, 置于 $40\text{wt}\%$ 的氢氧化钠溶液中煮沸 0.5h , 取出用去离子水洗净并浸泡, 使用时在室温下使其自然干燥. 将此基片固定在旋涂仪上, 将配制好的溶胶滴加在基片上, 以不同转速高速旋转 20s (旋转涂膜时, 低速启动阶段旋转速率定在 $400\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时间为 3s , 高速旋转速率可调, 时间均为 20s), 使旋涂液均匀铺展成薄膜. 室温放置使其自然干燥. 再放入真空干燥箱中干燥 6h . 如欲涂多层薄膜, 则可在自然干燥后, 再次涂膜, 反复多次. 最后放入真空干燥箱中干燥. 将涂好的薄膜放入高温定碳炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热, 450°C 煅烧 1.5h 得 NiO 薄膜.

2.4 表征及结构分析

用 D/max-C XRD 衍射仪对样品进行物相分析. 用日产 S-570 型扫描电镜对薄膜厚度及薄膜质量进行研究.

3 结果和讨论

3.1 溶胶的稳定区域及流变型

旋转涂膜过程实际上是具有一定粘度的流体在一定合力的作用下于平整基片上流动的过程, 是一个涉及到流体力学的问题. 因此, 所制备溶胶的稳定性及其流型变化均对成膜有很大影响. 胶体溶液是一个热力学不稳定而动力学稳定的分散体系, 经长时间放置均有聚沉的趋势. 显然, 为制备质量和性能良好的旋涂膜, 要求旋涂液必须是稳定而不易聚沉的溶胶, 若溶胶不稳定, 在高速旋转作用下, 胶粒将会沉淀, 造成薄膜厚度不均一或溶胶无法在基片上均匀铺展开而涂膜失败. 通常测定溶胶稳定性采用沉降瓶法, 考虑到目测观察有一定误差, 我们采用粘度法确定所配制溶胶的稳定区域, 如图 1 所示.

图 1(a) 中 A 为稳定凝胶区, 此区 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 PEG6000 含量高, 浓度大, 体系粘稠度大, 流动性差, 不适宜用来制备薄膜; C 为不稳定区, 在此区由于 PEG 含量相对较低, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 胶粒含量较高, 根据胶体空间稳定理论, 此时胶粒表面的高分子保护层较薄或不完整, 双电层由于较高浓度的 Ac^- 影响和胶粒本身较大的碰撞几率而受到破坏, 部分 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 胶粒会产生聚沉现象, 体系稳定性差. 密闭静置 4h 肉眼可观察到烧杯底部明显有胶粒沉淀, 此区域溶胶也不适宜制备薄膜; B 为稳定溶胶区, 在此区溶胶形成了稳定的有机/无机复合结构, 密闭静置 4h 溶胶无聚沉. 对图 4(a)B 区域适当放大得图 4(b), 图中斜线为等粘度线.

由图 4(b) 可以看出, 稳定区溶胶的粘度随 PEG6000 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量的变化而呈有规律的变化, 其中 PEG6000 对粘度的调节作用大, 而到不稳定区, 相应配方溶胶的粘度要小于稳定区的溶胶, 表现在图中即为粘度曲线发生转折. 这就是由于在不稳定区, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 发生了聚沉, 相应有一部分 PEG6000 亦吸附于其表面一同聚沉, 使得溶胶中 PEG 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量降低, 粘度减小.

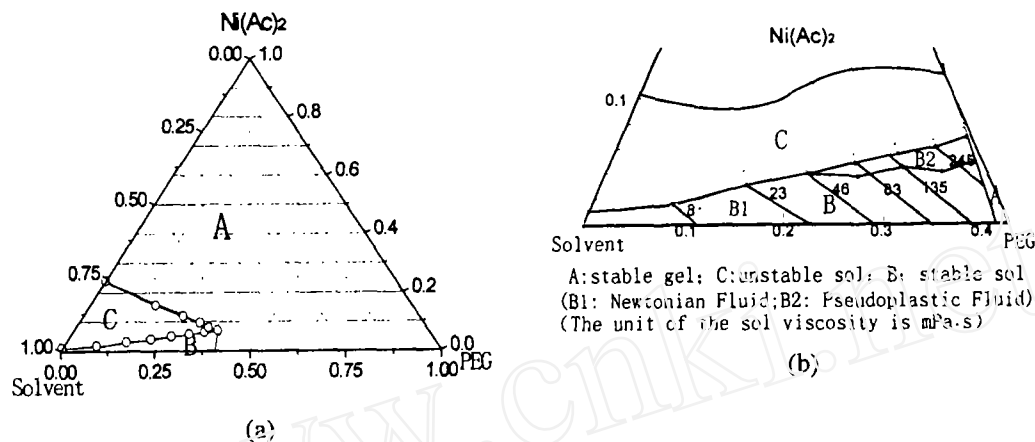


图 1 溶胶的稳定区域及流变型区域分布

Fig. 1 (a) Distribution diagram of the stable and rheologic region of the sol and (b) the enlarged drawing of the B region in (a)

我们进一步研究了稳定区域溶胶的流变型, 对不同配方的溶胶分别做剪切速率 / 剪切应力和剪切速率 / 粘度曲线. 结果表明, 本实验采用改进的溶胶 - 凝胶法制备的有机 / 无机复合溶胶包括两种流变型: 牛顿体和假塑体. 图 2 给出了不同配比溶胶的流变曲线和粘度曲线.

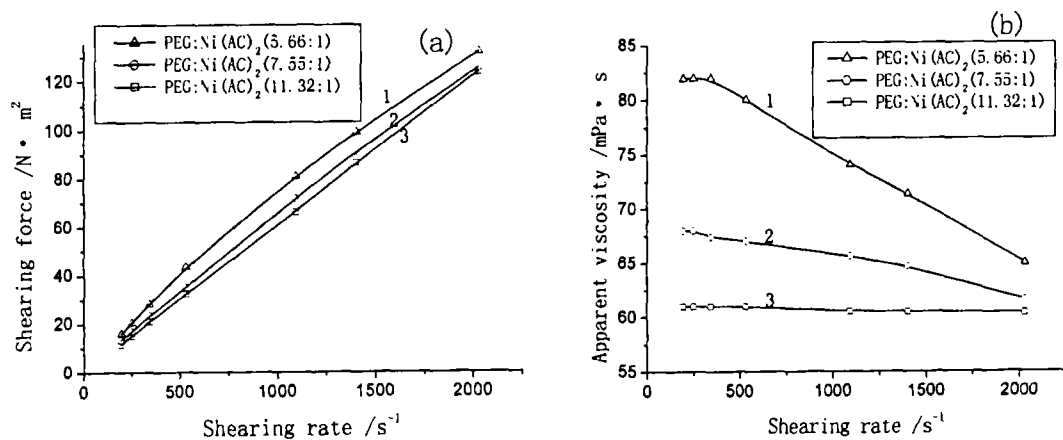


图 2 不同配方溶胶的流变曲线 (a) 和粘度曲线 (b)

Fig. 2 Flow curve (a) and steady viscosity curve (b) of the sol with various PEG to $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ ratio

由图 2(a) 和 (b) 可以看出, 曲线 1 和 2 为假塑体, 在较低速的剪切作用下, 溶胶粘度变化不大, 说明这时的剪切速率落在了该溶胶的第一牛顿区; 随着剪切速率的增大, 粘度迅

速减小, 此时的剪切速率进入非牛顿区. 流变曲线为一过原点凹向剪切应力轴的曲线^[7]. 曲线 3 为牛顿体, 流变曲线为一直线, 粘度值不随剪切速率而变化. 此外, 由图 2(a、b) 还可知, 溶胶的非牛顿流体行为随 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相对含量的升高而随之增强, 触变性随之增大.

对溶胶体系流型区域分布的研究结果如图 1(b) 所示, 图中稳定溶胶区 B 有两种流型, B1 为牛顿流体, B2 为假塑体. 图中的等粘度线为 344s^{-1} 时的表观粘度, 对于牛顿体, 这个粘度值不随剪切速率的变化而变化, 而对于假塑体, 这个粘度值将随剪切速率增大而减小.

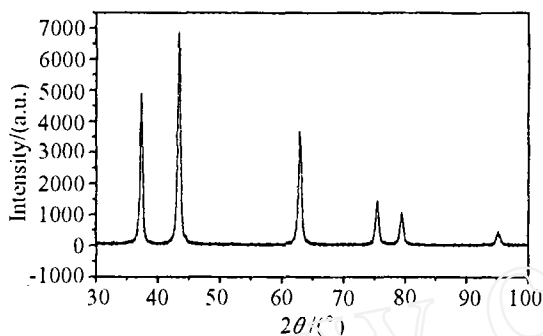


图 3 450°C 煅烧 1.5h 样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of the sample sintered at 450°C for 1.5h

3.2 物相分析

对稳定溶胶干燥后得到的干凝胶粉末进行了热重-差示扫描量热 (TG-DSC) 分析 (图略), 发现样品在 430°C 后 TG 即无失重现象, DSC 亦无吸 (放) 热峰出现, 为此对干凝胶于 450°C 煅烧 1.5h 的样品粉末进行 XRD 分析, 结果如图 3 所示.

由图可以看出, 材料的衍射主峰出现在 37.2、43.3、62.9°, 对照 JCPDS 4-835 标准数据, 可知经 450°C 煅烧 1.5h 后的样品已形成四方型 NiO 晶体, 而且无其它杂峰出现, 说明凝胶粉末在 450°C 下煅烧 1.5h 可以制得四方晶型 NiO.

3.3 影响薄膜厚度的主要因素

对于旋涂膜制备过程中影响薄膜厚度的因素, 以前也有人做过深入研究. 如 Meyerhofer^[8] 等把旋涂过程看成两个部分: 粘性旋涂液在基片表面呈放射状向外流动的过程和旋涂液的溶剂蒸发过程. 他认为薄膜厚度 d 由反映这两个过程的参数决定, 即:

$$d_f = x \left[\frac{e}{2(1-x)K} \right]^{1/3} \quad \text{且 } e = C\sqrt{\omega}; K + \frac{\rho\omega^2}{3\eta}$$

式中 ω 为旋转角速度, ρ 为溶液密度, η 为溶液粘度, C 为成膜时由膜-气界面上空气流动决定的比例常数. 比较明确的指出旋转角速度、溶液浓度、粘度以及溶剂蒸发是影响旋涂膜厚度的主要因素.

D.W.Schubert^[9] 在此工作基础上研究了聚苯乙烯的甲苯溶液, 建立了薄膜厚度半经验公式:

$$d = 93.5\text{nm} \left(\frac{1950\text{min}^{-1}}{\omega} \right)^{1/2} \left(\frac{c}{20\text{g/L}} \right) \left(\frac{M_{sp}}{100\text{kg/mol}} \right)^{1/4}$$

式中 ω 为角速度, c 为溶液浓度, M_{sp} 为反映聚合物分子量的值, 若溶液体系中含有多种聚合物, 则可由其平均值求得.

Bornsid^[10] 则把旋涂法分成沉积、加快旋转、旋离和蒸发四个阶段 (蒸发一般和其它阶段同时进行), 旋离阶段均匀膜的初始厚度可由下式描述:

$$d(t) = \frac{d_0}{(1 = 4\rho\omega^2 d_0^2 t / 3\eta)^{1/2}}$$

式中 d_0 是初始厚度, t 是时间, ρ 是密度, ω 是旋转角速度.

R.A.Pethrick^[11] 等认为旋涂膜的厚度与所选择的溶剂、旋转角速度和聚合物浓度有直接关系, 他对聚甲基丙烯酸甲酯的丁酮有机溶液进行研究得如下经验公式:

$$d = \frac{Kc^2[\eta]^{0.72}}{\omega^{1/2}}$$

其中 d 为薄膜厚度, K 为总比例常数, c 为聚合物溶液浓度, $[\eta]$ 为聚合物溶液的特征粘度, ω 为旋转角速度.

但这些研究建立的模型均是以有机高聚物溶液为对象, 而以有机聚合物 / 无机纳米粒子复合溶胶体系进行涂膜多见制备上的经验摸索, 进行系统研究则鲜见报道. 我们以自制的稳定的有机 / 无机复合溶胶体系为研究对象, 借鉴上述结果, 选定旋转角速度 (ω)、旋涂液表观粘度 (η)、纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量 (M) 作为影响薄膜厚度 (d) 的主要参量, 对旋涂过程进行了详细的研究.

3.3.1 旋转角速度

薄膜厚度随旋转角速度的变化趋势为一反比例曲线. 起先厚度随旋转角速度的增大而迅速减小, 当角速度增大到一定程度, 薄膜厚度减小趋缓. 直至趋平. 将不同配方溶胶的 $\lg d \sim \lg \omega$ 作图, 结果如图 4 所示.

由图可知, $\lg d \sim \lg \omega$ 呈线性相关, 两条直线近似平行, 表明结果重现性较好, 直线斜率均值均为 -0.54 , 因此可得: $d \propto \omega^{-0.54}$.

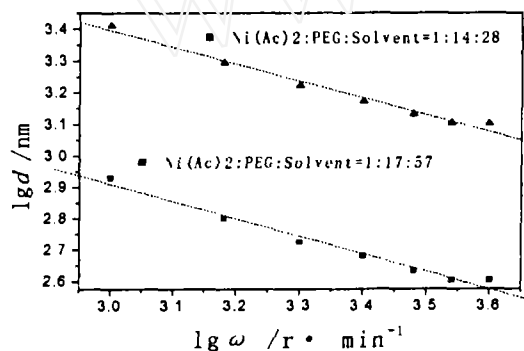


图 4 旋转角速度与薄膜厚度的关系

Fig. 4 Film thickness as a function of the angular velocity

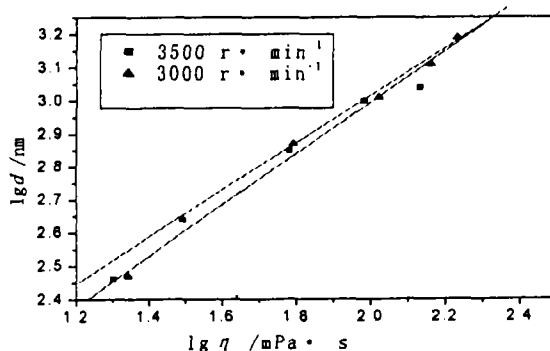


图 5 薄膜厚度与旋涂液粘度的关系

Fig. 5 Film thickness as a function of the viscosity of the spinning solution

3.3.2 表观粘度

薄膜厚度随溶胶表观粘度的变化趋势为一开口向右的抛物线, 起先厚度随溶胶粘度增大而迅速增大, 但当粘度增大到一定值时, 厚度增大趋缓, 但始终增大, 当粘度过大时, 溶胶不能在基片上均匀铺展, 涂膜失败. 将不同粘度溶胶在不同角速度下旋转涂膜, 以 $\lg d \sim \lg \eta$ 作图, 结果如图 5 所示.

由图可知, $\lg d \sim \lg \eta$ 呈线性相关, 两条直线近似平行, 斜率平均值为 0.74 , 因此可得: $d \propto \eta^{0.74}$.

3.3.3 纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量

薄膜厚度随 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量的变化趋势为一开口向上的抛物线, 起先厚度随 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量增大而缓慢增大, 然后随之迅速增大, 但 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量达到一定值时, 溶胶不稳定, 不能

用于涂膜. 将不同配方溶胶在不同角速度下旋转涂膜, 以 $\lg d \sim \lg M$ 作图, 结果如图 6 所示.

由图可知, $\lg d \sim \lg M$ 呈线性相关, 两条直线近似平行, 直线斜率均值为 2.1, 此可得:
 $d \propto M^{2.1}$.

综上所述, 对于有机 / 无机复合溶胶体系, 采用旋涂法制备薄膜, 其厚度可由下式决定, 式中 K 为总比例常数:

$$d = K \frac{\eta^{0.74} M^{2.1}}{\omega^{0.54}}$$

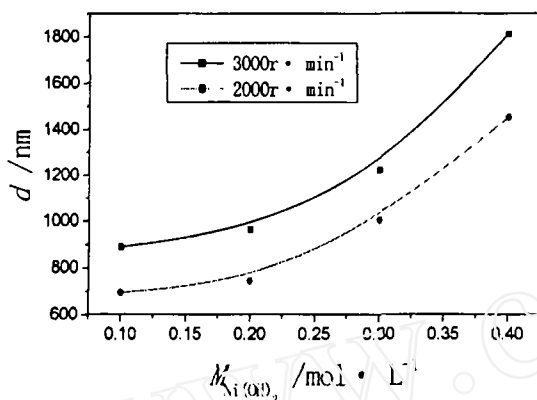


图 6 薄膜厚度与 Ni(OH)_2 含量的关系

Fig. 6 Film thickness as a function of the content of Ni(OH)_2

由于我们采取的方程形式与上述 R.A.Pethrick 等较为相似, 所以结果也大致吻合, 这说明尽管所用旋涂液不同, 但旋转角速度、表观粘度和溶质含量在旋涂过程中的作用机理大致相同. 以高聚物的有机溶液体系涂膜, 作为溶质的高聚物的体积和分子量要远远大于有机小分子溶剂, 而在本实验中, 以有机 / 无机复合溶胶体系涂膜, 作为溶质的无机纳米粒子的体积和分子量要远远大于以低聚物和有机小分子溶液组成的溶剂, 这一点两者是相似的, 这也就决定了他们在涂膜过程对薄膜的影响机理大致相似, 从公式中的指数可以看出这一点.

但无机纳米粒子相对于溶剂可看作是刚性小球, 而高聚物相对于溶剂有一定的空间构型, 两者在一定合力作用下流动时, 与溶剂间的相互作用还是存在一定程度的差异, 因此公式也会略有不同. 这一差异对涂膜的影响机理还有待于进一步研究.

3.4 影响薄膜质量的主要因素

3.4.1 溶胶流型对薄膜表面形貌的影响

我们分别以稳定溶胶区的牛顿体和假塑体配方, 采用旋涂法制备了 PEG6000 / 纳米 Ni(OH)_2 复合膜, 涂膜一层, 其薄膜断面 SEM 形貌如图 7 所示.

由图 7 可以看出, 两薄膜厚度均为 $1\mu\text{m}$ 左右, 以牛顿体制备的薄膜表面较为平整, 其表面起伏在纳米级范围内; 而以假塑体制备的薄膜, 表面起伏不平, 其起伏在微米级, 甚至达到 $10\mu\text{m}$. 初步判断这可能是由于在旋转的启动、加速、恒速、减速阶段, 假塑体在不同剪切速率作用下, 内阻力变化不同, 薄膜内部剪切应力表现不均, 造成薄膜厚度不均一; 而牛顿体在不同的剪切速率作用下, 内阻力变化相同, 薄膜内部应力处处相等, 所制备的表面较为平整均一^[11]. 因此, 在制备纳米 NiO 薄膜时应选用牛顿体稳定溶胶配方.

3.4.2 PEG、 Ni(OH)_2 相对含量以及涂膜次数对薄膜表面形貌的影响

固定溶剂用量, 分别以 Ni(Ac)_2 和 PEG6000 用量比为 1:66 和 1:22(重量比) 配制的溶胶在三氧化二铝基片上涂膜, 450°C 煅烧 1.5h 后的 SEM 照片如图 8 所示.

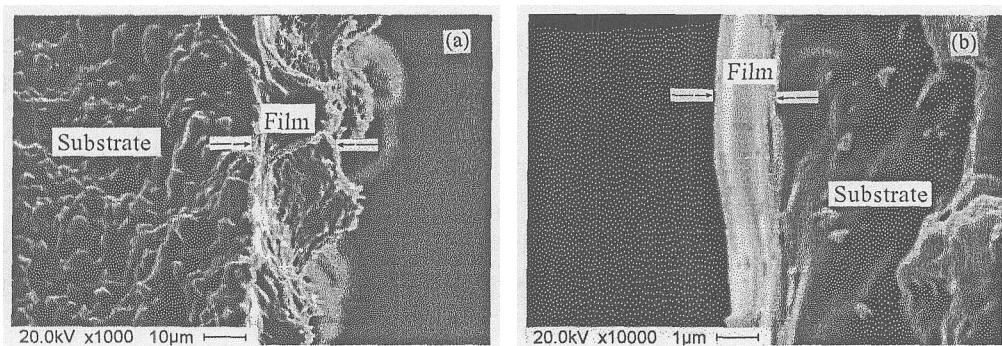


图 7 用旋涂法以假塑体 (a) 和牛顿体 (b) 溶胶涂膜一层所得薄膜横断面 SEM 照片

Fig. 7 Cross-sectional SEM diagram of PEG6000/Nano- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ composite thin films prepared by the spin-coating method with pseudoplastic (a) and Newtonian (b) fluid

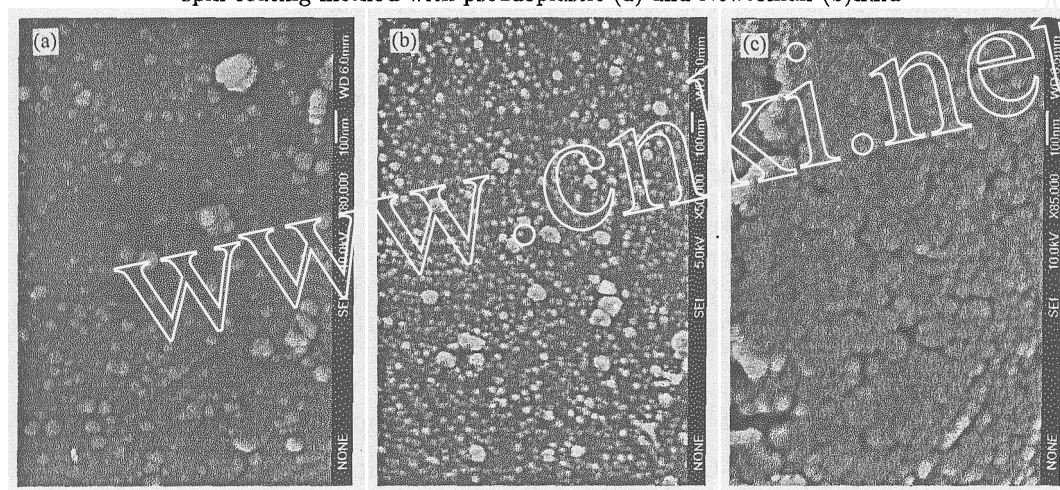


图 8 450°C 煅烧 2h 的纳米 NiO 旋涂膜的 SEM 照片

Fig. 8 SEM micrograph of nano-NiO spin-coating films sintered at 450°C for 2 h

(a): $\text{Ni}(\text{Ac})_2:\text{PEG6000}=1:66$ (1 layer); (b): $\text{Ni}(\text{Ac})_2:\text{PEG6000}=1:22$ (1 layer); (c): $\text{Ni}(\text{Ac})_2:\text{PEG6000}=1:22$ (6 layers)

图 8(a) 和 (b) 分别为 $\text{Ni}(\text{Ac})_2:\text{PEG6000}=1:66$ 和 $1:22$ 的溶胶涂膜一层所得的薄膜表面, 由图可以看出, 薄膜表面形成的 NiO 纳米粒子分布较为均匀, 粒径也较为均一, 大小在 $20\sim 40\text{nm}$ 之间, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量增高, 涂膜后薄膜表面纳米 NiO 粒子逐渐由稀疏变得较为紧密, 成膜质量逐渐变得更好. 两种配比, 都有少量粒子在旋转过程中碰撞团聚, 煅烧后颗粒变得较大, 接近 100nm , 不过这对于薄膜来说还是在可以接受的范围内. 图 8(c) 为 $1:22$ 配比溶胶涂膜 6 层后煅烧所得薄膜. 由图可以看出, 多次涂膜后, 薄膜表面形成排列紧密的纳米 NiO 粒子, 粒子大小均一, 表面均匀平整, 成膜质量好. 薄膜表面出现的缝隙是由于 PEG6000 煅烧后留下的, 从图中看, 这些缝隙均小于 100nm , 仍在可接受的范围内.

4 结论

1. 实验以醋酸镍为原料, 采用改进的溶胶 - 凝胶法制备了 PEG6000/ 纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 溶胶, 用粘度法确定了溶胶的稳定区域, 稳定溶胶有两种流变型: 牛顿体和假塑体, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相对含量高易于形成假塑体, 且随其含量的升高溶胶非牛顿行为随之增强.

2. 采用稳定溶胶牛顿体以旋涂法制备有机 / 无机复合膜, 结果表明, 在旋转涂膜过程中旋转角速度 (ω)、旋涂液表观粘度 (η)、纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量 (M) 是影响薄膜厚度 (h) 的主要因素, 符合关系式: $h = K \frac{\eta^{0.74} M^{2.1}}{\omega^{0.54}}$.

3. 以牛顿体制备薄膜, 薄膜表面平整均匀, 而以假塑体制备的薄膜表面粗糙起伏不平, 这是因为在涂膜过程中, 随着剪切速率的变化, 薄膜内部剪切应力表现不同的结果.

4. 溶胶中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量低而 PEG 的相对含量高, 则薄膜表面纳米 NiO 粒子排列较为稀疏, 提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量, 则纳米 NiO 粒子变得较为紧密. 多次涂膜可得均匀致密的纳米 NiO 薄膜.

参考文献

- [1] Azens A, Kullman L, Vaivars G, et al. *Solid State Ionics*, 1998, **113-115**: 449-456.
- [2] Porqueras I, Bertran E. *Thin Solid Films*, 2001, **398-399**: 41-44.
- [3] Hotovy I, Rrhacek V, Siciliano P, et al. *Thin Solid Films*, 2002, **418**: 9-15.
- [4] Nam K W, Kim K B. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, **149 (3)**: A346-A354.
- [5] Jimenez-Gonzalez A E, Cambray J G. *Surface Engineering*, 2000, **16 (1)**: 73-76.
- [6] Dirken J A, Duval K, Ring T A. *Sensors and Actuators B*, 2001, **80**: 106-115.
- [7] 沈 钟, 王果庭. 胶体与表面化学. 北京: 化学工业出版社, 1997. 134.
- [8] Meyerhofer D. *J. Appl. Phys.*, 1978, **49 (3993)**: 39-44.
- [9] Schubert D W. *Polymer Bull.*, 1997, **38**: 177.
- [10] Bernside D E, Macosko C W, Scriven L E. *J App Phys.*, 1989, **66 (11)**: 5185-5193.
- [11] Pethrick R A, Rankin K E. *Journal of Materials Science*, 1999, **10**: 141-144.

Preparation Process of Nanosized Organic/Inorganic Thin Films by Sol-Gel Spin-coating Method

LI Yan, PAN Qing-Yi, ZHANG Jian-Ping, CHENG Zhi-Xuan, CHEN Hai-Hua
(Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436, China)

Abstract: PEG6000/nano- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sol was prepared by a modified sol-gel method with $\text{Ni}(\text{Ac})_2$. The stable region of the sol was defined by measuring the viscosity of the sol. Furthermore the flow patterns of the stable sol were studied and the results show that the stable sol has two flow patterns: Newtonian and pseudoplastic fluid. With the Newtonian fluid of the stable sol, the nano- NiO thin films were produced by the spin-coating method. The research results indicate that the thickness of the film (d) is largely determined by the factors including angular velocity (ω), the apparent viscosity of the sol (η) and the content of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (M) to the equation: $d = K \frac{\eta^{0.74} M^{2.1}}{\omega^{0.54}}$. The quality of the films is influenced by the flow patterns and the content of PEG of the stable sol. The surfaces of the thin films with Newtonian sol are smooth while those with pseudoplastic sol are rough and wavy. The surfaces of nano- NiO films with high content of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and low content of PEG6000 are compact and dense while those with low content of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and high content of PEG6000 are loose.

Key words nano- NiO ; thin film; sol-gel spin-coating method; rheology