

凝胶基质有机染料薄膜制备工艺

王华珍 郭亨群

(华侨大学信息科学与工程学院, 福建 泉州 362011)

摘要 采用溶胶-凝胶工艺,通过旋转涂膜法在玻片上制备有机阳离子染料掺杂薄膜,对制膜过程中薄膜的缺陷问题进行了详细的分析和研究.结果表明,溶胶的组分比例、涂膜参数、凝胶干燥和热处理是造成缺陷的主要原因.通过调整前驱组份配比、控制涂膜参数和干燥过程及温度,获得了光学质量良好的有机染料薄膜.借助高倍电子显微镜、紫外可见吸收光谱等分析测试手段,对薄膜的光学性质进行表征.

关键词 溶胶-凝胶,有机阳离子染料,薄膜

中图分类号 TQ 337⁺.1 O 485 TS 193.2⁺1

文献标识码 A

基于溶胶-凝胶法制备的有机染料薄膜,其中的染料分子均匀分散,包埋于固态凝胶网络孔隙中.它避免液体染料使用时易挥发、降解、有毒和操作不便等诸多缺陷.在染料激光器、染料光电器件等应用中已渐渐取代液体染料^[1,2].凝胶基质具有良好的机械性能和光电性能,使得光活性有机染料的光学性质,如荧光、激光、光致变色、非线性光学等得到了充分的发挥.有机染料薄膜,具有发光、调制光、光开关、光学记录等多种功能.它可以在衬底上用同一种材料做成多种元件,在全光网技术中具有重要的应用.因此研制一种既廉价且性能良好的有机染料波导薄膜,成为导波光学重要的课题^[3].溶胶-凝胶(Sol-Gel)法制备薄膜具有工艺简单、不需要真空设备、制备温度低、均匀性好、成分可控、可实现大面积沉积及微量掺杂等优点.但仍有许多诸如膜析晶、开裂、实际应用的稳定性、损耗等问题没有完全解决.国内外许多报道都在对 Sol-Gel 薄膜形成机理、薄膜制备工艺进行研究^[4~6],希望得到质量优良的薄膜.近年来,以阳离子染料为代表的大分子有机化合物材料,其非线性光学性质引起人们的关注^[7,8].它含发色团,具有推、拉电子中心的共轭 π 电子体系.但对有机阳离子染料掺杂的 Sol-Gel 薄膜制备技术研究还较少.本文就有机阳离子染料(阳离子艳蓝、阳离子红 GTL、隐花菁和若丹明 6G)掺杂的 Sol-Gel 薄膜的制备工艺进行专门的研究.

1 实验部分

1.1 先驱液原料的选择

先驱液的配制,选用正硅酸乙酯(TEOS,分析纯)、乙醇(EtOH,分析纯)、去离子水、盐酸(分析纯,浓度 8.8~9.3 mmol L⁻¹)、N,N-二甲基丙酰胺(DMF,分析纯)、硅烷偶联剂 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(KH560)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)和甲酯丙烯酸甲酯(MMA).DMF 为表面改性剂,KH560, KH550 和 MMA 作为有机改性剂.

1.2 染料杂化溶胶的配制

前驱体的材料和各组分最佳摩尔配比,如表 1 所示.其配比的优化过程,将在讨论中详细说明.先将 TEOS、溶剂和适当的有机改性剂混合于密闭容器中.在带有加热装置的磁力搅拌器上搅拌 15 min,控制溶液温度为 15℃.然后,滴加水和 HCl 催化剂及表面改性剂.用 HCl 调节 pH 值为 2~4,DMF 占溶胶液的体积分数为 0.20,水浴 60℃,继续搅拌 0.5~1.0 h.最后将溶解在乙醇中的有机染料滴入透

收稿日期 2003-10-13

作者简介 王华珍(1975-),女,助教,主要从事光电子信息技术的研究. E-mail: whz303@hqu.edu.cn

明溶胶中,继续搅拌 1 h 以上,将所得染料溶胶室温静置 24 h 以上,以备制膜.

表 1 前驱溶胶液配置(染料掺杂浓度为 0.2 mmol L⁻¹)

基体材料	前驱液的组分	最佳配比
TEOS	TEOS C ₂ H ₅ OH H ₂ O	1 42 6
SiO ₂ -Ormocsil	TEOS C ₂ H ₅ OH KH560 MMA H ₂ O	1 42 1 1 6
KH550 + KH560	KH560 KH550 C ₂ H ₅ OH H ₂ O	9 1 35 5

1.3 染料薄膜制备

使用中科院微电子中心研制的 KW-4 型匀胶机,采用旋覆法(Spinning)在玻片上制膜.溶胶液经过微孔滤膜(孔径为 0.22 μm)过滤后,滴加在洁净后的玻片上.制膜过程控制的参数为预成膜时间 8~12 s,匀胶时间 30~40 s,预成膜转数 500~600 r·min⁻¹,成膜转数 3 000 r·min⁻¹.涂膜后的基片放置在培养皿中,并将其转入恒温干燥箱中进行干燥.干燥温度由室温升至 80 快速干燥 2 h,再降到 60 干燥 2 h,最后自然冷却至室温.

1.4 薄膜的表征与测试

用高倍电子显微镜观察膜层的表面形貌.用日本岛津 UV-2501 PC 型紫外-可见光光度计光谱仪,测定有机染料凝胶薄膜的光学性能.

2 结果与讨论

2.1 溶胶-凝胶成膜机理

一个分散均匀,多孔微区(亚微米级、纳米级甚至分子级水平)的凝胶网络,对杂化有机染料的性能起着关键作用.从 80 年代末期起^[9],人们将金属醇盐 [M(OR)_z,其中 M 为金属原子,R 代表烷基(C_xH_{2x+1})]溶于醇中,并在酸性、中性或碱性条件下加水,发生水解和缩合反应.水解结果羟基配位体取代烷氧基形成凝胶胶粒,胶粒缩合生成含 M-O-M 键的凝聚体网络.其反应为



胶化过程的控制非常关键,它关系到胶粒最终聚集成的是线性还是颗粒状交联的网络结构,即胶粒凝聚的维度,如图 1 所示.决定胶粒凝聚维度的因素很多,主要有 pH 值、前驱液组份比、温度以及溶剂性质、醇盐基团 R、添加剂、热处理程度等^[10].研究表明,链状凝聚的三维凝胶薄膜表现出来的孔隙度、折射率、硬度和光学特性更适合于光波导的应用^[11].因此,实验应致力于制备致密、键合力强的三维互穿交联凝胶薄膜.

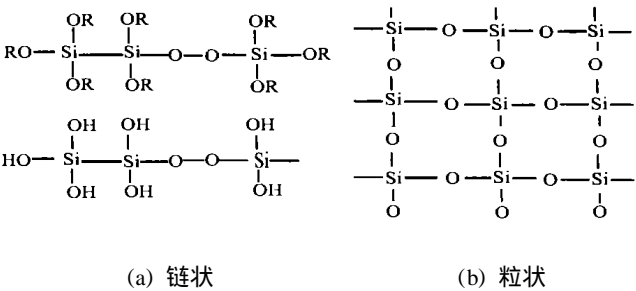


图 1 SiO₂ 聚合体

2.2 制膜工艺的优化

Sol-Gel 法制备的薄膜距离在光通信上的实用化还有一段差距,其原因主要有(1)制备薄膜时,由于凝胶形成在衬底上,薄膜在基体上附着力较差.(2)在衬底上,薄膜凝胶的形成发生在溶剂的迅速蒸发和凝胶缩聚反应的同时发生、相互交迭中,薄膜的结构受控制措施和周围环境等因素的制约较敏感.(3)薄膜是多孔结构,热处理不完全将残留有机溶剂,当薄膜受到强光照射时,残留的溶剂将形成微小气泡而使光发生散射,影响薄膜的光电效能.(4)凝胶材料的两端表面很平整,但仍未达到高精度光学面平整度和平行度.从而,使光在薄膜波导中的损耗居高不下.为此,我们从文献分析总结出有机染料薄膜制备的重要因素及取值范围.利用正交试验方法,考查多种因素的不同组合对试验结果的综合影响.运用数理统计方法分析处理,确定每种因素对获得理想结果的重要程度及每种因素的最佳取值范围,给出推荐最优方案.实验以溶胶成膜性能为考查指标,将组分加水量^[12]($r = [H_2O]/[醇盐]$)、水醇比^[13]($r =$

[C₂H₅OH]/[H₂O])、改性(Ormosil)、层数^[14]、旋涂转速^[15]、热处理温度^[16]等 6 个因素,作为重点考查对象.各因素及水平值,如表 2 所示.表中 A 为加水量,B 为水醇比,C 为有机改性,D 为层数,E 为处理温度,F 为旋涂转速.

表 2 正交试验计划表

水平数	A	B	C	D	E/()	F/r·min ⁻¹
1	2	1	无	1	60	2 000
2	4	7	改性 SiO ₂	2	80 60 室温	3 000
3	6		KH550 + KH560	2	-	5 000
4	10	-	-	12	-	-

取光滑、平整、均匀、表面无气孔、无裂纹、无肉眼及高倍显微无缺陷的膜为优秀,定为 10 分.不成膜、析晶或严重开裂的为 2 分,如图 2,3 所示.将 4 种染料所有试片取定分值以后,再求取均值作为该

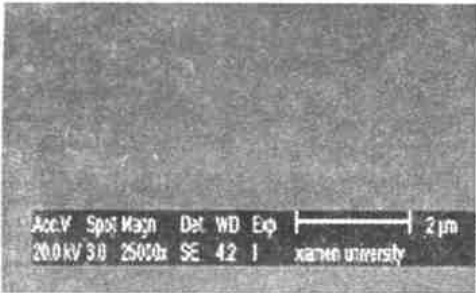


图 2 M08 薄膜(25 000 倍)

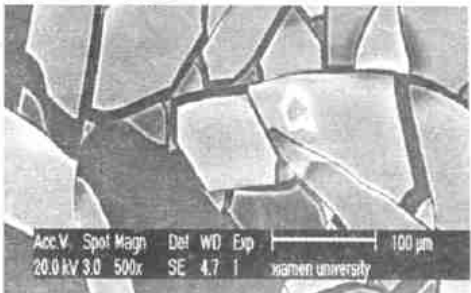


图 3 M01 薄膜(500 倍)

凝胶基质的染料薄膜质量的得分(表 3).从成膜质量平均得分(*G*)可以看出,实验结果中 M08 最佳.M14,M12,M06 凝胶基质的薄膜质量也很好.最差的是 M01,M07 和 M13,在薄膜表面出现粗大点状物,不连续膜或析晶.综合得分表可知,各因素对成膜质量重要程度的顺序为水醇比>加水量>改性>热处理温度>膜厚>旋涂转速.膜厚对膜的表观质量影响不大,说明只要处理得当,旋涂膜厚在一定范围可控.由正交试验得出,具有最佳成膜质量的条件是溶胶组分比例为 TEOS C₂H₅OH H₂O=1 42 6.对它们进行有机改性,分级热处理.

表 3 正交试验结果

样品	A	B	C	D	E	F/r·min ⁻¹	G	样品	A	B	C	D	E	F/r·min ⁻¹	G
M01	2	1	无	1	恒温	2000	2.0	M09	6	1	KH550 + KH560	1	恒温	5 000	6.7
M02	2	7	改性 SiO ₂	2	分级	3 000	6.7	M10	6	7	无	2	分级	2 000	7.9
M03	2	1	KH550 + KH560	5	恒温	5 000	3.2	M11	6	1	改性 SiO ₂	5	恒温	3 000	4.7
M04	2	7	无	12	分级	2 000	5.0	M12	6	7	KH550 + KH560	12	分级	5 000	9.3
M05	4	1	改性 SiO ₂	1	恒温	3 000	5.2	M13	10	1	无	1	恒温	2 000	2.5
M06	4	7	KH550 + KH560	2	分级	5 000	8.6	M14	10	7	改性 SiO ₂	2	分级	3 000	8.9
M07	4	1	无	5	恒温	2 000	2.2	M15	10	1	KH550 + KH560	5	恒温	5 000	7.5
M08	4	7	改性 SiO ₂	12	分级	3 000	9.6	M16	10	7	无	12	分级	2 000	7.3

2.2.1 基片清洗对成膜质量的影响 在涂膜时,基片的平整度、洁净度以及和溶胶液的润湿度处理是影响薄膜的上下表面光滑度的首要因素.本实验严格对玻璃基片采用洁净化和羟基化处理,以形成膜和衬底间的化学键合,提高膜面的平整度和成膜质量.对玻片采用亲水处理,将玻璃基片在饱和 KOH/甲醇溶液中超声清洗 10 min,用蒸馏水清洗.再在 CHCl₃/甲醇(体积比为 1 1)溶液中超声清洗 10 min.最后,用二次水洗净后即可得到亲水基片.

2.2.2 前驱液组份对成膜性能的影响 (1) 水醇比的影响.旋涂液与基片之间的分子间作用力和亲和力在醇中远大于在水中,水醇比控制在 1 5~1 8.膜易于和基片结合,膜表面斑痕较少,较平整.而且,较大的水醇比能缓解薄膜在迅速蒸发胶凝时薄膜的析晶和断裂.(2) 加水量的影响.加水量的多少影响醇盐的水解速度.理论上讲,2<*r*<4 的时候,金属醇盐较易形成游离线性或链状凝胶.*r* 在 4~20 的溶胶容易形成聚合链状或交联度较大的网状凝胶.而 *r* 大于 20 则得到颗粒型凝胶.(3) 有机改性的影响.对掺杂客体进行化学修饰常用有机改性硅酸盐法(Ormosil).在 Ormosil 中,一类被称为有机硅烷

偶联剂的有机聚合类物质被引入到 SiO_2 网络中,其分子同时具有两类基团(Y-R-SiX_3 其中,Y是可以和有机化合物起反应的基团,R是短链烷撑基,X是可以进行水解反应并生成 Si-OH 的基团).在本实验中,选择有机阳离子染料进行改性掺杂具有更好的优势.(a)阳离子染料分子的共轭系统呈现正电性,与Y基团反应,有利于有机改性^[12].(b)利用阳离子染料中氯的活性与氨基丙基三乙氧基硅烷中氨基的亲核取代反应.随着水解和聚合反应的进行,主客体以网络相连接,从而有效地阻止了阳离子染料的介质中的聚合,同时使得它们在无机介质中以单体形式的掺杂浓度大大提高.含氯的阳离子红 GTL 掺杂薄膜相对阳离子艳蓝、隐花菁和 6G 规格的若丹明,其稳定性最好.染料分子镶嵌进凝胶基质的孔隙中,三维运动受到限制.比液体而言,弛豫机制大大减少,最低三重态寿命延长,有利于增强染料的三阶非线性^[13].总之,有机改性提高了杂化材料的机械性能和柔韧性,并保持了染料的稳定性和光学活性.另外,采用酸催化方式有利于水解反应.水解初期水解速度快,后期逐渐降低,其缩聚反应在水解反应完成之前已经开始,因而形成的缩聚物小,交联度也小,易于产生一维链状交联^[16].而且,阳离子染料在溶液中以带阳电荷的有色离子存在,在酸性环境中不易参加化学反应,保持了染料的光学活性.

2.2.3 涂膜参数对成膜性能的影响 适用于光波导的薄膜对折射率和厚度有严格的要求,要实现单模或低阶模传输,其膜厚应较薄(500 nm 左右),膜的厚度大于 20 μm ,可实现多模传输.利用旋涂法制膜,溶胶液的浓度、匀胶机的旋转速度、旋转加速度及旋涂时间等旋涂条件对所制备的薄膜厚度都有影响.研究表明,溶液浓度和旋转速度对薄膜厚度具有显著性影响,而旋转加速度和旋涂时间对它的影响则不显著.转速较高,膜均匀性较好,膜较薄.实验中,转速超过 2 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,控制在 2 500 ~ 3 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,薄膜的膜厚变化很小.欲增加膜厚,可通过多次旋涂获得.另外,溶胶液至少在室温下陈化 24 h 再旋涂则成膜性好.否则在甩膜过程中易产生染色不均、气泡等缺陷.

2.2.4 干燥和热处理对成膜性能的影响 干燥和热处理工艺影响到膜的均匀性和致密性.为使有机染料的光学活性仍能保存下来,避免在高温下产生分解,凝胶薄膜不能加热到足够高的温度使 SiO_2 致密化,应控制在 120 $^{\circ}\text{C}$ 以下,60 $^{\circ}\text{C}$ 左右.凝胶通过干燥除去水分和溶剂,完成或停止水解,形成干凝胶.薄膜胶凝的特殊性在于薄膜的表面积很大,凝胶时水分和溶剂快速挥发对水解缩合反应干扰较大,过快挥发容易出现析晶、团聚等现象.研究表明,采用升温干燥机制,且采用分级干燥制度,即一开始采用较高的升温干燥,然后降温缓慢干燥,这样可以有效预防薄膜的开裂.常用的室温干燥易使胶粒随浓度缓慢增大,以“结晶-长大”形式析出,使凝胶膜出现雪花状裂纹.此外,缓慢干燥使得胶粒表面吸附的水分不能充分及时排出,影响了干燥速度.但若直接在高温下进行初期干燥,虽然避免了大的结晶物生成,但因干燥过快,膜表面与内部产生不均匀收缩,易使膜开裂.本实验中,采用 80 $^{\circ}\text{C}$ / 60 $^{\circ}\text{C}$ 室温的分级干燥制度,即将湿膜样品放在烘箱中,于 80 $^{\circ}\text{C}$ 升温预处理 2 h,排出溶剂和水分.再将温度降至 60 $^{\circ}\text{C}$ 老化 2 h 左右,并自然冷却至室温,获得了均匀透明且无裂纹的干凝胶膜.

2.3 有机染料凝胶薄膜的光学性能

许多研究表明,基于凝胶基质的有机染料,其光学性质能够得到更好的发挥^[17].但是,有缺陷的染凝聚的维度,如图 1 所示.决定胶粒凝聚维度的因素很多,其中主要的有 pH 值.如图 4 所示,图中, I_a , I_b 分别为低分膜片 M07 和高分膜片 M08 的吸收强度, λ 为吸收波长.前驱液料薄膜对染料的光学性能却存在不利因素.掺杂 R6G 染料的低分膜片 M07 对应曲线 a,高分膜片 M08 对应曲线 b.两片不同质量得分的薄膜吸收光谱曲线显示出很大差异.曲线 a 的染料特征吸收峰几乎没有,而曲线 b 表现出吸收峰.更明显的是,波长在 200 ~ 300 nm 区间,曲线 a 出现了高负值散射峰,区别于正常的正值吸收.在一般情况下,玻璃基片在这个区间有一个陡的吸收峰.但是,由于薄膜析晶等缺陷造成了光反射和散射,以致薄膜基片和凝胶都没什么吸收.由此可见,薄膜的光滑、平整、均匀性、表面无气孔、无裂纹是质量优良的光学薄膜最基本的条件之一.

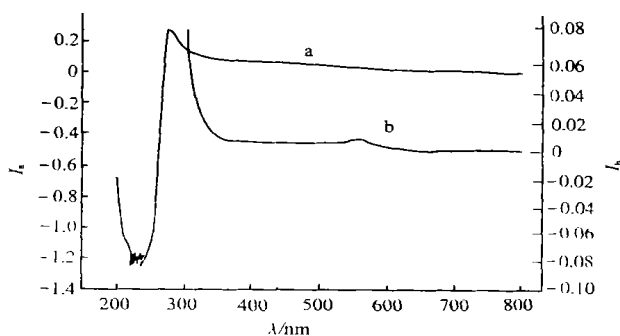


图4 不同薄膜质量的吸收曲线对比

3 结束语

从适用于薄膜波导的角度出发,利用正交试验,综合探讨了杂化染料的凝胶薄膜的制备工艺条件。(1)基片必须洁净、平整、浸润才有利于薄膜表面的光滑和薄膜与基片的键合。(2)控制溶胶组分比例,其中水醇比在 5~8,加水量在 2~10,并进行有机改性,可改进有机染料薄膜的柔韧性和光学性能。(3)采用分级热处理可避免膜开裂和析晶。总而言之,在薄膜制备过程中,各环节的重要性为水醇比>加水量>改性>热处理温度>膜厚>旋涂转速。本实验的优化工艺为 TEOS C₂H₅OH H₂O = 1 42 6,并进行有机改性、分级(80 60 室温)热处理。

承蒙信息学院电子科学系张文珍教授和材料学院陈国华教授对实验进行有益的探讨,谨此致谢。

参 考 文 献

- 1 张勤远,姜中宏,胡丽丽. 凝胶基质高效可调谐固态染料激光器[J]. 光学学报,1999,19(6):766~770
- 2 叶 辉,姜中宏. 溶胶-凝胶法在激光及非线性光功能材料上的应用[J]. 材料研究学报,1995,9(4):321~327
- 3 袁一方,陈桂莲,陈抱雪等. 光学薄膜技术在光通信中的应用[J]. 光学仪器,2001,11(11):5~6
- 4 Sakka S. Formation of sheets and coating films from a sol-gel solution[J]. Non-Cryst. Solids,1984,69(63):223~226
- 5 Beason K W, Yayedly J T, Speiser S. SPIE[J]. Chem. Mater., 1997,9(4):1012~1014
- 6 甘国友,郭玉忠,苏云生. 溶胶-凝胶法薄膜制备工艺及其应用[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版),1997,22(1):142~145
- 7 奚红霞,杨 华,梁兆熙. Sol-Gel 技术制备二阶有机/无机复合非线性光学材料的研究进展[J]. 功能高分子学报,1998,(3):449~459
- 8 郑庆东,姚祖光. 多烯和花菁染料分子设计及其非线性光学性质研究进展[J]. 化学研究,2000,11(3):55~61
- 9 Avnir D, Levy D, Reisfeld R. The nature of silica as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G[J]. Phys. Chem.,1984,88(24):5956~5959
- 10 王春云. 溶胶-凝胶法功能膜的成膜技术及其应用[J]. 化工新型材料,1999,28(3):26~29
- 11 徐跃刚,李承芳,钟家桢等. 溶胶-凝胶法制备氟化物薄膜光波导[J]. 武汉大学学报(自然科学版),1999,45(3):607~609
- 12 徐建梅,张 德. 溶胶-凝胶法的技术进展与应用现状[J]. 地质科技情报,1999,18(4):103~106
- 13 黄春辉,李富友. 光电功能超薄膜[M]. 北京:北京大学出版社,2001. 65~69
- 14 钟志有,徐重阳,刘 陈等. 影响聚合物电致发光器件旋涂膜厚因素的研究[J]. 半导体光电,2002,23(3):201~204
- 15 张勤俭,吴春丽,李 敏等. 溶胶-凝胶 Al₂O₃ 溶胶薄膜早期干燥过程研究[J]. 硅酸盐通报,2002,30(2):16~18
- 16 殷明志,姚 熹,李振荣等. 酸催化正硅酸乙酯溶胶-凝胶二氧化硅薄膜的制备[J]. 西安交通大学学报(自然科学版),2002,36(8):847~880
- 17 杨松杰,孟凡顺,田 禾等. 菁染料和吩菁染料薄膜的光稳定性研究[J]. 感光科学和光化学,2002,20(1):11~18

Technology for Preparing Organic Dye Film onto Gel Substrate

Wang Huazhen Guo Hengqun

(College of Info. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou, China)

Abstract By adopting Sol-Gel technology and spin-coating method, the organic dye film doped with cations was prepared onto gel substrate placing on glass plate. The defects of film during the process of film preparation were analysed and studied in detail. The results indicated that the constituent proportion of sol and coating parameter and drying and heat treatment of gel are the principal factors causing the defects. By adjusting the proportioning of precursory constituent and controlling coating parameter and drying process and temperature, the authors had obtained the organic dye film with good optical quality. Characterization of the optical property of this film was conducted with the help of high resolution EMS and UV visible absorption spectrum and some other means of analysis and measurement.

Keywords Sol-Gel, organic cation dye, film