

文章编号 1000-5013(2004)03-0263-03

玻璃上 Ag/ ZnO 薄膜的形成过程

王 森 林

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 扩展一种和玻璃基体结合力高的化学镀铜技术,它在玻璃表面上喷雾覆盖一层醋酸锌,然后热解形成半导体氧化锌薄膜.将此附有氧化锌的玻璃浸渍硝酸银稀溶液,利用光还原法将银离子还原为单质银,并以银为催化剂在附有氧化锌薄膜的玻璃上化学镀铜.文中通过差热-热重分析(TG+DTA)、X-射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)表征了上述过程,探讨半导体氧化锌光还原银离子的机理.

关键词 氧化锌薄膜,玻璃,银,光化学还原

中图分类号 TQ 153.3 TQ 153.1⁺4

文献标识码 A

1995 年, Fujishima 研究小组利用喷雾热解,在玻璃基体上生成一定厚度的氧化锌薄膜.然后,浸渍氯化钯(PdCl₂)溶液,利用化学法或光还原法将氯化钯还原为钯,最后以钯为催化剂在氧化锌薄膜表面化学镀铜^[1,2].鉴于钯盐价格昂贵,原料不易得,本研究组曾用化学还原法制得银为化学镀铜催化剂,所得镀层均匀,各层结合力好,可望用于制备印刷电路板^[3].在此基础上,我们进一步研究了玻璃上氧化锌的形成,然后在氧化锌表面用光还原法将银离子还原为银.作为在氧化锌薄膜上化学镀铜的催化剂,我们对其可能的还原机理进行探讨.

1 实验方法与步骤

1.1 测试仪器

S-520 扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司,加速电压 20 kV). D/Max-RC 转靶 X-射线粉末衍射仪(日本 Rigaku 公司, Cu 靶 Ka 射线,扫描速度 8 °·min⁻¹). PE-983 型红外光谱仪(德国). SDT-2960 型差热-热重分析仪(美国 TA 公司,氮气保护,升温速度 10 °·min⁻¹).

1.2 实验方法^[3]

本实验共有 4 个步骤.(1) 玻璃基体上氧化锌薄膜的形成.用无水乙醇配制 0.05 mol L⁻¹醋酸锌乙醇溶液,将此溶液喷雾到热的玻璃基体上,得到雾状薄膜.然后,将此基体放入烘箱中,在 306 ~ 307 °下恒温 2 h,玻璃基体上便可得到灰白色的氧化锌薄膜.(2) 氧化锌薄膜在 AgNO₃ 溶液中吸附 Ag⁺. (3) 在甲醇中用紫外光将 Ag⁺ 光还原为 Ag.将吸附有 AgNO₃ 的氧化锌玻璃基体(玻璃基体 7.60 cm × 2.80 cm)浸入盛有甲醇的玻璃皿中,玻璃皿放入高压汞灯的灯箱中(500 W)照射约 10 min.表面上的 Ag⁺ 被光还原为 Ag,取出后可观察到表面为灰色,具有反光现象.(4) 催化化学镀铜.

2 结果与讨论

2.1 ZnO 的形成

图 1 为 Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O 的差热-热重曲线.由图中温差(ΔT)曲线可知,有 3 个转变温度,分别是在 97.5 ° 和 250 ° 各有 1 个吸热峰,而在 306 ° 有 1 个放热峰.由图中差重(ΔW)曲线可知,有 2

收稿日期 2003-12-05

作者简介 王森林(1962-),男,副教授,主要从事电化学的研究. E-mail: slwang@hqu.edu.cn

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(E0210020)

个失重平台. 结合两条曲线可推得,该化合物在约 80 ℃ 时失去结晶水,至 110 ℃ 基本完全失水. 在约 210 ℃ 开始热分解,至 306.5 ℃ 分解完全. 图 2 醋酸锌热处理后的 X-射线衍射谱图,经查谱证明,这是六方 ZnO (P_{63mc}) 的 XRD 谱图,与文献 [1, 2] 结果相吻合.

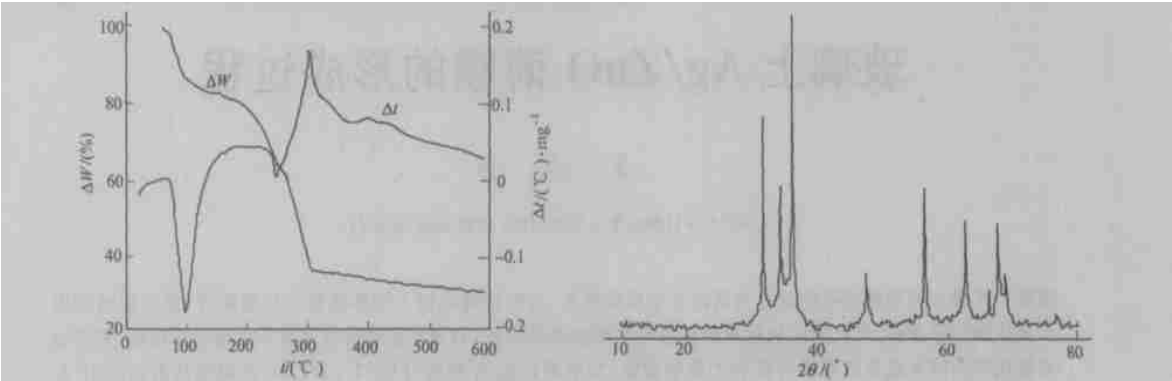
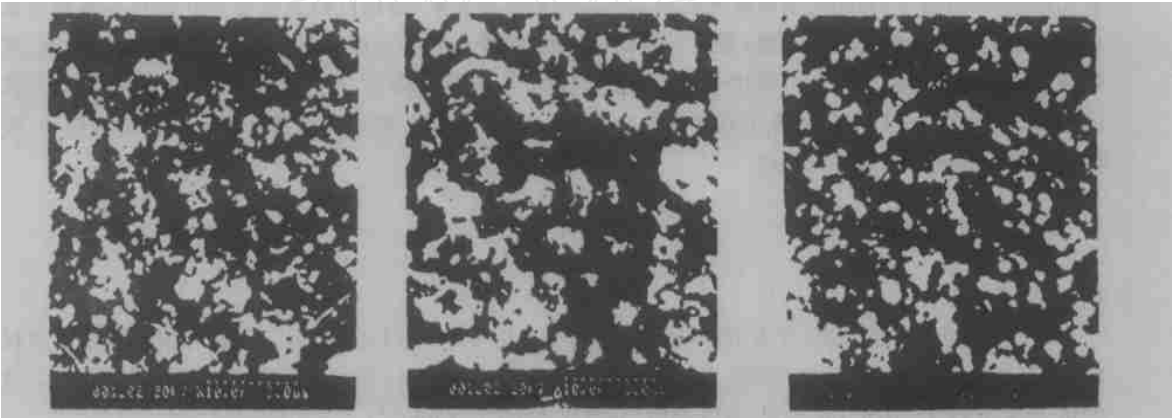


图 1 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的差热-热重曲线

图 2 醋酸锌热处理后的 X-射线衍射谱图

2.2 Ag/ ZnO 的形成

图 3, 4 分别为 SEM 表面形貌图及 XRD 谱图. 由图 3(a) 可知,氧化锌粒径为 0.3 ~ 0.6 μm,粒子有的大有的小,分布不均匀. 从图 3(b) 可知,氧化锌浸渍硝酸银后粒径变大,可能是氧化锌微粒在溶液中团聚作用所致,粒子大小也分布不均匀. 从图 3(c) 可知,氧化锌上生成银粒子后,粒子尺度又变小而

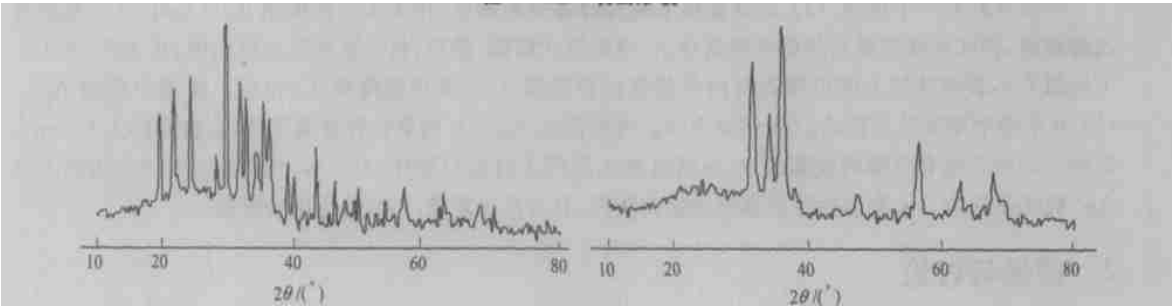


(a) ZnO

(b) AgNO₃/ ZnO

(c) Ag/ ZnO

图 3 SEM 表面形貌



(a) AgNO₃/ ZnO

(b) Ag/ ZnO

图 4 X-射线衍射图

且粒子分布较均匀,这可能是银还原所致. 从图 4(a) 可知,谱图有硝酸银的谱峰,其晶系为正交晶系,也有氧化锌的谱峰. 但两者的峰强度都比对应纯化合物低. 将图 4(b) 与图 4(a) 及氧化锌的 XRD 谱图对比可知,有银生成,而且其结构为立方晶系. 图 4(b) 中,2 θ 在 36 附近有一肩峰,为立方银(111)晶面的最强峰. 当然主要是氧化锌的谱峰,而银的峰较弱. 这说明含单质银较少. 综上所述,经过上述处理过程,氧化锌表面有单质银生成.

2.3 化学镀铜

化学镀铜镀液组成: $9 \text{ g L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $18 \text{ g L}^{-1} \text{ NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $8 \text{ g L}^{-1} \text{ NaOH}$, $15 \text{ mg L}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 15 mg L^{-1} 乙二胺, 12 mL 体积分数为 0.37 的甲醛. 操作条件为水浴温度 $40 \sim 45^\circ\text{C}$, pH 值为 12.5 (用 NaOH 调整), 沉积时间 $30 \sim 60 \text{ min}$ (磁力搅拌). 传统上在玻璃基体上化学镀铜采用 $\text{SnCl}_2\text{-PdCl}_2$ 敏化活化工艺, 需消耗价格贵重的氯化钯 (PdCl_2), 而此方法所需药品价格低廉.

2.4 氧化锌光还原银离子机理

关于氧化锌光还原银离子机理, 有直接还原机理. 即氧化锌价带上电子 (e^-) 吸收紫外光跃迁到其导带上 (氧化锌禁带宽度 E_g 为 3.2 eV , 故吸收紫外光), 而在价带留下空穴 (h^+), 导带上的电子为强还原剂可将 Ag^+ 还原为 Ag. 同时, 价带空穴为强氧化剂将甲醇氧化 (产物为甲醛或甲酸等). 这里甲醇为空缺捕捉剂^[4]. 我们认为氧化锌光还原 Ag^+ , 可能存在其它机理. 即氧化锌价带上电子 e^- 吸收紫外光跃迁到其导带上, 而在价带留在空穴 h^+ , 价带空穴为强氧化剂将甲醇氧化为甲醛或甲酸等 (本实验暴露在空气中进行). 然后, 生成甲醛再将 Ag^+ 还原为 Ag (即银镜反应). 本文为了证实如上机理, 做了玻璃基体上氧化锌薄膜 (未浸渍硝酸银溶液) 置于甲醇中紫外光照约 10 min . 实验后的溶液 IR 图谱与未处理的纯甲醇 IR 图谱对比, 可知存在 1680 cm^{-1} 吸收峰 (羰基的特征峰). 这表明有甲醛生成, 说明氧化锌在紫外光照下, 在空气中能将甲醇氧化成甲醛. 证实存在本文所提出机理的可能. 综上所述, 本文认为在氧化锌薄膜上 Ag^+ 光还原为 Ag 可能同时存在上述两种反应可能.

3 结束语

在玻璃表面上经喷雾覆盖一层醋酸锌, 经热解形成半导体氧化锌薄膜. 将此附有氧化锌的玻璃浸渍硝酸银稀溶液, 利用紫外光还原法将银离子还原为单质银, 然后用此银为催化剂在氧化锌薄膜上化学镀铜. 研究表明, 该工艺可靠、经济, 镀层、氧化锌层和玻璃之间结合力好, 可望应用于开发印刷电路板.

参 考 文 献

- 1 Yoshiki H, Kitahara H, Hashimoto K, et al. Pattern formation of Cu layer by photocatalytic reaction of ZnO thin film[J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142(12): 235 ~ 237
- 2 Yoshiki H, Alexandruk V, Hashimoto K, et al. Electroless copper plating using ZnO thin film coated on a glass substrate[J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141(5): 56 ~ 58
- 3 王森林, 刘明光, 卢雪蓉等. 覆盖有 ZnO 薄膜的玻璃基体上化学镀铜[J]. 材料保护, 2000, 33(10): 9 ~ 10
- 4 王森林. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的制备及光催化性能[J]. 华侨大学学报 (自然科学版), 2002, 23(2): 129 ~ 132

Forming Process of Ag/ ZnO Film on Glass

Wang Senlin

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362021, Quanzhou, China)

Abstract A technique of electroless plating was developed for preparing a copper layer with strong adhesion to glass substrate. A layer of zinc acetate was sprayed on the surface of glass, and then a zinc oxide film as a semiconductor was formed by pyrolysis. Dipping this zinc oxide adsorbed glass into dilute solution of silver nitrate, silver ion was reduced into silver as simple substance by photo-reduction. The silver was used as catalyst in electroless plating of copper on the zinc oxide film adsorbed glass. In this paper, the processes mentioned above was characterized by differential thermal analysis-thermogravimetry, X-ray diffraction, and scanning electron microscope; and the mechanism of photo-reduction of silver ion by zinc oxide semiconductor was discussed.

Keywords zinc oxide film, glass, silver, photochemical reduction