

单晶硅片上 Silicalite-1 沸石薄膜的合成

高金成 刘靖 杨梅^a 唐祯安^a 邹龙江^b 刘毅慧

(大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116012)

(^a大连理工大学传感技术研究所 ^b大连理工大学材料测试分析中心 大连 116023)

摘要 利用低温化学气相沉积法,在经过热氧化处理的单晶硅片(100)上引入硅源;再利用气相转移法,将硅片上的硅源晶化为 Silicalite-1 沸石晶体;最后,利用二次生长法与直接原位晶化法相结合,将含有沸石晶种的硅片放入沸石合成前驱液中,在单晶硅片上合成出了连续致密的薄 Silicalite-1 沸石膜,单晶硅片没有被腐蚀。

关键词 硅片 Silicalite-1 沸石 沸石薄膜 气体传感器

Synthesis of Thin Zeolite Film of Silicalite-1 on Single Crystal Silicon Wafers

Gao Jincheng, Liu Jing, Yang Mei^a, Tang Zhenan^a, Zou Longjiang^b, Liu Yihui

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

^aInstitute of Sensor Technology, Dalian University of Technology

^bCenter of Material Testing and Analysis, Dalian University of Technology, Dalian 116023)

Abstract The desired silicon sources were introduced on the single crystal silicon wafers (100) surface by the low temperature chemical vapor deposition (LTCVD). The Silicalite-1 zeolite crystals were obtained after the silicon wafers were treated with the vapor phase transport (VPT) method. To obtain the thin zeolite films with the secondary growth method, the silicon wafers with the zeolite crystal seeds were vertically put into the zeolite synthesis previous solution. After the direct in-situ crystallization, the continuous and density Silicalite-1 thin zeolite films were formed on the silicon wafers surface and the single crystal silicon wafers were not etched.

Key words Silicon wafer, Silicalite-1, Zeolite, Thin zeolite film, Gas sensor

沸石是一类具有特殊规整晶体结构的多孔硅铝酸盐晶体,它是由硅氧四面体(SiO_4)和铝氧四面体(AlO_4)通过氧原子(氧桥)相互连接构成聚阴离子沸石骨架,并通过引入阳离子(如 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)来中和平衡沸石骨架负电荷。沸石具有空旷的骨架结构,比表面积较大,吸附能力极强。沸石晶体结构内部的孔道尺寸在 0.3 ~ 3nm 之间,可以根据气体分子的动力学尺寸大小、形状以及极性等性质进行选择性的吸附,具有选择吸附特性^[1]。

一般来说,沸石主要以颗粒或片状等形式被广泛应用于气体吸附与分离以及催化剂领域。20 世纪 90 年代以来,沸石膜的研究成为催化新材料和吸附与分离工程领域研究的热点,每年的文

献数量均大幅度的增加^[2]。其主要原因在于沸石薄膜除具有颗粒或片状沸石的良好化学惰性、高的热稳定性和机械强度以及稳定的反应选择性外,还具有分离与催化双重功能以及易于调变的特殊优异性质。因此,沸石膜在新的膜反应催化过程^[3]、传感器^[4-6]、微电子^[7-9]等诸多领域都得到了广泛的应用。

目前主要有以下几种方法用于沸石膜的合成:直接原位结晶法^[10,11]、二次生长法^[12-14]、气相转移(VPT)法^[15,16]、脉冲激光沉积法^[17-19]等。由于超薄、定向排列的沸石膜在光学材料、定向催化及光学效应等方面具有潜在的应用价值和独特的应用前景,因此,在不同基底材料上合成超薄、致密、连续、定向排列的沸石膜渐渐成为了近年来沸石膜合成研究的新热点。

1954~1980 年期间, Freeman 等^[20-22]先后发现,在一定的条件下,沸石超笼结构中的阳离子可以迁移,沸石具有离子导电性。近年来的研究表明^[23-25],沸石分子吸附不同的客体分子后,尤其是 NH_3 分子或小的有机分子(如烃类),其电学性质会发生显著的变化,这便成了直接将沸石用作气敏材料的基础,良好设计的沸石薄膜传感器会具有很好的选择性、灵敏性以及工作稳定性。

传统的沸石气体传感器(如叉指式电容传感器)中的沸石膜主要是采用丝网印刷^[23,26]技术将沸石晶粒附着在基底材料上,制备的沸石传感器为典型的厚膜传感器(沸石膜厚约为 200~500 μm),具有功耗高、响应恢复慢等缺点。以单晶硅片为基底材料的薄膜传感器具有功耗低、响应快、再生时间短、易于微型化的优点,与微电子工艺相兼容,可以实现智能化、集成化等,已成为传感器研究设计的主流方向。由于单晶硅片在热的碱性条件下极不稳定,会被严重腐蚀,而大多数拓扑结构类型的沸石合成均需要一定的碱性以及较高的温度,因此,研究探讨以单晶硅片为基底材料的沸石薄膜的合成对于沸石薄膜气体传感器的设计制造具有重要意义。

本文首先采用低温气相化学沉积法(Low Temperature Chemical Vapor Deposition, LTCVD)在经过热氧化处理的单晶硅片表面沉积一层 SiO_2 薄膜,然后再利用气相转移法使沉积在硅片表面上的 SiO_2 晶化为 Silicalite-1 沸石晶体。最后,将含有 Silicalite-1 沸石晶种的硅片垂直放入沸石合成前驱溶液中,利用二次生长法,在单晶硅片上成功制备出了连续、致密的薄 Silicalite-1 沸石膜($\approx 30\mu\text{m}$),单晶硅片没有被腐蚀。

1 实验及结果讨论

1.1 实验试剂原料

载体材料为切割好的单晶硅片(100)($15\times 15\times 0.5\text{mm}$),实验用水为二次离子交换水,均由大连理工大学传感技术研究所提供。正硅酸乙酯(TEOS)、四丙基溴化铵(TPABr)、双氧水(30%)、浓盐酸(37%)、氨水(17%)和丙酮均为市售化学纯或分析纯。四丙基氢氧化铵(TPAOH)为实验室利用离子交换法自制。

1.2 沸石膜的表面

用日本岛津公司 XD-3A 全自动 X 射线衍射仪进行硅片表面上制备的沸石膜的物相鉴定, $\text{Cu K-}\alpha$ 1 辐射,管压 40kV,管流 100mA,扫描范围 $2\theta = 4\sim 50^\circ$,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。用日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 扫描电子显微镜(SEM)观察并拍摄硅基片上沸石膜的生长情况、沸石晶体的晶貌,同时测定沸石膜的厚度。

1.3 硅片的前处理

将切割好的单晶硅片(100)先用丙酮、去离子水超声清洗,再用 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 碱性溶液以及 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 酸性溶液进行热氧化处理,最后用去离子水、丙酮漂洗晾干后备用。

1.4 直接原位晶化法合成沸石膜

按 $n(\text{TEOS})/n(\text{TPABr})/n(\text{H}_2\text{O})=25/7.5/3000$ 称量 20.61g TEOS 加入到含有部分 TPAOH 的碱性溶液中,在室温下搅拌水解 16~24h 后,再加入 TPABr 水溶液续搅 1h 以上,用 TPAOH 溶液调节水解液 $\text{pH}\approx 10$,最后得到透明的氧化硅溶胶。

将处理好的硅片固定在聚四氟乙烯的支架上,垂直放入到内衬有聚四氟乙烯的不锈钢晶化釜中,缓慢倒入氧化硅溶胶使硅片浸没,密封晶化釜,在 170 °C 静态晶化 3d,取出用冷水急冷。晶化釜内的硅片依次用 0.025mol/L 的 TPAOH 溶液、去离子水、丙酮冲洗,晾干后表征。

图 1a 为经过水热氧化处理后的单晶硅片 XRD 谱图, e 为经过直接原位晶化后的单晶硅片 XRD 谱图。从 XRD 谱图 e 可以看出,在 $2\theta = 7.94^\circ$ 、 8.88° 、 23.17° 、 23.68° 、 24.40° 以及 45.13° 、 45.43° 共出现了 7 个峰,其中 $2\theta = 23.17^\circ$ 的峰为最强峰, $2\theta = 45.13^\circ$ 以及 $2\theta = 45.43^\circ$ 有两个衍射峰,这些峰均为 MFI 型沸石的衍射特征峰,而在 $2\theta = 28.48^\circ$ 没有出现 SiO_2 的 XRD 衍射特征峰,说明硅片表面已经完全被 MFI 型沸石膜覆盖。

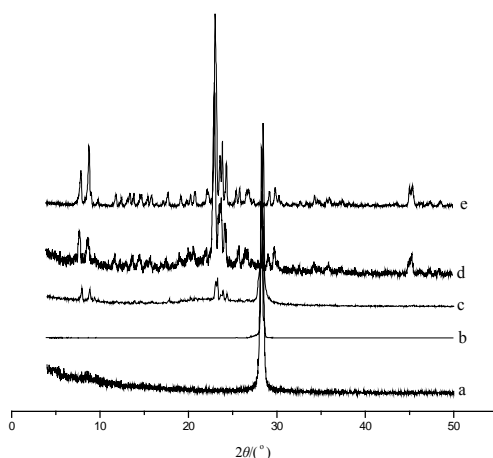


图 1 硅片上 Silicalite-1 沸石膜 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of zeolite film of Silicalite-1 on single crystal silicon wafers

a 水热氧化处理后的单晶硅片 XRD 谱图, b LTCVD 处理后的单晶硅片 XRD 谱图, c VPT 处理后的单晶硅片 XRD 谱图, d 二次生长后的单晶硅片 XRD 谱图, e 直接原位晶化后的单晶硅片 XRD 谱图

图 2 为硅片经过直接原位晶化后的沸石膜的扫描电子显微镜(SEM)照片。从图 2 a、b 沸石膜的表面照片可以看出,硅片表面被连续致密的沸石晶体完全覆盖,这也证实了 XRD 谱图的结果。由于沸石晶粒粒径很大,沸石膜有明显的直径约 $36\mu\text{m}$ 的中孔缺陷以及长达 $150\mu\text{m}$ 裂缺的大孔缺陷。

图 2c 硅片的横截面照片表明,沸石膜连续致密覆盖在硅片载体表面,沸石膜的厚大约为 $97.2\mu\text{m}$ 。从截面图中可以清楚的看到,硅片载体被严重腐蚀($\approx 137\mu\text{m}$)。上述实验结果表明,可以采用将沸石合成前驱液的碱度降到很低($\text{pH}\approx 10$)后,再利用直接原位晶化法在单晶硅片上合成沸石膜,但硅片在热的碱性溶液中很不稳定。

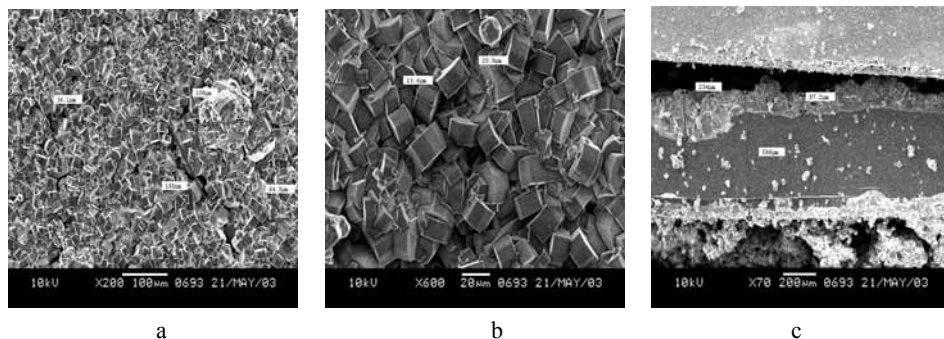


图 2 直接原位晶化后的沸石膜的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of zeolite film after direct in situ crystallization

a、b 表面照片, c 横截面照片

1.5 低温化学气相沉积(LTCVD)以及气相转移法(VPT)制备沸石膜

将处理好的硅片载体放入到 20%的 TPAOH 溶液中浸泡 15min 后,固定在聚四氟乙烯的支架上,在 TEOS 的蒸气相中(170)进行硅源的气相沉积处理。经处理后,TEOS 在硅片表面水解形成一层无定形的硅组分,经沉积处理后的硅片的 XRD 谱图为图 1b,硅片表面的 SEM 照片为图 3a、b。从 XRD 谱图以及 SEM 照片可以看出,经过 LTCVD 处理后,单晶硅片表面沉积了一层二氧化硅。

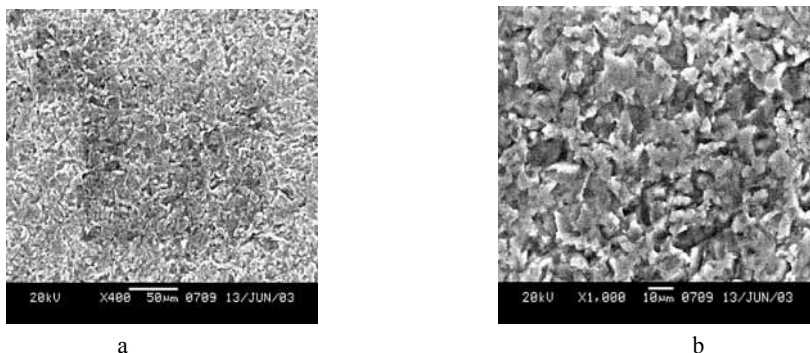


图 3 硅片低温化学气相沉积处理后 SEM 照片

Fig.3 SEM images of silicon wafer after LTCVD

将组成为 $n(\text{TPABr})/n(\text{TPAOH})/n(\text{H}_2\text{O})=7.5/3/3000$ 的混合液倒入内衬有聚四氟乙烯的不锈钢晶化釜中,然后将用聚四氟乙烯支架固定的沉积无定形的硅组分后的硅片放在混合液的上方,在 170 气相晶化 3d,利用冷水急冷晶化釜,取出釜内硅片,晾干后表征。

图 1c 为硅片经气相转移法晶化后的 XRD 谱图,从谱图可以看出,在 $2\theta = 7.88^\circ$ 、 8.84° 、 23.08° 、 23.32° 、 24.36° 共出现了 5 个较弱的 MFI 型沸石的衍射特征峰,而在 $2\theta = 28.48^\circ$ 处却出现了较强的 SiO_2 XRD 衍射特征峰,说明硅片载体表面没有完全被 MFI 型沸石膜覆盖。

图 4 为硅片经气相转变后的沸石膜的 SEM 照片,从照片可以看出,硅片表面被一层不连续的沸石晶粒所覆盖,这也与 XRD 谱图的结果相符合。由于硅片基片不直接与碱性溶液接触,因此硅片没有被腐蚀。所得到的沸石膜的厚度也大大降低,大约为 $23.4\mu\text{m}$ 。

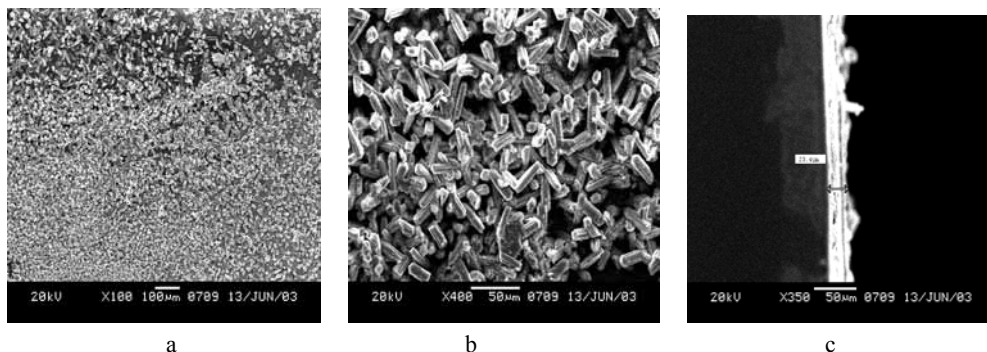


图 4 气相转变后硅片上沸石膜的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of zeolite film on silicon wafer after VPT

a、b 表面照片, c 横截面照片

1.6 二次生长法制备沸石膜

综合直接原位晶化法与气相转移法的优点, 为了在单晶硅片不被腐蚀的条件下, 在硅片上制备连续、致密的沸石膜, 笔者在实验中采取了将两种方法结合起来的方法, 即先由气相转移法得的含有沸石晶粒的硅片后, 再进行直接原位晶化。由于经过 VPT 处理后单晶硅片表面含有一层不连续的沸石晶粒, 在随后的直接原位晶化步骤中, 一方面会起到晶种的作用, 另一方面还会保护硅片不被热碱性溶液腐蚀。

图 1d 为硅片经过二次生长后的 XRD 谱图。从谱图可以看出, 在 $2\theta = 7.8^\circ$ 、 8.75° 、 23.03° 、 23.78° 、 24.25° 以及 44.98° 、 45.29° 共出现了 7 个 MFI 型沸石的衍射特征峰, 而在 $2\theta = 28.48^\circ$ 没有出现 SiO_2 的 XRD 衍射特征峰, 说明硅片表面已经完全被 MFI 型沸石膜覆盖。

图 5 为硅片经过二次生长后的沸石膜的 SEM 照片, 从图 5a、b 沸石膜的表面照片可以看出, 硅片表面被连续致密的沸石晶体完全覆盖, 这与 XRD 谱图的结果相符。图 5c 硅片的横截面照片表明, 厚度大约为 $30\mu\text{m}$ 的致密沸石膜连续的覆盖在硅片载体表面。从截面图中还可以清楚的看到, 硅片载体没有被腐蚀。

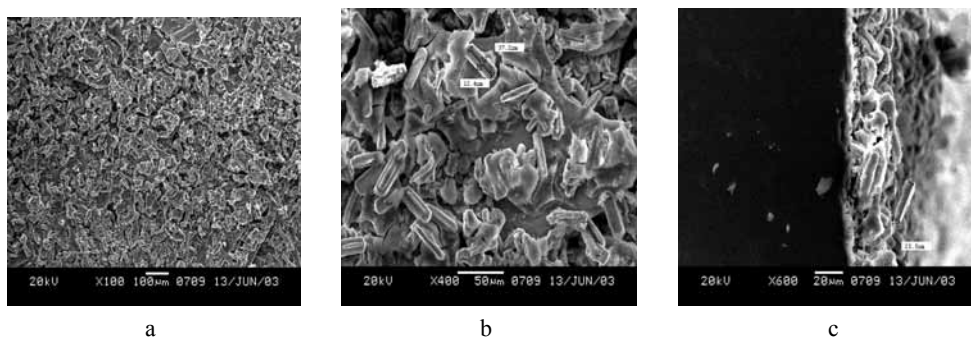


图 5 二次生长后硅片上沸石膜的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of zeolite film on silicon wafer after secondary growth

a、b 表面照片, c 横截面照片

2 结论

利用直接原位晶化法可以在单晶硅片上合成出致密连续的沸石膜, 但硅片载体在水热合成

条件下很不稳定, 会被严重腐蚀; 利用气相转移法可以将沉积在单晶硅片上的氧化硅晶化为沸石膜, 但沸石膜的连续性很差; 利用将两种方法结合起来的二次生长法可以在单晶硅片基底上成功的合成出致密连续、与基底结合牢固的沸石膜, 硅片也不会被腐蚀。

参考文献

- [1] 王桂茹. 催化剂与催化作用. 大连: 大连理工大学出版社, 2000: 104~120.
- [2] J Caro, M Noack, P Kölsch et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 38: 3~24.
- [3] J C Jansen, J H Koegler, H van Bekkum et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 21: 213~226.
- [4] M Osada, I Sasaki, M Nishioka et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 23: 287~294.
- [5] I Sasaki, H Tsuchiya, M Nishioka et al. *Sensors and Actuator B*, 2002, 86: 26~33.
- [6] T Bein. *Chemistry of Materials*, 1996, 8: 1636~1653.
- [7] S Matysik, F M Matysik, W D Einicke. *Sensors and Actuator B*, 2002, 85: 104~108.
- [8] N F Szabo, H Du, S A Akbar et al. *Sensors and Actuator B*, 2002, 82: 142~149.
- [9] O Hugon, M Sauvan, P Benech et al. *Sensors and Actuator B*, 2000, 67: 235~243.
- [10] C D Madhusoodana, R N Das, Y Kameshima et al. *Journal of Porous Materials*, 2001, 8: 265~271.
- [11] C D Madhusoodana, R N Das, Y Kameshima et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 46: 249~255.
- [12] M J den Exter, H van Bekkum, C J M Riji et al. *Zeolites*, 1997, 19: 13~20.
- [13] Ries, Paul D., Olken et al. *USP*: 6,124,027, 2000.
- [14] A Gouzinis, M Tsapatsis. *Chemistry of Materials*, 1998, 10: 2497~2504.
- [15] M K Jung, M H Kim, S S Hong. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 26: 153~159.
- [16] N Nishiyama, K Ueyama, M Matsukata. *Microporous Materials*, 1996, 7: 299~308.
- [17] K J Balkus Jr, A S Scott. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 34: 31~42.
- [18] T Muñoz Jr, K J Balkus Jr. *Chemistry of Materials* 1998, 10: 4114~4122.
- [19] K J Balkus Jr, T Munoz Jr, M E Gimon-Kinsel. *Chemistry of Materials*, 1998, 10: 464~466.
- [20] T Ohgushi, Y Kawanabe. *Zeolites*, 1994, 14: 356~361.
- [21] U Simon, M E Franke. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 41: 1~36.
- [22] L J Alvarez, P Bosch, C Z Wilson et al. in: H Chon, S-K Ihm, Y S Uh (Editors). *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1997, 105: 2275~2282.
- [23] U Simon, U Flesch, W Maunz et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 21: 111~116.
- [24] R Moos, R Müller, C Plog et al. *Sensors and Actuator B*, 2002, 83: 181~189.
- [25] P Kurzweil, W Maunz, C Plog. *Sensors and Actuator B*, 1995, 24~25: 653~656.
- [26] C Plog, W Maunz, P Kurzweil et al. *Sensors and Actuator B*, 1995, 24~25: 403~406.