

## 酸碱复合催化溶胶-凝胶法制备 $\text{SiO}_2$ 减反膜及膜性能研究

窦雯雯, 牛玉超, 黄国威, 徐勇, 王献忠, 王孝丽, 张琳琳

(山东建筑大学 材料科学与工程学院, 济南 250101)

**[摘要]** 采用酸催化法、碱催化法和酸碱复合催化法制备了  $\text{SiO}_2$  溶胶, 进而制得  $\text{SiO}_2$  减反膜。表征了薄膜的表面形貌, 测定了薄膜的透射率和硬度。结果表明, 不同催化溶胶制得的膜层在表面形貌、减反效果和薄膜硬度等方面存在明显差异: 酸催化得到的薄膜, 孔隙率和透过率最低, 但硬度和抗划伤性最好; 碱催化得到的薄膜, 孔隙率和透过率最高, 但硬度和抗划伤性最差; 酸碱复合催化得到的薄膜, 孔隙率、透过率、硬度和抗划伤性能介于以上二者之间, 性能与酸碱复合催化溶胶的制备工艺密切相关。

**[关键词]** 溶胶-凝胶; 酸碱复合催化;  $\text{SiO}_2$  减反膜; 透过率; 表面形貌

**[中图分类号]** O484.4

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)01-0063-04

### Preparation of $\text{SiO}_2$ Anti-reflective Coatings by

### Acid/Base Composite Catalyzed Sol-gel Method and Research on Their Properties

DOU Wen-wen, NIU Yu-chao, HUANG Guo-wei, XU Yong, WANG Xian-zhong,

WANG Xiao-li, ZHANG Lin-lin

(School of Material Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

**[Abstract]** The  $\text{SiO}_2$  sol and anti-reflective coatings were prepared by the acid, base, and acid/base composite catalyzed methods. The surface morphologies of coatings were characterized and their transmissivity and hardness were measured. The experiments results show that, the surface morphology, anti-reflective effect and hardness of the coatings from three sols are very different; The coating from acid-catalyzed sol has the minimum porosity, lowest transmissivity, but highest hardness and best scratch resistance; The coating from ammonia-catalyzed sol gets maximum porosity, highest transmissivity, but lowest hardness and worst scratch resistance; The properties of the coatings from acid /base composite catalyzed sol are between those of the coatings by acid and base catalyzed sol-gel process like porosity, transmissivity, hardness, and scratch resistance performance. These properties will be directly affected by acid/base composite catalyzed sol-gel process.

**[Key words]** Sol-gel; acid/base composite catalyzed;  $\text{SiO}_2$  anti-reflective coating; transmissivity; surface morphology

在光学仪器<sup>[1-4]</sup>、建筑玻璃<sup>[5]</sup>以及太阳能光热电转换器件<sup>[6-9]</sup>等领域, 减反膜均扮演着重要的角色。在透明材料表面制备减反膜, 可以使材料光反射率下降, 光透过率增加, 从而提高相关器件的工作效率。溶胶-凝胶法是一种非常重要的减反膜制备方法, 具有工艺简单、对设备要求低、适合大面积制膜、膜化学组成较易控制等特点。制备减反膜的溶胶, 按催化剂的种类可分为酸催化型<sup>[10-13]</sup>、碱催化型<sup>[14-15]</sup>以及酸碱两步催化型<sup>[16-19]</sup>。酸催化型溶胶制备的薄膜过于致密, 会导致减反效果不够明显; 碱催化型溶胶制备的薄膜

的组织单元间结合力过于薄弱, 会导致薄膜的抗划伤性能较差; 酸碱两步催化型溶胶制备的薄膜兼具较高的透过率和抗划伤性能, 因此得到了广泛的研究和重视<sup>[16-19]</sup>。酸碱两步法需同时制备酸溶胶和碱溶胶, 并且碱溶胶需进行回流等处理, 工艺较为复杂, 此外, 回流过程中不可避免地会损失掉一部分乙醇。文中对常规酸碱两步法进行了简化和改进, 省去了制备酸溶胶和碱溶胶回流的过程, 获得了透过率和硬度较高的减反膜。

**[收稿日期]** 2012-09-13; **[修回日期]** 2012-09-27

**[基金项目]** 山东省科技发展计划(2010G0020318); 山东省自然科学基金(ZR2010EM062); 济南市高校自主创新计划(201004048); 山东省教育厅科技计划(J12LA12)

**[作者简介]** 窦雯雯(1987—), 女, 山东潍坊人, 硕士生, 主攻功能材料。

**[通信作者]** 牛玉超(1959—), 男, 山东济南人, 博士, 教授, 主要研究方向为功能材料。

## 1 实验

以正硅酸乙酯 (TEOS)、无水乙醇、盐酸、氨水、去离子水为原料 (盐酸和氨水作为催化剂), 配制以下几种溶胶。

第一种: 分别将 TEOS+无水乙醇和盐酸+无水乙醇+水搅拌 5 min, 得到 A 和 B 溶液, 然后将 B 溶液逐滴加入 A 溶液中, 搅拌 30 min, 室温下陈化 4~5 d, 得到酸溶胶 a, 待用。TEOS、无水乙醇、水、盐酸总用量的体积比为 1:6:0.2:0.06。

第二种: 将氨水+无水乙醇+水搅拌 5 min, 得到 C 溶液, 同时配制第 1 组中的 A 溶液, 然后将 C 溶液逐滴加入 A 溶液中, 搅拌 30 min, 室温下陈化 4~5 d, 得到碱溶胶 b, 待用。TEOS、无水乙醇、水、氨水总用量的体积比为 1:6:0.2:0.06。

第三种: 按与第 2 种相同的方法, 得到 A 溶液和 C 溶液的混合液, 搅拌均匀后, 将其分成 3 份, 于室温下分别陈化 3, 5, 7 d, 之后均按照与氨水的体积比为 (2~2.5):1 加入稀盐酸, 得到酸碱复合催化溶胶 c1, c2 和 c3, 待用。

以清洗、烘干的载玻片为试样基片, 采用拉膜机, 以不同的速度涂制减反膜, 经热处理得到成品试样。用原子力显微镜 (Multimode 3D) 表征减反膜的表面形貌, 用可见光分光光度计 (723PCS) 测定薄膜的透过率, 根据 GB/T 6739—1996《涂膜硬度铅笔测定法》测量薄膜的硬度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸碱复合催化溶胶的稳定性

采用常规酸碱两步法时, 碱溶胶陈化后, 需进行回流, 以除去溶胶中的 NH<sub>3</sub>, 达到稳定溶胶的目的; 此外, 还需制备酸溶胶, 利用酸催化反应得到的 Si-O-Si 网络结构对碱催化得到的堆积颗粒进行包覆和连接<sup>[16]</sup>。简化型方法则省去了回流及配制酸溶胶的过程。在碱溶胶中直接滴加稀盐酸, 一方面可以使 OH<sup>-</sup> 与 H<sup>+</sup> 反应生成水, 去除 OH<sup>-</sup>, 改变溶胶的碱性环境, 达到类似回流的效果; 另一方面, 多余的 H<sup>+</sup> 为尚未被催化或未被充分催化的溶液进行酸催化反应提供了条件, 达到了常规酸碱两步方法中制备酸溶胶的目的。此外, 滴加稀盐酸时, 没有观察到可能出现的溶胶局部快凝或其它异常现象, 这可能是因为酸性条件下, 缩聚速度较慢, 控制着整个溶胶的反应速度。

应该指出的是, 酸碱复合催化工艺中, 需控制稀盐

酸开始滴加的时间和滴加量。以 TEOS 5 mL、无水乙醇 30 mL、水 1 mL 制备酸碱复合催化溶胶, 氨水用量与开始滴加稀盐酸的适宜时间 (下称滴前陈化时间) 之间的关系见表 1。考虑到溶胶配制效率及滴前碱催化过程应易于控制, 认为氨水用量以 0.25~0.3 mL 较为合适, 对应的滴前陈化时间为 4~5 d。

表 1 氨水用量与滴前陈化时间的关系

Tab. 1 The relationship between ammonia water content and the aging time of the sol

氨水/mL	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35
陈化时间/d	64	41	22	10	5	4	2

提前滴加稀盐酸, 会导致薄膜透过率降低, 提前得越早, 透过率降低得越多, 但膜的抗划伤性能会增强。这主要是由于溶胶中碱催化部分减少, 酸催化部分增多, 使得形成的薄膜孔隙率降低。延迟滴加稀盐酸, 往往会导致薄膜“泛白”, 透过率降低。这是因为碱催化时间过长, 溶胶中形成了大尺寸胶团, 使得薄膜中的颗粒和孔隙尺寸太大, 发生了较为严重的散射。此时溶胶中加或不加稀盐酸, 薄膜都会“泛白”。可见这种“泛白”只与溶胶的碱催化程度相关, 而与是否滴加稀盐酸没有直接关系。

稀盐酸的加入量对最终溶胶的寿命有直接的影响。加入量增大时, 溶胶的寿命会随之下降。实验中将稀盐酸与氨水的体积比控制在 (2~2.5):1, 在该范围内, 溶胶的贮存寿命可达 3 个月。

### 2.2 薄膜的结构与性能

图 1 为三种溶胶所得薄膜的 AFM 照片。由图 1a 和 b 可见, 在酸溶胶中制得的薄膜比较致密, 除少量突起外, 呈现连续、均匀的状态, 孔隙尺寸较小, 孔隙率较低; 由图 1c 和 d 可见, 在碱溶胶中制得的薄膜由 SiO<sub>2</sub> 颗粒堆积组成, 颗粒呈球状, 多数颗粒大小相近, 大尺寸的颗粒簇团是由小尺寸的颗粒堆积而成的; 由图 1e 和 f 可见, 在酸碱复合催化溶胶中制得的薄膜, 已经看不到尺寸较小的球状颗粒, 只有尺寸较大的 SiO<sub>2</sub> 簇团, 簇团间的间隙尺寸介于酸催化薄膜和碱催化薄膜之间。

图 2 为三种溶胶制得的薄膜试样及基片的透过率曲线, 可看出减反膜试样的透过率均高于基片。酸溶胶薄膜试样提高最少, 透过率峰值约为 92.4%; 碱溶胶薄膜试样提高最大, 透过率峰值约为 99.4%; 酸碱复合催化溶胶薄膜试样居于二者之间, 滴前陈化时间 3, 5, 7 d 对应的透过率峰值依次为 97.5%, 98.7%, 95.5%。由图 2 还可以看出, 在酸碱复合催化法中, 碱溶胶的陈化时间越短, 薄膜试样的透过率越低, 根据表 2 的数据可知, 薄膜的硬度也越高。

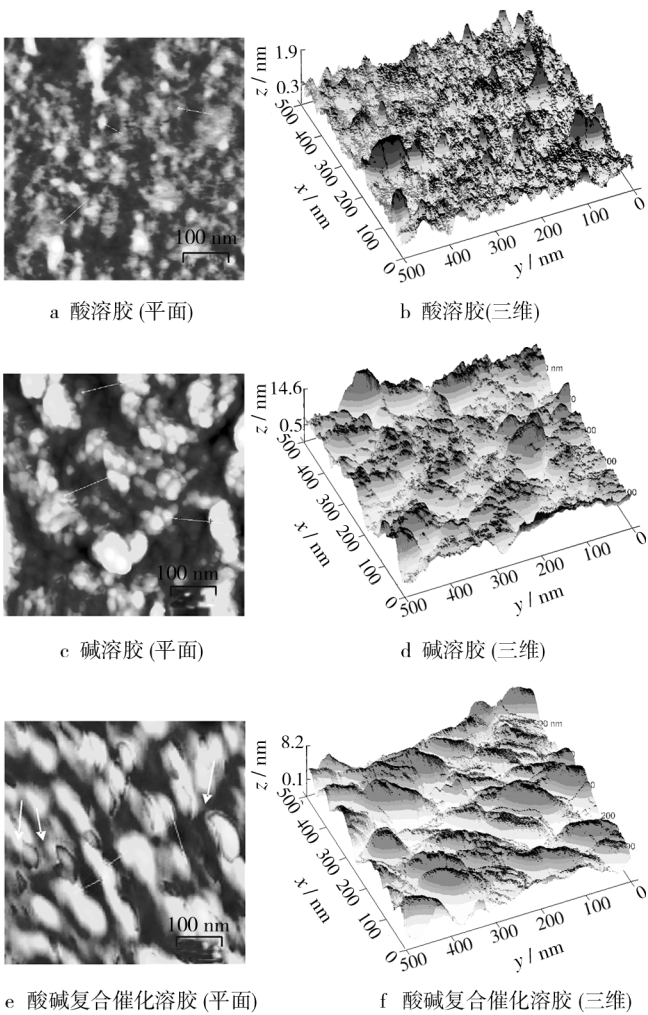


图 1 SiO<sub>2</sub> 减反膜表面的 AFM 形貌

Fig. 1 AFM photos of SiO<sub>2</sub> anti-reflective films surface

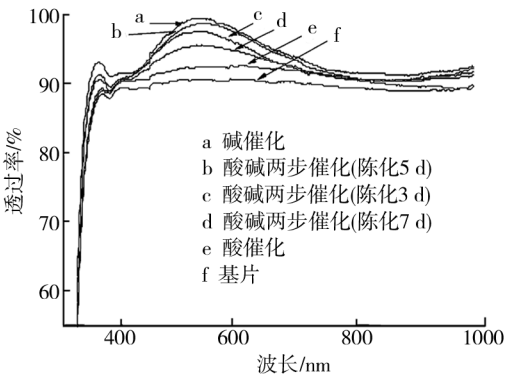


图 2 试样的透过率曲线

Fig. 2 Transmissivity curves of samples

根据溶胶-凝胶的催化机理<sup>[20]</sup>,在酸催化条件下,水解速度高于缩聚速度,易形成带有很多羟基的小原子团,每个小原子团上伸出多个—OH 基团,一部分这些基团之间再发生缩聚反应,就形成网状的 Si-O-Si 结构。原子团之间以化学键结合,键能较高,难以破坏,使得聚合物分子呈现多分枝的结构,分子之间结合紧

表 2 薄膜试样的透过率最大值和硬度

Tab.2 Maximum of transmissivity and hardness value of samples

HCl /mL	NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O /mL	陈化时间 /天	最大透过率 /%	硬度
0.1	0	5	93.0	>6H
0	0.1	5	99.4	<1H
0.2	0.1	3	98.0	<2H
0.2	0.1	5	99.0	3 ~ 4H
0.2	0.1	7	96.0	4 ~ 5H

密,因此制备的薄膜孔隙率低,外观形貌均匀、致密(如图 1a 和 b 所示),透过率较低(见图 2 曲线 e),硬度高(见表 2)。

在碱催化条件下,聚合速度很快,极易形成较大分子,并团簇成为球状。这些球的大小取决于碱性的强弱和陈化时间,碱性越强,陈化时间越长,则球径越大。小球和小球之间会缩合成更大的球,球与球之间间隙较大,因此形成的薄膜孔隙率很高,相应地,折射率很低,在孔隙没有大到可以产生散射的前提下,薄膜的透过率很高(见图 2 曲线 a)。球与球之间依靠范德华力连接,结合较弱,因此薄膜硬度低(见表 2),抗划伤的能力较弱。

对于酸碱复合催化法,将稀盐酸滴入碱溶胶时,溶胶的环境立刻由碱性转化为酸性,水解速度瞬间上升,大部分的—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 迅速水解,转化为—OH,进一步发生缩聚反应形成网状 Si-O-Si 结构,致密的硅氧聚合物包覆在 SiO<sub>2</sub> 颗粒的表层,使得碱性催化形成的球状团簇之间由范德华力转变为化学键,球状团簇间的结合更加牢固,因此薄膜的硬度和抗划伤性提高。由于团簇间的间隙明显大于酸催化薄膜的团簇间隙以及被包覆在球团内部 SiO<sub>2</sub> 颗粒间的间隙,所以此种薄膜试样的透过率明显高于酸催化薄膜试样。

值得注意的是,酸碱复合催化薄膜有颜色较亮的区域出现了较暗的环状曲线(如图 1e 中箭头所指处),根据原子力显微镜的原理,认为此处高度发生了突变,有台阶存在。原因可能是在表征薄膜的过程中,薄膜被轻度损伤,使得包覆在 SiO<sub>2</sub> 颗粒及团簇表面的硅氧聚合物破裂,如同核果破壳一样。这恰好说明,加入稀 HCl 后形成的新溶胶中存在对 SiO<sub>2</sub> 颗粒的连接和包覆过程。

3 结论

在碱催化溶胶中滴加稀盐酸制备酸碱复合催化溶胶-凝胶薄膜,是一种可行的方法。中途加入催化剂盐酸,起到了改变溶胶酸碱环境的作用,使正在以碱催化



形式进行的反应转化为酸催化的反应,形成以化学键结合的网状结构。碱溶胶中的  $\text{SiO}_2$  颗粒团簇连接成网状,从而使得  $\text{SiO}_2$  减反膜在具有较高孔隙率的同时,具备了抗划伤性能。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] SULZBACH FRANK C, RAY BRAIN I, SREENIVAS G, et al. Anti-reflective Coatings for Spatial Light Modulators; USP, B1, 6282010[P]. 2001-08-28.
- [2] WANG Yu-wen, CHEN Wen-chang. Synthesis, Properties, and Anti-reflective Applications of New Colorless Polyimide-inorganic Hybrid Optical Materials[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70: 769—775.
- [3] WERNER DOUGLAS H, MAYER THERESA S, MATILDA Port. Multi-spectral Filters, Mirrors and Anti-reflective Coatings with Sub-wavelength Periodic Features for Optical Devices; USP, A1, 0085232[P]. 2011-04-14.
- [4] ABE K, SANADA Y, MORIMOTO T. Anti-reflective Coatings for CRTs by Sol-gel Process[J]. Sol-gel Sci Tech, 2003, 26: 709—713.
- [5] POPE EDWARD J A, SCHMIDT HELMUT K, DUNNBRUCE S, et al. Sol-gel Antireflective Spin-coating Process for Large-size Shielding Windows[J]. Proceedings of the SPIE, 2002, 4804: 69—72.
- [6] CHEN Din-guo. Anti-reflection (AR) Coatings Made by Sol-gel Processes[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 68: 313—336.
- [7] UHLMANN D R, SURATWALAA T, DAIDSON K, et al. Sol-gel Derived Coatings on Glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 218: 113—122.
- [8] BAUTISTA M C, MORALES A. Silica Antireflective Films on Glass Produced by the Sol-gel Method[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 80: 217—225.
- [9] WONGCHAREE K, BRUNGS M, CHAPLIN R. Sol-gel Processing by Aging and Pore Creator Addition for Porous Silica Antireflective Coatings[J]. Sol-gel Science and Technology, 2002, 25: 215—221.
- [10] WU Guang-ming, WANG Jue, SHEN Jun, et al. Properties of Sol-gel Derived Scratch-resistant Nano-porous Silica Films by a Mixed Atmosphere Treatment[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2000, 275: 169—174.
- [11] ZHOU Bin, SHEN Jun, WU Yue-hua. Hydrophobic Silica Aerogels Derived from Polyethoxydisiloxane and Perfluoroalkylsilane[J]. Materials Science and Engineering, 2007, C27: 1291—1294.
- [12] PRADO Raquel, BEOBIDE Garikoitz, MARCAIDE Arrate, et al. Development of Multifunctional Sol-gel Coatings: Anti-reflection Coatings with Enhanced Self-cleaning Capacity[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94: 1081—1088.
- [13] KESMEZ Ömer, BURUNKAYA Esin, KIRAZ Nadir, et al. Effect of Acid, Water and Alcohol Ratios on Sol-gel Preparation of Antireflective Amorphous  $\text{SiO}_2$  Coatings[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2011, 357: 3130—3135.
- [14] XU Yao, WU Dong, SUN Yu-han. Ammonia-catalyzed Hydrolysis Kinetics of Mixture of Tetraethoxysilane with Methyltriethoxysilane by  $^{29}\text{Si}$  NMR[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2005, 351: 2403—2413.
- [15] LIU Yun, ZHANG Liang-ying, YAO Xi, et al. Development of Porous Silica Thick Films by a New Base-catalyzed Sol-gel Route[J]. Materials Letters, 2001, 49: 102—107.
- [16] WU Guang-ming, WANG Jue, SHEN Jun, et al. A New Method to Control Nano-porous Structure of Sol-gel-derived Silica Films and Their Properties[J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36: 2127—2139.
- [17] ZHANG Qin-yuan, WANG J, WU G, et al. Interference Coating by Hydrophobic Aerogel-like  $\text{SiO}_2$  Thin Films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 72: 56—59.
- [18] NIU Yu-chao, HUANG Guo-wei, CHEN Ying, et al. Fabrication of Anti-reflective Coatings on Solar Collector Tubes[J]. Advanced Materials Research, 2011, 306/307: 125—129.
- [19] DAVE, CHAMPAKLA Bakul. Anti-reflective and Anti-soiling Coatings with Self-cleaning Properties; USP, A1, 13/184568[P]. 2012-02-16.
- [20] BRINKER C J. Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, 100: 31—50.