

耐环境稳定 KH570/SiO₂ 复合减反膜的制备及性能

黄吉辰^{1,2}, 王晓栋¹, 刘源², 冯建斌^{1,2}, 曹媛媛¹, 沈军¹

(1. 同济大学 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

(2. 上海理工大学, 上海 200093)

摘要:利用溶胶-凝胶法,以硅烷偶联剂 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)为改性剂,正硅酸四乙酯(TEOS)为前驱体,无水乙醇(EtOH)为溶剂,氨水为催化剂制备改性溶胶。通过浸渍提拉法在 BK7 玻璃上镀膜,获得透光性优异且耐环境稳定性良好的 SiO₂ 减反射薄膜。使用 UV-Vis-NIR 分光光度计、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、接触角测试仪等对薄膜的性能进行测试。结果表明:当 TEOS 与 KH570 的摩尔比为 5:1 时,薄膜样品的透过率最高,为 99.50%,置于 90%RH 的湿度环境中 60 d 后,薄膜的透过率基本不变,并表现出良好的耐环境稳定性。

关键词:溶胶-凝胶法; SiO₂ 减反膜; 耐环境稳定性

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-084-05

SiO₂ 薄膜作为一种低折射率的光学减反射薄膜材料,具有良好的硬度、光学性能、介电性能等,在建筑玻璃、太阳能电池^[1-3]、液晶显示器件以及高强激光系统^[4-5]等领域中有着广泛的应用前景。以溶胶-凝胶法为代表的湿化学法制备的 SiO₂ 光学薄膜由于具有镀膜工艺简便、生产成本低廉等优势越来越受到人们的重视,被大量地研究与报道^[6-9]。溶胶-凝胶法制备的单分散 SiO₂ 胶体颗粒成膜后极易形成大量的孔隙,从而具有优异的减反射性能,与物理法制备的薄膜相比,具有更高的激光损伤阈值^[10]。然而,由于膜层表面存在大量亲水的极性羟基基团,极易使得空气中的水气和有机污染物附着,进而渗透进入 SiO₂ 膜层的空隙之中,从而影响薄膜的光学性能^[11,10,11],极大地限制了它的应用范围。因此,对 SiO₂ 减反膜进行表面处理进而提高薄膜的耐环境稳定性显得非常重要^[12-14]。

针对 SiO₂ 薄膜表面的较强极性,可以通过高温加热和表面修饰的方法来提高薄膜的耐环境稳定性^[15]。高温热处理在大量消除 SiO₂ 颗粒表面的极性羟基基团的同时,会造成薄膜内部的孔洞坍塌,使得膜层结构变得致密,较大地改变了薄膜的折射率,从而影响其透光性能。通过采用有机硅烷与羟基基团发生硅烷化反应,使一些官能团替代亲水的羟基基团来对

薄膜表面进行修饰不仅不会对薄膜的结构造成破坏,还能有效地改变薄膜的表面特性,从而提高薄膜的耐环境稳定性,并延长 SiO₂ 薄膜的使用寿命。本实验使用液相法硅烷化,在 SiO₂ 溶胶中添加 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)对其改性,并对改性薄膜的成分、结构、水接触角以及耐环境稳定性进行研究 and 讨论。

1 实验

标准碱性 SiO₂ 溶胶是基于溶胶-凝胶法,将前驱体正硅酸四乙酯(TEOS)溶于溶剂无水乙醇(EtOH)中,并以氨水(NH₃ 含量 25.0%~28.0%)作为碱性催化剂,按照摩尔比 1:38:2.45 配制所得。将混合溶液在室温下搅拌 2 h 后在稳定的环境(湿度低于 30%,温度在 20~25℃之间)中静置老化 5d 后形成淡蓝色透明溶胶。将此溶胶平均分成 4 份,取出 1 份作为标准对照,另外 3 份与 KH570 混合并保持充分搅拌后继续静置 2d, KH570 与 TEOS 摩尔比分别为 0.2:1, 0.5:1 和 1:1。KH570 改性溶胶制备流程图见图 1。

正硅酸四乙酯(TEOS)在碱性催化条件下(pH>7),发生水解反应,OH⁻直接攻击 Si-O-R 中带正电荷的 Si 原子,并生成大量的硅羟基基团(Si-OH);

收稿日期: 2017-08-21

基金项目: 国家重点研发计划“纳米科技”重点专项(2017YFA0204600); 国家自然科学基金青年基金(11304228); 上海市教育发展基金会和上海市教育委员会“晨光计划”(14CG19); 中央高校基本科研业务专项资金

作者简介: 黄吉辰,男,1993年生,硕士生,上海理工大学理学院,上海 200093,电话: 021-65986071, E-mail:huangjichen520@163.com

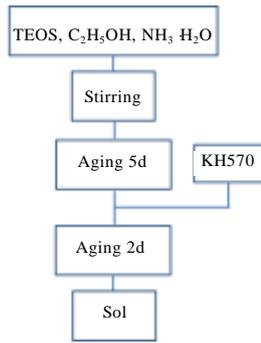
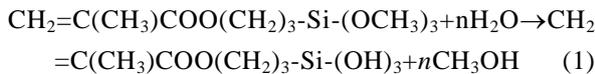


图 1 KH570 改性溶胶制备流程图

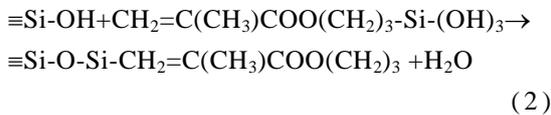
Fig.1 Flow chart of KH570 modified silica sol synthesis process

同时, TEOS 将进一步发生缩聚反应。在溶胶的整个生长和老化过程中, 水解反应以及缩聚反应同时进行, 最终这种淡蓝色透明的碱性 SiO₂ 溶胶形成了以无定形的 SiO₂ 颗粒和其组成的团簇结构。硅烷偶联剂 KH570 加入后, 硅氧烷水解生成硅醇基团, 如化学式(1)所示。同时, 水解基团与 SiO₂ 粒子表面的羟基发生化学键合, 通过缩聚反应生成 Si-O-Si 键, 并嫁接上 KH570 携带的长链基团, 如化学式(2)所示。

水解:



缩聚:



在超净室内使用恒速提拉机 (CHEMAT Dip Master 200) 在洁净的玻璃基板 (硅片或者 BK7 玻璃) 上镀膜, 提拉速度为 100 mm/min。薄膜制备完成后在马弗炉中 100 °C 加热处理 3 h 得到最终的样品。将未改性溶胶制备出的薄膜命名为 S-0 作为对照, KH570 与 TEOS 不同摩尔比的改性溶胶制备出的薄膜分别命名为 S-0.2 (对应于摩尔比 0.2:1), S-0.5 (对应于摩尔比 0.5:1), S-1 (对应于摩尔比 1:1)。将薄膜样品置于 RH90% 潮湿环境中进行耐环境稳定性测试, 通过样品在置于其中一段时间后透过率的变化情况来研究薄膜的耐环境稳定性能。

利用 JASCO 公司的 UV-Vis-NIR 分光光度计 V-570 表征薄膜样品的透射光谱和反射光谱; 使用 Film Wizard 软件计算薄膜的光学常数; 通过德国 BRUKER 公司的傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对未改性样品 S-0 以及经 KH570 改性的 SiO₂ 薄膜样品红外图谱进行分析; 使用扫描电子显微镜 (SEM, PHILIPS XL-30 FEC) 观察薄膜样品的表面及侧面结

构; 并用光学显微成像系统结合测试软件 JC2000A 测试薄膜样品的静液滴 (水滴) 接触角。

2 结果和分析

2.1 薄膜透过率分析

对于 SiO₂ 减反射薄膜进行改性研究, 必须保证不降低其光学减反射性能。表 1 为 350~1200 nm 波长范围内, 不同 KH570 与 TEOS 摩尔比的 SiO₂ 薄膜样品的峰值透过率。通过传统的 Sol-Gel 技术获得的碱性 SiO₂ 减反膜具有非常优异的透光性能, 未经任何改性的 SiO₂ 薄膜透过率峰值约为 99.31%。在 TEOS 与 KH570 的摩尔比为 5:1 时, 透光效果最佳, 薄膜的透过率峰值达到 99.50%。说明适量的 KH570 加入后, 并未对改性薄膜的透过率造成影响, 极好地保持了碱性 SiO₂ 膜层优异的光学减反射性能。当加入过量 KH570 时, 其本身携带的长链基团会使硅颗粒连接得过分紧密而使薄膜变得更加致密, 从而影响薄膜的透过率。

表 1 不同 KH570/TEOS 比例样品的峰值透过率

Table 1 Peak transmittance of AR coating samples with different molar ratios of KH570/TEOS

KH570/TEOS	0:1	0.2:1	0.5:1	1:1
Transmittance/%	99.31	99.50	98.06	98.07

溶胶-凝胶法制备的 SiO₂ 减反射薄膜由于具有极高的孔隙率使得其透光效果极易受到外部环境的影响, 尤其在相对湿度较大的环境中, 薄膜的透光性能降级更为明显。本工作通过监控镀膜样品在相对湿度 >RH90% 的密闭容器中透过率的变化来讨论其耐潮湿性能, 从而研究其耐环境稳定性。如图 2a 所示, 样品 S-0.2 在潮湿环境中放置一段时间后, 薄膜的透过率基本不变。放置 60 d 后, 透过率峰值为 99.46%, 仅下降了 0.06%。从图 2b 中可见, 由于未经改性的 SiO₂ 减反膜具有较大孔隙率且其表面存在大量极性羟基基团, 薄膜极易吸附环境中的水气和有机污染物, 在潮湿环境 (RH90%) 中放置 60 d 后, 其光学透过率下降了 2.87%。而经改性溶胶制备出的薄膜样品 S-0.2 在 RH90% 潮湿环境下放置 60 d 后, 透过率依然稳定在 99.50% 左右。表明经过有机硅烷 KH570 改性的碱性 SiO₂ 溶胶制备的薄膜在光学性能方面具备更佳的耐环境稳定性。这是由于 KH570 作为硅烷偶联剂, 会与 SiO₂ 颗粒表面的 Si-OH 基团发生反应并连接在 SiO₂ 颗粒表面, 将 SiO₂ 颗粒编织得更加紧密, 从而使最终的薄膜更为致密, 阻碍空气中的水气侵入, 提高了薄膜在潮湿环境中的光学稳定性。

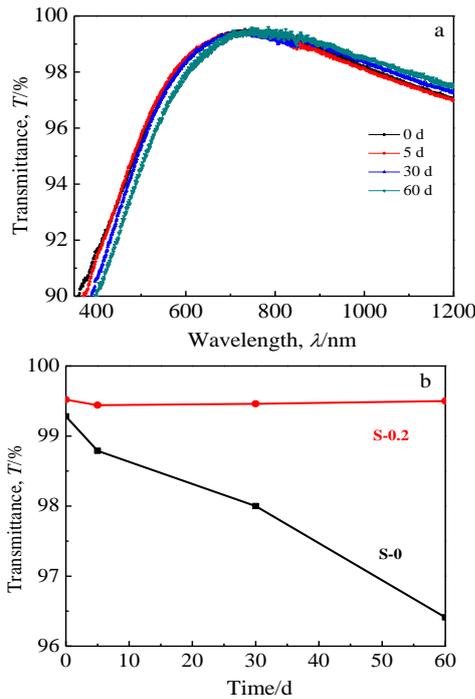


图 2 KH570/TEOS 摩尔比 1:5 的样品在潮湿环境下的耐候性光谱图和潮湿环境中 S-0 和 S-0.2 透过率峰值变化

Fig.2 Transmittance spectra of the sample S-0.2 in humid environment (a); evolution of peak transmittance for the samples S-0 and S-0.2 in humid environment (b)

本工作采用膜系设计软件 Film Wizard 来拟合薄膜的透射光谱和反射光谱，从而计算薄膜的折射率 n 和厚度 d 。表 2 为 KH570 改性和未改性薄膜样品的光学常数，样品 S-0.2 厚度为 158 nm，在 700 nm 处的折射率大小为 1.20，与未改性薄膜样品 S-0 的折射率 1.19 相近。表明该比例改性的薄膜的折射率与未改性薄膜样品 S-0 相比变化不大，较好地保持了碱性 SiO₂ 薄膜优异的光学减反射性能。

2.2 薄膜的红外光谱分析

图 3 为不同比例 KH570 改性薄膜的 FTIR 图谱。在 798 和 1080 cm⁻¹ 附近出现了两个吸收峰，分别对应于 Si-O-Si 键的对称伸缩振动吸收峰和 Si-O-Si 键的反对称伸缩振动吸收峰。另外，在 948 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 Si-OH 键伸缩振动吸收峰。正是由于膜层表面存在大量亲水的 OH 基团，使得空气中存在的一些污染物较为容易地附着在膜层表面，从而影响减反膜的光学性能^[11]。而在 2985 cm⁻¹ 附近的峰位可能是因为薄膜中还有残余有机物（乙醇或未水解的 TEOS）^[15]。KH570 改性溶胶制备的薄膜（S-0.2, S-0.5 和 S-1）在 1720 cm⁻¹ 处出现了新的羰基的特征吸收峰。表明硅烷偶联剂分子在溶胶中与 SiO₂ 发生反应，连接到了 SiO₂

表 2 改性和未改性薄膜样品的光学常数

Table 2 Optical constants of KH570 modified silica coating and unmodified coating at 700 nm

KH570/TEOS	n	d/nm
0:1	1.19	160
0.2:1	1.20	158

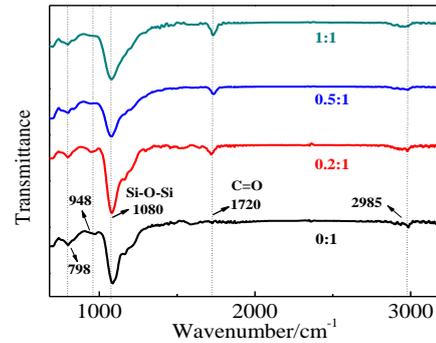


图 3 不同 KH570/TEOS 比例的改性溶胶制备的减反膜红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of AR coating samples with different molar ratios of KH570/TEOS

纳米粒子上。说明 KH570 对溶胶的修饰，使得其长链替代了部分 SiO₂ 颗粒表面亲水的羟基基团，从而完成了对 SiO₂ 颗粒表面的修饰。

2.3 薄膜结构分析

图 4 为未改性薄膜样品 S-0 和 KH570 改性薄膜样品 S-0.2 经 100℃ 低温热处理后的表面和截面 SEM 形貌照片。由图 4a 可见，未改性薄膜样品 S-0 的表面相对比较疏松，可清楚地看到纳米 SiO₂ 颗粒的堆积。而经过 KH570 修饰的薄膜样品 S-0.2 由于硅烷偶联剂 KH570 的加入，将胶体中的 SiO₂ 颗粒编织得更加紧密，如图 4b 所示。另外，从图 4c 和图 4d 中可以看出，未经改性的薄膜样品截面中能够清晰地看到玻璃与薄膜之间的分界，而经过改性的薄膜样品的截面更加致密，难以分辨出薄膜与玻璃基板间的分界。经过 KH570 的修饰后，图 4d 中样品 S-0.2 比之图 4c 中的样品 S-0，表面粗糙度更大。以上结果表明，硅烷偶联剂 KH570 的加入能够改变薄膜的表面结构，使得薄膜结构更为致密，并且在一定程度上增加其硬度，从而提高薄膜的耐环境稳定性。

2.4 水接触角

图 5 是用自制光学显微成像系统拍摄的薄膜样品的水接触角照片。从图中可以看出，未添加 KH570 修饰的薄膜水接触角仅为 55°，显示出较为亲水的性能；而经过 KH570 修饰的氧化硅薄膜的水接触角增大到

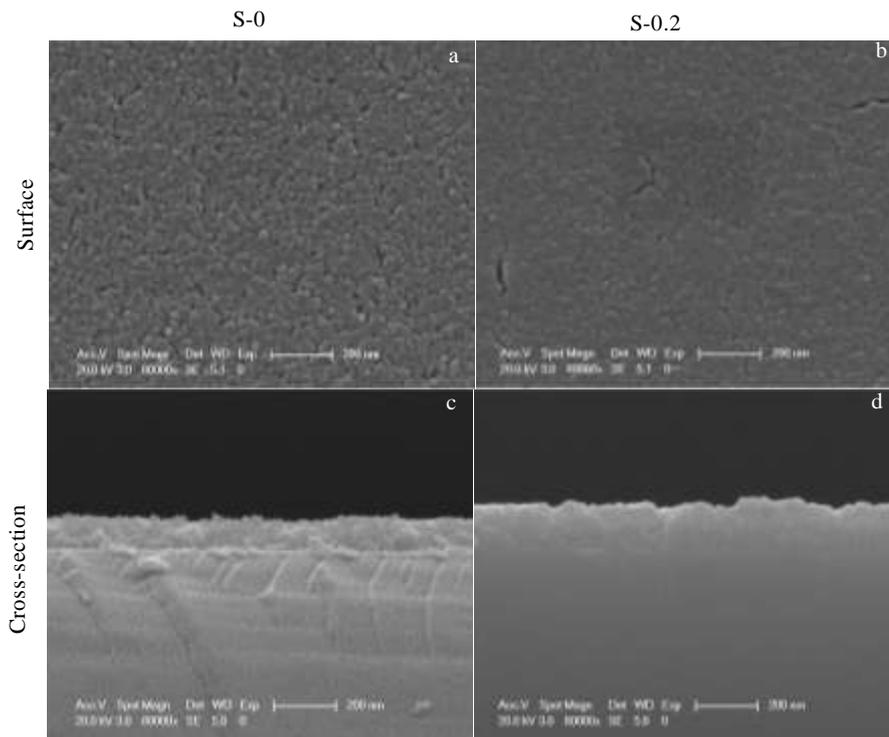
图 4 不同 SiO₂ 薄膜样品的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of different samples

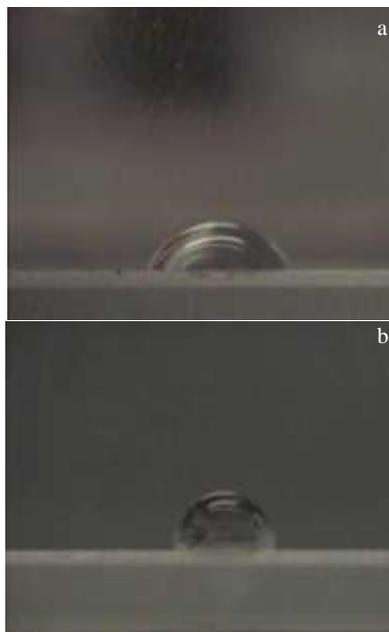


图 5 薄膜样品的水接触角

Fig.5 Water contact angles of silica coatings: (a) S-0 and (b) S-0.2

94°。通过前文的分析可知,氧化硅薄膜的疏水性能与膜层表面亲水的羟基基团的数量有关,未经过改性剂改

性的 SiO₂ 薄膜表面具有大量亲水的羟基基团,容易吸附自然环境中的有机物、水气和其他污染物,使得薄膜折射率发生改变,并使其透过率降低,从而影响减反射薄膜的光学性能。而通过 KH570 修饰的溶胶所制备的薄膜样品其表面更加致密,表面粗糙度变大。这些微结构及形貌上的变化,使得改性后的薄膜相比于原来更加疏水,从而提高了薄膜的耐环境稳定性能,这与前文薄膜的透光率稳定性的测试结果相一致。

3 结 论

1) 在溶胶反应过程中添加硅烷偶联剂 KH570,随着 KH570 的升高,薄膜透过率下降。

2) 经长链有机硅烷 KH570 改性制备的碱性 SiO₂ 减反射薄膜拥有优异的耐环境稳定性能,当 TEOS 与 KH570 的摩尔比为 5:1 时,将改性后的样品置于 90%RH 的湿度环境中 60 d 后其透过率仅降低了 0.06%。

3) 经 KH570 改性所制备的 SiO₂ 薄膜结构更为致密,表面粗糙度变大,使得水接触角变高,从 55° 升高到 94°,薄膜更为疏水,从而具有较好的耐环境稳定性能,特别在耐潮湿性能方面表现优异。

参考文献 References

- [1] Wang Xiaodong, Shen Jun. *J Sol-Gel Sci Technol*[J], 2010, 53(2): 322
- [2] Pettit R B, Brinker C J. *Solar Energy Materials*[J], 1986, 14: 269
- [3] Bancha Janthong, Yuki Moriya, Aswin Hongsingthong *et al. Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2013, 119: 209
- [4] Wang Xiaodong, Shen Jun. *J Sol-Gel Sci Technol*[J], 2012, 61(1): 206
- [5] Thomas I M. *Appl Optics*[J], 1986, 25(9): 1481
- [6] Raut H K, Ganesh V A, Nair A S *et al. Energ Environ Sc*[J], 2011, 4(10): 3779
- [7] Walther Glaubitt, Peer Löbmann. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2012, 32: 2995
- [8] Zou Liping, Li Xiaoguang, Zhang Qinghua *et al. Langmuir*[J], 2014, 30(34): 10 481
- [9] Sun Jinghua, Cui Xinmin, Zhang Ce *et al. J Mater Chem C*[J], 2015, 3: 7187
- [10] Liu Yuan, Shen Jun, Zhou Bin *et al. J Sol-Gel Sci Technol*[J], 2013, 68: 81
- [11] Niu Yanyan(牛彦彦), Wang Xiaodong(王晓栋), Yao Lanfang(姚兰芳) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2016, 31(5): 499
- [12] Zhang Qinghua, Wei Yaowei, Yang Wei *et al. RSC ADV*[J], 2015, 5: 4529
- [13] Niu Yanyan, Yao Lanfang, Shen Jun *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(S1): 258
- [14] Liu Yuan, Feng Jianbin, Jin Peng *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(S1): 145
- [15] Almeida Rui M, Pantano Carlo G. *Journal of Applied Physics*[J], 1990, 68(8): 4225

Preparation of KH570 Modified Silica Antireflective Coating with Environmental Stability

Huang Jichen^{1,2}, Wang Xiaodong¹, Liu Yuan², Feng Jianbin^{1,2}, Cao Yuanyuan¹, Shen Jun¹

(1. Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(2. University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The organic modified SiO₂ sols were prepared by a sol-gel method using γ -Methacryloxypropyl trimethoxy silane KH570 as modifier, tetraethyl orthosilicate (TEOS) as precursor, and ammonia water as catalyst. Durable antireflective (AR) coatings were then deposited on the glass substrates by a dip-coating method. The modified silica AR coatings were characterized by UV-Vis-NIR spectrometry, FTIR, SEM and water contact angle measurement. The results show that the modified coating can achieve a high peak transmittance of 99.50% when the molar ratio of KH570 to TEOS is 1:5. After exposed in the humid environment with a relative humidity of 90% for 60 d, the transmittance of SiO₂ coating modified by KH570 has almost no change, which indicates that the environmental stability of the silica coating is greatly improved.

Key words: sol-gel method; SiO₂ antireflective coating; environmental stability

Corresponding author: Wang Xiaodong, Associate Professor, Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China, Tel: 0086-21-65982762, E-mail: xiaodong_wang@tongji.edu.cn