

# 溶胶粒径对氧化硅减反射膜结构和光学性能的影响\*

倪志龙<sup>1</sup> 王彪<sup>1,2</sup> 杨晔<sup>1</sup> 宋伟杰<sup>1</sup>

1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201  
2. 中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050

**摘要** 以正硅酸四乙酯为前驱体, 制备出粒径 20–100 nm 的二氧化硅溶胶。用提拉法在玻璃基片上制备出氧化硅多孔减反射膜, 并研究了不同粒径的二氧化硅溶胶老化后溶胶胶粒的微观结构与相应的多孔氧化硅减反射膜微观孔结构的差异。结果表明, 颗粒粒径约 20 nm 的硅溶胶在老化过程中易团聚成较大的二次颗粒, 形成结构疏松的氧化硅多孔减反射薄膜。镀有这种减反射膜的玻璃, 其峰值透过率在波长 510 nm 处达到 99.2%。

**关键词** 无机非金属材料, 减反射膜, 溶胶凝胶法, 氧化硅, 粒径

**分类号** O484

**文章编号** 1005-3093(2010)05-0478-05

## Effect of Colloid Particle Sizes on Microstructure and Optical Properties of the Silica Antireflective Coatings

NI Zhilong<sup>1</sup> WANG Biao<sup>1,2</sup> YANG Ye<sup>1</sup> SONG Weijie<sup>1\*\*</sup>

1. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201  
2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.20975107, and China Postdoctoral Science Foundation and Hundred Talent Program of Chinese Academy of Sciences.

Manuscript received January 24, 2010; in revised from June 7, 2010.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0574)87913375, E-mail: weijiesong@nimte.ac.cn

**ABSTRACT** The silica sols of particle size 20–100 nm were prepared using tetraethyl silicate as precursor. The porous silica antireflective coatings were prepared on the glass by the dip-coating method. The microstructure of sol particles with different particle size after aging and their influence on porous silica antireflective coating were investigated. Results show that the small silica colloid particles with size ~20 nm reunite into large secondary particles during the aging process. The antireflective coating prepared of secondary particles has the desired loose structure and the peak transmittance of glass with the antireflective coating reaches 99.2% at 510 nm.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, antireflective coating, sol-gel, silica, particle size

玻璃表面的减反射膜可提高光学组件的光学透过率, 减少表面反射损失, 在计算机显示器、激光系统和太阳能电池等领域得到了广泛应用<sup>[1,2]</sup>。在玻璃表面制备减反射膜的主要方法有化学腐蚀法<sup>[3]</sup>、电子束蒸发法<sup>[4]</sup>、化学气相沉积<sup>[5]</sup>以及溶胶凝胶法<sup>[1,6]</sup>。与其他方法相比, 溶胶-凝胶法有很多优良的特性, 如工艺温度低, 可准确控制各组分含量, 成本较低

等<sup>[7]</sup>。用溶胶凝胶方法制备的多孔二氧化硅减反射膜因折射率可调<sup>[8]</sup>, 减反射性能优异而受到广泛关注。

在多孔氧化硅减反射膜领域使用的氧化硅溶胶主要用 Stöber 法<sup>[9]</sup>制备。但是, 在用这种硅溶胶制备多孔氧化硅减反射膜的过程中, 硅溶胶的粒径和老化处理工艺对多孔氧化硅减反射膜的减反性能有显著的影响<sup>[10–14]</sup>。本文用 Stöber 法通过调节氨水和水的浓度制备氧化硅溶胶, 再用提拉法在玻璃表面镀制多孔二氧化硅减反射膜, 研究二氧化硅溶胶老化处理后溶胶胶粒的微观结构以及相应的多孔氧化硅减反射膜的微观孔结构。

\* 国家自然科学基金 20975107、中国博士后基金和中科院百人计划资助项目。

2010 年 1 月 24 日收到初稿; 2010 年 6 月 7 日收到修改稿。

本文联系人: 宋伟杰, 研究员

## 1 实验方法

### 1.1 制备溶胶和薄膜

将无水乙醇(分析纯)、饱和氨水( $\text{NH}_3$ 含量25.0%–28.0%)和去离子水按不同比例混合搅拌均匀,再加入正硅酸四乙酯(分析纯),在30℃恒温水浴下匀速搅拌3–20 h使其充分水解,得到溶胶颗粒粒径在20–100 nm范围内任意可调的氧化硅溶胶。TEOS、氨水和无水乙醇的摩尔比为1:3:180、1:6:180、1:8:180、1:10:180时,得到A、B、C、D4种硅溶胶,其胶粒粒径分别约为20 nm、35 nm、50 nm、100 nm。

将浓硫酸、双氧水、去离子水按1:1:6混合,将玻璃载玻片放入混合液中超声10 min,然后用去离子水和无水乙醇分别冲洗后置于烘箱中烘干。将烘干的玻璃载玻片浸入氧化硅溶胶中,用提拉法成膜,提拉速度为2 mm/s。将得到的氧化硅凝胶膜置于250℃烘箱中热处理1 h,制备出镀有多孔氧化硅减反射薄膜的减反射玻璃。

### 1.2 样品的表征

用Nano ZS型激光粒度仪分析氧化硅溶胶中的颗粒粒径,用日立S-4800扫描电子显微镜和Tecnai F20型透射电镜观察氧化硅凝胶颗粒形貌以及二

氧化硅薄膜表面形貌和厚度,用M-2000DI型椭偏仪测试氧化硅减反射薄膜的折射率,用Lambda 950型紫外可见光光度计测试减反射玻璃的透过率谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化硅溶胶与氧化硅基减反射膜的表征

氧化硅溶胶颗粒的粒径主要与反应体系中氨和水的浓度有关<sup>[12]</sup>。通过改变氨和水的浓度,制备出了粒径可控的氧化硅溶胶。从图1中可以看出,硅溶胶A、B、C、D的胶粒粒径分别约为20 nm、35 nm、50 nm和100 nm。同时还可以看出,用上述氧化硅溶胶制备出的氧化硅薄膜孔结构比较均匀,质量较好。

### 2.2 胶粒粒径对氧化硅薄膜微观结构和折射率的影响

图1表明,在胶粒粒径较大的硅溶胶中很少出现纳米氧化硅胶粒的团聚,提拉成膜后氧化硅胶粒倾向于以单分散的密排堆积状态存在(图1d),而粒径较小的硅溶胶(图1a)中的氧化硅纳米胶粒的团聚现象较为明显,膜层主要由团聚后结构疏松的较大颗粒组成。根据理论计算,由单分散的氧化硅小球密排堆积得到的氧化硅减反射薄膜的孔隙率约为26%,折射率约为1.35,与理论的最佳折射率(折射率为1.52的

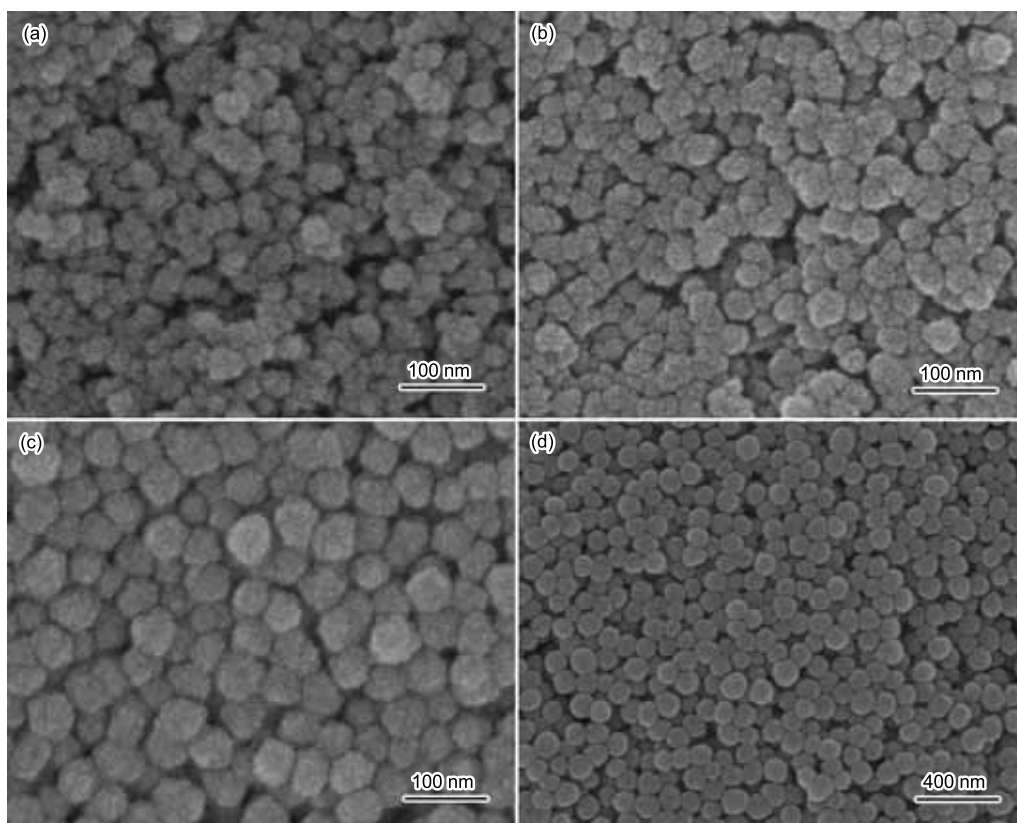


图1 不同粒径硅溶胶成膜的微观结构扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of silica membrane prepared using silica sols of different colloid particle sizes (a) 20 nm, (b) 35 nm, (c) 50 nm, (d) 100 nm

玻璃基底对应的减反射膜最佳折射率约 1.23) 相比明显偏大。胶粒粒径较大的硅溶胶提拉成膜后得到的减反射膜层堆积较为紧密, 折射率偏大; 粒径较小的硅溶胶得到的氧化硅减反射薄膜则较为疏松, 孔隙率较大, 折射率也较低。图 1 所示的粒径约 20 nm、35 nm、50 nm、100 nm 的氧化硅溶胶所成的减反射膜, 用椭偏仪测得其在波长 510 nm 处的折射率分别为 1.23、1.30、1.33、1.36, 与上述讨论的结果吻合。

### 2.3 胶粒粒径对氧化硅薄膜光学性能的影响

单层薄膜的减反射性能主要取决于薄膜的折射率和厚度。本文通过调节提拉速度, 制备出粒径在 20–100 nm 范围, 厚度均为约 100 nm 的薄膜(图 2 中插图)。而多孔二氧化硅的折射率主要由薄膜的孔隙率决定, 与二氧化硅溶胶颗粒的粒径和微观形貌也有密切的关系。

图 2 是利用二氧化硅溶胶提拉得到的双面镀有多孔二氧化硅减反射膜玻璃样品在 300–2500 nm 范围内的透过率谱, 其中曲线 a, b, c, d 分别代表用硅溶胶 A, B, C, D 提拉获得的氧化硅减反射膜。表 1 是上述硅溶胶合成的多孔二氧化硅减反射玻璃样品在 300–2500 nm 的太阳光直接透射比  $T_e$ 。根据标准 ISO 9050, 太阳光的直接透射比为

$$T_e = \frac{\sum_{300\text{nm}}^{2500\text{nm}} T(\lambda) S_\lambda \Delta\lambda}{\sum_{300\text{nm}}^{2500\text{nm}} S_\lambda \Delta\lambda} \quad (1)$$

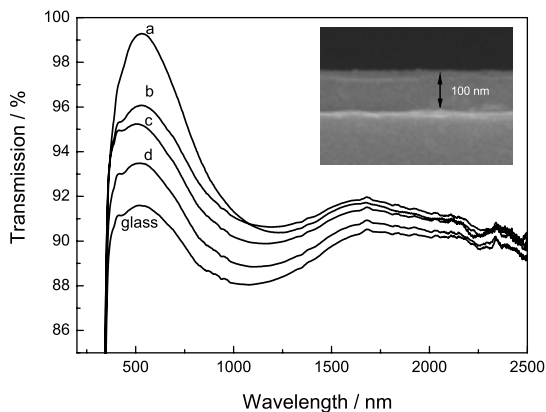


图 2 用不同粒径的硅溶胶制备出的多孔二氧化硅减反射玻璃的透过率谱

Fig.2 Transmission spectra of the porous silica-coating antireflective glass prepared using silica sols A (a), B (b), C (c) and D (d)

其中  $T(\lambda)$  为镀膜玻璃的透过率,  $S_\lambda$  为由 ISO 9050 得到的太阳光谱强度分布。

从图 2 和表 1 可以看出, 用不同粒径硅溶胶制备的二氧化硅薄膜减反射效果有明显的差别。溶胶的粒径越小, 薄膜的减反射性能越好。硅溶胶 A 制备的减反射膜在 300–2500 nm 波段均具有优良的减反效果, 其中峰值透过率在 510 nm 处增加到 99.2%, 比未镀膜玻璃增加了约 7%, 太阳光直接透射比  $T_e$  达到 94.6%, 增加了约 4.7%; 用粒径约 35 nm 和 50 nm 的硅溶胶 B 和 C 制备的减反射膜在 510 nm 处峰值透过率增加了约 4%; 而用粒径约 100 nm 的硅溶胶 D 制备的减反射膜减反效果则较差, 峰值透过率只增加了 3% 左右。

由于在玻璃基底上厚度一定的氧化硅减反射膜的增透性能取决于该膜层的折射率, 而膜层的折射率实际上是由膜层的孔隙率决定的。因此, 用不同粒径的氧化硅溶胶制备的相同厚度的多孔减反射膜的增透性能差异必然来自于不同粒径的溶胶所形成的减反射层孔隙率的较大差别。在溶胶的合成和老化过程中, 微小的溶胶胶粒比表面积较大, 胶粒之间缩聚反应的活性高, 因此易于通过聚合反应团聚成较大的二次颗粒<sup>[14]</sup>。这种团聚体在溶剂中形成时受液体表面张力的作用较小, 因此形成的二次颗粒结构比较疏松。用这种二次颗粒作为成膜物质, 制备出的二氧化硅薄膜具有更高的孔隙率和更低的折射率, 从而得到优良的减反射效果(图 3a)。同时, 小的溶胶胶粒由于比表面积大, 因此缩聚反应的活性高, 容易在氧化硅纳米胶粒之间形成牢固的化学键合, 在热处理时也更容易得到膜基结合力大的减反射薄膜。与此相反, 粒径大的硅溶胶比表面积越小, 胶粒间的反应活性越差, 倾向于形成单分散的一次颗粒而不容易得到具有疏松结构的二次颗粒。因此, 制备出的二氧化硅膜由氧化硅小球密排堆积形成, 孔隙率小, 对应的薄膜折射率较大(图 3b)。并且, 由于大的溶胶颗粒之间缩聚反应的活性低, 难以在氧化硅纳米胶粒之间形成牢固的化学键合, 湿凝胶在加热处理后得到的减反射薄膜膜基结合力也较低。粒径越大的颗粒对入射光的瑞利散射越强烈, 当二氧化硅溶胶颗粒粒径较大时, 制备出的二氧化硅薄膜对入射光的瑞利散射比较严重, 因此用粒径较大的溶胶制备出的二氧化硅薄膜增透效

表 1 使用不同粒径硅溶胶制备的多孔二氧化硅减反射玻璃的平均透过率

Table 1 Solar direct transmittance of the porous silica-coating antireflective glass prepared using silica sols of different colloid particle size

Particle size	Glass	20 nm	35 nm	50 nm	100 nm
$T_e/\%$	89.89	94.62	93.25	92.43	91.89

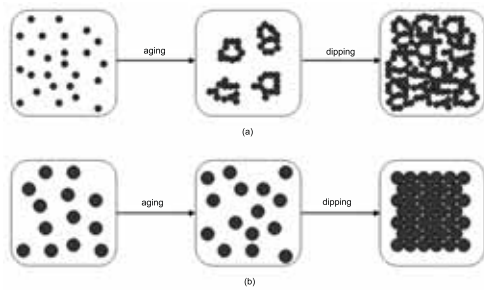


图3 粒径不同的硅溶胶成膜过程示意图

Fig.3 Schematic illustration of gelation process of silica sol with small colloid particles (a) and large colloid particles (b)

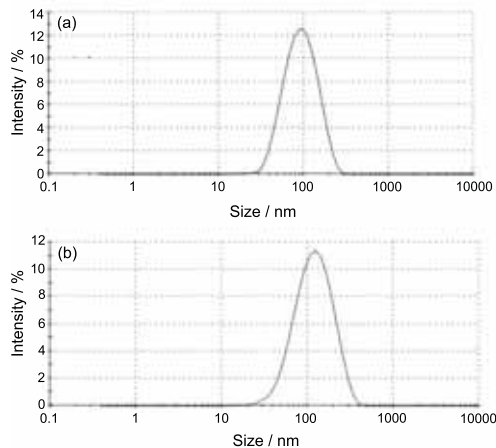


图4 硅溶胶 A 和 D 的粒径分布

Fig.4 Particle size distribution of silica sol A (a) and silica sol D (b)

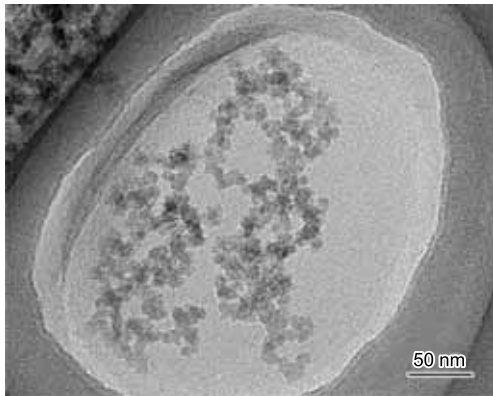


图5 粒径 20 nm 硅溶胶中形成的二次颗粒

Fig.5 Secondary particles formed in silica sol with colloid particle size of 20 nm

果相应降低。

为了证明这个推论,用激光粒度仪测量了老化 24 h 的氧化硅溶胶 A 和 D 的溶胶粒径(图 4)。测得硅溶胶 A 的胶粒粒径约 83 nm,而扫描电镜观察给出的硅溶胶 A 的胶粒粒径仅约 20 nm(图 1a)。产生这样巨大差异的原因是硅溶胶 A(粒径 20 nm)在

合成和老化处理中胶粒团聚成较大的二次颗粒(粒径 ~80 nm)。同时,对比图 1d 中扫描电镜的观察结果和图 4b 中激光粒度仪测量结果,可以看出,对于硅溶胶 D,用激光粒度仪和扫描电镜测量出的粒径大小数值均约 100 nm,说明大粒径(粒径 100 nm)硅溶胶在老化过程中没有形成二次颗粒。对粒径 20 nm 的硅溶胶老化 24 h 后的透射电镜表征结果,如图 5 所示。由图 5 可见,在硅溶胶中形成了二次颗粒,且二次颗粒确实具有非常疏松的纳米孔结构。二次颗粒直径约 80–100 nm,与激光粒度仪的测量结果也是吻合的。在透射电镜观察中发现的非常疏松的二次颗粒的存在以及激光粒度仪与扫描电镜的测试数据对比结果都表明,在小粒径的氧化硅溶胶的老化过程中,氧化硅胶粒之间易于反应团聚成较大的疏松二次颗粒,导致制备出的减反射层孔隙率较大,折射率较低,因此,减反射膜层具有良好的光学性能这一推测是合理的。

### 3 结 论

1. 用 Stöber 法可合成出粒径 20–100 nm 的硅溶胶,粒径较小(如 20 nm)的硅溶胶老化时,氧化硅胶粒之间发生缩聚反应团聚成较疏松的二次颗粒;而粒径较大(如 100 nm)的硅溶胶在老化时则形成单分散的一次颗粒。

2. 用老化后的大粒径(如 100 nm)硅溶胶制备氧化硅薄膜,氧化硅小球倾向于密堆积排列,孔隙率较低,折射率约 1.36,因此减反射效果欠佳;而用小粒径(如 20 nm)硅溶胶提拉成膜,膜层主要由团聚后结构疏松的二次颗粒组成,孔隙率高达 50%,折射率接近 1.23,因此减反射效果优异,镀有该减反射膜玻璃的峰值透过率在波长 510 nm 处达到 99.2%。

### 参 考 文 献

- 1 I.M.Thomas, High laser damage threshold porous silica antireflective coating, *Applied Optics*, **25**(9), 1481(1986)
- 2 C.Ballif, J.Dicker, D.Borchert, T.Hofmann, Solar glass with industrial porous SiO<sub>2</sub> antireflection coating: measurements of photovoltaic module properties improvement and modelling of yearly energy yield gain, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **82**, 331(2004)
- 3 T.H.Elmer, H. Walters, Method for providing porous broad-band antireflective surface layers on chemically-durable borosilicate glasses, US 4019884(1977)
- 4 J.Q.XI, M.F.Schubert, J.K.Kim, E.F.Schubert, M.Chen, S.Y.Lin, W.Liu, J.A.Smart, Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection, *Nature Photonics*, **1**, 176(2007)
- 5 H.Nagel, A.Metz, R.Hezel, Porous SiO<sub>2</sub> films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition—a novel antireflection coating technology for photovoltaic modules, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **65**, 71(2001)

- 6 D.Chen, Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: a review, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **68**, 313(2001)
- 7 ZHOU Yao, CHEN Yongying, CHI Yulan, ZHANG Huamin, Structure and properties of SiO<sub>2</sub> membranes prepared by sol-gel process, *Journal of Inorganic Materials*, **9**(4), 429(1994)  
(周耀, 陈永英, 迟玉兰, 张华民, 溶胶-凝胶法制备的 SiO<sub>2</sub> 膜的结构与性质, *无机材料学报*, **9**(4), 429(1994))
- 8 I.M.Thomas, Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44, *Applied Optics*, **31**(28), 6145(1992)
- 9 J.W.Stöber, A.Fink, E.Born, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science*, **26**(1), 62(1968)
- 10 R.Takahashi, K.Nakanishi, N.Soga, Effects of aging and solvent exchange on pore structure of silica gels with interconnected macropores, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **189**(2), 66(1995)
- 11 FU Yuanxiang, SUN Yanhui, GE Xingxin, Synthesis and characterization of monodisperse SiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, **27**(1), 154(2008)  
(符远翔, 孙艳辉, 葛杏心, 单分散纳米二氧化硅的制备与表征, *硅酸盐通报*, **27**(1), 154(2008))
- 12 G.H.Bogush, M.A.Tracy, C.F.Zukoski IV, Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **104**(1), 95(1988)
- 13 XIONG Huashan, CHEN Ning, ZHANG Qinghua, WANG Ke, YIN Qinjian, JIANG Bo, Study on the SiO<sub>2</sub> antireflective coatings prepared from sol-gel process, *Journal of Functional Materials*, **35**(4), 485(2004)  
(熊华山, 陈宁, 张清华, 王克, 殷勤俭, 江波, Sol-gel 制备 SiO<sub>2</sub> 增透膜的研究, *功能材料*, **35**(4), 485(2004))
- 14 TANG Jiamiao, ZHU Congshan, Effect of particles distribution on antireflectivity of the coatings, *Acta Optica Sinica*, **17**(3), 338(1997)  
(汤加苗, 朱从善, 溶胶颗粒度分布对溶胶-凝胶光学增透膜性能的影响, *光学学报*, **17**(3), 338(1997))