

疏水耐环境型 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 太阳能宽光谱增透膜的制备及性能研究

檀满林¹, 张礼杰^{1,2}, 王晓伟¹, 马清¹, 符冬菊¹, 张维丽¹,
李冬霜¹, 陈建军¹, 张化宇²

(1. 深圳清华大学研究院, 深圳 518057; 2. 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055)

摘要: 利用 TFCalc 设计软件构建膜系结构, 采用溶胶-凝胶工艺和提拉法在超白玻璃上制备出厚度精确可控的宽光谱、高增透型 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 减反膜, 同时结合甲基三乙氧基硅烷(MTES)改性碱催化的 SiO_2 溶胶, 通过提拉法一次制备出高透过率疏水型薄膜。研究表明, 高增透型三层宽光谱减反膜的理论膜层厚度依次为: 80.9 nm(内层 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)、125.0 nm(中间层 TiO_2)、95.5 nm(外层 SiO_2), 其在 400~700 nm 可见光范围内平均透过率实际可高达 97.03%以上。多层膜经过退火处理后, 膜面的水接触角高达 131.5°, 同时陈化两个月以后的多层膜透过率仅下降 0.143%, 表明制备的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 多层减反膜具有优良的疏水和耐环境性能。

关键词: 增透膜; 疏水型; 耐环境; 宽光谱

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Hydrophobic and Environment-resistant Properties of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Multilayer Antireflective Films in Wide Solar Spectra Range

TAN Man-Lin¹, ZHANG Li-Jie^{1,2}, WANG Xiao-Wei¹, MA Qing¹, FU Dong-Ju¹, ZHANG Wei-Li¹,
LI Dong-Shuang¹, CHEN Jian-Jun¹, ZHANG Hua-Yu²

(1. Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China; 2. Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China)

Abstract: In the help of coatings optimization design using TFCalc program, wide spectrum antireflective $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ multilayer films with thickness precisely controlled were prepared on low iron glass using sol gel process and Czochralski method. The thickness of above layers were separately set as 80.9 nm ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, inner layer), 125.0 nm (TiO_2 , inter-layer) and 95.5 nm (SiO_2 , outer layer) according to the results of calculation. A high transmission and highly hydrophobic film was prepared by Czochralski method combined with methyl triethoxysilane (MTES) SiO_2 modified base-catalyzed sol. The average optical transmittance could reach 97.03% in the wavelength range of 400–700 nm. After annealing treatment, the surface water contact angles were almost around 131.5°. Furthermore, the optical transmittance only reduced 0.143% after aging for two months, showing that the prepared $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ multilayer antireflective films had excellent hydrophobic and environment resistant properties.

Key words: antireflective films; hydrophobic; environment resistant; wide spectrum

收稿日期: 2015-06-04; 收到修改稿日期: 2015-08-31

基金项目: 深圳市科技计划项目(CXZZ20150323160924557); 广东省科技计划项目(2014A010106004); 国家自然科学基金(51302150) Shenzhen Science and Technology Plan (CXZZ20150323160924557); Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (2014A010106004); National Natural Science Foundation of China (51302150)

通讯作者: 檀满林(1980–), 博士, 副研究员. E-mail: tanml@tsinghua-sz.org

减反射(增透)膜能够有效地降低光的反射率而被广泛应用于建筑玻璃、光伏电池板、太阳能集热管和高功率激光器等领域^[1-5]。用于太阳能电池组件表面的封装玻璃,其上下表面的反射率可高达 8% 左右。如果在玻璃表面镀上一层减反射膜,将对增加光子的入射量,提高电池组件的光电转换效率具有重要意义。溶胶-凝胶法以其工艺操作简单、成本低廉而被广泛应用于制备太阳能减反射膜^[6-7]。普通的单层增透膜主要采用碱催化正硅酸乙酯(TEOS)制备的 SiO₂ 溶胶作为前驱体,由溶胶中 SiO₂ 小颗粒在基底表面堆积而成,因此薄膜的孔隙率大、折射率低,在单一波长上透过率高达 100%。但是单层增透膜的增透波段范围非常小,只是在某一特定波长处透过率高,其他波段透过率都非常低且耐摩擦性能差,导致其使用年限较短,限制了实际的应用^[8]。酸/碱复合催化法能够使制备的 SiO₂ 增透膜的耐摩擦性能得到显著提高,但其在可见光区域增透范围仍然较小,且极易吸收周围环境的水分及悬浮颗粒而导致光学性能迅速下降^[9]。鉴于减反射膜的耐环境性能差,人们分别以酸催化的 SiO₂ 和 TiO₂ 作为内外层,制备了 SiO₂/TiO₂ 双层减反射膜。外层 TiO₂ 的光催化效应使得薄膜能够分解周围环境的有机物而达到自清洁功效,但是其较高的折射率导致双层减反射膜在可见光范围内平均透过率只有 95% 左右^[10]。双层 W 型的 $\lambda/4$ - $\lambda/2$ 增透膜采用酸催化 SiO₂ 膜作为膜系外层, TiO₂ 薄膜作为膜系内层,提高了薄膜的透过率^[6],但这种双层增透膜也只能在一个或者两个波长处达到最大透过率,而不能在整个可见光光谱区间内具有高增透性能。考虑到增透膜增透区间范围窄,人们设计了 SiO₂-TiO₂ 多层减反射膜,薄膜在 400~800 nm 范围平均透过率非常高,但薄膜耐环境性能差^[11]。

为了使制备的减反射膜具备高透过率兼高疏水性和耐环境性能,本实验通过 TFCalc 膜系设计软件设计出 SiO₂/TiO₂/SiO₂-TiO₂ 三层膜层结构,通过采用甲基三乙氧基硅烷改性碱催化法引入疏水基团作为外层 SiO₂ 层,以期获得高质量的太阳能宽光谱增透膜,实现其在光伏电池组件和太阳能平板集热器领域的广泛应用。

1 膜系设计

目前光学薄膜的设计方法种类多,包括适量作图法、解析合成法和导纳圆图法等方法,其中计算机辅助设计法具备快速直观等特点^[12]。本设计采用

TFCalc 软件优化三层膜的厚度及折射,膜系结构为 $\lambda/4$ - $\lambda/2$ - $\lambda/4$, 各层折射率从里层到外层依次为 1.7、2.2、1.44,膜层厚度从里到外依次为 80.9、125.0、95.5 nm。考虑到 SiO₂ 和 TiO₂ 薄膜在可见光范围内具备良好的消光性能,且两者的折射率可通过控制热处理温度达到模拟所需的 1.44 和 2.2,复合层折射率为 1.7 可通过向 SiO₂ 溶胶中掺杂不同比例的 TiO₂ 溶胶来获得,本设计的三层膜采用的材料选定为 SiO₂ 和 TiO₂,膜层理论结构参数见表 1,膜系设计出的理论反射曲线如图 1 所示。

2 实验方法

2.1 准备样品

1) 酸催化 TiO₂ 溶胶^[11]

将钛酸四丁酯、无水乙醇、去离子水和浓盐酸按照摩尔比为 1:49.75:3.55:0.22 的比例混合,在常温下反应 2 h 得 TiO₂ 溶胶,再把 TiO₂ 溶胶放入 30℃ 的恒温箱中陈化备用。

2) 酸催化 SiO₂ 溶胶^[11]

将正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水和浓盐酸按照摩尔比为 1:36.83:4.01:4.16 $\times 10^{-3}$ 的比例混合,在常温下反应 2 h 后得 SiO₂ 溶胶。

表 1 膜层理论结构参数

Table 1 Calculated parameters of optimized multilayer antireflective film

Refractive index		Layer thickness / nm
Glass	1.52	—
SiO ₂ -TiO ₂	1.71	80.5
TiO ₂	2.20	125.0
SiO ₂	1.44	95.5

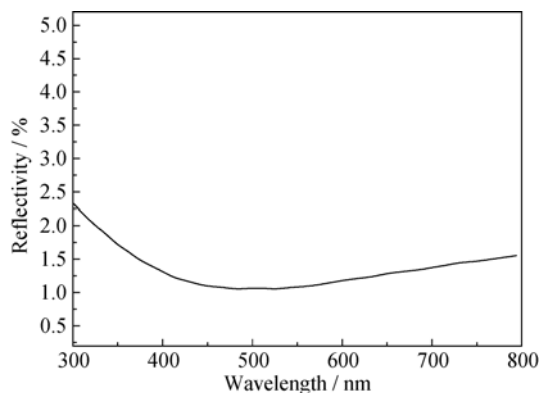


图 1 三层减反射膜理论反射率曲线

Fig. 1 Calculated reflectivity curve of triple-layer antireflective film

3) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合溶胶

把上述制备好的 TiO_2 和 SiO_2 溶胶按照一定的质量百分比混合反应 2 h, 得 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合溶胶, 取出放入 30°C 的恒温箱中陈化 7 d 后, 用 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤备用。

4) 碱催化 SiO_2 溶胶

分别将正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水按照摩尔比为 1:80:3 的比例放入烧杯中, 在常温下反应 2 h, 用浓氨水调节 pH 到 8 左右, 陈化 6 d 后在 80°C 下回流 16 h 除去氨气, 用 $0.22\ \mu\text{m}$ 的有机系聚偏氟乙烯滤膜过滤备用。

5) 疏水溶胶

以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为前驱体, 以无水乙醇为互溶剂, 浓盐酸为催化剂, 在常温下将 MTES、无水乙醇、去离子水、浓盐酸按照摩尔比为 1:40:1:0.01 的比例混合, 剧烈搅拌 2 h 后, 陈化 6~9 d 得到疏水溶胶。

6) 疏水改性 SiO_2 溶胶

把陈化好的各组碱催化 SiO_2 溶胶按不同的体积比与疏水溶胶混合反应 30 min 后, 常温下陈化 2~3 d, 用 $0.22\ \mu\text{m}$ 有机系聚偏氟乙烯滤膜过滤备用。

2.2 制备减反膜

首先, 在经洗涤剂、丙酮、无水乙醇、去离子水各超声清洗 15 min 后经氮气吹干的超白玻璃上制备得到的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合溶胶, TiO_2 溶胶和疏水改性 SiO_2 溶胶通过浸渍提拉法以一定提拉速度先镀上 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 膜, 80°C 下干燥 10 min, 再在 400°C 下煅烧 2 h 作为第一层; 然后, 在上述的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 膜上镀 TiO_2 膜, 在 400°C 下热处理 2 h 后完成第二层膜制备; 最后, 在制备的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层膜基础上, 利用制备的疏水 SiO_2 溶胶镀制第三层(最外层)疏水改性 SiO_2 层。制备的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 三层复合膜在 200°C 热处理 30 min, 再在 400°C 下热处理 30 min, 得到 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 疏水性减反膜。

2.3 测试表征

采用 M-2000UI 型(J.A.Woollan Co)椭偏仪对各膜层厚度和折射率进行拟合, 通过拟合所得到的厚度和折射率参数来修改实验参数。利用日本岛津生产的 UV2600 测量实验中各组薄膜的透过率, 不同工艺参数下制备的薄膜经热处理后, 以空气为背景扫基线, 测量样品的透射率变化规律。采用扫描电子显微镜(Tescan MIRA3 XMH)观察外层薄膜的断面形貌并判定膜层厚度。采用视频光学接触角测量仪(Dataphysics DCAT20)测量薄膜与水的接触角。

3 结果与讨论

3.1 TiO_2 含量对 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 膜折射率的影响

TiO_2 为高折射率材料, SiO_2 为低折射率材料, 向 SiO_2 溶胶中掺杂不同量的 TiO_2 溶胶可以调节 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜的折射率, 使其与膜系设计软件设计的理论值匹配。实验结果表明, 随着 TiO_2 含量的增加, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 膜的折射率不断增大, 当 TiO_2 含量在 20mol%~70mol%之间时, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜的折射率呈线性增长关系, 实验结果如图 2 所示。

3.2 薄膜透过率

对于 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合膜, 各层薄膜的厚度和折射率匹配问题是影响薄膜最终透过率的关键因素, 薄膜的厚度可以通过改变提拉速度来控制。

3.2.1 TiO_2 层膜厚对三层膜透过率的影响

在 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 膜的制备过程中为了保证单一变量关系, 在保证第一层 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 层和最外层 SiO_2 疏水层的厚度不变且都为膜系设计软件所要求值的前提下, 通过改变提拉速度来调节 TiO_2 层的厚度。采用分光光度计测得三层膜的透射率曲线如图 3 所示, 从图中可知, 在 350~450 nm 区间段各组 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜平均透过率都高达 98%; 随着 TiO_2 层厚度的增加, 在 450~700 nm 区间段, 三层膜的透过率大小依次为 $c>b>a>d>e>f$, 即随着 TiO_2 厚度的增加, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜透率先增加后减小, 当提拉速度为 400 和 420 mm/min 时, 中间 TiO_2 层膜厚分别为 121 nm 和 127 nm, 非常接近理论要求厚度 125.0 nm 时, 三层膜的透过率最高。其他各组 TiO_2 层, a 组 TiO_2 膜厚小于理论值, d、e、f 三组 TiO_2 膜厚高于理论值, 且 TiO_2 层厚度偏离理论

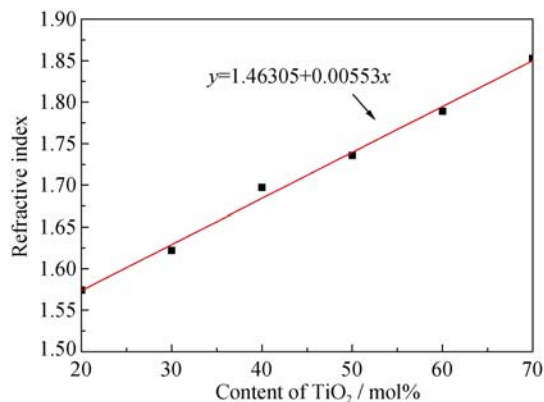


图2 TiO_2 含量对 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜折射率的影响

Fig. 2 Effect of TiO_2 content on the refractive index of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ film

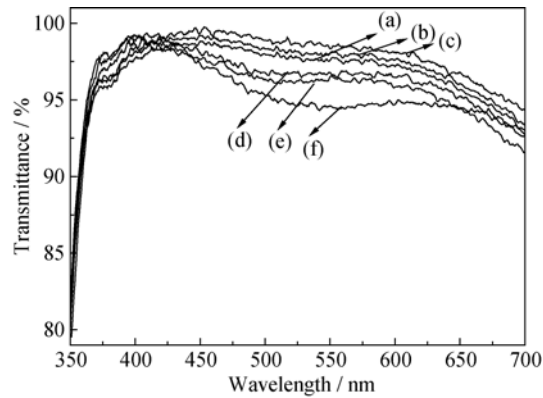


图 3 TiO_2 层不同提拉速度制备的三层膜透过率
Fig. 3 Transmittance of triple-layer antireflective film with TiO_2 layer prepared at different pulling rates
(a) 380 mm/min; (b) 400 mm/min; (c) 420 mm/min; (d) 440 mm/min; (e) 460 mm/min; (f) 480 mm/min

值越大, 薄膜高透过率区间范围越窄。由上述结果可知, 中间 TiO_2 层厚度决定了三层膜的高透过率区间范围的大小, 任何偏离 TiO_2 理论厚度值都会造成整个增透区间的减小, 也就是说半波长 TiO_2 层, 起到了平滑过渡透过率曲线作用。

3.2.2 SiO_2 层膜厚对三层膜透过率的影响

保证 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 最里层和中间 TiO_2 层厚度不变的情况下, 通过改变提拉速度来调节疏水 SiO_2 层的厚度。采用分光光度计测得三层膜的透过率曲线如图 4 所示, 从图中可以看出, 膜层在 375~450 nm 波长范围, 保持着高的透过率, 而长波段区间三层膜透过率逐渐减小, 但是 450~700 nm 区间段, 薄膜透过率变化不大, 这也说明中间 TiO_2 层的平滑过渡透过率曲线的作用。随着提拉速度的增大, 各组薄膜的透过率大小顺序为 $d > c > e > b > a$, 即随提拉速度的增加, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜整个可见光范围内

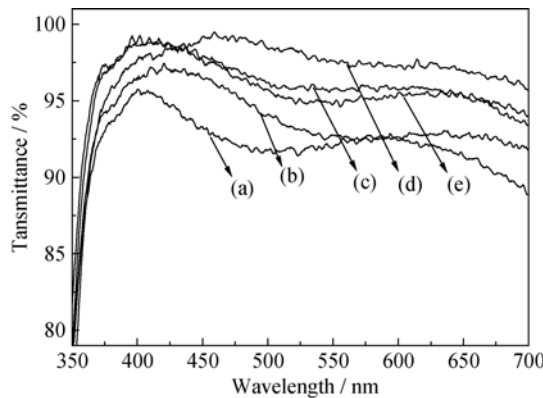


图 4 SiO_2 层不同提拉速度制备的三层膜的透过率
Fig. 4 Transmittances of triple-layer antireflective films with SiO_2 layer prepared at different pulling rates
(a) 380 mm/min; (b) 400 mm/min; (c) 420 mm/min; (d) 440 mm/min; (e) 460 mm/min; (f) 480 mm/min

透率先增大后减小, 当提拉速度为 190 mm/min 时, SiO_2 层厚度为 98 nm, 接近膜系设计理论值; 而 a、b、c 三组 SiO_2 层厚度小于理论值, e 组 SiO_2 层厚度大于理论值。总之, 在保证前两层厚度达到理论值的前提下, SiO_2 厚度决定了膜层最终平均透过率大小。

3.2.3 工艺参数优化后的薄膜透过率

综合提拉速度对膜厚的影响以及膜厚对薄膜透过率影响, 制备三层膜的最佳工艺参数, 包括各层膜的提拉速度、膜厚以及膜层折射率见表 2 所示。实验中疏水 SiO_2 层提拉速度为 190 mm/min, 中间 TiO_2 层提拉速度为 420 mm/min, 内层 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合层提拉速度为 190 mm/min 时, 薄膜的最终透过率如图 5 所示, 从图中可以看出三层薄膜在 400~700 nm 波长范围, 平均透过率达到 97.03%。

图 6 为薄膜断面 SEM 照片, 可以看出各膜层厚度除最里层 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 层厚度偏离理论厚度值较大外, 中间层和最外层均非常接近理论膜厚值, 制备的薄膜透过率较高。薄膜透过率比膜系设计理论值稍微偏低, 这主要是由于提拉过程中各层膜厚与理论膜存在一定的偏差以及在理论设计时薄膜折射率

表 2 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 三层减反射膜理论和实验参数
Table 2 Calculated and experimental parameters of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ triple-layer antireflective film

	Calculated		Experimental		
	Refractive index	Layer thickness/nm	Refractive index	Layer thickness/nm	Pulling rate/(nm·min ⁻¹)
Glass	1.52	—	1.52	—	—
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	1.70	80.9	1.70	72	190
TiO_2	2.20	125.0	2.20	127	420
SiO_2	1.44	95.5	1.44	96	190

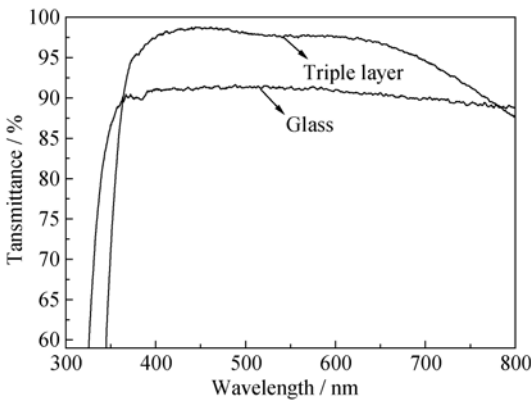


图 5 最佳工艺参数下三层膜透过率曲线
Fig. 5 Transmittance curve of triple-layer antireflective film with optimized process parameters

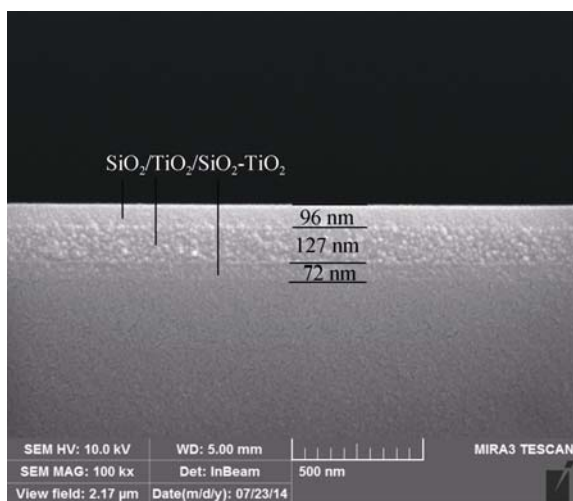
图6 SiO₂/TiO₂/SiO₂-TiO₂ 多层膜截面 SEM 照片

Fig. 6 Sectional image of SiO₂/TiO₂/SiO₂-TiO₂ multiplayer antireflective film

都是以某一特定波长处的折射率为参考值, 忽略了实际中材料折射率随波长变化而发生改变的情况。

3.3 疏水性能

SiO₂/TiO₂/SiO₂-TiO₂ 三层膜结构中, SiO₂ 层作为最外层, 由于膜表面富含亲水基团(Si-OH), 易吸收周围环境的水汽, 导致三层膜的透光率下降。此外空气中的粉尘也易吸附于薄膜表层, 如果薄膜不具备自清洁性能将会对薄膜透过率造成影响。针对减反射膜吸潮引起薄膜透过率下降问题可从以下三个方面考虑: (1)通过改变薄膜表面粗糙度来获得疏水性^[13], 其原理同荷叶疏水原理一样。此方法虽然可在一定程度上提高薄膜的疏水性, 但是只能利用增加漫反射来减少反射率, 未能从根本上解决减反射; (2)对膜层进行后处理工艺, 通过在疏水性试剂中浸泡后再热处理或在一定气氛条件下热处理等方式, 引入疏水基团来取代薄膜表面部分 Si-OH 等亲水基团, 从而提高减反射膜的疏水性^[14], 该方法缺点是膜处理时间长, 效率低下, 不易推广; (3)对膜层进行修饰改性使其具备疏水性^[15], 即通过掺杂等方式, 用惰性有机基团置换或部分置换具备活性的-OH 基团。通常采用疏水性的烷氧基团来代替亲水性-OH, 在防水的同时也防灰尘污染, 应用价值高。碱催化制备的 SiO₂ 溶胶镀膜后孔隙率大, 膜层折射率偏低且膜层耐摩擦性能欠佳, 为了进一步提高薄膜折射率和膜层附着力, 本实验通过调节醇硅摩尔比和添加甲基三乙氧基硅烷溶胶来减小颗粒粒径和膜层孔隙率, 同时掺杂甲基三乙氧基硅烷溶胶来增加膜层附着力和疏水性能。

3.3.1 MTES 掺杂浓度对薄膜疏水性能的影响

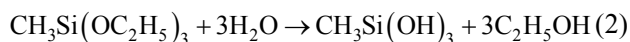
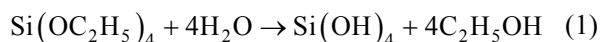
采用微量移液器将水滴轻轻滴加在有碱催化

SiO₂ 薄膜表面, 发现未掺杂的薄膜表面水滴完全舒展开来, 表现出非常好的亲水性。随着 MTES 掺杂比例的增加, 水滴在薄膜表面逐渐突起来, 并逐渐转变为半球形甚至变成球形, 薄膜与水接触角大小如图 7 所示。从图 7 可以看出掺杂 MTES 比例为 0~50mol% 的各组薄膜与水的接触角依次为 7.4°、101.5°、114.6°、119.2°、129.5°、131.5°。未改性的 SiO₂ 薄膜接触角非常小, 这是因为碱催化制备的 SiO₂ 薄膜表面含有大量的羟基, 薄膜易吸附水汽, 随着 MTES 的加入, 改性后的 SiO₂ 薄膜和水接触角迅速增加到 101.5°; 随着 MTES 含量进一步增大, SiO₂ 薄膜与水的接触角增长缓慢, 当掺杂比增加到 40mol% 以上时, 薄膜接触角基本上保持不变, 继续增加 MTES 含量对接触角影响较小。

3.3.2 MTES 疏水改性机理分析

碱催化制备的 SiO₂ 薄膜由大量的 SiO₂ 颗粒堆积而成, 大量的羟基附着在 SiO₂ 颗粒表面, 薄膜即使在煅烧后还存在大量羟基基团。MTES 的加入实际上是通过两者中间产物的缩聚反应把-CH₃ 引入到 SiO₂ 网络结构中去, 具体的反应过程见反应式 (1)、(2)和(3)。

水解反应:



聚合反应:



为了进一步了解薄膜的疏水机理, 利用红外光谱仪测得各组掺杂 MTES 改性薄膜的红外吸收光谱, 如图 8 所示。从图 8 可以看出, 未掺杂时薄膜在 960 和 3400 cm⁻¹ 波数处分别出现 Si-OH 伸缩振动吸收峰和 OH 基团反对称伸缩振动吸收峰^[16], 这

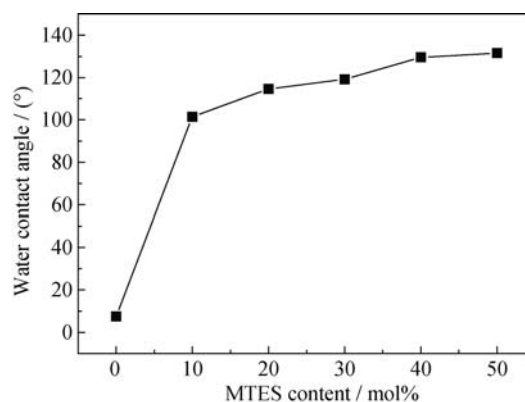


图7 不同 MTES 掺杂比制备的 SiO₂ 薄膜表面接触角的影响
Fig. 7 Surface water contact angles of SiO₂ films prepared with different MTES doping ratios

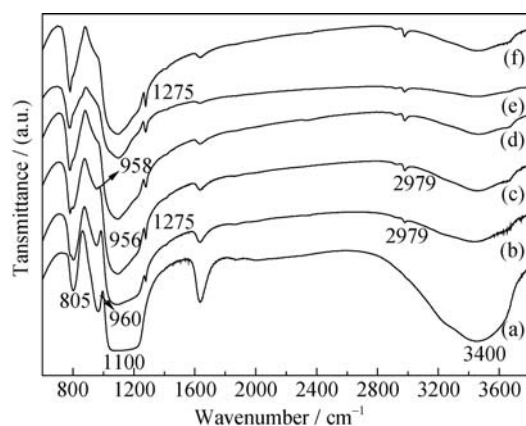


图 8 不同 MTES 掺杂比制备的 SiO_2 薄膜红外光谱

Fig. 8 Infrared spectra of SiO_2 films prepared with different MTES doping ratios

(a) 0; (b) 10mol%; (c) 20mol%; (d) 30mol%; (e) 40mol%; (f) 50mol%

就使得空气中的水份极易吸附在薄膜表面, 导致薄膜透过率下降。各组试样在 1100 cm^{-1} 处均有强的 Si-O-Si 特征吸收峰, 该峰所处位置为 Si-O-Si 伸缩振动峰^[16]。随着 MTES 的加入, 薄膜的红外光谱曲线在 1275 cm^{-1} 处出现了甲基基团的吸收峰, 该吸收峰是与中心 Si 原子连接的甲基中碳氢键的弯曲振动吸收峰^[17]。随着 MTES 掺杂比例的增加, 1275 cm^{-1} 处的吸收峰不断增强, 在 2979 cm^{-1} 处还出现了新的吸收峰, 该峰为 C-H 键伸缩振动峰, 它随着 MTES 的加入也呈现从无到有, 再不断增强的变化趋势, 这表明由 MTES 和 TEOS 水解中间产物的共聚合反应制备溶胶中甲基被成功添加到 SiO_2 网络结构中。通过对比掺杂 MTES 溶胶制备的改性薄膜和未改性薄膜的 IR 谱发现, 在 960 cm^{-1} 处的吸收峰值随着 MTES 掺杂量的增加, 该吸收峰不断减弱, 在掺杂比为 30% 的薄膜中基本上消失了。这同样说明疏水基团甲基的加入使得薄膜结构中的亲水基团羟基不断减少, 从而使薄膜的疏水性能不断提高。

3.4 耐环境性能

将制备好的宽光谱疏水性减反射膜、宽光谱减反射膜以及空白玻璃放置于室外两个月后, 取回用清水冲洗后, 分别测量初始样品与清洗后样品透过率变化曲线, 如图 9 所示。从图 9 可以看出, 镀有三层疏水膜的样品放置室外 2 个月后, 薄膜平均透过率相对未处理的三层膜仅下降 1.61%; 玻璃基底放置室外 2 个月后, 平均透过率相对未处理的下降了 4.17%。另外, 耐候测试后的疏水薄膜经清洗后透过率仅下降 0.143%(400~800 nm), 同样说明薄膜具有较好的耐候性能。

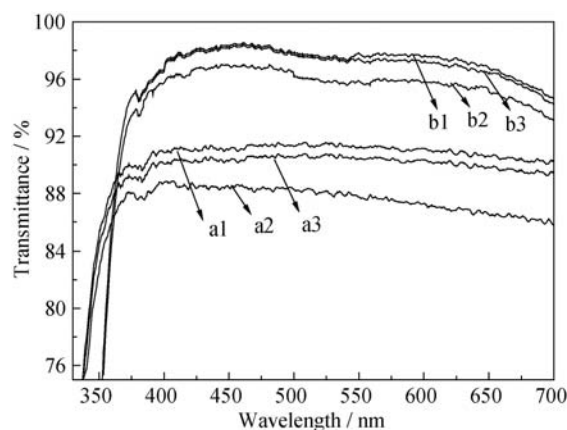


图 9 超白玻璃与三层疏水膜耐候性测试前后透射率曲线

Fig. 9 Transmittances of low-ion glass and triple-layer antireflective films after environment resistant test

a₁) glass, a₂) glass without cleaning, a₃) glass after cleaning, b₁) triple-layer film, b₂) triple-layer film without cleaning, b₃) triple-layer film after cleaning

4 结论

利用 TFCalc 膜系设计软件, 结合溶胶-凝胶技术探究了宽波段高透过率 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 减反膜的制备工艺, 并对薄膜的耐环境性能进行了测试分析。主要结论如下:

1) 结合 TFCalc 软件膜系设计, 高增透型三层宽光谱减反膜的膜层、厚度和折射率从内到外依次为: 内层 SiO_2 - TiO_2 , 80.9 nm, 折射率 1.70; 中间层 TiO_2 , 125.0 nm, 折射率 2.2; 外层 SiO_2 , 95.5 nm, 折射率 1.44。薄膜在 300~700 nm 可见光范围内平均透过率高达 98% 左右。

2) 利用甲基三乙氧基硅烷(MTES)疏水改性碱催化制备的 SiO_2 溶胶, 镀膜热处理得疏水 SiO_2 层, 当 MTES 溶胶掺杂比为 50mol% 时, 薄膜与水接触角为 131.5° , 薄膜折射率为 1.436, 基本符合 TFCalc 设计中 SiO_2 层所需折射率值, 在保证薄膜机械强度的前提下具有优良的疏水改性作用。

3) SiO_2 - TiO_2 层、 TiO_2 层和 SiO_2 层分别采用提拉速度为 190、420 和 190 mm/min 进行制备时, 三层复合减反膜在 400~700 nm 范围内平均透过率为 97.03%, 接近理论设计值, 且薄膜具有优良的耐环境性能。

参考文献:

- [1] DEUBENER J, HELSCH G, MOISEEV A, *et al.* Glasses for solar energy conversion systems. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009, **29**: 1203-1210.
- [2] YE H P, ZHANG X X, ZHANG Y L, *et al.* Preparation of antire-

- flective coatings with high transmittance and enhanced abrasion-resistance by a base/acid two-step catalyzed Sol-Gel process. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2011, **95(8)**: 2347–2351.
- [3] VICENTE G S, BAYON R, GERMAN N, *et al.* Long-term durability of Sol-Gel porous coatings for solar glass covers. *Thin Solid Films*, 2009, **517(10)**: 3157–3160.
- [4] HELSCH G, MÖS A, DEUBENER J, *et al.* Thermal resistance of nanoporous antireflective coatings on silica glass for solar tower receivers. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2010, **94(12)**: 2191–2196.
- [5] PRADO R, BEOBIDE G, MARCAIDE A, *et al.* Development of multifunctional Sol-Gel coatings: anti-reflection coatings with enhanced self-cleaning capacity. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2010, **94(6)**: 1081–1088.
- [6] WANG JIAN-WU, BAI YU-CHEN, YAO WEI, *et al.* Preparation and investigation of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ antireflective coatings with self-cleaning and scratch-resistant properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(7)**: 769–773.
- [7] YAN L H, CHI F T, JIANG X B, *et al.* Preparation of hydro-oleophobic silica antireflective coating. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22(6)**: 1247–1250.
- [8] LI X, SHEN J. A Scratch-resistant and hydrophobic broadband antireflective coating by Sol-Gel method. *Thin Solid Films*, 2011, **519(19)**: 6236–6240.
- [9] XIAO B, ZHANG Y L, ZHANG X X, *et al.* Focus on moisture-resistance and hydrophobicity of SiO_2 antireflective film improved by poly(isopropylene oxide) glycerolether. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2011, **60(1)**: 11–16.
- [10] LEI M A, LI F S, SAKAE T, *et al.* Cost-effective nanoporous $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties. *Appl. Energy*, 2013, **112**: 1198–1205.
- [11] YE L, ZHANG Y, ZHANG X, *et al.* Sol-Gel preparation of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ broadband antireflective coating for solar cell cover glass. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, **111**: 160–164.
- [12] 唐晋发, 顾培夫, 刘旭等著. 现代光学薄膜技术. 杭州: 浙江大学出版社, 2006.
- [13] NOSTELL P, ROOSA A, KARLSSON B. Optical and mechanical properties of Sol-Gel antireflective films for solar energy applications. *Thin Solid Films*. 1999, **351**: 170–175.
- [14] CHANG Y C, MEI G H, CHANG T W, *et al.* Design and fabrication of a nanostructured surface combining antireflective and enhanced-hydrophobic effects. *Nanotechnology*, 2007, **18(28)**: 285 303.
- [15] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, **202(1)**: 1–8.
- [16] ZHANG X X, CAO C R, XIAO B, *et al.* Preparation and characterization of polyvinyl butyral/silica hybrid antireflective coating: effect of PVB on moisture-resistance and hydrophobicity. *Sol-Gel Sci. Technol.*, 2010, **53(1)**: 79–84.
- [17] WADA M, KAMIYA K, NASU H. X-ray diffraction analysis of SiO_2 gel prepared from monomethyl-tri-ethoxysilane by the Sol-Gel method. *Phys. Chem. Glasses*, 2002, **33(2)**: 56–60.