

目前使材料获得减反效果主要有以下几种技术：从氧化硅溶胶中提拉成膜、液体或气体的表面蚀刻以及光刻。所有这些薄膜都是多孔或表面凹凸不平结构，力求获得较低的折射率。蚀刻技术通常对环境造成污染而且蚀刻时间较长，但是获得的薄膜稳定性很好，也有很好的减反效果。Sol-Gel 法制得的薄膜有很好的光学效果，而且工艺简单，成膜时间短，对环境无污染，只是在抗刻划和强度性能方面还需要进一步提高。SiO<sub>2</sub> 膜材的孔隙率达到 50% 左右时，其折射率为 1.21 左右<sup>[5]</sup>，从工艺上来说比较容易实现，因此镀减反膜一般选用 SiO<sub>2</sub> 作为成膜材料。

本文介绍了物理和化学两种方法在玻璃表面制备 SiO<sub>2</sub> 减反射薄膜，并对减反效果进行比较，初步分析了薄膜结构与性能的关系。

## 2 实验

### 2.1 薄膜制备

#### 2.1.1 射频溅射(物理气相沉积)

以清洁的载玻片为衬底，使用 SiO<sub>2</sub> 靶材，固定射频电流、射频电压、真空度、两极距离和衬底温度，改变 O<sub>2</sub> 的流量(0, 15, 20sccm)溅射 30min。

#### 2.1.2 Sol-Gel 方法(化学方法)

采用分析纯的正硅酸乙酯(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)为前驱体，选用氨水 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 作催化剂。按照图 1 所示的流程进行溶胶的配制。溶胶的制备过程在通风柜中进行，使用磁力搅拌器进行配制。溶胶配好后，立即密封，在室温下陈化，经不同时间的陈化后进行提拉涂膜。涂膜玻片经预处理和退火处理后，一层多孔 SiO<sub>2</sub> 膜就在玻片表面形成。

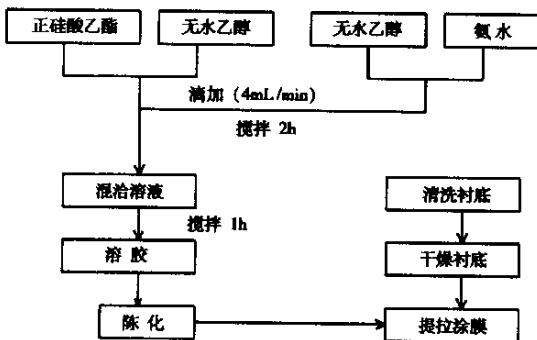


图 1 SiO<sub>2</sub> 薄膜制备工艺流程图

Fig. 1 Process of preparation of silica films

玻璃衬底的清洁度对于膜层的均匀性以及薄膜结合性都有显著的影响，因此衬底的清洗工艺十分重要。根据多次试验，确定了以下的清洗工艺程序：

载玻片玻璃→蒸馏水超声波清洗→稀酸超声波清洗→稀碱超声波清洗→蒸馏水超声波清洗→有机溶剂脱脂→风筒吹干

### 2.2 测试方法

使用上海天美科学仪器有限公司的 UV-VIS8500 型紫外可见分光光度计，对镀膜玻片在 200~1100nm 波长范围内的透过率进行测量。红外光谱分析在美国 Bio-Rad 公司生产的 Bio-Rad Excalibur Series FTS-3000 型傅里叶变换红外光谱仪上进行，将分别陈化 6 天和 20 天的溶胶滴加在溴化钾压片上室温干燥或 450 C 退火处理后进行测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 射频溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜

利用紫外/可见光谱仪对不同氧气流量条件制备的薄膜进行可见光范围的透过率测试，图 2 和图 3 是各种样品的透过率曲线。

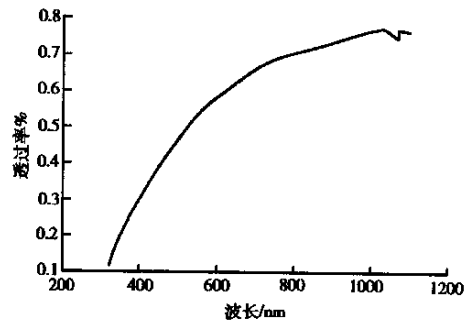


图 2 射频溅射(不加氧气)薄膜透过率

Fig. 2 Transmittance of the coating with RF sputtering process (without O<sub>2</sub>)

图 2 为 SiO<sub>2</sub> 靶在仅通氩气(流量为 16sccm)的条件下沉积薄膜的透过率曲线。且试验发现薄膜颜色为茶色，透过率很低，无任何增透效果。该层薄膜是缺氧条件下沉积得到的 SiO 薄膜，故无增透效果。

图 3 中曲线 a 为氧气流量 15sccm, Ar 流量 15sccm 条件下溅射成膜，曲线 b 为氧气流量

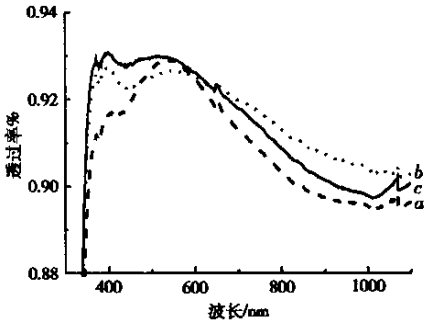


图 3 射频溅射(不同氧气流量)薄膜透过率

Fig. 3 Transmittance of the coatings with RF sputtering process (with different flux of O<sub>2</sub>)

20sccm, Ar 流量 10sccm 条件下溅射成膜, 曲线 *c* 为空白玻璃衬底的透过率. 玻璃镀膜后为无色透明, 但透过率无明显增加. O<sub>2</sub> 流量 15sccm 条件下溅射的薄膜在 600nm 波长处形成一峰值, 整体上透过率都明显下降. O<sub>2</sub> 流量 20sccm 条件下溅射的薄膜平均透过率较 O<sub>2</sub> 流量 15sccm 条件下溅射的薄膜有所提高, 透过率曲线形成两个峰值与衬底透过率曲线形状相似, 在 600nm 以上波长范围透过率略高于衬底. 具体原因有待进一步研究. 显而易见, 溅射所得薄膜的致密性很好, 气孔率很低, 根据(1)、(2)式可知薄膜折射率较高, 所以对玻璃衬底的减反效果就不明显.

### 3.2 Sol-Gel 法

#### 3.2.1 光学透过率

利用紫外/可见光谱仪测试不同条件下制备的薄膜的透过率曲线如图 4~6 所示; 图 4~6 中实线都代表未镀膜玻璃; 图 4 中曲线 *a* 表示样品在一定溶胶中拉膜经 450℃ 退火处理后的透过率变化; 曲线 *b* 表示样品在相同溶胶中拉膜后经 500℃ 退火处理后的透过率变化; 曲线 *c* 表示样品在相同溶胶中拉膜后经 550℃ 退火处理后的透过率变化. 图 5 中曲线 *a* 表示样品在摩尔浓度为 0.2M 的溶胶中拉膜后经一定处理后的透过率变化; 曲线 *b* 表示样品在摩尔浓度为 0.4M 的溶胶中拉膜后经相同处理后的透过率变化; 曲线 *c* 表示样品在摩尔浓度为 0.6M 的溶胶中拉膜后经相同处理后的透过率变化. 图 6 中曲线 *a* 表示一定浓度的溶胶陈化 1 天后拉膜经一定处理后样品的透过率变化; 曲线 *b* 表示陈化 3 天的溶胶经相同处理后样品的透过率变化; 曲线 *c* 表

示陈化 6 天的溶胶经相同处理后样品的透过率变化.

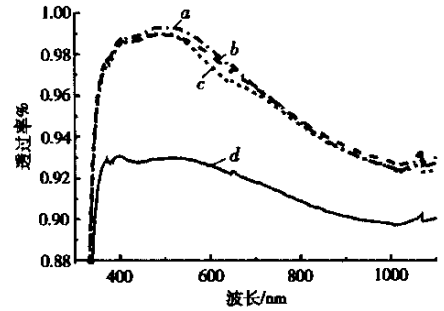


图 4 不同退火温度下的透过率变化

Fig. 4 Transmittance of the coatings with different annealing temperatures

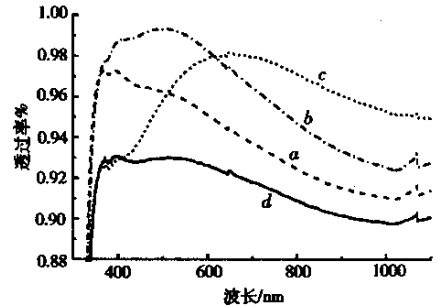


图 5 采用不同浓度溶胶的透过率变化

Fig. 5 Transmittance of the coatings by using Sols with different concentrations

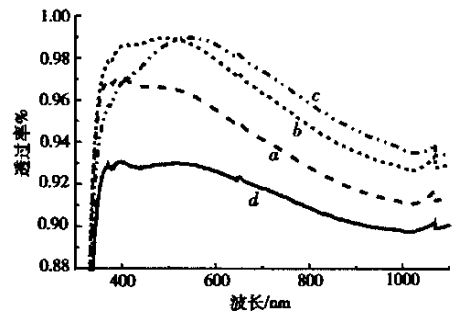


图 6 不同陈化时间透过率变化

Fig. 6 Transmittance of the coatings with different aging times

由图 4~6 的实验结果可知 Sol-Gel 法制备的减反射薄膜具有很好的减反效果. 在特定波长最高透过率可达到 99.3%, 且在较宽的波长范围 350~780nm 内都有较好的透过率, 且平均有 5~6% 提

高,在 780~1100nm 范围内透过率也有 3%~4% 的提高.这样可以明显提高太阳能的利用效率.与图 7 德国 Fraunhofer ISE 的早期实验结果相比,我们的薄膜透过率曲线峰值较平缓,即我们获得最高透过率的波长范围较宽,对可见光谱的利用率更高.

综上所述,我们认为影响薄膜透过率的因素可有以下几点:

(1)由图 4 可知,随着退火温度的增加透过率略有下降.因为退火温度增加,薄膜烧结度提高,气孔率就会下降,引起折射率的增加而使透过率下降,又由于薄膜厚度为纳米级,故其退火后也不会很致密,所以透过率下降很小.

(2)由图 5 可知,薄膜透过率在某一浓度下达到最高值,随着浓度的继续增加透过率会下降而且光学增透峰值中心向长波方向移动.由于溶胶浓度增加,溶胶的粒度也会增加,当达到某一浓度时,颗粒粒度分布均匀,孔洞结构均一,出现较好的增透效果.当浓度继续增加,颗粒团聚,形成较大的不规则网状大孔或链状的分维网路结构,增透效果反而下降<sup>[6]</sup>.而且浓度增加使得相同提拉条件下制备的薄膜厚度增加,光学增透峰值中心向长波方向移动.

(3)由图 6 可知,陈化时间对透过率也有较明显的影响,随着陈化时间加长透过率也会达到一个最

高值,继续增加陈化时间增透效果就会略有下降,而且光学增透峰值中心会向长波方向移动.这是因为随着陈化时间的增加,颗粒逐渐长大,粘度增加,提拉时膜层比较均匀.在某一陈化时间内颗粒粒径分布很窄,颗粒大小适当,孔结构均一,出现较好的增透效果.但继续陈化,颗粒进一步长大,产生不均匀大颗粒,堆积后形成较大孔径,造成光散射损失,影响增透效果.同时,由于粘度的增加,也引起膜厚的变化,致使增透峰值中心向长波方向移动<sup>[7]</sup>.

### 3.2.2 SiO<sub>2</sub> 溶胶的红外光谱研究

为了更清楚了解 SiO<sub>2</sub> 溶胶凝胶的结构变化,我们对样品进行了红外光谱分析(如图 7 所示).图中曲线 *a* 表示 SiO<sub>2</sub> 溶胶陈化 6 天室温干燥后的红外光谱,*b* 表示 SiO<sub>2</sub> 溶胶陈化 20 天室温干燥后的红外光谱,*c* 表示陈化 6 天的 SiO<sub>2</sub> 溶胶经 450℃ 退火后的红外光谱.结果表明,在 3444cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是 OH—基团伸缩振动引起的,与游离水(毛细孔水和表面吸附水)有关.2978cm<sup>-1</sup> 处为—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 基团中 CH—伸缩振动所引起的.1107cm<sup>-1</sup> 处为 Si—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 的吸收峰(一对双峰),957cm<sup>-1</sup> 为 Si—OH 中的 Si—O 伸缩振动频率,1090cm<sup>-1</sup> 和 810cm<sup>-1</sup> 附近是 Si—O—Si 吸收峰<sup>[8]</sup>,470cm<sup>-1</sup> 附近是无定形 SiO<sub>2</sub> 的特征振动.

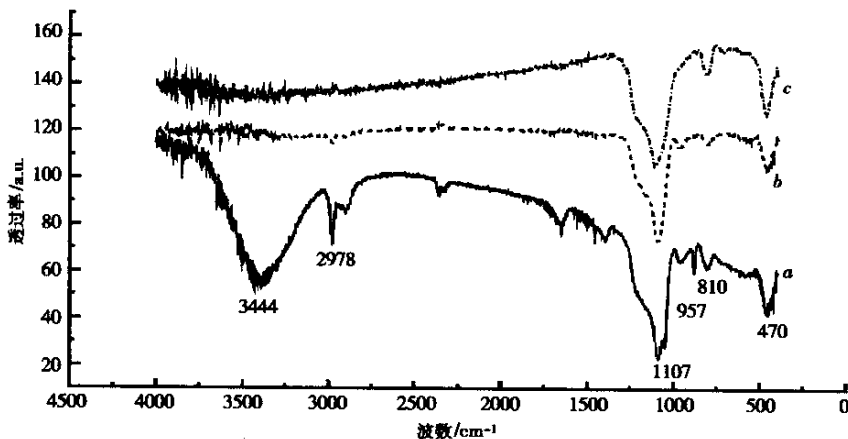


图 7 SiO<sub>2</sub> 溶胶经不同条件处理后的红外光谱图

Fig. 7 FT-IR spectra of the silica Sol after different treatments

由图 7 可知,溶胶陈化 20 天后,有机基团完全消失,Si—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 的吸收峰(一对双峰)转变为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰,仅存在 Si—OH 中的 Si—O 伸缩振动峰以及 810cm<sup>-1</sup> 和 470cm<sup>-1</sup> 附近的

无定形 SiO<sub>2</sub> 的特征振动.而经过 450℃ 退火后 Si—OH 中的 Si—O 伸缩振动峰也消失了,只剩下 Si—O—Si 的吸收峰.

## 4 结论与展望

(1) 按照我们目前的工艺,使用射频溅射制备减反薄膜未得到较好的增透效果.

(2) 采用 Sol-Gel 方法在碱性催化条件下,在一定浓度和陈化时间下制备的薄膜可达到最高透率,而退火温度的增加会使薄膜透过率略有下降.

(3) 红外光谱分析可知溶胶随着陈化时间的延长,其有机基团逐渐消失,陈化 20 天后只剩下 Si—OH 和 Si—O—Si 键;薄膜经过 450℃ 退火处理后有机基团完全消失,只剩下无定形 SiO<sub>2</sub>.

减反射玻璃有广阔的发展前景,不但可以用于玻璃幕墙的减反射、提高太阳能热水器的效率等方面,而且可以在冬天用于北方地区通过增加透射来节约热能.我们可以考虑调整薄膜透过的选择性,使其在某一波长范围内增透,其他范围内不透过.例如,使其可见光全部透过而红外不透过,这样就可以用于南方地区以减少空调的使用量,为我国节省大量的能源.

### 参考文献

[ 1 ] Cao Wei. Pollution of the inhabitable environment and prevention and remedy. Architecture of Central China, 1999, 17(1): 1 (in Chinese) [曹伟. 城市化进程中居住环境的污染及其防治对策. 华中建筑, 1999, 17(1): 1]

- [ 2 ] Nostell P, Roos A, Karlsson B. Optical and mechanical properties of Sol-Gel antireflective films for solar energy applications. Thin Solid Films, 1999, 351: 170
- [ 3 ] Ding Zishang, Weng Wenjian. Development of Sol-Gel technology. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1993, 21(5): 443 (in Chinese) [丁子上, 翁文剑. 溶胶-凝胶技术制备材料的进展. 硅酸盐学报, 1993, 21(5): 443]
- [ 4 ] Yoldas B E, Partlow D P. Wide spectrum antireflective coating for fused silica and other glass. Appl Opt, 1984, 23(9): 1418
- [ 5 ] Zhang Lin, Du Kai, et al. Preparation of silica antireflective coating for UV-laser. Acta Optic Sinica, 1996, 16(7): 998 (in Chinese) [张林, 杜凯等. 紫外激光 SiO<sub>2</sub> 减反膜的制备. 光学学报, 1996, 16(7): 998]
- [ 6 ] Sun Jihong, Fan Wenhao, et al. Network structure of SiO<sub>2</sub> sols and their Sol-Gel derived optical coating. Optical Technology, 1999, 4: 1 (in Chinese) [孙继红, 范文浩, 等. SiO<sub>2</sub> 溶胶的簇团特性及其对增透膜光学性能的影响. 光学技术, 1999, 4: 1]
- [ 7 ] Tang Jiamiao, Zhu Congshan, et al. Effect of particles distribution on antireflectivity of the coatings. Acta Optica Sinica, 1997, 17(3): 338 (in Chinese) [汤加苗, 朱从善, 等. 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, 1997, 17(3): 338]
- [ 8 ] Liu Yurong, Du Kaiying, Li Guanqi. Effects of substrate temperature on properties of silicon dioxide thin-film deposited by direct photochemical vapor deposition. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(8): 825 (in Chinese) [刘玉荣, 杜开瑛, 李观启. 衬底温度对直接光 CVD SiO<sub>2</sub> 薄膜特性的影响. 半导体学报, 2002, 23(8): 825]

# Preparation and Performances of Antireflective Coating\*

Zhang Xuena<sup>1</sup>, Xu Xueqing<sup>1</sup>, Shen Hui<sup>1,2</sup> and Zheng Yuehua<sup>1</sup>

(1 *South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*)

(2 *Guangzhou Institute of Energy Conversion, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510070, China*)

**Abstract:** The preparations of silica antireflective coating on glass by sol-gel process and RF sputtering process are discussed and compared. The effects of sol concentration, aging and annealing on antireflectivity are investigated. While the sol concentration is 0.4M, aging time is 6 days and annealing temperature is 450 C, the transmittance of the coated glass can reach up to 99.3%. The structure of sol and gel is studied using IR spectroscopy, and it is found that the Si—O—Si bonds were strengthened after aging and annealing.

**Key words:** silica coating; antireflectivity; Sol-Gel process; IR spectroscopy

**PACC:** 7865; 8115; 8140

**Article ID:** 0253-4177(2003)S0-0085-06

---

\* Project supported by Hundred Talents Plan of The Chinese Academy of Sciences

Zhang Xuena female, was born in 1976, MS candidate. Her research activities are in materials.

Xu Xueqing female, was born in 1969, assistant professor. Her research activities are in materials.

Shen Hui male, was born in 1956, professor. His research activities are in materials.

Received 16 September 2002, revised manuscript received 21 November 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics