

PVB 掺杂有机无机复合 SiO₂ 增透膜的制备和表征

曹聪蕊¹ 蓝 芳¹ 陈 宁² 张清华² 江 波^{*,1}

(¹ 四川大学化学学院, 成都 610064)

(² 成都精密光学工程研究中心, 成都 610041)

摘要: 以聚乙烯醇缩丁醛(PVB)为有机掺杂剂,正硅酸乙酯为前驱体,氨水为催化剂,利用溶胶-凝胶法制备出了一种新型的有机无机复合二氧化硅增透膜。采用红外光谱、X 射线衍射、粒度分析、紫外分光光度法、椭偏测定、原子力显微镜、静滴接触角测量等对膜层性质进行了表征。结果表明:PVB 分子的引入并没有引起增透膜结构的变化。在相同的实验条件下,未经 PVB 掺杂的 SiO₂ 增透膜在 720 nm 处的峰值透过率为 99.8%,而 PVB 掺杂后的 SiO₂ 复合膜在 840 nm 处的峰值透过率在 99.9%以上。掺杂膜层变厚,峰值透过率朝长波方向移动。掺杂前后增透膜对水的接触角从 29°增加到 71°,膜层的疏水性得到明显提高。

关键词: PVB; 有机无机复合二氧化硅增透膜; 透过率; 疏水性

中图分类号: O613.72; TQ324.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1104-04

Preparation and Characteration of Polyvinyl Butyral(PVB) Doped Organic-Inorganic Hybrid Silica Antireflective Coatings

CAO Cong-Rui¹ LAN Fang¹ CHEN Ning² ZHANG Qing-Hua² JIANG Bo^{*,1}

(¹College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

(²Chengdu Fine Optical Engineering Research Center, Chengdu 610041)

Abstract: An organic-inorganic hybrid silica antireflective(AR) coating was prepared by base catalyzed sol-gel processes using tetraethylorthosilicate (TEOS) as precursor and polyvinyl butyral (PVB) as organic modifier. The structural, optical and morphological properties of the hybrid AR coating were investigated with FTIR, XRD, particle size analyzer, UV-Vis spectrophotometry, spectroscopic ellipsometry, atomic force microscope (AFM), and contact angle measurement. The results show that the structural property of the AR coating does not change with the addition of PVB. In the same experimental condition, maximum transmission occurs at 720 nm for normal AR coating, and the transmission reaches nearly 100% at 840 nm for PVB doped AR coating. The displacement of the maximum transmittance towards longer wavelength is due to higher thickness of the PVB doped AR coating. Compared to undoped silica coating, the contact angle of PVB doped AR coating increased from 29° to 71° indicating a higher hydrophobicity of PVB doped AR coating.

Key words: PVB; organic-inorganic hybrid silica antireflective coating; transmittance; hydrophobicity

增透膜是镀制在基体表面,用来降低光反射、增加透过率的膜层。它被广泛的应用于各种光学元件^[1]、太阳能设备^[2]及高能激光系统^[3]中。与物理镀膜方法相比,溶胶-凝胶法这种湿化学方法是一种设备

低廉、低温可控而又实用的膜层制备方法。自从 1968 年 Stöber 等^[4]通过金属醇盐水解缩聚的方法制备出单分散的二氧化硅颗粒之后,溶胶-凝胶法^[5-7]被广泛地用来制备多种具有独特功能的膜层。通过这

收稿日期:2008-03-07。收修改稿日期:2008-05-10。

国家自然科学基金(No.10476012)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:jiangbo@china.com; Tel:028-85418112

第一作者:曹聪蕊,男,23岁,硕士研究生;研究方向:功能高分子材料。

种方法得到的膜层通常具有较高的透过率,但是,由于采用碱性催化得到的这种膜层表面残余了大量亲水性的羟基,在潮湿环境中很容易吸收水分,从而导致增透膜透过率的降低。

PVB 是一种具有良好透明性和粘接性的有机高分子,其分子结构中存在可以与 Si-OH 结合的 $-\text{OH}$,它们之间的结合可以降低膜层表面极性,减少 $-\text{OH}$ 含量;也存在疏水性的烷基基团,有助于其疏水性的提高。因此,它对于普通二氧化硅增透膜的改性是比较有实际意义的。目前对二氧化硅增透膜的研究通常利用聚乙二醇 (PEG)^[8,9],聚氧化丙烯醚 (PO)^[10],聚乙烯醇(PVA)^[11],聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[12]等有机高分子来改善二氧化硅增透膜的性能,而对用 PVB 来改善增透膜性能的工作却未见报道。

本工作通过在正硅酸乙酯 (TEOS) 的水解缩聚的过程中掺入 PVB 为有机掺杂剂,制备出了 PVB 掺杂的有机无机复合二氧化硅增透膜,并对膜层的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 溶胶的制备

未掺杂的溶胶的制备方法为:将乙醇(分析纯,二次蒸馏)、氨水(分析纯, NH_3 含量 25.0%)和去离子水的混合溶液(简称为 A 溶液)滴加到 TEOS(高纯)和乙醇的混合溶液(简称为 B 溶液)中,最终各反应物的物质的量的比为 $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{NH}_3=1:3.25:37.6:0.17$ 。得到的溶胶在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温反应 2 h 后取出,置入密闭容器中,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温槽中陈化数天后涂膜。

PVB 掺杂的复合溶胶的制备方法与未掺杂的基本相同,不同的是将 A 溶液滴入 B 溶液后,再把一定量纯化后的 PVB/EtOH 溶液加入到 A 与 B 的混合溶液中,得到 PVB 改性的有机无机复合溶胶。

1.2 增透膜的制备

陈放一段时间(15 d)的溶胶用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的偏氟滤膜过滤,然后采用浸渍提拉法,在 K9 基片上以 $100\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度涂膜,在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下常压热处理 8 h,自然冷却到室温。

1.3 性能表征与测试

用红外光谱仪(Perkin Elemer 16PC,将溶胶烘干,用 KBr 粉末压片)分析溶胶的成分,X 射线衍射图(XRD)用 DX-2500 型 X 射线衍射仪测定(高压: 40 kV ;电流: 25 mA ; $\text{Cu K}\alpha$ 石墨产品单色器;正比

探测器),溶胶粒度测试由 Malvern Zetasizer nano-ZS 型激光粒度仪(激光波长: 633 nm ;测量范围: $0.6\text{ nm}\sim 6\text{ }\mu\text{m}$)完成,原子力显微镜(PSIA XE-100)用来观察增透膜的表面形貌,增透膜的透过率用紫外分光光度计(UNICO-2800A)测试,用椭偏仪(SENTECH SE850 UV,光谱范围: $350\sim 1700\text{ nm}$;入射角: $40^\circ\sim 90^\circ$)测量了膜层的厚度,膜层对水的接触角的测量通过静滴接触角测量仪(JC2000X,测量范围: $0^\circ\sim 180^\circ$;测量温度:室温)完成。

2 结果与讨论

2.1 溶胶结构分析

将掺杂前、后两种溶胶分别旋转蒸发得到粉末,干燥,然后用 KBr 压片测试红外图谱。图 1 为未掺杂和 PVB 掺杂复合二氧化硅溶胶的红外光谱图。未掺杂的二氧化硅溶胶在 2980 和 2900 cm^{-1} 处的吸收峰是 TEOS 中少量未水解的 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 中的 C-H 伸缩振动峰,PVB 掺杂有机无机复合溶胶在此处的吸收峰也包含了 PVB 分子中 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动; 1100 、 799 和 460 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰和摇摆振动特征峰;估计此处也包含了 PVB 分子中 C-O-C 的吸收峰。整体上来看,PVB 掺杂复合溶胶的红外图谱和未掺杂的差别不大,这可能是 PVB 的掺杂量少,对二氧化硅溶胶的化学结构影响不大。

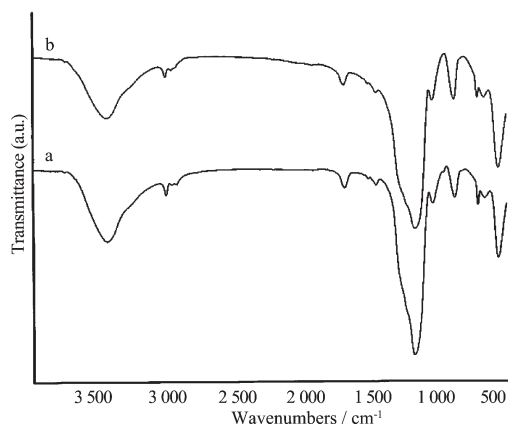


图1 未掺杂(a)和 PVB 掺杂(b)复合溶胶的红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of the undoped (a) and PVB doped (b) silica sols

图 2 为未掺杂和 PVB 掺杂复合溶胶的 X 射线衍射图。从图中可以看出,PVB 复合前后得到的衍射图基本一致,两种溶胶均只有一个非晶态峰。这说明溶胶的基本性质未发生改变。两种溶胶都是由非

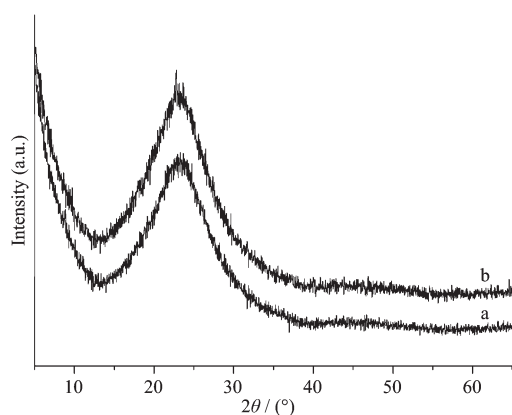


图 2 未掺杂(a)和 PVB 掺杂后(b)溶胶的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of undoped (a) and PVB doped (b) silica sols

晶相的二氧化硅颗粒组成, PVB 掺杂的溶胶颗粒与未掺杂的溶胶颗粒的生长行为相似。

2.2 溶胶的粒度表征

溶胶粒度随时间的变化关系如图 3 所示。可以看出, 未掺杂二氧化硅溶胶的粒径分布在 2~15 nm 范围内, 而 PVB 掺杂的有机无机复合二氧化硅溶胶的粒径分布在 4~40 nm 的范围内, 引入 PVB 后, 复合溶胶的粒径明显要比普通的溶胶粒径大。我们认为造成溶胶粒径增大的原因可能是 PVB 分子与 SiO_2 粒子之间, 通过脱水形成 Si-O-C 的结构, 或者彼此 -OH 之间形成氢键, 使 PVB 与 SiO_2 粒子间有一定的交联, 从而使溶胶粒径增大。溶胶粒径在前 23 d 变化并不太大, 说明缩聚过程进行得是比较缓慢的。溶胶陈化 84 d 后, 其粒径分布范围变窄(以掺杂后的为例, 粒径范围从 4~40 nm 减小至 9~40 nm), 说

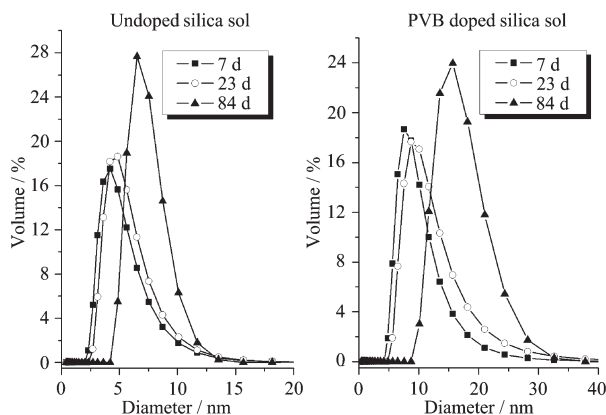


图 3 未掺杂和 PVB 掺杂溶胶的粒度分布随陈化时间变化情况的对比

Fig.3 Comparison of particle size distribution of undoped and PVB doped silica sols with aging time

明此时溶胶颗粒的分布更趋均一。出现这种现象的原因可能是溶胶粒子的生成在一个较短的时间内就已经基本完成, 此后, 溶胶进入一个相对稳定状态。在这个相对稳定状态下, 溶胶中的较小颗粒继续缓慢生长形成更大的溶胶颗粒。

2.3 膜层的表面形貌

图 4 给出了 PVB 掺杂前后二氧化硅增透膜的原子力显微镜照片。从图中可以看出, 两种增透膜层表面疏松多孔, 这种结构保证了增透膜的增透性能。未掺杂的膜层平均峰高在 12 nm 左右, 而掺杂后膜层的平均峰高在 25 nm 左右。由此判断, PVB 掺杂后溶胶粒径增大, 导致涂膜后膜层表面更粗糙。

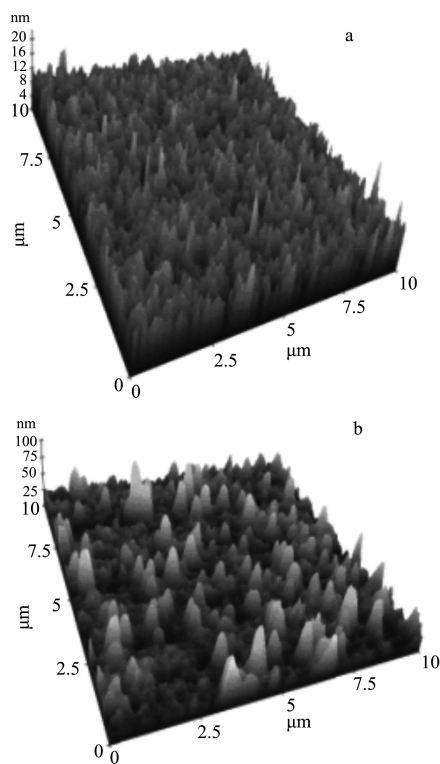
图 4 未掺杂(a)和 PVB 掺杂(b) SiO_2 增透膜的形貌

Fig.4 AFM micrographs of undoped (a) and PVB doped (b) silica AR coatings

2.4 膜层的增透性能

两种增透膜的透光率曲线如图 5 所示。它们都有效提高了 K9 基片的透过率。其中 PVB 掺杂的增透膜在 840 nm 处的峰值透过率接近 100%, 而普通增透膜在 720 nm 处也有 99.8% 的峰值透过率。普通二氧化硅增透膜与 PVB 掺杂的有机无机复合增透膜相比, 前者在 400~750 nm 的波长范围内的透过率更高, 而后者在 750~1 100 nm 的波长范围内的透过率更高。同等实验条件下, 在二氧化硅溶胶中引入

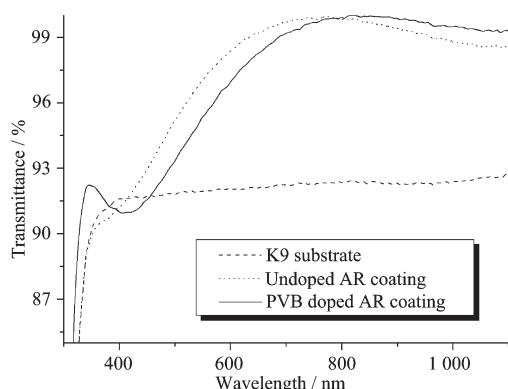


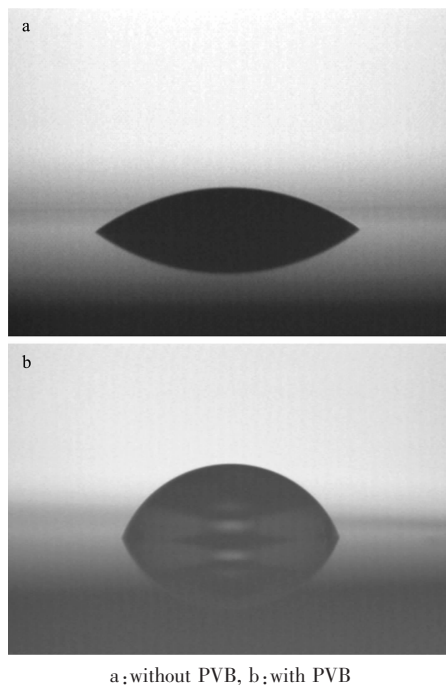
图 5 未掺杂和 PVB 掺杂二氧化硅增透膜的透光率曲线

Fig.5 Transmission spectra of undoped and PVB doped silica AR coatings

PVB 后,溶胶的黏度变大,使得在相同提拉速度下得到的复合膜层比未掺杂膜层更厚。依据公式 $nd = \lambda/4$,膜层厚度的增加会使峰值透过率的波长发生红移,但最大透过率并没有降低。椭圆仪测试薄膜厚度的结果显示:PVB 掺杂复合增透膜的厚度为 180 nm,而普通二氧化硅增透膜的厚度为 149 nm,与上述结果一致。

2.5 膜层疏水性能

增透膜的接触角反映了它的疏水性能,未掺杂和 PVB 掺杂的增透膜对水的接触角如图 6 所示。通



a: without PVB, b: with PVB

图 6 PVB 掺杂前后增透膜的接触角

Fig.6 Contact angles of antireflective coatings without (a) and with (b) PVB

过掺入 PVB,增透膜的接触角从 29°增加到了 71°,表明其疏水性能得到了提高。这可能是由于 PVB 分子与 SiO₂ 之间的交联减少了膜层表面 Si-OH 的量,从而降低了羟基与水之间的结合几率;另外,PVB 分子链上的亲油烷基也有助于膜层的疏水性的改善。因此,PVB 掺杂的有机无机复合二氧化硅增透膜的疏水性能较未掺杂膜层有较大的提高。

3 结 论

采用溶胶-凝胶法,合成了聚乙烯醇缩丁醛(PVB)掺杂的有机无机复合溶胶,并通过提拉法制备了一种新型的有机无机复合二氧化硅增透膜,在长波处的峰值透光率接近 100%。XRD 图显示掺杂前后溶胶都是由非晶相的 SiO₂ 颗粒组成。有机高分子 PVB 的引入,使溶胶中二氧化硅颗粒的粒径增大,涂膜后膜层变厚,但膜层透过率与未掺杂的相比并没有降低;同时这种有机无机复合二氧化硅增透膜对水的接触角明显增加,膜层的疏水性能得到了有效提高。

参考文献:

- [1] Luyer C L, Lou L, Bovier C, et al. *Opt. Mater.*, **2001**,**18**: 221~217
- [2] Chen D G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2001**,**68**:313~336
- [3] Zhang Q Y, Li X L, Shen J, et al. *Mater. Lett.*, **2000**,**45**: 311~314
- [4] Stöber W, Fink A. *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**,**26**:62~69
- [5] Hench L L, West J K. *Chem. Rev.*, **1990**,**90**:33~72
- [6] Thomas I M. *Appl. Opt.*, **1986**,**25**:1481~1483
- [7] XIONG Hua-Shan(熊华山), CHEN Ning(陈宁), ZHANG Qing-Hua(张清华), et al. *J. Func. Mater.(Gongneng Cailiao)*, **2004**,**35**(4):485~486
- [8] Sermon P A, Vong M S W. *Solid State Lasers for Application to Inertial Confinement Fusion, Proc. in SPIE. Vol.2633*. Andre M Ed., Bellingham: SPIE, **1995**,464~474
- [9] Wongcharee K, Brungs M, Chaplin R, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2002**,**25**:215~221
- [10] XIAO Bo(肖波), ZENG Jue-Fa(曾觉发), CAO Cong-Rui(曹聪蕊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(3):491~494
- [11] Xu Y, Zhang B, Fan W H, et al. *Thin Solid Films*, **2003**, **440**:180~183
- [12] Liu Y, Chen H, Zhang L, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2002**,**25**:103~111