

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102976626 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 20

(21) 申请号 201210458532. 0

(22) 申请日 2012. 11. 14

(71) 申请人 西安理工大学

地址 710048 陕西省西安市金花南路 5 号

(72) 发明人 陈源清 张古强 童少利 孙希佳

(74) 专利代理机构 西安弘理专利事务所 61214

代理人 李娜

(51) Int. Cl.

C03C 17/22(2006. 01)

C04B 41/50(2006. 01)

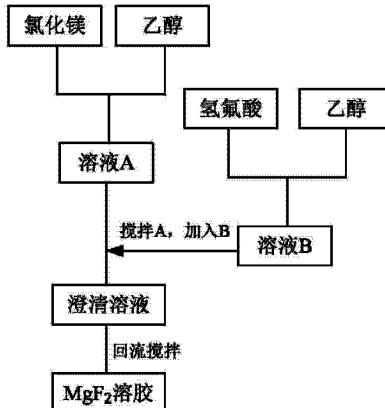
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种使用溶胶 - 凝胶法制备 MgF<sub>2</sub> 减反射膜的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种使用溶胶 - 凝胶法制备 MgF<sub>2</sub> 减反射薄膜的方法, 用一定量的氢氟酸作反应物将氯化镁溶解于溶剂中形成了性能稳定且成膜性好的 MgF<sub>2</sub> 溶胶; 然后用所配制的 MgF<sub>2</sub> 溶胶, 结合浸渍提拉法或辊涂法在玻璃等基底上, 制得凝胶薄膜; 随后将得到的凝胶薄膜在空气下干燥, 并进行热处理, 即可高透过率的 MgF<sub>2</sub> 薄膜。该方法采用价格低廉的氯化镁和乙醇为起始原料, 通过氢氟酸进行化学反应, 形成纳米的氟化镁颗粒, 溶解于乙醇中。形成了性能稳定且成膜性好的氟化镁溶胶。通过提拉、悬涂等方法将所得到的薄膜进行烘干和简单的热处理后, 即可制备出透光率高达 98% 以上的氟化镁薄膜。



1. 一种使用溶胶-凝胶法制备  $MgF_2$  减反射薄膜的方法, 其特征在于, 首先, 用一定量的氢氟酸作反应物将氯化镁溶解于溶剂中形成了性能稳定且成膜性好的  $MgF_2$  溶胶; 然后用所配制的  $MgF_2$  溶胶, 结合浸渍提拉法或辊涂法在玻璃等基底上, 制得凝胶薄膜; 随后将得到的凝胶薄膜经过干燥和热处理, 即可高透过率的  $MgF_2$  薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 具体按照以下步骤实施:

1) 含氟溶胶的配制:

将氯化镁溶解于溶剂溶液中, 使摩尔比氯化镁:溶剂 = 1: (20 ~ 100), 得到溶液 A, 将氢氟酸溶解于溶剂溶液中, 使得摩尔比氢氟酸:溶剂 = 1: (15 ~ 40), 得到溶液 B, 然后将溶液 B 逐滴加入到正在搅拌的溶液 A 中, 溶液 A 与溶液 B 两种溶液混合后, 在 40°C ~ 200°C 的温度下回流搅拌 12 ~ 36 小时后, 得到氟化镁溶胶,

氟化镁溶胶中有效成分的摩尔比为: 氯化镁 : 氢氟酸 : 溶剂 = 1: (2.0 ~ 2.2) : (50 ~ 180);

2) 凝胶薄膜的制备及干燥:

将步骤 1) 配制的氟化镁溶胶, 结合浸渍提拉法, 旋转涂覆法或滚涂法, 在玻璃、石英或硅基片上制得氟化镁凝胶薄膜, 随后将得到的薄膜在 80 ~ 100°C 下干燥 5 ~ 10 分钟, 挥发掉多余的溶剂, 得到凝胶干膜;

3) 薄膜热处理:

将步骤 2) 制得的凝胶干膜放入马弗炉中, 在 300°C ~ 550°C 的温度下煅烧 5 ~ 50 分钟, 即得,

若要增加薄膜的厚度, 可重复步骤 2) 与步骤 3) 步骤若干次。

3. 如权利要求 2 中所述的方法, 其特征在于, 步骤 1) 中所述的溶剂为乙醇或甲醇。

4. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 步骤 1) 中所述的氯化镁可用醋酸镁或氢氧化镁替代。

5. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 步骤 3) 在空气、 $N_2$  或 Ar 气气氛下进行。

## 一种使用溶胶 - 凝胶法制备 MgF<sub>2</sub> 减反射膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于反射膜制备技术领域,涉及太阳能电池用抗反射薄膜的溶胶凝胶法制备技术,具体地说,是一种使用溶胶 - 凝胶法制备 MgF<sub>2</sub> 减反射薄膜的方法。

### 背景技术

[0002] 减反射膜又称增透膜,即在光学元件表面上镀光学薄膜,用于减少光学元件表面的反射,增加光线的透过率,从而提高在工作波长或波段内的性能。

[0003] 对于减反射膜的研究,早在 1817 年,约瑟夫 · 夫琅和费采用酸蚀法制成了第一批减反射薄膜。1886 年,洛德 · 瑞利发现,失泽的玻璃反射率比刚抛光的玻璃更低,原因是玻璃表面上形成了薄薄的一层膜,它的折射率低于其基底材料的折射率。从薄膜的角度来看,最有意义的进展是 1899 年出现的法布里 - 珀罗干涉仪,它已成为薄膜滤光片的一种基本的结构形式。二十世纪三、四十年代,减反射膜和增反射膜系、以及干涉单色滤光片的多层膜理论相继应运而生。

[0004] 科技的日新月异,新材料的涌现以及制造水平与设计水平的不断提升,减反射膜的性能指标有了大大的提升,被广泛地应用于各个领域。随着太阳能电池的发展,减反射薄膜的设计已成为太阳能电池设计的关键因素,由于光在硅表面的反射使光损失高达 30% 以上,如果在硅表面镀上合适的薄膜,利用薄膜干涉原理就可以使光的反射大为减少,从而提高太阳能电池的短路光电流密度和光电转换效率。镀有减反射薄膜的硅太阳能电池的反射显著减少,能量转换效率提高了 49%。有人在硅太阳能电池上制备了两层的 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 减反射薄膜,太阳能电池的平均反射率为 7.9%,而没有涂膜的反射率为 37.4%,太阳能电池的吸收增加了大约 47%,可测量的电池效率从 12.1% 增加到 17.4%,即提高了 44%。

[0005] 随着经济的发展,越来越多的高楼拔地而起。玻璃幕墙集装饰通风采光于一体,受到了建筑单位的喜爱,但同时也带来了负效应—光污染。而在这些玻璃上涂覆减反射薄膜,则可有效减少这种光污染。不仅如此,汽车挡风玻璃、门窗玻璃、商店玻璃、展柜等都有这样的要求。液晶显示已成为显示器革命中的主流技术,但它在目前的实用方面仍有许多的不足之处:可视角小、受环境光影响较强、当视角超过某一范围,图像就变得模糊不清、对比度降低。减反射膜的应用有助于液晶显示器性能的优化。在光通讯中,微弱的反射光也会对光信号的传输检测产生重要影响。

[0006] 总之,减反射薄膜在太阳能电池,玻璃幕墙,光学镜片,显示投影技术等各个领域都有这广泛的应用。目前,用于制备减反射薄膜的主要材料有 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, 氮化硅等。SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 是一种氧化物,耐腐蚀性能高,被人们认识是比较好的减反射薄膜。目前为止,这种减反射薄膜虽然已经得到大规模生产,但主要限于 SiO<sub>2</sub> 薄膜,过程复杂,成本高,很多技术有待克服。而 MgF<sub>2</sub> 具有更低的折射系数,且性能稳定,是一种良好的抗反射薄膜。但 MgF<sub>2</sub> 的制备困难,迄今为止很少有这方面的薄膜。

[0007] 制备薄膜的技术很多,包括化学的溶胶 - 凝胶法,喷雾热分解法,化学气相沉积法,还有物理的磁控溅射法。这些方法中,溶胶凝胶法是比较便宜,溶液大规模生产的方法,

且所得薄膜具有多孔性。而多孔减反射薄膜具有更低的折射系数，可降低薄膜的反射率。因此，溶胶凝胶法在制备减反射薄膜方面具有很大的优势。

[0008] 但溶胶-凝胶法一般制备氧化物材料，氟化物材料很少有人薄膜。本专利报道的就是用溶胶-凝胶法制备  $MgF_2$  减反射薄膜，所得薄膜将在光学器件，太阳能电池，幕墙玻璃，未来高清显示器，投影技术领域等方面具有重要应用。

## 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种使用溶胶-凝胶法制备  $MgF_2$  减反射薄膜的方法，避免了价格昂贵的醇盐及三氟醋酸的使用，减小了对环境的污染，降低了制备成本。

[0010] 本发明的技术方案是，一种使用溶胶-凝胶法制备  $MgF_2$  减反射薄膜的方法，首先，用一定量的氢氟酸作反应物将氯化镁溶解于溶剂中形成了性能稳定且成膜性好的  $MgF_2$  溶胶；然后用所配制的  $MgF_2$  溶胶，结合浸渍提拉法或辊涂法在玻璃等基底上，制得凝胶薄膜；随后将得到的凝胶薄膜在空气下干燥，并进行热处理，即可高透过率的  $MgF_2$  薄膜。

[0011] 具体按照以下步骤实施：

[0012] 1) 含氟溶胶的配制：

[0013] 将氯化镁溶解于溶剂溶液中，使摩尔比氯化镁：溶剂 = 1 : (20 ~ 100)，得到溶液 A，将氢氟酸溶解于溶剂溶液中，使得摩尔比氢氟酸：溶剂 = 1 : (15 ~ 40)，得到溶液 B，然后将溶液 B 逐滴加入到正在搅拌的溶液 A 中，溶液 A 与溶液 B 两种溶液混合后，在 40°C ~ 200°C 的温度下回流搅拌 12 ~ 36 小时后，得到氟化镁溶胶，

[0014] 氟化镁溶胶中有效成分的摩尔比为：氯化镁：氢氟酸：溶剂 = 1 : (2.0 ~ 2.2) : (50 ~ 180)；

[0015] 2) 凝胶薄膜的制备及干燥：

[0016] 将步骤 1) 配制的氟化镁溶胶，结合浸渍提拉法，旋转涂覆法或滚涂法，在玻璃、石英或硅基片上制得氟化镁凝胶薄膜，随后将得到的薄膜在 80 ~ 100°C 下干燥 5 ~ 10 分钟，挥发掉多余的溶剂，得到凝胶干膜；

[0017] 3) 薄膜热处理：

[0018] 将步骤 2) 制得的凝胶干膜放入马弗炉中，在 300°C ~ 550°C 的温度下煅烧 5 ~ 50 分钟，即得，

[0019] 若要增加薄膜的厚度，可重复步骤 2) 与步骤 3) 步骤若干次。

[0020] 本发明的特点还在于，

[0021] 步骤 1) 中所述的溶剂为乙醇或甲醇。

[0022] 步骤 1) 中所述的氯化镁可用醋酸镁或氢氧化镁替代。

[0023] 步骤 3) 在空气、 $N_2$  或 Ar 气气氛下进行。

[0024] 本发明的有益效果为，该方法采用价格低廉的氯化镁和乙醇为起始原料，通过与氢氟酸进行化学反应，形成纳米的氟化镁颗粒，溶解于乙醇中。形成了性能稳定且成膜性好的氟化镁溶胶。通过提拉、悬涂等方法将所得到的薄膜进行烘干和简单的热处理后，即可制备出透过率高达 98% 的的氟化镁薄膜。

## 附图说明

[0025] 图 1 是本发明使用溶胶 - 凝胶法制备  $MgF_2$  减反射薄膜的方法中溶胶的制备流程图；

[0026] 图 2 是本发明的方法制备的  $MgF_2$  减反射薄膜光学透过曲线。

## 具体实施方式

[0027] 下面结合附图和具体实施方式对本发明进行详细说明。

[0028] 本发明提供一种使用溶胶 - 凝胶法制备  $MgF_2$  减反射薄膜的方法，分为溶胶的配制、凝胶薄膜的制备及干燥、薄膜热处理三个过程。首先，用一定量的氢氟酸作反应物将氯化镁溶解于乙醇中形成了性能稳定且成膜性好的  $MgF_2$  溶胶；然后用所配制的溶胶，结合浸渍提拉法或辊涂法在玻璃等基底上，制得凝胶薄膜；随后将得到的凝胶薄膜在空气下干燥，一定温度下进行热处理，即可高透过率的  $MgF_2$  薄膜。

[0029] 具体按照以下步骤实施：

[0030] 1) 含氟溶胶的配制，如图 1 所示：

[0031] 将氯化镁溶解于溶剂溶液中，使摩尔比氯化镁 : 溶剂 = 1:(20 ~ 100)，搅拌澄清后得到溶液 A，将氢氟酸溶解于溶剂溶液中，使得摩尔比氢氟酸 : 溶剂 = 1 :(15 ~ 40)，搅拌澄清后得到溶液 B，然后将溶液 B 逐滴加入到正在搅拌的溶液 A 中，使混合液中 Mg 与 HF 的摩尔比为 1 :2-2.2，溶液 A 与溶液 B 两种溶液混合后，在 40℃ ~ 200℃ 的温度下回流搅拌 12 ~ 36 小时后，得到氟化镁溶胶，

[0032] 氟化镁溶胶中有效成分的摩尔比为：氯化镁 : 氢氟酸 : 溶剂 = 1:(2.0 ~ 2.2):(50 ~ 180)，其中溶剂为乙醇或甲醇；

[0033] 其中氯化镁可用醋酸镁或氢氧化镁替代。

[0034] 2) 凝胶薄膜的制备及干燥：

[0035] 将步骤 1) 配制的氟化镁溶胶，结合浸渍提拉法，旋转涂覆法或滚涂法，在玻璃、石英或硅基片上制得氟化镁凝胶薄膜，随后将得到的薄膜在 80 ~ 100℃ 下干燥 5 ~ 10 分钟，挥发掉多余的溶剂，得到凝胶干膜；

[0036] 3) 薄膜热处理：

[0037] 将步骤 2) 制得的凝胶干膜放入马弗炉中，在空气、 $N_2$  或 Ar 气气氛下，在 300℃ ~ 550℃ 的温度下煅烧 5 ~ 50 分钟，即得，

[0038] 若要增加薄膜的厚度，可重复步骤 2) 与步骤 3) 步骤若干次。

[0039] 图 2 是本发明的方法制备的  $MgF_2$  减反射薄膜光学透过曲线。如图中所示，550nm 处样品的透过率达到了 98.2%，透过率比普通玻璃高出了 7-9%，比  $SiO_2$  减反射膜高出了 4-5%。

[0040] 本发明的方法制备的氟化镁薄膜的制备方法，采用价格低廉的小分子金属氯化盐或醋酸盐为起始原料，未涉及昂贵的大分子金属羧酸盐或金属醇盐，采用了乙醇等普通的有机溶液作溶剂，大大降低了成本；溶胶中加入的氢氟酸含量与镁离子正好反应完全，消除了其他 F 离子的存在，从而所得溶液中含有的游离 F 离子非常少，减少了环境污染。即使溶胶变质，经排放后，也不会对环境造成污染。

[0041] 同其他化学法制备氟化镁薄膜工艺相比，避免了使用价格昂贵的醇盐。在溶液制备过程中，避免了三氟醋酸的使用。不仅如此，薄膜制备周期也大大缩短，薄膜制备效率大大提高，适用于未来大面积、大规模的、批量化生产减反射薄膜。

[0042] 实施例 1：

[0043] 用氢氧化镁溶解在乙醇中,搅拌后得到澄清的溶液A。A溶液中氢氧化镁和乙醇的比例为：氢氧化镁：乙醇=1:20。然后将55%的氢氟酸溶解到适量的乙醇中,获得溶液B。溶液B中氢氟酸：乙醇=1:15。将A溶液进行搅拌,然后一边搅拌A溶液一边逐渐加入B溶液。当A、B混合溶液中Mg:HF=1:2时,停止B溶液的添加。然后将所得的A、B混合溶液在80℃下回流搅拌24小时,得到MgF<sub>2</sub>溶胶。氟化镁溶胶中有效成分的摩尔比为：氢氧化镁：氢氟酸：乙醇=1:2.0:50。

[0044] 利用所制备的MgF<sub>2</sub>溶胶,在室温条件下,通过浸渍提拉,辊涂,或悬涂法,在玻璃基底上提拉涂覆一层MgF<sub>2</sub>凝胶膜。随后,将获得的凝胶膜在80℃条件下保温5分钟,随后在空气条件,400℃下保温15分钟。反复上述镀膜-干燥-热处理3次后,即获得MgF<sub>2</sub>增透膜,透过率可达98.1%。

[0045] 实施例 2：

[0046] 将醋酸镁溶解在乙醇中,搅拌后得到澄清的溶液A。A溶液中醋酸镁和乙醇的比例为：醋酸镁：乙醇=1:100。然后将55%的氢氟酸溶解到适量的乙醇中,获得溶液B。溶液B中氢氟酸：乙醇=1:40。将A溶液进行搅拌,然后一边搅拌A溶液一边逐渐加入B溶液。当A、B混合溶液中Mg:HF=1:2时,停止B溶液的添加。然后将所得的A、B混合溶液在40℃下回流搅拌36小时,得到MgF<sub>2</sub>溶胶。氟化镁溶胶中有效成分的摩尔比为：氯化镁：氢氟酸：乙醇=1:2.0:180。

[0047] 利用所制备的MgF<sub>2</sub>溶胶,在室温条件下,通过浸渍提拉,辊涂,或悬涂法,在玻璃基底上提拉涂覆一层MgF<sub>2</sub>凝胶膜。随后,将获得的凝胶膜在100℃条件下保温7分钟,随后在空气中,550℃下保温5分钟。反复上述镀膜-干燥-热处理4次后,即获得MgF<sub>2</sub>增透膜,透过率可达98.5%。

[0048] 实施例 3：

[0049] 将醋酸镁溶解在甲醇中,搅拌后得到澄清的溶液A。A溶液中醋酸镁和甲醇的比例为：醋酸镁：甲醇=1:30。然后将55%的氢氟酸溶解到适量的甲醇中,获得溶液B。溶液B中氢氟酸：甲醇=1:20。将A溶液进行搅拌,然后一边搅拌A溶液一边逐渐加入B溶液。当A、B混合溶液中Mg:HF=1:2.2时,停止B溶液的添加。然后将所得的A、B混合溶液在120℃下回流搅拌36小时,得到MgF<sub>2</sub>溶胶。氟化镁溶胶中有效成分的摩尔比为：氯化镁：氢氟酸：甲醇=1:2.2:74。

[0050] 利用所制备的MgF<sub>2</sub>溶胶,在室温条件下,通过浸渍提拉,辊涂,或悬涂法,在玻璃基底上提拉涂覆一层MgF<sub>2</sub>凝胶膜。随后,将获得的凝胶膜在90℃条件下保温5分钟,随后在N<sub>2</sub>中,300℃下保温50分钟。反复上述镀膜-干燥-热处理3次后,即获得MgF<sub>2</sub>增透膜,透过率可达98.2%。

[0051] 实施例 4：

[0052] 将醋酸镁溶解在甲醇中,搅拌后得到澄清的溶液A。A溶液中醋酸镁和甲醇的比例为：醋酸镁：甲醇=1:30。然后将55%的氢氟酸溶解到适量的甲醇中,获得溶液B。溶液B中氢氟酸：甲醇=1:40。将A溶液进行搅拌,然后一边搅拌A溶液一边逐渐加入B溶液。当A、B混合溶液中Mg:HF=1:2.1时,停止B溶液的添加。然后将所得的A、B混合溶液在200℃下回流搅拌12小时,得到MgF<sub>2</sub>溶胶。氟化镁溶胶中有效成分的摩尔比为：氯化镁：氢氟酸：

甲醇 = 1:2.1:84。

[0053] 利用所制备的 MgF<sub>2</sub> 溶胶，在室温条件下，通过浸渍提拉，辊涂，或悬涂法，在玻璃基底上提拉涂覆一层 MgF<sub>2</sub> 凝胶膜。随后，将获得的凝胶膜在 100°C 条件下保温 10 分钟，随后在 Ar 气条件，400°C 下保温 5 分钟。反复上述镀膜 - 干燥 - 热处理 4 次后，即获得 MgF<sub>2</sub> 增透膜，透过率可达 98.5%。

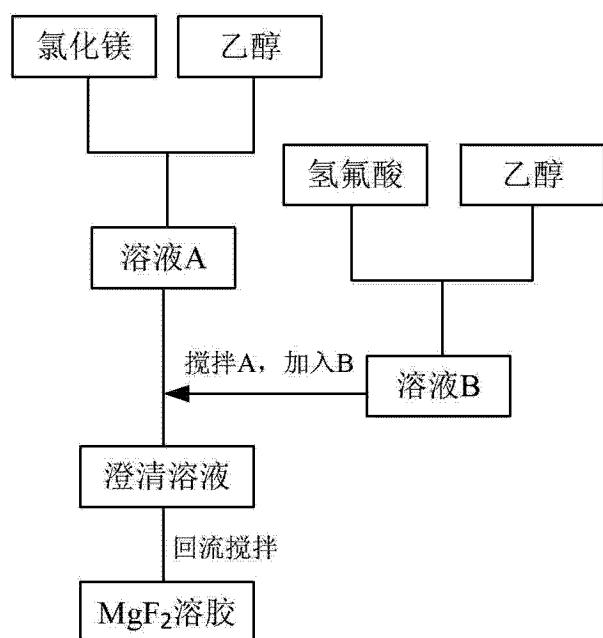


图 1

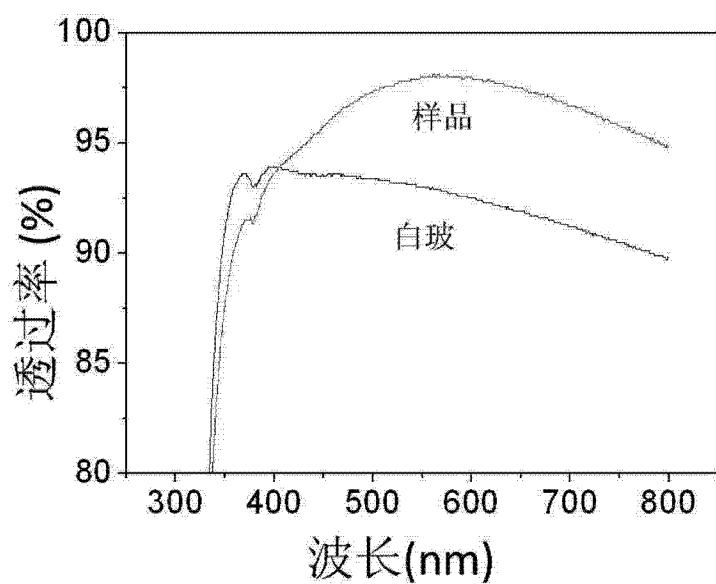


图 2