

文章编号 : 0258-7025(2001)02-0151-04

基于微结构制作的溶胶凝胶浸渍成膜特性^{*}

庞霖 严瑛白 金国藩

韦辉 郭履容

(清华大学精密测试技术与仪器国家重点实验室 北京 100084) (四川大学物理系信息光学研究中心 成都 610064)

摘要 针对制作溶胶-凝胶(sol-gel)微光学元件的需要,对溶胶-凝胶浸渍提拉成膜过程中膜厚、均匀性等成膜特性进行了仔细考察。对于室温干燥情况,提拉成膜厚度与提拉速度的经验关系为:低速时膜厚与提拉速度呈 $1/2$ 次幂关系,高速时则偏离以上关系,且随速度的增大,膜厚增加缓慢。对成膜过程的分析表明,挥发过程对溶胶-凝胶提拉成膜厚度的影响是重要的。

关键词 微光学元件,溶胶-凝胶,浸渍提拉

中图分类号:O 484.1 文献标识码:A

Characteristics of Sol-gel Dip-coating for Fabricating Microstructure

PANG Lin YAN Ying-bai JIN Guo-fan

(State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments,
Tsinghua University, Beijing, 100084)

WEI Hui GUO Lü-rong

(Information Optics Institute, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract In order to fabricate sol-gel microoptical elements, characteristics for dip-coating, such as the thickness of the films and the their uniformity, are investigated. Under the low withdrawal rate (< 20 cm/min), thickness is linearly related to the square root of the rate. At the high rate (> 20 cm/min), thickness increases slowly with the rate, deviating from above relation. An analysis of the dip-coating process shows volatilization of solvent plays a role in characteristics of the films.

Key words microoptical elements, sol-gel, dip-coating

1 引言

由于涉及核能利用,惯性约束核聚变(ICF)的研究受到各国政府及科技工作者的极大关注。产生聚变的条件是极高的激光能量压缩靶丸,因此,要求强激光装置的末端光学元件(增透膜、增反膜及光束匀滑元件(KPP)及分波取样元件)必须具备足够高的抗激光损伤阈值^[1]。影响元件抗激光损伤阈值的主要因素在于材料的纯度、杂质及缺陷情况,现有光学表面研磨及真空镀膜工艺无法剔除这些因素,不能满足ICF的需要。在这种背景下,室温工艺控制的溶胶-凝胶(sol-gel)方法引起人们广泛的兴趣。由于sol-gel方法的室温操作性、原料可多级提纯及反应

可控制性,保证了sol-gel材料的高纯度、无杂质、无微观缺陷,因此,sol-gel膜的抗激光损伤阈值非常高,目前国内外ICF装置正推广应用sol-gel增透膜和增反膜^[2,3]。

正是由于sol-gel方法的高抗损伤性,1993年在NOVA装置上研制成功了用于束匀滑的sol-gel随机位相板(RPP)^[4]。Sol-gel RPP的制作成功,开创了sol-gel方法制作光学元件的新领域,同时也为大面积制作SiO₂型微光学元件开辟了一条崭新的途径。由于sol-gel微光学元件作为一种浮雕调制型元件,成膜过程中膜厚及均匀性控制成为sol-gel元件制作的关键问题之一。因此,研究sol-gel成膜规律、确定成膜最佳条件成为制备高质量sol-gel元件的关键。

Sol-gel成膜方法有三种:旋转、提拉、表面张力法;由于浸渍提拉成膜方法所用设备简单、易于大面积成膜而成为常用的方法。溶液浸渍提拉成膜的动

* 中国博士后科学基金和国家 863 高技术资助项目。

收稿日期:1999-11-18;收到修改稿日期:2000-01-17

力学研究^[5,6]表明,成膜厚度与提拉速度在低速时呈 $3/2$ 次幂,高速时呈 $1/2$ 次幂关系。而实验却显示与此相矛盾的结果,同时不同实验结果也不相一致^[7,8]。有必要对 sol-gel 提拉成膜规律进行细致的实验考察,建立在我们实验条件下的 sol-gel 成膜规律,进而依据此规律指导 sol-gel 微光学元件的制作^[9]。

2 Sol-gel 溶胶配制及特性

本实验溶胶采用如下配方:正硅酸乙酯(TEOS)与用水量的摩尔比约为 1:4。考虑到成膜可重复性的要求,乙醇用量可以多一些。先将乙醇与 TEOS 混合搅拌,然后在搅拌下注入所需水量和催化剂(盐酸)。室温密封陈化数周后,对其性能进行考察。

图 1 为样品扫描电子显微照片(HITACHI S-450 SEM)样品成膜条件为:提拉速度为 13 cm/min,温度 $T = 22^\circ\text{C}$, $RT = 70\%$,室温干燥。由图 1 可见,样品膜较为均匀,没有团簇现象及严重的表面缺陷,基本上为一种延绵的网络结构。



图 1 sol-gel 膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photograph of the sol-gel coating

使用 UV-240 紫外光谱仪对透过率进行考察,如图 2 所示,横坐标为波长(nm),纵坐标为透过率。其中图 2(a)为 2 mm 厚石英片基透过率,图 2(b)为同样石英基底膜厚度为 $0.30\ \mu\text{m}$ 的透过率。可见除 200~230 nm 范围有所下降外,sol-gel 膜透过率不低于基底透过率,有些区段还有轻微增高,说明膜有轻微的增透效应。

3 Sol-gel 浸渍提拉成膜规律

选用 $2.5\ \text{cm} \times 3.3\ \text{cm}$ 光学玻璃基底,拉膜后在室温空气中干燥至少 24 h,环境温度 $T = 20^\circ\text{C}$ 左右,湿度为 70% 左右。膜厚测量采用过基片中心垂直于提拉方向划刻,在刻划线上等间距取 5 个点进行

测量,然后取平均值。测量仪器采用 6JA 型干涉显微镜,并由 Alpha-Step500 型台阶仪进行误差校正(干涉显微测量法存在 10% 的测量误差)。

图 3(a)(b)为溶胶在不同陈化时间后提膜所得到的膜厚与提拉速度之间的关系。其中虚线 1 及实线 2 分别对应 $h \sim v^{2/3}$ 和 $h \sim v^{1/2}$ 曲线。由图 3 可见,膜厚 h 与提拉速度关系明显分成两个区域。在较低速度下($0 \sim 20\ \text{cm/min}$), $h \sim v$ 关系与 $h \sim v^{1/2}$ 曲线符合得很好,而与 $h \sim v^{2/3}$ 曲线偏离较大,在较高速度下($> 20\ \text{cm/min}$), $h \sim v$ 关系明显偏离 $h \sim$

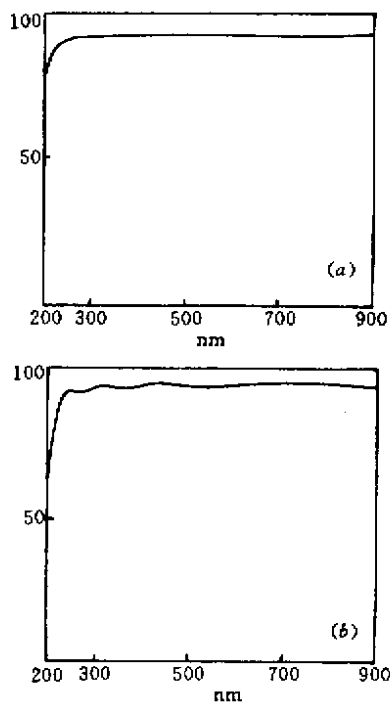


图 2 2 mm 厚石英片基透过率(a)和石英片基上 $0.30\ \mu\text{m}$ 厚 sol-gel 膜透过率(b)

Fig. 2 Transmittance of a fused-silica substrate with thickness of 2 mm (a) and of the sol-gel coating with thickness of $0.3\ \mu\text{m}$ on the top of the same substrate as in (a)(b)

$v^{1/2}$ 关系,且 h 随 v 增加缓慢。

取横坐标为 $v^{1/2}$ 以图 3 的数据作图 4(图中的实线为 $h \sim v^{1/2}$ 直线),由图 4 可见,低速情况下, h 与 $v^{1/2}$ 呈线形关系。通过以上数据分析,可以得出 sol-gel 提拉成膜的经验关系。Sol-gel 提拉法沉积,室温干燥,其厚度与提拉速度的关系为(1)在约 $20\ \text{cm/min}$ 以下的提拉速度范围内,膜厚与提拉速度呈 $1/2$ 次幂关系。(2)大于 $20\ \text{cm/min}$ 的提拉速度,膜厚变化偏离以上关系,且厚度随提拉速度增加缓慢。

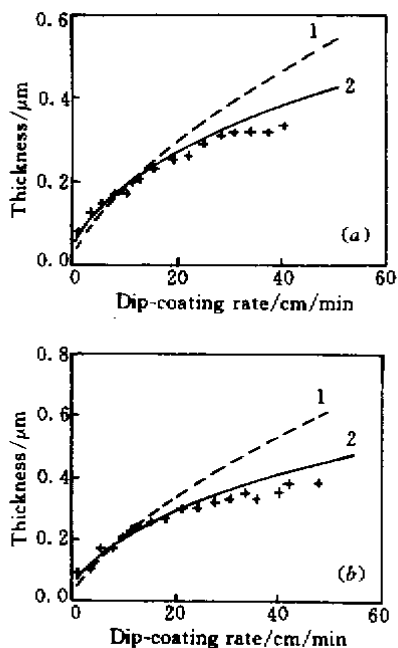


图 3 Sol-gel 膜厚度与提拉速度的关系
(a) 陈化 56 天 (b) 陈化 63 天
曲线 1 : $h \sim v^{2/3}$, 曲线 2 : $h \sim v^{1/2}$

Fig.3 Thickness of the sol-gel coatings as a function of the withdrawal rate

(a) sol aged for 56 days ; (b) aged for 63 days. curve 1 : the relation of $h \sim v^{2/3}$; curve 2 : the relation of $h \sim v^{1/2}$

4 Sol-gel 提拉法成膜的均匀性

提拉法成膜质量的另一个主要指标是膜厚的均匀性。对于均匀性研究,文献报道较少。

我们选用 2.5 cm × 3.3 cm 光学玻璃进行有关成膜实验。取间距约 4 mm 进行膜厚测量,结果为:(1) 横向均匀性起伏约为 0.01 ~ 0.06 μm,纵向均匀性起伏约为 0.02 ~ 0.68 μm;在速度小于 12 cm/min 范围内,厚度均匀性很好(横向起伏约为 0.01 ~ 0.03 μm,纵向起伏约为 0.01 ~ 0.09 μm)。其中横向指过基片中心垂直于提拉速度的方向;纵向指过基片中心平行于提拉速度的方向;起伏为同一速度下膜厚最大值与最小值之差。(2) 随着提拉速度的进一步增大,非均匀效应逐渐增大。横向比纵向具有更高的均匀性。(3) 非均匀主要发生在样品的底部,在比较高的速度下,在底部出现明显的分界线即下端界线,此处膜厚急剧增加;并且随着速度的增大,下端界线明显上移。

5 Sol-gel 提拉成膜的可重复性

成膜的可重复性,指时间间隔不长、环境条件变化不大时同一提拉速度下膜厚度的改变较小。由于湿化学方式,sol-gel 膜的可重复性很大程度取决于溶胶的稳定性。由于溶胶的本性,其分散剂的挥发是无法避免的,因此,要求溶胶稳定期很高是不现实的。图 5 给出不同陈化时间提拉成膜厚度随提拉速

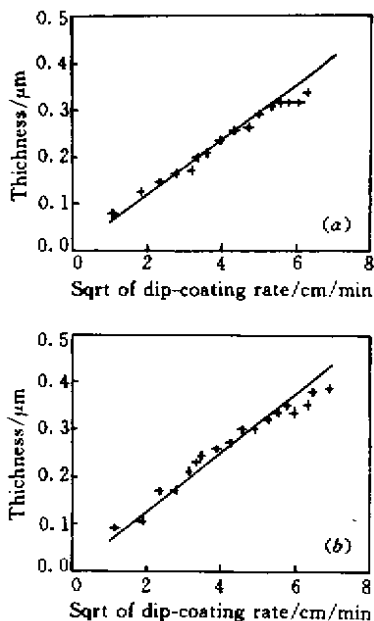


图 4 Sol-gel 膜厚度与提拉速度的关系

Fig.4 Thickness of the sol-gel coatings as the square root of the withdrawal rate. The solid corresponds to the relation of the $h \sim v^{1/2}$

度的关系。可以看到,从第一次拉膜(陈化时间 56 天)到第 3 次拉膜(陈化时间 65 天)的一周多时间

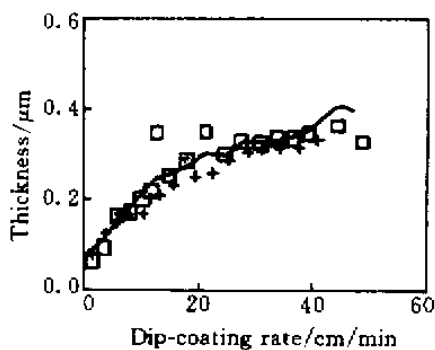


图 5 Sol-gel 膜厚度与提拉速度的关系
* : 陈化 56 天 ; - : 陈化 63 天 ; □ : 陈化 65 天

Fig.5 Thickness of the sol-gel coatings as a function of the withdrawal rate for the sol with different aged time
* : aged for 56 days ; - : aged for 63 days ; □ : aged for 65 days

内,膜厚变化很小。在实际使用的低速情况下,膜厚基本没有变化。

6 讨 论

需要指出的是,动力学研究^[5,6]中“高速”“低速”并没有明确的速度限度值,只是一种定性的概念。实验结果与动力学研究之间的极大差异,反映了动力学研究的不足。其根本原因就在于现有动力学理论只是针对纯液体的理想模型,换言之,它是对湿液膜而言的。而 sol-gel 膜的形成是一个复杂的过程。因此, sol-gel 沉积膜的动力学规律需要重新建立。下面力图结合实验规律说明影响 sol-gel 沉积的主要因素。

Sol-gel 溶胶是一种胶体溶液,占溶胶重量的相当大一部分是具有较强挥发性的醇类(例如乙醇)。由于 sol-gel 过程的特殊性,湿液膜中分散剂(乙醇)的挥发并不是单纯的纯挥发过程。随着分散剂(乙醇)的挥发,湿膜中聚合物浓度逐渐增大,聚合物分子间距缩短,分子可反应基团($-\text{SiOH}$)进一步缩聚,从而形成薄膜网络结构。因此,挥发过程不仅包括溶胶中已有 SiO_2 成分的沉积,也伴随新的 SiO_2 结构的生成。

在较低的提拉速度下,湿液膜中线型聚合形态分子有足够时间使其取向排列一致于提拉方向,其对液体回流的阻力最小化,即聚合物分子形态对湿液膜厚度影响较小,等同于纯液体提拉的湿液膜厚度关系。因此,膜厚度主要应由动力学因素(粘滞力、引力、表面张力等)所决定。由于速度较低,挥发过程在提拉过程中就开始了,又因为膜较薄,挥发过程不会对膜厚关系产生大的改变。

对于较快的提拉速度,湿膜中线型聚合分子来不及取向一致于提拉方向,一定程度上阻碍了液体的流动性。这时,挥发过程与提拉过程分成两个独立的过程。湿膜表面溶剂挥发造成表面凝胶网络的形成,影响内部溶剂的正常挥发,大量溶剂分子被捕获于网络内部。这些被捕获的溶剂的挥发,要通过表面的网络结构,从而导致毛细管力,这类类似于块状凝胶的干燥过程。因此,膜厚度主要取决于挥发干燥过程,而随提拉速度的增加变化较小。

至于均匀性实验中出现的下端界线,主要归结

于液相表面张力及基片的影响。这种作用直接表现在速度关系与膜厚的关系上。下端分界线为湿液面的回流困难所致,采用引导装置使湿液回流顺畅,可使其不滞留在基片上,以消除下端界线。例如可以采用移液法(基片不动,溶胶向下排出)这种方法本身就是针对大型基片的。

综合以上均匀性实验,对于我们的溶胶体系,为保证良好的成膜均匀性,浸渍提拉速度应在 $3 \sim 10 \text{cm/min}$ 速度范围内。过低的速度要求高质量的电机,同时也不利于提高效率。

7 结 论

本文针对 sol-gel 微光学元件制作,从 sol-gel 膜结构出发,设计了 sol-gel 溶胶配方。通过仔细的实验考察,得到 sol-gel 提拉成膜厚度与速度的经验关系:对于 sol-gel 提拉成膜室温干燥情况,低速时膜厚与提拉速度呈 $1/2$ 次幂关系,高速时则偏离以上关系,且随速度的增大,膜厚增加缓慢。这一关系的确立,保证了 sol-gel 微光学元件制作中 sol-gel 膜沉积的有效及精实现^[9]。

参 考 文 献

- 1 I. M. Thomas. Optical coatings prepared by the sol-gel process. *Review of Laser Engineering*, 1996, **24**(1) 27 ~ 35
- 2 I. M. Thomas. High laser damage threshold porous silica antireflective coating. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(9):1481 ~ 1483
- 3 Tang Jiamiao, Zhu Congshan, Fan Wenhao *et al.*. Effect of particles distribution on antireflectivity of the coatings. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1997, **17**(3):338 ~ 341 (in Chinese)
- 4 S. N. Dixit, I. M. Thomas, B. Woods *et al.*. Random phase plates for beam smoothing on the Nova laser. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(14) 2543 ~ 2554
- 5 S. D. R. Wilson. The drag-out problem in film coating theory. *J. Eng. Math.*, 1982, **16**(3) 209 ~ 221
- 6 C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk *et al.*. Review of Sol-gel thin film formation. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **147&148** 424 ~ 436
- 7 S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita *et al.*. Formation of sheets and coating films from alkoxide solutions. *J. Non-Cryst. Solids*, 1984, **63**(1,2) 223 ~ 235
- 8 I. Strawbridge, P. F. James. The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping. *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, **86**(3) 381 ~ 393
- 9 Lin Pang, Hui Wei, Bo Chen *et al.*. Fabrication of sol-gel optical element with dichromated gelatin as photoresist. *SPIE*, 1998, **3557** 5 ~ 10