

文章编号: 0258-7025(2010)12-3116-05

疏水性 SiO₂ 基减反膜稳定性研究

熊 怀^{1,2} 李海元¹ 唐永兴¹

(¹中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光物理实验室, 上海 201800)
²中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 在 SiO₂ 溶胶合成阶段进行化学改性, 将六甲基二硅氮烷(HMDS)引入 SiO₂ 溶胶, 制得稳定的胶体, 胶体中 SiO₂ 纳米颗粒表面的亲水性 Si-OH 基团被疏水性的 Si-O-Si(CH₃)₃ 基团取代。采用旋转法在磷酸二氢钾(KDP)晶体表面涂膜, 涂膜晶体峰值透射率 99% 以上。膜层光学均匀性良好, 表面粗糙度均方根值为 0.94 nm。膜层疏水性能好, 水接触角达到 140°。涂制疏水性 SiO₂ 基减反膜的 KDP 晶体无需热处理就具有较好的疏水防潮性能, 与目前激光器使用的防潮-减反双层膜相比, 在室温高湿度条件下涂膜晶体透射率下降情况大致相当。旋转涂膜可以有效解决三倍频晶体入光面与出光面共 3 个波段需减反的问题。

关键词 薄膜; 减反膜; 改性 SiO₂; 稳定性; KDP 晶体

中图分类号 0484.4⁺1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103712.3116

Study on Stability of SiO₂-Based Moisture-Resistant Antireflective Coatings

Xiong Huai^{1,2} Li Haiyuan¹ Tang Yongxing¹

(¹High Power Laser Physics National Laboratory, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)
²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The Si-OH group on particle in the silica colloidal suspension is modified to Si-O-Si(CH₃)₃ non-polar hydrophobic group using hexa-methyl-disilazane (HMDS). The organic modified silica antireflective (AR) coatings that coated on potassium di-hydrogen phosphate (KDP) crystal and silica glass substrates by spinning method, has good moisture-resistant property. The transmission of coated substrate is above 99%. The optical roughness root-mean-square value is 0.94 nm and the water contact angle of coating is about 140°. The HMDS modifies SiO₂ sol in non-polar solvents which need no treatment can be used in KDP crystals. In the condition of the room temperature and high humidity, the transmittance decrease of KDP crystals with the moisture-resistant(MR) AR coating is equal to the MR/AR two-layer coating. The reflection losses at three wavelengths from two surface of the tripling crystal can be minimized by spin coating.

Key words thin films; antireflective coating; modified silica; stability; KDP crystals

1 引言

磷酸二氢钾(KDP)晶体常用于大型高功率激光器的激光波长转换中, 将输入 1053 nm 的基频红外激光转换为 351 nm 的三倍频紫外激光, 是激光器中的关键元件。但是 KDP 晶体在空气环境中极易潮解发雾, 使得晶体使用寿命大大降低, 因此材料

需做防潮增透膜。比如唐永兴课题组^[1~4]采用溶胶凝胶(Sol-Gel)原理浸渍提拉法在 KDP 晶体表面采取防潮解措施后才能使用。Thomas 等^[5,6]首先研制了 SiO₂ 减反膜和有机硅材料的防潮膜应用于美国第二代大型高功率激光器 Nova, 有机硅材料的前驱体是甲基三甲氧基硅烷。法国 H. G. Floch

收稿日期: 2010-02-04; 收到修改稿日期: 2010-04-20

作者简介: 熊 怀(1983—), 男, 硕士研究生, 研究实习员, 主要从事溶胶凝胶薄膜方面的研究。

E-mail: xhuai1998@siom.ac.cn

导师简介: 唐永兴(1963—), 男, 硕士, 研究员, 主要从事溶胶凝胶薄膜方面的研究。E-mail: yxtang@siom.ac.cn

等^[7~9]采用弯月面法和 Teflon® AF 聚合物涂制有机硅防潮膜,然后再涂制多孔 SiO₂ 减反膜,有机硅材料的前驱体采用甲基三乙氧基硅烷。

随着高功率激光器的发展,要求三倍频晶体需采用磷酸二氧钾(DKDP)晶体,目的是抑制寄生振荡。高氧化的 DKDP 晶体相变温度在 110 °C 左右,基本上不能采用热处理的方式固化膜层结构。现在使用的防潮-减反(MR/AR)双层膜中的有机硅防潮膜需要 140 °C 的热处理才能不溶解于第二层减反膜的乙醇溶剂中,P. K. Whitman 等^[10]采取添加正硅酸乙酯加速聚合将热处理温度降低,甚至室温放置便可不溶于乙醇。但是常温固化的防潮膜只是减少并没有完全消除 DKDP 晶体的侵蚀斑孔。因此需要改变涂膜溶胶中的 SiO₂ 纳米颗粒的表面化学性质或者结构以达到减少吸收水气和消除膜层间隙传染晶体水分^[11~14]的目的,此外,消除多孔结构也能达到这一目的,如使用 Teflon® AF 防潮减反膜^[9]。

本文在 SiO₂ 溶胶阶段进行化学改性生成三甲基硅烷基高覆盖的稳定的 SiO₂ 基纳米颗粒,该纳米颗粒疏水性能优良。利用旋转涂膜法在 KDP 类晶体上涂制单层改性 SiO₂ 膜层,研究涂膜晶体在室温高湿度条件下的涂膜晶体透射率下降规律。采用旋转涂膜主要目的是能够满足三倍频 KDP 晶体二个通光面涂制不同厚度膜层的要求,降低激光的反射率提高效率,使激光器在高质量状态下运行。另外高功率激光器的发展对于膜层的破坏阈值要求已达到极限的指标,所以研究防潮型单层减反膜替代现有的防潮-减反双层膜也是膜层发展的必然趋势。

2 实 验

2.1 改性溶胶制备与涂膜

将正硅酸乙酯,水,氨水,无水乙醇在室温下以摩尔比为1:2:0.6:37 混合搅拌,经过 7 天的陈化后得到 SiO₂ 悬胶体,再将一定量的六甲基二硅氮烷(HMDS)加入悬胶体中,搅拌 7 天后溶剂置换,用非极性溶剂癸烷替代乙醇溶剂,并将胶体中残余的氨水与 HMDS 等成分除去。在清洗干净的石英基片及 KDP 晶体上用旋转法涂膜,控制旋转速度获得厚度适宜的膜层(该膜层是 $\lambda/4$ 减反膜,膜层厚度将改变涂膜样品峰值透射率的位置)。另在石英片与 KDP 上用浸涂法涂制有机硅/多孔 SiO₂ 双层膜,有机硅与多孔 SiO₂ 的热处理温度为 140 °C。

2.2 室温高湿度环境

1)室温(20 °C)相对湿度 90%RH 实验环境:样品放入相对湿度为 90%~96%(硫酸钾饱和溶液)的密封容器,实验室 20 °C 恒温。

2)室温(20 °C)相对湿度 70%RH 实验环境:在大气湿度 70%左右时将样品放入大烧杯中然后密闭,实验室 20 °C 恒温。

2.3 测 试

用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambad 900 UV/VIS/NIR 光谱仪测试涂膜元件的光学透射率;用上海数字技术设备有限公司生产的 JC2000A 接触角测量仪测试膜层与去离子水的接触角;用美国 VEECO 表面轮廓仪测试膜层的表面粗糙度;用英国 Malvern 公司的 Nano ZS 粒度分布仪测试溶胶中纳米颗粒的粒度分布;用 VEECO 原子力显微镜表征膜层表面形貌。

3 结果和讨论

3.1 溶胶稳定性和表面形貌

通过测试溶胶的粘度随时间变化的规律和涂膜液的颗粒度变化来判断溶胶的稳定性。图 1 是改性溶胶室温下粘度随时间变化的曲线,40 天内粘度稍有提高变化不大。图 2(a)是存放 60 天与 80 天后溶胶的颗粒度变化对比。60 天后胶体颗粒尺寸因团聚而变大,分布峰变宽,与开始状态相同,还是单峰分布,采用旋涂法还可获得均匀膜层。80 天后分布峰更宽,颗粒大小峰值为 186.4 nm。图 2(b)是溶胶陈化 80 天后的测试颗粒度分别进行 30 min 超声与 30 min 搅拌处理,超声处理后团聚的颗粒出现分散现象,颗粒峰值降至 105.1 nm;搅拌处理对溶胶影响很小。图 3 为溶胶存放 60 天后的膜层表面形貌(AFM),从图中可见膜层较均匀,制备的胶体保存 40 天仍然呈淡蓝色。

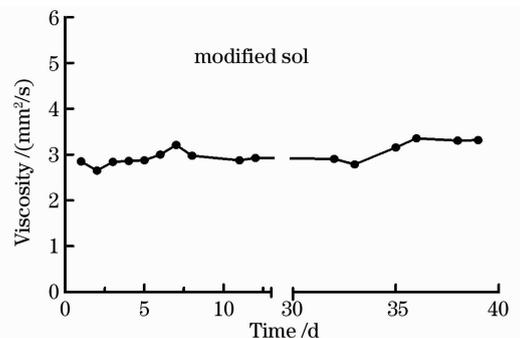


图 1 胶体粘度随时间变化曲线

Fig. 1 Viscosity of modified sol with time

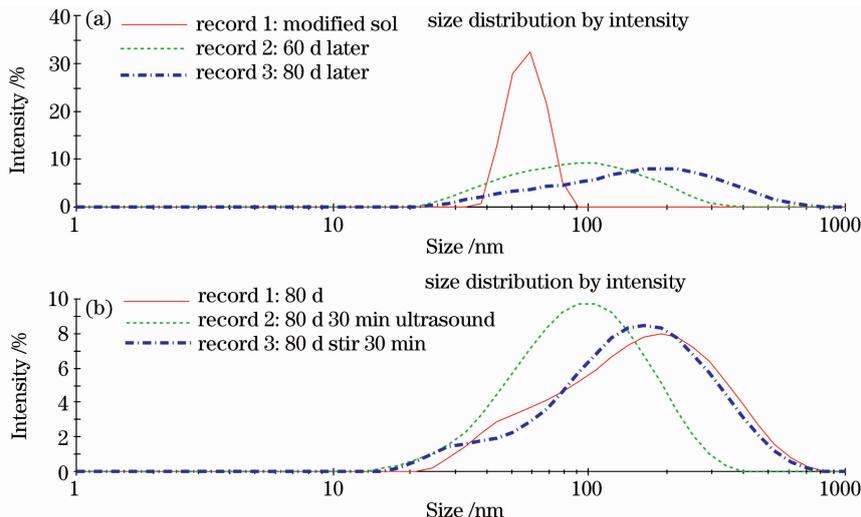


图 2 改性溶胶颗粒度变化。(a)不同陈化时间,(b)80 天后超声波和搅拌处理

Fig. 2 Particle size change of modified sol. (a) different aging time, (b) ultrasonic and stirring treatment after 80 day aging

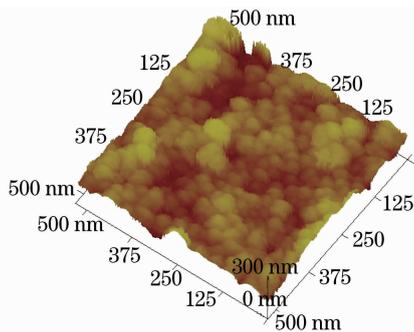


图 3 改性膜层 AFM 表面形貌

Fig. 3 Morphology of modified coating

3.2 膜层的疏水性

溶胶经过改性后, SiO_2 纳米颗粒表面生成了 $\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ 疏水基团使接触角始终稳定在 140° 左右,如图 4 所示。膜层的疏水性大大高于多孔氧化硅膜层(接触角小于 10° ^[15]),更有利于减少或阻止环境水蒸气进入多孔结构侵蚀晶体表面。



图 4 改性膜层水接触角

Fig. 4 Water contact angle on coating

3.3 膜层稳定性

通过膜层的透射率下降情况研究分析膜层防潮性

能或稳定性。分别在石英玻璃上涂制改性防潮减反膜和有机硅/ SiO_2 防潮-减反双层膜($140^\circ\text{C}/24\text{h}$),置于湿度大于 90% 的封闭环境中 40 天。另在 KDP 晶体上涂制改性防潮减反膜与有机硅/ SiO_2 宽带减反膜并置于湿度 70% 的密闭环境中 40 天。取出并测试涂膜样品的透射率变化。

石英玻璃基板膜层的透射率变化实验针对膜层的吸收空气中水分的状况。膜层结构中 SiO_2 纳米颗粒表面亲水性基团容易吸附空气中的水分,使膜层的折射率增大,结果导致膜层的透射率下降。KDP 晶体基板膜层的透射率变化包括两个影响因素:1)膜层吸收水分和晶体表面吸收水分产生潮解;2)KDP 晶体极易潮解形成潮解斑造成光散射,降低透射率。

图 5(a)结果显示,在大于 90% 湿度的环境有机硅/ SiO_2 双层膜峰值透射率(峰值波长 351 nm 附近, $\lambda/4$ 光学厚度约 88 nm,物理厚度约 70 nm)降低 1.01%;胶体阶段疏水性改性膜层峰值透射率下降 0.53%。第一种有机硅/ SiO_2 双层膜透射率稳定性较差,说明 SiO_2 膜层 140°C 热处理后膜层中 SiO_2 颗粒表面残留的 Si-OH 基团数量较多,吸收水分最多。这里重点研究的第二种胶体阶段疏水改性 SiO_2 基减反膜虽然在胶体阶段就将 Si-OH 取代为 $\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$,但是膜层没有进行热处理,膜层多孔性结构中残留少量的溶剂,并且有一定量的 Si-OH 基团,膜层中颗粒与颗粒之间化学键合较弱,虽然有水接触角高达 140° ,但还是有少部分水气能进入膜层内部。

图 5(b) 显示两种 KDP 晶体膜层在相对湿度 70% 环境中 40 天后峰值透射率(峰值波长 780 nm 附近)下降相当,有机硅/SiO₂ 防潮-减反双层膜下降 1.25%,胶体阶段疏水改性单层膜下降 1.0%。其原因为:晶体双层膜透射率下降主要是 SiO₂ 表层膜吸收水分,在表层膜水分减少时透射率会有所上升;晶体改性膜层透射率下降含有晶体表面潮解的

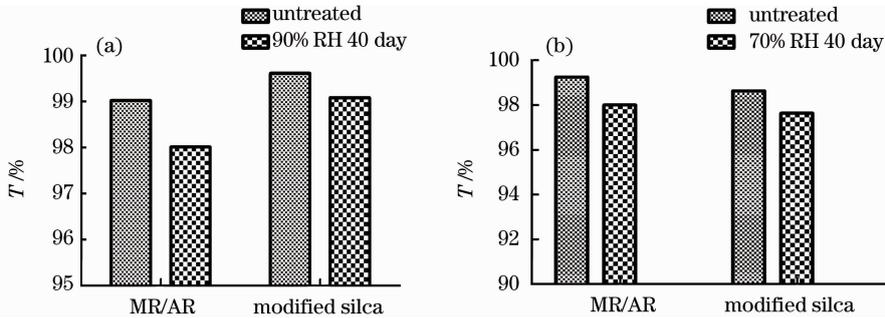


图 5 不同湿度对透射率的影响。(a)石英基片,(b)KDP 晶体

Fig. 5 Change of transmission with humidity. (a) quartz, (b) KDP crystal

3.4 光学性质

涂改性膜层的 KDP 晶体透射率测试最高达到 99.7%/794 nm,激光破坏阈值为 16.9 J/cm², 1053 nm/ns。

膜层的均匀性是大型激光器光束精密化的必要指标,一般可以用膜层的表面粗糙度表征。平滑的表面有利于光束质量的提高和激光器的精密化。改性溶胶制成后涂膜,均方根表面粗糙度(R_q)为 0.94 nm,平均粗糙度(R_a)为 0.71 nm,能够满足大型激光器精密化的要求(见图 6)。

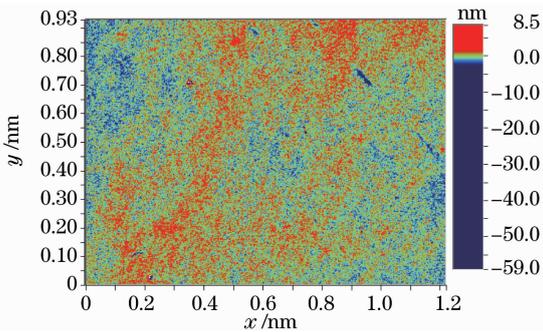


图 6 膜层的表面形貌

Fig. 6 Morphology of modified coating surface

4 结 论

SiO₂ 溶胶阶段疏水性化学改性后胶体可以长时间稳定存放。涂膜后无热处理就具有较好的疏水防潮性能,在 KDP 晶体上透射率下降与有机硅/SiO₂ 双层防潮-减反膜相当,激光破坏阈值为 16.9 J/cm²,1053 nm/ns。旋转涂膜法可以有效解

因素。从激光器发展趋势看,三倍频的 DKDP 晶体是不能进行热处理的,并且晶体使用环境非常干燥低压(1333~2666 Pa),使用改性 SiO₂ 溶胶涂制的膜层不仅能有效地提高膜层的疏水性能以保持涂膜晶体透射率稳定性,而且能较大幅度地提高膜层的激光阈值。

决三倍频晶体入光面与出光面共 3 个波段需要减反的问题。膜层的光学均匀性良好,有望应用于 KDP 类晶体特别是 DKDP 晶体。

参 考 文 献

- Tang Y. X., Zhang W. Q., Zhou W. P. *et al.*. Study of organic silicon resin protective coating with high laser damage thresholds for KDP crystal[J]. *Chinese J. Laser*, 1994, **B3**(5): 469~474
- Liu Ruijun, Li Haiyuan, Tang Yongxing *et al.*. Moistureproof film of polymeric (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂ on phosphate laser glass [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(11): 1577~1580
- 刘瑞军, 李海元, 唐永兴等. 磷酸盐激光玻璃聚 (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂ 防潮膜[J]. *光学学报*, 2005, **25**(11): 1577~1580
- Jia Qiaoying, Le Yueqin, Tang Yongxing *et al.*. Broadband and scratch-resistant antireflective coating composed of SiO₂/TiO₂ prepared from sol-gel processing[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1): 65~69
- 贾巧英, 乐月琴, 唐永兴等. 溶胶-凝胶法制备耐磨宽带 SiO₂/TiO₂ 增透膜[J]. *光学学报*, 2004, **24**(1): 65~69
- Li Haiyuan, Tang Yongxing, Hu Lili. Preparation and characterization of ZrO₂ thin film by sol-gel method[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2): 472~475
- 李海元, 唐永兴, 胡丽丽. 酸催化制备溶胶-凝胶 ZrO₂ 薄膜及性能[J]. *中国激光*, 2009, **36**(2): 472~475
- I. M. Thomas. High laser damage threshold porous silica antireflective coating[J]. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(9): 1481~1483
- I. M. Thomas, M. R. Kozlowski, G. Edwards *et al.*. Processes for the elimination of fogging on KDP crystals prior to and during use in laser systems[C]. *SPIE*, 1991, **1624**: 137~148
- H. G. Floch, P. F. Belleville. Damage resistant sol-gel optical coatings for advanced lasers at CEL-V[J]. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 1994, **2**(1-3): 695~705
- H. G. Floch, J. J. Priotton. Porous silica sol-gel coatings for Nd:glass high-power pulsed laser uses[J]. *The Physics and Technology of Amorphous Silica*, R. Devine Ed., Plenum Press, 1988
- P. M. Pegona, C. V. Germain, Y. R. Rorato *et al.*. Large area sol-gel optical coatings for the megajoule laser prototype[C].

- SPIE*, 2004, **5250**: 170~181
- 10 P. K. Whitman, J. Fair, R. Aboud *et al.*. Special issue: Optics technology for the national ignition facility[J]. *ICF Quarterly Report*, 1999, **9**: 163~176
- 11 T. I. Suratwala, M. L. Hanna, E. L. Miller *et al.*. Surface chemistry and trimethylsilyl functionalization of stöber silica sols [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **316**(2-3): 349~363
- 12 Tang Jiamiao, Zhu Congshan. Study on the strengthened antireflective coatings prepared from sol-gel process [J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(2): 242~246
汤加苗, 朱从善. 溶胶-凝胶法制备高强度二氧化硅增透膜的研究[J]. *光学学报*, 1998, **18**(2): 242~246
- 13 Zhang Qinghua, Yang Wei, Ma Hongju *et al.*. Modification of porous silica antireflective coatings with fluorine-containing organosilicon[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1719~1723
张清华, 杨 伟, 马红菊 等. 含氟有机硅改性多孔二氧化硅减反膜[J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 1719~1723
- 14 Li Haiyuan, Tang Yongxing. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing dash with organic silica[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(1): 116~119
李海元, 唐永兴. 掺入有机硅提高溶胶-凝胶二氧化硅减反膜的稳定性研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(1): 116~119
- 15 Li Haiyuan, Tang Yongxing. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing[J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(6): 839~843
李海元, 唐永兴. 溶胶凝胶多孔二氧化硅减反膜稳定性研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(6): 839~843