

二甲基甲酰胺对多孔 SiO₂ 薄膜结构和光学性能的影响

彭桦¹ 夏志林¹ 薛亦渝^{1,2} 郭培涛² 付志伟¹ 赵立新¹

(¹ 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)
(² 武汉理工大学汽车工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要 在碱性催化条件下正硅酸乙酯的溶胶体系中,引入二甲基甲酰胺(DMF)进行原位共溶胶-凝胶,并结合常压干燥工艺制备多孔 SiO₂ 增透薄膜。利用 Netzsch 热分析仪研究了干凝胶在干燥过程中的热稳定性、用扫描电子显微镜(SEM)对样品薄膜的形态结构进行了表征,用分光光度计考察了 DMF 对膜层增透性能的影响。实验结果表明,DMF 能有效防止凝胶的开裂,抑制颗粒团簇的产生,使胶粒聚联成大的网络结构,提高了成膜性能;DMF 的加入能提高薄膜的透射率,使膜层在 300~1000 nm 范围内透射率达 99% 以上。

关键词 材料; SiO₂ 薄膜; 扫描电子显微镜; 光学性能; 二甲基甲酰胺

中图分类号 O484.0 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP48.023103

Effect of N, N-Dimethylformamide on Structure and Optical Properties of Porous Silica Film

Peng Hua¹ Xia Zhilin¹ Xue Yiyu^{1,2} Guo Peitao^{1,2} Fu Zhiwei¹ Zhao Lixin¹

¹ School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology,
Wuhan, Hubei 430070, China

² School of Automobile Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China

Abstract Using a base catalysis for the hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS), porous silica antireflective film are prepared by in-situ sol-gel process and normal atmosphere drying with the introduction of N, N-dimethylformamide (DMF). Thermal stability in drying process of the SiO₂ sol is studied by Netzsch thermal analyzer; the structure and morphology of these samples are characterized by scanning electron microscope (SEM); the effect on optical properties of porous silicon thin films are measured by spectrophotometer. The results show that DMF effectively prevents the gel from cracking and inhibits the formation of particle clusters, which makes silica particles form a network and prepare silica films easily. DMF can also improve the transmittance of film higher than 99% in 300~1000 nm region.

Key words materials; silica film; scanning electron microscope; optical properties; N, N-dimethylformamide

OCIS codes 310.0310; 140.3390; 160.0160; 240.0240

1 引言

溶胶-凝胶法制备的光学元件表面增透膜与化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)方法镀制薄膜相比有诸多优点,如良好的光学性质,可不受基底材料的限制,可以大面积成膜,抗激光损伤阈值高等^[1]。美国洛伦兹·利弗莫尔国家实验室^[2]经多年筛选,选定了球形二氧化硅粒子胶体溶液法,该法较先前的中性溶

收稿日期: 2010-08-04; 收到修改稿日期: 2010-11-07

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2010-IV-056)资助课题。

作者简介: 彭桦(1985—),女,硕士研究生,主要从事光学薄膜及激光损伤等方面的研究。

E-mail: penghua0306@163.com

导师简介: 薛亦渝(1946—),女,教授,主要从事薄膜材料及汽车新材料等方面的研究。E-mail: lionel626@163.com

液法、凝胶溶液法减少了涂膜后的复杂后处理,大大简化了加工工艺,方便地得到具有高激光破坏阈值的宽带增透薄膜,可用于激光聚变实验装置中光学玻璃表面增透。该薄膜在激光聚变实验装置中得到重要应用,现已成为激光聚变实验研究的不可缺少的重要支撑技术之一^[3~6]。

利用无水乙醇稀释的正硅酸乙酯,在氨的催化作用下与水发生水解过程,反应生成球形二氧化硅粒子^[7,8]。平均粒径在 20 nm 左右,薄膜表面结构疏松多孔,孔隙率高达约 57%,其折射率为 1.22~1.25,对折射率 1.5 左右的玻璃可以实现单层完全增透。但是,在形成多孔 SiO₂ 增透膜时, SiO₂ 颗粒之间以及团簇与基片之间以物理结合为主,缺少化学键连接,干燥时容易引起凝胶网络大量开裂和坍塌,克服这一难点的较好方法是采用超临界低温干燥,或在溶胶中加入干燥控制化学添加剂(DCCA)^[9],前者消除液体表面张力,使得凝胶干燥时不收缩而产生大孔,形成气凝胶,但运行成本较高,工艺条件苛刻,且存在不安全因素。后者则使孔径分布较为均匀,通过调控液体蒸发速度,即控制干燥速率,使干燥时各方向的毛细收缩应力尽可能均衡,也可以降低内应力集中而导致的龟裂。

目前,在氨水催化条件下正硅酸乙酯的溶胶体系中,引入二甲基甲酰胺(DMF)进行原位共溶胶-凝胶,并结合常压干燥工艺制备 SiO₂ 增透薄膜的研究报导不多,本文采用此工艺制备出具有高透射率、高比表面积的 SiO₂ 多孔薄膜。讨论了 DMF 及其加入量对溶胶凝胶过程和样品形貌结构的影响,并对其热稳定性和光学性能进行了分析。

2 实验

2.1 样品制备

实验原料使用分析纯的正硅酸乙酯(TEOS)、水(H₂O),体积分数为 28%的氨水(NH₄OH)和无水乙醇(C₂H₅OH),按物质的摩尔比为 $x(\text{TEOS}):x(\text{H}_2\text{O}):x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):x(\text{NH}_4\text{OH})=1:2:37:0.6$ 进行配置溶胶。先将各试剂混合后密封,在 60 °C 下充分搅拌数小时,加入一定量的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分别配制溶胶所加入 DMF 的量为约占总体积的 5%,10%,20%和 30%,继续搅拌 1 h 后停止反应,室温陈放几天后形成具有乳光特性的硅溶胶,并且呈现轻微蓝色时倒入烧瓶,在 80 °C 下回流,并用 PH 试纸测试蒸发出的气体,直到试纸不再变蓝色为止。此时溶胶中氨水已被蒸发,溶胶很难产生凝胶现象,有利于溶胶的性能稳定且能长期使用。最后镀膜前,溶胶通过 0.8 μm 的过滤膜过滤掉大颗粒胶团。

基片采用表面平整度较高的 B270 光学玻璃,镀膜前对基底进行严格的清洗,先把基片浸泡在丙酮溶液中 30 min,然后超声清洗 60 min,再用去离子水重复冲洗,最后用无水乙醇漂洗晾干,采用提拉法镀膜,在温度 20 °C~25 °C、相对湿度低于 60%的环境下,将清洗过的基片置入前驱体溶胶中停留 60 s 以上,使溶胶与基片表面充分接触,以 9 cm/min 的速度平稳垂直均匀提拉基片,基片在室温下干燥几分钟后,再次提膜,重复以上操作,得到一定厚度的薄膜。随后将镀制好的薄膜在 450 °C~500 °C 热处理 1 h。

2.2 性能表征

二氧化硅溶胶的差热分析(DTA)、热重分析(TG)等用 NETZSCH-STA-449C 型热分析仪进行测量,以给出理想的热处理温度。用 JEOL-6700F 型高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM)观测薄膜的形貌。用 UV755B 紫外-可见光分光光度计测试薄膜 290~1000 nm 波长范围内的透射率。

3 结果与讨论

3.1 干凝胶的 TG-DTA 分析

为了得到最佳的干燥速率,将上述溶胶放入 50 °C 烘箱内干燥,待都成为凝胶时进行 TG-DTA 热分析。多孔 SiO₂ 的 TG-DTA 热分析是在 NETZSCH 热分析仪上空气气氛中进行的。升温范围为 25 °C~600 °C,升温速率为 10 °C/min。

图 1 为实验中标准配方的硅溶胶在 60 °C 下干燥得到的干凝胶的 TG-DTA 曲线,从图中 TG 曲线上可以看到,室温到约 100 °C 范围内凝胶变化不大,只有少量失重,说明只是凝胶表层溶剂及水分的蒸发;100 °C~250 °C 区间 DTA 曲线表现为大量的吸热,最大峰位在 176 °C,说明在此温度范围内主要是凝胶孔洞内溶

剂和水分的挥发以及硅羟基(Si-OH)间相互脱水发生缩聚^[10],这也可以从 TG 曲线上得到证实,凝胶此阶段发生了比较大的失重,由此可见,在室温到 180 °C 左右是除去溶剂、脱去物理吸附水和分子间水的主要阶段,在此阶段若热处理不当,膜内外层的应力差极易导致薄膜的开裂。在 250 °C 以上直到 400 °C 从 TG 线上看到凝胶还在失重,该温度范围是少量硅羟基(Si-OH)间相互脱水,此外,还有颗粒本身 Si-OH 间的缩合反应。390 °C 时有大的放热峰,这是由于有机添加剂的燃烧逸出引起的;最后到 500 °C 凝胶基本达到恒重,表明分子间水分已基本脱去。根据 SiO₂ 胶体的 TG-DTA 分析可知,有机物在 400 °C 左右就已燃烧掉,普通玻璃的软化点在 560 °C 左右,因此,把最高热处理温度设定在 500 °C。干凝胶的 TG-DTA 分析为薄膜的后处理工艺提供了依据。

3.2 DMF 的加入量对溶胶粘度的影响

图 2 为不同溶胶在陈化相同时间段后的粘度值,从图 2 可以看出,随着 DMF 加入量的增多,溶胶粘度减小,这是由于溶胶中的氢离子会和 DMF 发生氢键作用,使得进入紧密层中的氢离子减少,随着 DMF 含量的增加,胶团的电势(ζ)增加,溶胶发生凝聚的势垒增加,导致溶胶的稳定性升高^[11]。同时 DMF 的加入也起了一定的稀释作用,一方面与乙醇发生亲合作用,降低溶胶体系乙醇和水的强烈水化作用,使体系中含有更多的自由水,另一方面通过与水解中间体结合,使之与产物之间的化学活性降低,从而抑制了水解、缩聚反应的速率。随着 DMF 含量的增加,自由水量也相应的增加,溶胶的浓度越来越小,因此导致溶胶粘度下降。粘度过高或过低都不利于溶胶的涂膜,要形成均匀牢固的高质量薄膜,且能保持其稳定性,添加剂 DMF 的量应控制在可涂膜的粘度范围内。

3.3 DMF 的加入量对薄膜结构形貌的影响

碱性条件下 TEOS 水解过程是一种亲核反应^[12],TEOS 遇水会发生水解,不过反应是极其缓慢的,加入酸或碱催化剂,水解过程加速。对于碱性催化剂,OH⁻直接与 Si(OR)₄或水解中间体 Si(OH)_xOR_{4-x}分子中的 Si 原子作用。随着水解进行到一定程度,水解中间体 Si(OH)_xOR_{4-x}开始聚合,形成活性极强的 Si_xO_y(OH)_z。而该分子或者继续缩水聚合长大,或者直接形成二氧化硅颗粒^[13]。添加剂 DMF 的加入,起到了抑制胶粒生长的作用。溶胶在向凝胶转变过程中,DMF 通过氢键与水解中间体结合,降低溶胶水解、缩聚反应的速率,一方面限制了溶胶粒子本身的长大,增加了溶胶的稳定性,另一方面又促进了粒子之间的相互交联,同时提高缩聚速率,因而可以生成较多的凝胶网络,提高凝胶强度,从而使凝胶的结构得到改善。图 3 是较为典型的以氨水作催化剂,添加不同份量 DMF 所制得的 SiO₂ 薄膜的 SEM 形貌图。从图 3 中可以发现,在完全相同的制备条件下,DMF 的加入量对 SiO₂ 薄膜的形貌有很大影响。

不添加 DMF 时, SiO₂ 表面呈球形颗粒堆积而成,且表面出现大而深的裂纹,这是由于干燥过程中水分和有机溶剂的蒸发使凝胶收缩应力不均而造成的。而加入 DMF 后颗粒比较分散,且粒径由 30~50 nm 减小到 5~10 nm,说明 DMF 能有效抑制颗粒生长。并且随着 DMF 量的增加裂纹也逐渐减少,到最后凝胶没有开裂,如图 3(e)所示,形成由 SiO₂ 微粒连结的枝状团聚体延伸构成整个网络。图 3(f)为 DMF 加入量为 20% 时 3 层薄膜的断面形貌,进一步说明了 SiO₂ 颗粒堆积的结构形貌,DMF 的加入保证了膜层的完整性。

DMF 对薄膜结构的影响显著是因为它是一种极性很强的分子,由于 N, O, H 等原子的存在,DMF 可以作为氢键的施主以及受体^[14],通过与溶胶颗粒表面及 -OH 间的氢键作用,DMF 分子覆盖在溶胶颗粒的表

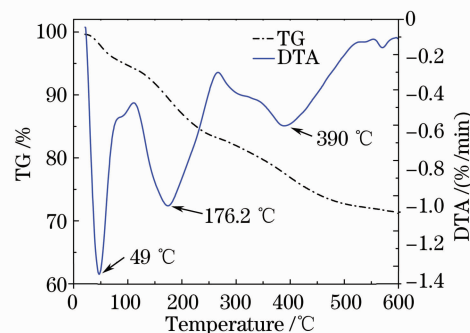


图 1 SiO₂ 干凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curve of dry silicon sol

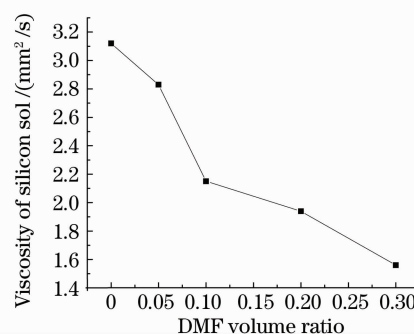


图 2 DMF 加入量对溶胶粘度的影响

Fig. 2 Effect of volume ratio of DMF on the viscosity of silicon sol

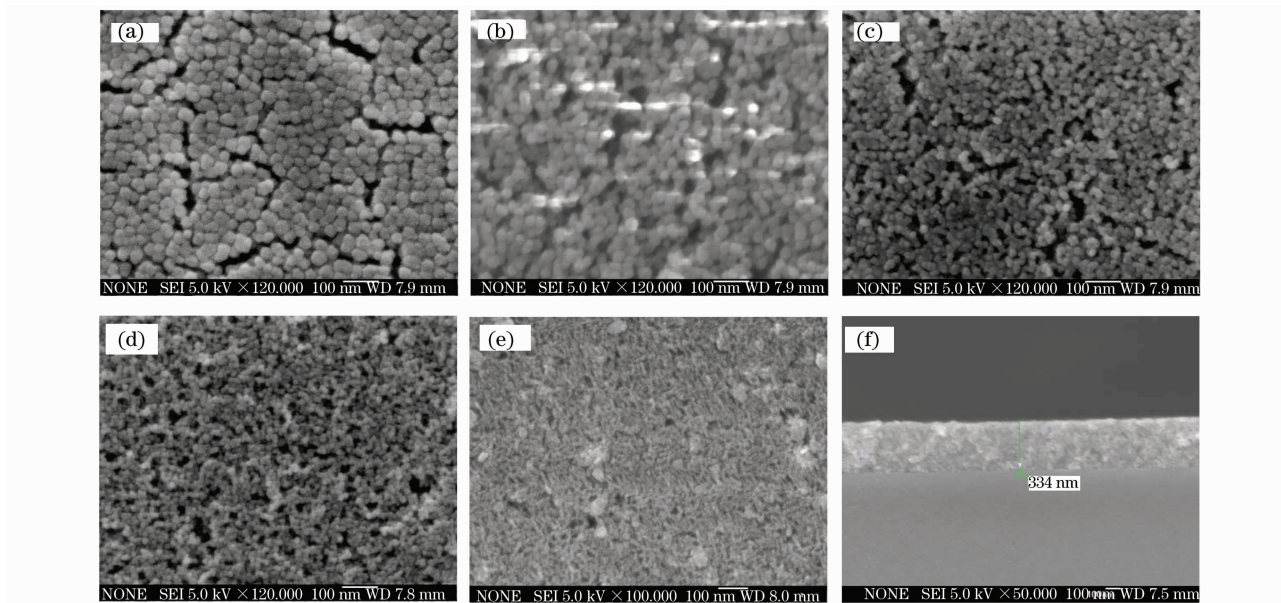


图3 薄膜的表面形貌(SEM)。(a) 未加 DMF, (b) 5% DMF, (c) 10% DMF, (d) 20% DMF, (e) 30% DMF, (f) SiO₂ 薄膜的截面图

Fig. 3 Micro-morphologies (SEM) of thin film. (a) without DMF, (b) 5% DMF, (c) 10% DMF, (d) 20% DMF, (e) 30% DMF, (f) sectional drawing of SiO₂ thin films

面,起到空间屏蔽效应,阻止了溶胶颗粒间的碰撞和进一步的结合。另一方面,加入 DMF 后,所得到的凝胶网络增大,而且分布均匀,这样就大大降低了干燥时产生的不均匀应力,凝胶的孔径增大还有利于 TEOS 的乙醇溶液在浸泡的过程中 TEOS 分子进入凝胶孔道的每个位置,与凝胶表面的 -OH 发生反应,生成 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 结构,从而起到支撑孔道的作用^[15],从而形成疏松多孔 3 维网络状的 SiO₂ 薄膜,如图 4 所示 DMF 与硅溶胶的作用机理。

3.4 DMF 的加入量对薄膜光学性能的影响

影响增透膜增透效果的因素很多,如溶胶性质、镀膜环境、工艺参数、SiO₂ 的团簇结构和粒径分布等。图 5 为在相同镀膜环境和工艺参数条件下,溶胶中 DMF 的加入量对膜层(单层膜)光学性能的影响。薄膜透射率峰值在加入 DMF 体积分数为 5%~20% 时,随着加入量的增加而提高;在加入 DMF 体积分数为 20%~30% 时随着加入量的增加而降低;综合来看,加 DMF 薄膜的透射率要高于不加。这是因为 SiO₂ 本身就属于低折射率材料,单层 SiO₂ 薄膜在 B270 玻璃表面可以起到单点增透的效果,且薄膜材料的折射率越低增透效果越好,由此可知 DMF 加入体积分数为 20% 时的增透效果最好。

对于单层介质膜来说,当光垂直入射时,由中心透射峰对应的波长和峰值透射率可以推算薄膜的物理厚度及折射率,薄膜的透射率、反射率、中心透射波长以及折射率和反射率存在如下关系^[16]:

$$T = 1 - R = 1 - \frac{(n^2 - n_0 n_1)^2}{(n^2 + n_0 n_1)^2}, \quad (1)$$

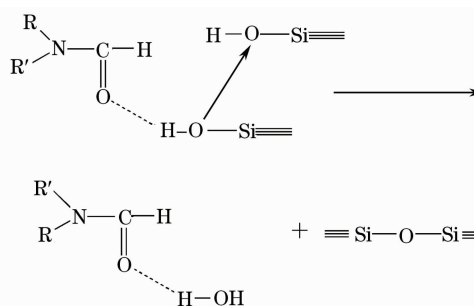


图4 DMF 对硅溶胶的作用机理图

Fig. 4 Mechanism of action of DMF on silicon sol

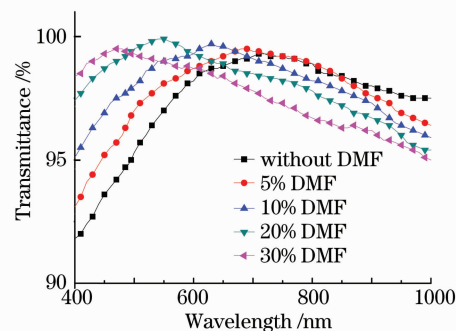


图5 薄膜的透射率曲线

Fig. 5 Transmittance spectra of the porous films

$$d = \lambda / (4n), \quad (2)$$

式中 n 为薄膜的折射率, 空气折射率 $n_0 = 1$, 玻璃基片的折射率 $n_1 = 1.513$, λ 为中心透射峰所对应的波长, R 为薄膜的峰值反射率, T 为薄膜的峰值透射率, d 为薄膜物理厚度。若设 DMF 占总体积的比为 r , 表 1 中给出了各 r 值下薄膜的中心透射峰波长、透射峰值、以及计算得到的折射率和物理厚度。

表 1 不同 r 值下单层薄膜的透光特性Table 1 Optical characteristics of single film at different r values

Value of r	Wavelength at peak	Peak transmission	Refractive index	Physical thickness
	transmission λ/nm	$T/\%$		d/nm
0	710	99.3	1.338	132.7
0.05	680	99.5	1.320	128.8
0.1	630	99.7	1.299	121.2
0.2	540	99.9	1.269	106.4
0.3	480	99.6	1.310	91.6

由透射率光谱计算得到的 SiO_2 薄膜折射率及物理厚度来看, 计算得到的折射率结果与实验分析出的结果一致, 在 DMF 加入量为 20% 时 SiO_2 薄膜的折射率最低。 SiO_2 薄膜的物理厚度随着 DMF 加入量的增加而减小, 这与 DMF 的加入会影响到硅溶胶的粘度有直接的关系。 DMF 含量的不同会让溶胶的透射率产生一定的变化, 但它们在 1000 nm 范围内都很容易地达到了 99.5% 的透光率, 能够满足高减反的要求。从表 1 数据可知, 在一定范围内 ($r=0.05\sim 0.3$), 随着 r 值的增加, 中心透射波长有向短波段移动的趋势, 这是因为随着 DMF 含量的增加, 薄膜的折射率逐渐变小所致。另外膜层的厚度决定了其峰值的位置, 随着 DMF 的加入, 溶胶的粘度逐渐减小, 因此 DMF 的加入不可避免的引起在相同的提拉参数下, 薄膜厚度的变化。膜层厚度减小, 膜层峰值就会向短波方向移动。但当 DMF 的量继续增加, 膜层表面整体质量有所下降, 表面会出现少量斑点, 这对薄膜的贮存产生不利影响。从透过率和膜层表面性能综合考虑, 有机组分 DMF 在膜层中的相对比例有一最佳值, 由 SEM 粒径显示和透射率曲线分析可知, 在可见光波段, 较为理想的粒度分布在 10~20 nm 范围内, 且具有大小均匀的网络结构的溶胶所制备出的膜层, 光学增透效果最好, 此时薄膜的综合性能也最好。

4 结 论

1) 在正硅酸乙酯碱催化的溶胶-凝胶过程中, 加入不同体积分数的 DMF 后, 进行原位共溶处理, 并结合常压干燥工艺制备了不同结构性质优良的多孔 SiO_2 增透薄膜。

2) 加入 DMF 后, 溶胶体系的粘度显著下降, 在干燥过程中能有效防止薄膜的开裂, 有利于抑制颗粒团聚的形成, 凝胶结构分布更加均匀, 保持凝胶框架良好的完整性。

3) DMF 的引入, 对溶胶粒子的粒度分布和网络结构的生长都起到了调控作用, 当溶胶粒子直径 10~20 nm 左右, 溶胶所制得的膜层光学透射率最大(单层透过率 99.9%), 且随着 DMF 加入量的不同, 中心透射峰的位置也逐渐向短波方向发生移动。

参 考 文 献

- 1 Y. J. Guo, X. T. Zu, X. D. Jiang *et al.*, Laser-induced damage mechanism of the Sol-Gel single-layer SiO_2 acid and base thin films[J]. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2008, **266**(12-13): 3190~3194
- 2 L. L. Hench, J. K. West. The sol-gel process[J]. *Chem. Rev.*, 1990, **90**(1): 33~72
- 3 Tang Yongxing, Li Haiyuan, Yan Haihua *et al.*, Sol-Gel antireflective (AR) and moisture-resistant coatings with high laser damage thresholds[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, **33**(3): 125~128
唐永心, 李海元, 严海华等. 强激光负载 Sol-Gel 减反膜和防潮膜. [J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, **33**(3): 125~128
- 4 Xu Nanping. Recent development of inorganic membrane[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2000, (4): 5~9
徐南平. 无机膜的发展现状与展望[J]. *化工进展*, 2000, (4): 5~9
- 5 Ni Xingyuan, Lü Junxia, Deng Zhongsheng *et al.*, Application of sol-gel SiO_2 in optically variable film[J]. *J. Functional*

- Materials, 2002, **33**(4): 435~439
- 倪星元, 吕俊霞, 邓忠生 等. 溶胶-凝胶 SiO_2 在变色薄膜中的应用[J]. 功能材料, 2002, **33**(4): 435~439
- 6 Li Wentao, Huang Chenya. Preparation of mesoporous silica films and their applications[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2007, **36**(3): 42~48
- 李文涛, 黄承亚. 二氧化硅介孔膜材料的研究进展及应用前景[J]. 合成材料老化与应用, 2007, **36**(3): 42~48
- 7 Zhang Weiqing, Zhu Congshan, Zhang Quanxing *et al.*. Investigation on porous silica anti-reflective coatings with high laser damage threshold[J]. *Chinese J. Lasers*, 1993, **20**(12): 916~920
- 张伟清, 朱从善, 章泉兴 等. 高激光负载多孔二氧化硅增透膜的研制[J]. 中国激光, 1993, **20**(12): 916~920
- 8 Wei Yun, Lü Haibing, Jiang Xiaodong *et al.*. Fabrication of broadband antireflective films by sol-gel spin-coating process for high power lasers[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, **15**(7): 647~650
- 魏 芸, 吕海兵, 蒋晓东 等. 高功率激光宽光谱减反膜的溶胶-凝胶旋转法制备工艺[J]. 强激光与粒子束, 2003, **15**(7): 647~650
- 9 D. Haranath, A. Venkateswara Rao, P. B. wagh. Influence of DCCAs on optical transmittance and porosity properties of TMOS silica aerogels[J]. *J. Porous. Mat.*, 1999, **6**(1): 55~62
- 10 Wang Dexian, Guo Liya. Summingup of sol-gel dip coating technology[J]. *Glass*, 2002, (167): 39~43
- 王德宪, 郭利娅. 溶胶-凝胶镀膜技术综述[J]. 玻璃, 2002, (167): 39~43
- 11 Qiu Chunyang, Zhang Kezheng. The stability of SiO_2 sol[J]. *J. Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology*, 2005, **25**(2): 1~4
- 邱春阳, 张克铮. SiO_2 溶胶稳定性的研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2005, **25**(2): 1~4
- 12 C. J. Brinker, S. S. Prakash, A. J. Hurd. Silica aerogel films at ambient pressure [J]. *Non-Crystal Solids*, 1995, **190**(3): 264~275
- 13 M. S. W. Vong, N. Bazin. Chemical modification of silica gels[J]. *J. Sol-Gel Science and Technology*, 1997, **8**(1-3): 499~505
- 14 Zhu Li, Wang Yiping, Hu Tongyu *et al.*. Experimental study on biomimetic synthesizing silica films at the air-water interface[J]. *J. Inorganic Materials*, 2004, **19**(3): 696~700
- 朱 丽, 王一平, 胡彤宇 等. 仿生制备非担载 SiO_2 无机膜的实验研究[J]. 无机材料学报, 2004, **19**(3): 696~700
- 15 Wang Yudong, Chen Longwu, Gan Lihua *et al.*. Preparation and characterization of monolithic $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerogels obtained by non-supercritical drying method[J]. *Chemical J. Chinese Universities*, 2004, **25**(2): 325~329
- 王玉栋, 陈龙武, 甘礼华 等. 块状 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶的非超临界干燥法制备及其表征[J]. 高等学校化学学报, 2004, **25**(2): 325~329
- 16 Tang Jinfa, Gu Peifu. Film Optical and Technologies[M]. Beijing: Mechanic Industry Press, 1989. 42~63
- 唐晋发, 顾培夫. 薄膜光学与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989. 42~63