

旋涂法涂制溶胶凝胶改性 SiO₂ 减反膜性能研究

沈斌*, 李海元, 张旭

中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光物理重点实验室, 上海 201800

摘要 运用溶胶改性和溶剂置换的方法制备以癸烷为溶剂的 SiO₂ 溶胶, 通过单面旋涂方法在方形 50 mm × 50 mm × 10 mm 的 KDP 晶体基片上制备均匀性良好的膜层。使用分光光度计测试涂膜的晶体基片, 涂制三倍频及基频二倍频减反膜的 KDP 晶体基片在 378 nm 和 835 nm 处的透过率峰值均大于 99.5%, 膜层减反射效果良好。结合过滤技术及超声波清洗技术实现了膜层制备过程中的缺陷控制, 将经过缺陷控制的三倍频减反膜涂制在洁净度高的熔石英陪涂片上, 并在测试前进行激光(波长为 355 nm, 脉宽为 3 ns)预处理, 得到的三倍频减反膜的抗激光损伤阈值为 $(14.0 \pm 2.1) \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

关键词 材料; 溶胶凝胶; 二氧化硅; 旋涂法; 方形基片; 缺陷控制

中图分类号 O484.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.141602

Properties of Sol-Gel-Modified SiO₂ Antireflective Films by Spin Coating

Shen Bin*, Li Haiyuan, Zhang Xu

*Key Laboratory of High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

Abstract In this study, silica sol with decane as a solvent was prepared by the sol modification and solvent replacement method. A film with good uniformity was coated on 50 mm × 50 mm × 10 mm square KDP crystals using the single spin coating method. The optical properties of the film coated on the KDP crystals were tested using a spectrophotometer. The peak transmittance value of the KDP crystal substrate coated with the third harmonic frequency and the fundamental frequency of the second harmonic frequency antireflective films could achieve more than 99.5% at 378 nm and 835 nm, respectively. The defect control in the preparation process of the coating film was realized by the combination of the filtration and the ultrasonic cleaning technology. The third harmonic frequency antireflective film with defect control was coated on a high-cleanliness fused silica substrate and pretreated by laser conditioning before testing. The laser-induced damage threshold of the third harmonic frequency antireflective film reached $(14.0 \pm 2.1) \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ measured by a laser with 355 nm wavelength and 3 ns pulse width.

Key words materials; sol gel; silica; spin coating method; square substrate; defect control

OCIS codes 160.4670; 160.6060; 310.1210; 310.6860

1 引言

溶胶凝胶技术广泛应用于制备各种不同形态的材料, 其制备的化学膜是惯性约束聚变实验中的一个重要组成部分。在 20 世纪 80 年代, 溶胶凝胶法制备的 SiO₂ 多孔性减反膜开始应用于高功率激光装置的终端光学元件^[1]。膜层与光学元件通过折射率、膜层厚度匹配后在特定的波长处实现增透效果, 膜层具有优异的抗激光损伤性能。例如, 文献[1-2]

中采用提拉法在光学元件上涂制了溶胶凝胶减反膜, 并将该膜成功应用于大型高功率激光装置; 张伟清等^[3]采用旋涂法在直径为 50 mm 的玻璃和晶体元件上涂制了光学特性优良的减反膜。

随着高功率激光技术的发展, 对溶胶凝胶化学膜的性能也提出了新的要求, 该膜作为倍频转换的晶体元件, 需要具有双波长的工作特性, 以实现更高的光学透过率, 从而减少激光能量的损耗。因此, 混频晶体的前后表面需涂制不同膜层厚度的减反膜,

收稿日期: 2019-01-23; 修回日期: 2019-01-28; 录用日期: 2019-02-21

* E-mail: bing02011@siom.ac.cn

以实现激光频率转换过程中各工作波长的最大透射比,满足激光器的设计要求^[4]。目前,单面涂膜的方法主要有旋涂法^[5]、层流法^[6]、喷涂法^[7]。旋涂法已经在美国国家点火装置的化学膜制备中应用,但在方形元件上应用时,需要解决涂膜过程中产生的边缘效应问题。然而,关于采用旋涂法在方形元件上制备高性能溶胶凝胶减反膜的研究还鲜有报道。此外,在膜层制备过程中需要进一步提高减反膜的抗激光损伤阈值,使光学元件能够承受更高的负载,通用的方法为控制膜层制备过程中的缺陷带入。

本文在 SiO₂ 溶胶制备过程中加入六甲基二硅氮烷,得到了具有合适折射率的 SiO₂ 涂膜液,通过调整旋涂工艺参数,在小尺寸 KDP 晶体基片上涂制了均匀性、光学性能和抗激光损伤性能均比较优异的减反膜。在膜层制备过程中,使用高性能过滤设备对涂膜液进行过滤,采用四槽超声波清洗设备对基片进行清洗,制备的膜层阈值得以显著提高。

2 实验

减反膜溶胶的制备过程如下:将正硅酸乙酯、去离子水、氨气、乙醇按一定的物质的量比混合于玻璃瓶中,在 20 °C 的环境下搅拌 6 h,然后置于 70 °C 的烘箱中陈化 7 d,在陈化后的溶胶中加入一定比例的六甲基二硅氮烷和癸烷,实现基团改性和溶剂置换,最后经过蒸馏得到以癸烷为溶剂的 SiO₂ 溶胶。

用于光学性能测试的减反膜通过双面提拉法和单面旋涂法结合起来进行涂制。考虑到晶体具有易潮解的特性,晶体类元件在化学涂膜过程中通常首先涂制一层保护膜^[8],在 50 mm×50 mm×10 mm 的 KDP 晶体基片上,首先运用提拉法(自制拉膜机)以 7 cm·min⁻¹ 的速度涂制双面膜层厚度相同的保护膜,目的是使膜层防潮;第二层减反膜采用旋涂机(WS-650HZ-8NPP/UD3, Laurell Inc.)以 800 r·min⁻¹ 的转速制备基频二倍频(1 ω /2 ω , 约 710 nm)、三倍频(3 ω , 约 355 nm)均匀的膜层;最后,以 ϕ 140 mm×10 mm 的熔石英基片为陪涂片进行膜层阈值性能测试,将熔石英基片使用四槽超声波清洗设备(中国电子科技集团公司)进行一定工艺的清洗,采用提拉法(自制拉膜机)以 20 cm·min⁻¹ 的提拉速度制备 3 ω 膜层。

使用分光光度计(Lambda 1050, PerkinElmer)测试膜层的透过率;采用激光粒度仪(Nano ZS, Malvern)测试涂膜液过滤前后的粒径尺寸;采用金相显微镜(DM4000, Leica)观察熔石英基片经过超

声波清洗的效果;采用接触角测量仪(OCA40, Dataphysics)测试熔石英基片清洗的洁净度;采用 Raster Scan 方法测试膜层的抗激光损伤阈值,激光器波长为 355 nm,脉宽为 3 ns。

3 结果与讨论

3.1 膜层缺陷控制

材料在制备过程中通常存在本征或非本征缺陷,而外来杂质造成的非本征缺陷会降低材料的性能,因此,在膜层制备过程中控制缺陷的带入显得尤为重要。缺陷控制除了可以从改善膜层的制备环境方面进行考虑外,还可以从涂膜液及基片的表面缺陷方面进行考虑。膜层制备中使用的 SiO₂ 涂膜液在过滤前后的粒径分布如图 1 所示。可以看出,经过滤芯孔径为 0.22 μ m 的过滤器过滤 1.5 h 后, SiO₂ 涂膜液的平均粒径由 45.87 nm 减小至 42.8 nm,过滤前后 SiO₂ 涂膜液粒径均呈单峰分散,无胶体团聚现象和大颗粒出现,因此,过滤减少了 SiO₂ 涂膜液中的杂质。

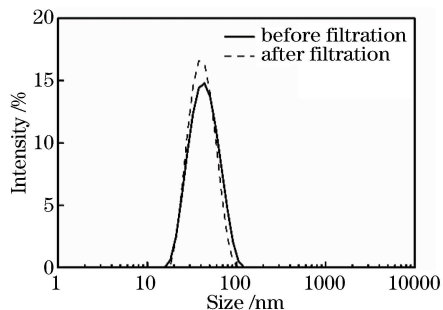


图 1 过滤前后 SiO₂ 涂膜液的粒径分布图

Fig. 1 Particle distribution of SiO₂ coating solutions before and after filtration

超声波清洗是目前精密机械加工中应用广泛的清洗技术,具有清洗方便和效率高等优点。接触角法是一种常用的洁净度表征方法^[9-10]。用于膜层损伤性能测试的熔石英基片涂膜前的缺陷控制采用超声波清洗工艺实现,整个工艺流程如图 2 所示。统计清洗前后熔石英基片表面缺陷的尺寸、密度,并测试基片的接触角,以判断清洗效果。

采用绸布以手工方式擦洗的熔石英基片在 50 倍和 200 倍金相显微镜下的图片如图 3 所示,采用超声波工艺清洗的熔石英基片在 50 倍和 200 倍金相显微镜下的图片如图 4 所示。从图 3 中可以看出,手工擦洗后的熔石英基片表面依旧残余较多 30 μ m 左右的污染物,统计得到的该尺寸污染物的密度达到 0.45 mm⁻²,这些肉眼不可见的污染物主要来自于绸布上附着的微小纤维及颗粒等,这些

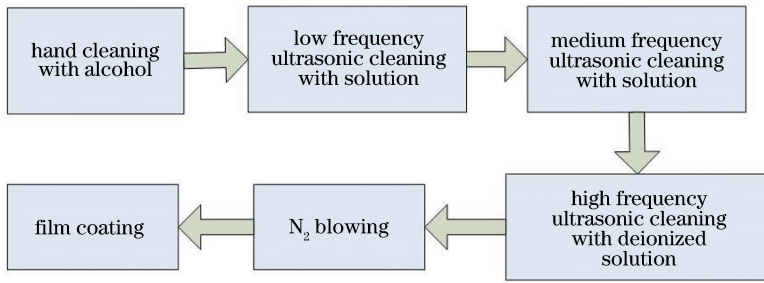


图 2 超声波清洗工艺流程图

Fig. 2 Process flow chart of ultrasonic cleaning

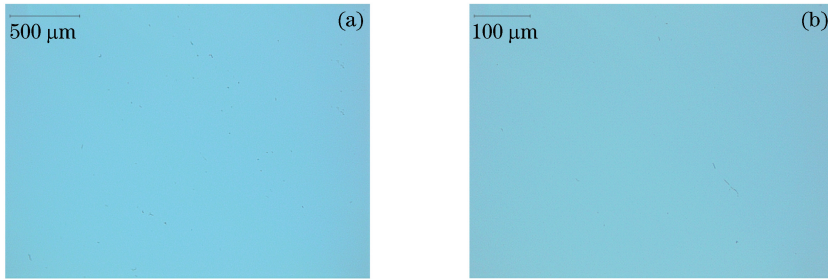


图 3 手工清洗基片表面。(a)放大 50 倍;(b)放大 200 倍

Fig. 3 Surface of substrate after hand cleaning. (a) Enlarged by 50 times; (b) enlarged by 200 times

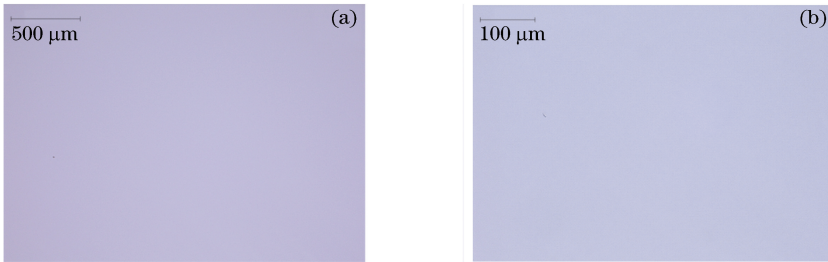


图 4 超声波清洗基片表面。(a)放大 50 倍;(b)放大 200 倍

Fig. 4 Surface of substrate after ultrasonic cleaning. (a) Enlarged by 50 times; (b) enlarged by 200 times

杂质极有可能在涂膜过程中成为膜层缺陷,进而降低膜层抵抗损伤的能力。章春来等^[11]研究发现,10 μm 以上的包裹物颗粒表现出很强的微透镜效应,会成为诱导损伤的种子。因此,在膜层制备过程中需要避免缺陷的产生。从图 4 中可以看出,经过超声波工艺清洗的熔石英基片在放大 50 倍和 200 倍的金相照片中只能观察到个别污染物,30 μm 左右的缺陷密度为

0.2 mm⁻²,基片的洁净度显著提高。不同清洗方法下基片接触角的测试结果如表 1 所示。每个基片取 4 个不同位置的点进行接触角测试,由熔石英基片表面接触角的测试结果可知,超声波清洗方法提高了熔石英基片的洁净度,接触角比手工清洗结果减小了约 25°。在使用相同清洗剂清洗基片的条件下,超声波工艺比手工清洗更高效,清洗质量更高。

表 1 不同清洗方法下基片与水接触角

Table 1 Water contact angles of substrates with different cleaning methods

Cleaning methods	Contact angle 1	Contact angle 2	Contact angle 3	Contact angle 4
Hand cleaning / (°)	62.1	59.3	66.1	63.0
Ultrasonic cleaning / (°)	38.7	37.9	37.7	35.1

3.2 膜层均匀性

单面旋涂工艺通常用于圆形基片涂膜,该方法在制备膜层过程中存在边缘效应,尤其在方形基片

上运用单面旋涂法涂膜时会受到伯努利效应和几何效应等影响^[12]。根据 Meyhofer 的理论^[13],旋涂法制备的膜层的最终厚度与溶剂挥发量、溶剂挥发

速率、溶胶黏度、基片旋转角速度有关。在方形基片上涂膜时主要调节以上工艺参数,最终以 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的旋转速度在小尺寸方形 KDP 晶体基片上制备膜层均匀的减反膜。单面旋涂法在小尺寸方形晶体上的涂膜效果如图 5 所示。在日光灯下观察膜层的反射光颜色可以发现,旋涂法在 50 mm 口径方形 KDP 晶体上涂制两种不同膜层厚度的减反膜后,整个 KDP 晶体基片表面的膜层均匀,4 个

角上基本没有膜层呈波浪纹或发散形等不均匀的情况。在图 5 所示的两块涂膜晶体基片上选取 5 个不同区域进行透过率测试,利用透过率峰值的波长位置判断膜层的均匀性,结果如表 2 所示。可以看出,涂制 3ω 减反膜的 KDP 晶体 5 个不同区域的透过率峰值为 350 nm 左右,而涂制 $1\omega/2\omega$ 减反膜的 KDP 晶体 5 个不同区域的透过率峰值为 700 nm 左右,两块小尺寸晶体膜层光学厚度的均匀性较好。

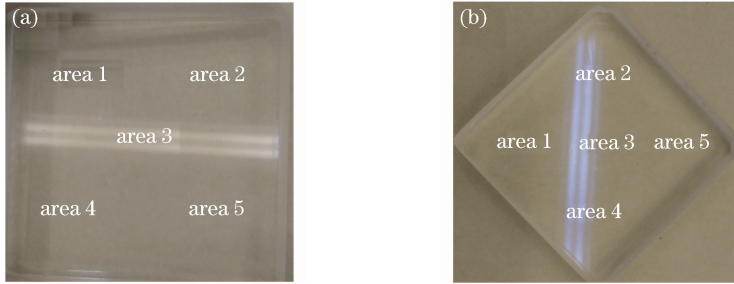


图 5 单面旋涂法在小尺寸方形 KDP 晶体上制备的膜层。(a) 3ω ;(b) $1\omega/2\omega$

Fig. 5 Films on small size square KDP crystals by single spin coating method. (a) 3ω ; (b) $1\omega/2\omega$

表 2 小尺寸方形晶体膜层的透过率峰值波长

Table 2 Transmittance peak wavelengths of small size square crystals coated film

Area	After coating 3ω antireflection film		After coating $1\omega/2\omega$ antireflection film	
	Peak transmittance /%	Peak wavelength /nm	Peak transmittance /%	Peak wavelength /nm
1	>99.6	343-355	>99.9	689-702
2	>99.7	338-353	>99.8	694-702
3	>99.7	338-349	>99.8	709-720
4	>99.5	348-359	>99.9	694-702
5	>99.6	347-360	>99.9	710-720

3.3 膜层性能

3.3.1 膜层透过率

晶体元件作为高功率激光装置中倍频转换与开关器件的首选材料,其对于高功率激光实验的开展至关重要。小尺寸方形 KDP 晶体膜层的透过率如图 6 所示。可以看出:在 KDP 晶体材料上涂制保护膜和二氧化硅减反膜后,涂制 3ω 减反膜的 KDP 晶体基片在 350~420 nm 处的透过率大于 99.5%,在 378 nm 处的峰值达到 99.6%;涂制 $1\omega/2\omega$ 减反膜的 KDP 晶体基片在 750~880 nm 处的透过率大于 99.5%,在 835 nm 处的峰值达到 99.8%。与未涂膜的 KDP 晶体相比,调整膜层的光学厚度为 $1/4$ 波长可以使 KDP 晶体元件的单波段减反效果良好,单波段增透大于 7%,且膜层实现增透的范围较大。

3.3.2 膜层抗激光损伤性能

激光减反膜主要采用物理气相沉积技术和溶胶凝胶技术制备,前者对薄膜的光学性质具有更强的调控能力,后者制备的薄膜具有更高的破坏阈

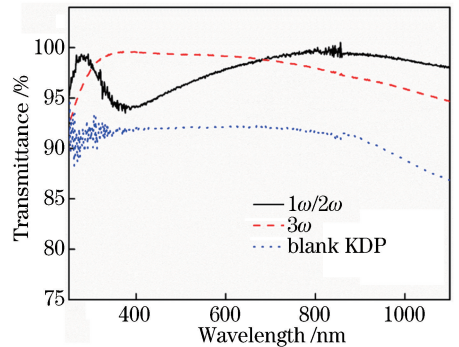


图 6 小尺寸方形 KDP 晶体膜层的透过率

Fig. 6 Transmittance of small size square crystals coated film [14-15], and the laser damage threshold of the antireflection film is 2~3 times [16] of physical gas phase deposition, chemical gas phase deposition and ion-assisted plating.

在高功率激光装置的终端元件中用到大量的 3ω 化学膜层,因此,在熔石英基底的陪涂片上涂制 SiO_2 减反膜的薄膜基片,运用标准的 Raster Scan 阈值测试方法进行抗激光损伤阈值性能测试,结果

如图7所示。测试前,经缺陷控制制备的膜层先进行激光预处理,即采用亚阈值能量的激光束辐照光学元件表面,以提高激光诱导损伤阈值^[17],结合超声清洗和激光预处理能更有效地提高光学薄膜的抗激光损伤阈值^[18]。

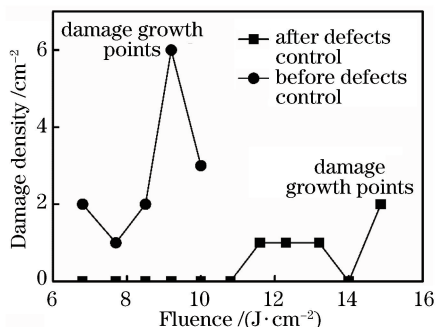


图7 缺陷控制前后膜层的损伤阈值

Fig. 7 Damage thresholds of films before and after defect control

从图7可以看出:当激光能量为 $(6.7 \pm 1.0) J \cdot cm^{-2}$ (355 nm, 3 ns)时,未经过缺陷控制及激光预处理的膜层开始产生生长的损伤点;而当激光能量为 $(14.0 \pm 2.1) J \cdot cm^{-2}$ (355 nm, 3 ns)时,经过缺陷控制和激光预处理的膜层表面才开始出现损伤生长点。膜层表面的杂质及缺陷点是影响膜层激光损伤阈值的重要因素,在激光辐照过程中通过热传导的方式影响其周围的薄膜,进而造成膜层的热应力损伤^[19-21]。由此可见,在膜层制备工艺中,进行缺陷控制和激光预处理对 3ω 化学膜层的激光损伤阈值提高具有重要作用。

4 结 论

运用单面旋涂法在方形 $50 mm \times 50 mm \times 10 mm$ 的KDP晶体基片上进行了单面涂膜工艺研究,通过调整旋转速度、涂膜液浓度等工艺参数,制备了均匀性良好且单波段透过率峰值大于99.5%的减反膜。利用超声波清洗工艺提升了熔石英基片的洁净度,同时结合缺陷控制方法提升了减反膜的抗激光损伤性能, 3ω 减反膜的抗激光损伤阈值达到 $(14.0 \pm 2.1) J \cdot cm^{-2}$ (355 nm, 3 ns)。另外,在大型高功率激光装置中,需要涂制溶胶凝胶减反膜的光学元件的口径基本大于300 mm,而本文实验仅开展了小尺寸基片的涂膜工作,应用范围有限。考虑到大口径元件和小尺寸基片的单面涂膜工艺可能存在差异,不能直接采用相同的技术和参数,今后还需对大口径方形元件单面涂膜工艺开展针对性

研究。

参 考 文 献

- [1] Thomas I M. High laser damage threshold porous silica antireflective coating [J]. Applied Optics, 1986, 25(9): 1481-1483.
- [2] Belleville P F, Floch H G. Ammonia hardening of porous silica antireflective coatings [J]. Proceedings of SPIE, 1994, 2288: 25-32.
- [3] Zhang W Q, Zhu C S, Zhang Q X, *et al.* Investigation on porous silica anti-reflective coatings with high laser damage threshold [J]. Chinese Journal of 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.
- [4] Yang W, Li H B, Zhang Q H, *et al.* Effect of modifiers on uniformity of spin-coated sol-gel silica antireflective films [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2010, 22(12): 2865-2870.
杨伟, 李海波, 张清华, 等. 改性剂对旋转法 SiO_2 减反膜均匀性的影响 [J]. 强激光与粒子束, 2010, 22(12): 2865-2870.
- [5] Biswas P K, Sujatha Devi P, Chakraborty P K, *et al.* Porous anti-reflective silica coatings with a high spectral coverage by sol-gel spin coating technique [J]. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22(3): 181-183.
- [6] Belleville P, Bonnin C, Priotton J J. Room-temperature mirror preparation using sol-gel chemistry and laminar-flow coating technique [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, 19: 223-226.
- [7] Xiong H. Moisture-resistant antireflective coatings for potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystals [D]. Beijing: Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, 2010.
熊怀. KDP晶体 SiO_2 基防潮减反膜研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2010.
- [8] Tang Y X, Zhang W Q, Zhou W P, *et al.* Study of organic silicon resin protective coating with high laser damage threshold for KDP crystal [J]. Chinese Journal of Lasers, 1994, B3(4): 469-475.
- [9] Wang Y, Cai Y M, Teng L. Status and trends of cleaning technology for superpolished surfaces [J]. Aviation Precision Manufacturing Technology, 2003, 39(2): 1-4, 9.
王宇, 蔡亚梅, 滕霖. 超光滑表面清洗技术现状及发

- 展趋势[J]. 航空精密制造技术, 2003, 39(2): 1-4, 9.
- [10] Si H. Study on adhesive mechanism of contamination on fused silica surface and characterization method of cleanliness [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
倡昊. 熔石英表面污染物粘附机理及洁净度表征方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [11] Zhang C L, Li X B, Lü H B, *et al.* Influence of impurities on laser-induced damage of sol-gel SiO₂ films[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2011, 23(5): 1267-1271.
章春来, 李熙斌, 吕海兵, 等. 杂质对溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜激光损伤的影响[J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(5): 1267-1271.
- [12] Luurtsema G A. Spin coating for rectangular substrates[D]. Berkeley: University of California, 1997.
- [13] Meyerhofer D. Characteristics of resist films produced by spinning[J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(7): 3993-3997.
- [14] Fan Z X, Shao J D, Yi K, *et al.* Optical thin films and applications[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2014: 379.
范正修, 邵建达, 易葵, 等. 光学薄膜及其应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2014: 379.
- [15] Guo Y J, Zu X T, Jiang X D, *et al.* Laser-induced damage mechanism of the sol-gel single-layer SiO₂ acid and base thin films[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2008, 266(12/13): 3190-3194.
- [16] Zhang Y L, Zhang X X, Ye H P, *et al.* Design, preparation and modification of third-harmonic silica antireflective coatings with different thickness [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(1): 119-124.
张雨露, 张欣向, 业海平, 等. 不同厚度三倍频 SiO₂ 增透膜的设计、制备与改性[J]. 无机化学学报, 2012, 28(1): 119-124.
- [17] Li X, Liu X F, Zhao Y A, *et al.* Influence of laser-conditioning on defects of SiO₂ mono-layer films[J]. Chinese Journal of Lasers, 2010, 37(6): 1626-1630.
李笑, 刘晓凤, 赵元安, 等. 激光预处理对 SiO₂ 单层膜中缺陷的影响[J]. 中国激光, 2010, 37(6): 1626-1630.
- [18] Cui Y, Zhao Y A, He H B, *et al.* Effects of ultrasonics cleaning and laser conditioning on the laser induced damage threshold of the antireflection [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2006, 18(10): 1712-1716.
崔云, 赵元安, 贺洪波, 等. 超声清洗与激光预处理对减反膜阈值的影响[J]. 强激光与粒子束, 2006, 18(10): 1712-1716.
- [19] Xu J, Chen L X, You X H, *et al.* Thermal stress damage of thin-film components induced by surface impurities[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(6): 0614003.
徐娇, 陈丽霞, 游兴海, 等. 表面杂质诱导薄膜元件的热应力损伤[J]. 光学学报, 2017, 37(6): 0614003.
- [20] Xu J, Zhong Z Q, Huang R S, *et al.* Thermal damages on thin-film components induced by surface impurities and its statistic characteristics [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(10): 103101.
徐娇, 钟哲强, 黄人帅, 等. 表面杂质诱导薄膜元件的热损伤及其统计特性分析[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(10): 103101.
- [21] Wang G X, Su J H, Xu J Q, *et al.* Ignition time of laser-induced film plasma and its influence factors [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(4): 0431001.
汪桂霞, 苏俊宏, 徐均琪, 等. 激光诱导薄膜等离子体点燃时间及其影响因素[J]. 光学学报, 2017, 37(4): 0431001.