

## 激光与光电子学进展

光束采样光栅涂覆 SiO<sub>2</sub> 溶胶凝胶增透膜的实验研究王铭<sup>1</sup>, 郑衍畅<sup>2\*</sup>, 刘正坤<sup>2</sup>, 吴新朴<sup>2</sup>, 陈智文<sup>2</sup>, 王海<sup>1</sup>, 洪义麟<sup>2</sup><sup>1</sup>安徽工程大学机械工程学院, 安徽 芜湖 241000;<sup>2</sup>中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029

**摘要** 惯性约束核聚变系统中, SiO<sub>2</sub> 溶胶凝胶增透膜已广泛应用于无浮雕平面透射光学元件中, 但由于缺乏可靠的浮雕面涂覆工艺, 该增透方法并未能应用到光束采样光栅。对弯月面法和旋涂法在光束采样光栅浮雕面涂覆 SiO<sub>2</sub> 溶胶凝胶增透膜进行了探究, 对涂覆后的光栅表面形貌使用光学显微镜、轮廓仪及原子力显微镜进行了检测, 并对光栅零级和负一级衍射效率的大小和均匀性进行了测试。结果表明, 相比于旋涂法, 弯月面法涂覆后的光栅表面更为光滑, 光栅槽填充一致性更好, 原始槽型保持度更高, 工艺可重复性更好且膜厚更均匀。衍射效率测试结果表明, 弯月面法涂覆 SiO<sub>2</sub> 溶胶凝胶增透膜可有效提高光束采样光栅的零级衍射效率, 与未涂覆相比增大了约 3.8%, 与理论计算结果基本吻合, 且涂覆后光栅衍射效率的均匀性变得更好。

**关键词** 光栅; 光束采样光栅; SiO<sub>2</sub> 溶胶凝胶增透膜; 弯月面涂覆; 旋涂; 衍射效率

中图分类号 O436.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202259.0105001

## Meniscus and Spin Coating Methods for Coating SiO<sub>2</sub> Sol-Gel Antireflective Film on Beam Sampling Grating

Wang Ming<sup>1</sup>, Zheng Yanchang<sup>2\*</sup>, Liu Zhengkun<sup>2</sup>, Wu Xinpu<sup>2</sup>, Chen Zhiwen<sup>2</sup>, Wang Hai<sup>1</sup>,  
Hong Yilin<sup>2</sup><sup>1</sup>School of Mechanical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu, Anhui 241000, China;<sup>2</sup>National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230029, China

**Abstract** In inertial confined fusion systems, SiO<sub>2</sub> sol-gel antireflective films have been widely used for relief-free planar transmission optical elements. However, owing to the lack of a reliable relief surface coating process, this antireflection method cannot be applied to beam sampling grating (BSG). In this study, meniscus coating and spin coating methods were studied for coating a SiO<sub>2</sub> sol-gel antireflective film on the relief surface of BSG. Optical microscopy, optical profilometry, and atomic force microscopy were used to detect the surface morphology of the coated grating. The size and uniformity of the zero-order and negative first-order diffraction efficiency of the grating were tested. Results show that compared with the spin coating method, the grating surface coated using the meniscus coating method is smoother, the consistency of groove filling is better, the retention of the original groove is higher, the repeatability of the process is better, and the film thickness is more uniform. Diffraction efficiency test results show that coating the SiO<sub>2</sub> sol-gel antireflective film using the meniscus coating method can effectively improve the zero-order diffraction efficiency of BSG, which increases by 3.8%. Furthermore, the meniscus coating method facilitates a

收稿日期: 2021-03-31; 修回日期: 2021-04-29; 录用日期: 2021-05-07

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(A类)(XDA25020314)、国家自然科学基金(11705001)、安徽省自然科学基金(1808085QA12)

通信作者: \*yczheng@mail.ustc.edu.cn

better uniformity of the zero-order and negative first-order diffraction efficiency than the spin coating method.

**Key words** gratings; beam sampling grating; SiO<sub>2</sub> sol-gel antireflective film; meniscus coating; spin coating; diffraction efficiency

## 1 引言

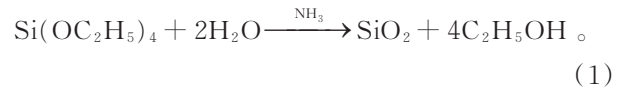
惯性约束核聚变(ICF)是实现可控核聚变的有效途径之一,在能源和国防领域具有非常重大的意义。光束采样光栅(BSG)是惯性约束核聚变装置终端光学系统中一种重要的光学元件,可以对入射激光的能量、功率、空间分布及波长畸变进行诊断<sup>[1]</sup>。为减小激光能量损失,降低BSG光栅面反射导致的激光损伤,需要提高BSG的透射率<sup>[2]</sup>,同时要保证其采样率(负一级衍射效率)的均匀性<sup>[3]</sup>。国内外关于BSG增透的相关研究较少,Hobbs等<sup>[4-5]</sup>通过在BSG光栅面制作蛾眼纳米阵列达到了增透的效果,该结构具有抗污染性能好、稳定性好、耐久性强等优点,但存在工艺繁琐、成本极高且作业面积小等缺点。刘全<sup>[6]</sup>使用严格耦合波理论对BSG光栅面涂覆SiO<sub>2</sub>溶胶凝胶膜(以下简称“sol-gel膜”)的衍射效率进行了计算,从理论上证明了BSG光栅面涂覆sol-gel膜是一种可行的增透技术方案,但没有相关实验报道。sol-gel膜具有损伤阈值高、光学性能好、成本低以及制备方法简单等优点<sup>[7-12]</sup>,已大量应用于透镜及石英窗口等无浮雕平面光学元件,并得到很好的增透效果<sup>[13-15]</sup>。由于缺乏可靠的浮雕面涂覆工艺,该增透方法并未应用到BSG光栅。

本文对弯月面法和旋涂法在BSG光栅面涂覆sol-gel膜进行了探究,并对涂覆后光栅表面形貌以及零级和负一级衍射效率的大小和均匀性进行了测试。结果表明,相比于旋涂法,弯月面法涂覆后的光栅表面更为光滑,光栅槽填充一致性更好,原始槽型保持度更高,工艺可重复性更好且膜厚更均匀,弯月面法涂覆sol-gel膜可有效提高BSG光栅零级衍射效率,且涂覆后光栅衍射效率的均匀性变得更好。

## 2 实验

### 2.1 胶体的制备

本文采用碱催化法,在室温下,利用正硅酸乙酯、去离子水、无水乙醇为原料,氨水为催化剂,以一定比例混合,搅拌均匀,密封陈化,待正硅酸乙酯的水解-缩合过程完全完成,即可完成SiO<sub>2</sub>溶胶的制备,制备得到的SiO<sub>2</sub>溶胶质量分数为2%。水解过程为



### 2.2 薄膜的制备

利用全息-离子束刻蚀法在尺寸为100 mm×100 mm的熔石英基片上制作了槽深37 nm、占宽比约为0.5、中心线密度为680 lp/mm的BSG样品。根据薄膜光学理论<sup>[16]</sup>,最佳膜厚可根据增透原理估算为

$$h = (2k + 1) \frac{\lambda}{4n}, k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

式中: $h$ 为增透膜厚度; $n$ 为增透膜折射率; $\lambda$ 为工作波长。考虑到光栅衍射效率测试的安全性及便捷性,本文将BSG的工作波长351 nm替换为375 nm,该波长与351 nm接近,且激光可见易操作。

利用椭偏仪测得凝胶后薄膜折射率为1.22,根据(2)式最佳膜厚约为76.8(2k+1)。考虑到涂覆设备实际工作能力, $k$ 值取1,因此最佳膜厚约为230.4 nm。

采用自研的弯月面涂胶机对BSG样品进行涂覆,弯月面涂覆原理如图1所示<sup>[17]</sup>。SiO<sub>2</sub>溶胶经供给泵输送到涂覆器中,待涂基片经由真空吸附倒置,光栅面朝下,借助位移传感器将待涂基片与涂覆器之间的距离调整到1 mm,基片在直流电机驱动下匀速扫过涂覆器,运动速率为2.54 mm/s。由于表面张力的作用,光栅面涂覆一层均匀的sol-gel膜,多余的溶胶回落到胶盒中循环利用。整个涂覆过程需在密封柜中进行,以减少外部空气流动造成的膜厚不均匀。

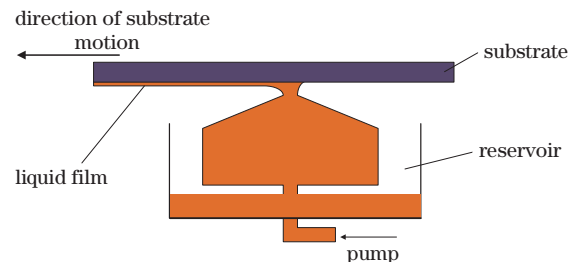


图1 弯月面涂胶原理图

Fig. 1 Schematic of meniscus coating

采用自研的旋涂机对BSG样品进行涂覆,旋涂原理如图2所示<sup>[18]</sup>。将待涂基片固定在旋转台上,

光栅面朝上, 首先将 SiO<sub>2</sub> 溶胶液均匀涂在光栅面上, 然后在 800 r/min 下低速旋转, 溶液在离心力的作用下沿径向流动, 最后在 2200 r/min 下高速旋转, 膜层变薄, 当 SiO<sub>2</sub> 溶胶受到的离心力和黏性力达到平衡时, 膜厚不再变化。

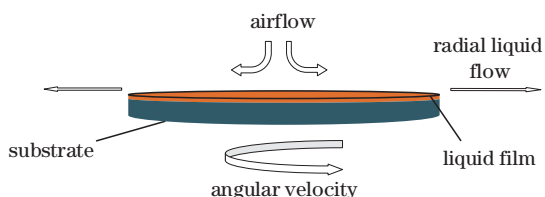


图 2 旋涂原理图

Fig. 2 Schematic of spin coating

### 3 结果与讨论

分别采用弯月面法和旋涂法对光栅样品涂覆

230.4 nm, 然后将涂覆后的光栅样品分别置于光学显微镜、轮廓仪和原子力显微镜 (AFM) 下进行检测, 对于轮廓仪而言, 光栅表面有微结构, 但周期较小, 不影响测试, 具体结果如图 3 所示。

图 3 为显微镜检测得到的弯月面涂覆和旋涂后的光栅样品表面图, 由图可知, 弯月面涂覆后的光栅表面较光滑, 而旋涂后的光栅表面很粗糙, 呈放射状。图 4 为轮廓仪检测得到的弯月面涂覆和旋涂后的光栅样品表面图, 由图可知, 弯月面涂覆后的光栅表面粗糙度为 0.722 nm, 而旋涂后的光栅表面粗糙度为 5.977 nm, 表明弯月面涂覆的光栅表面光滑度优于旋涂。图 5 为光栅样品涂覆前后原子力显微镜图, 图 5(b) 显示弯月面涂覆后的光栅槽填充一致性好, 原始槽形保持度高。图 5(c) 则表明旋涂后的光栅槽填充一致性差, 与原始槽形相比失真严重。

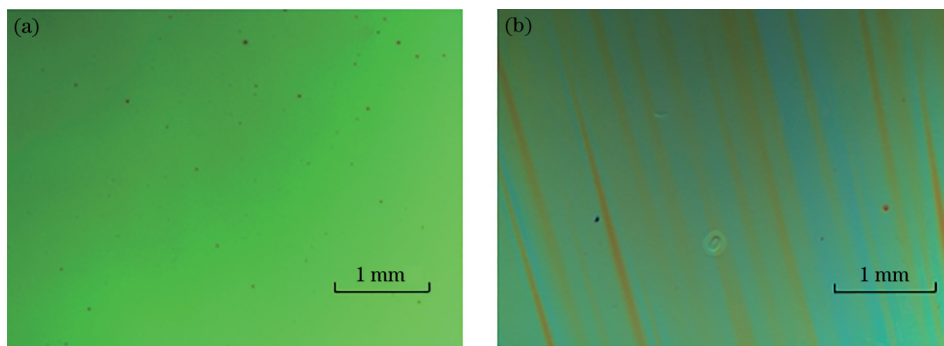


图 3 涂覆后光栅表面显微镜图。(a) 弯月面涂覆; (b) 旋涂

Fig. 3 Microscope images of grating surface after coating. (a) Meniscus coating; (b) spin coating

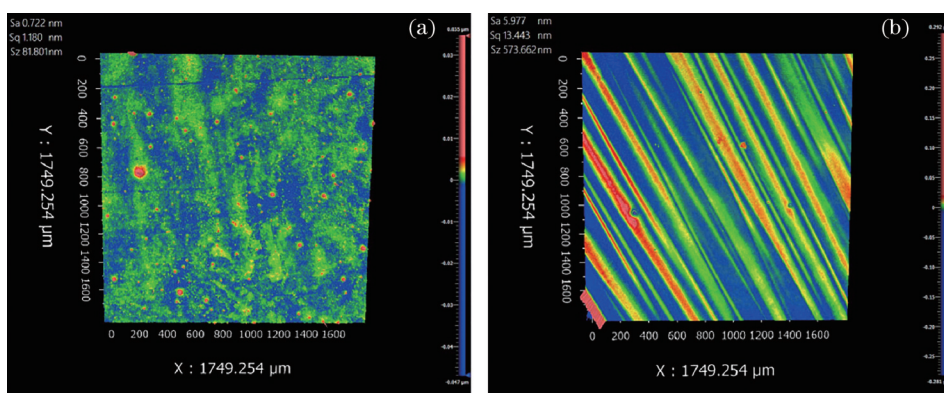


图 4 涂覆后光栅表面轮廓仪图。(a) 弯月面涂覆后轮廓仪图; (b) 旋涂后轮廓仪图

Fig. 4 Profiler images of grating surface after coating. (a) Profiler image after meniscus coating; (b) profiler image after spin coating

表 1 为利用弯月面法和旋涂法, 分别在固定的涂覆参数下, 在 100 mm × 100 mm 石英平板上涂覆多次得到的膜厚情况。每次涂覆后采用干涉法测量膜厚, 在涂膜后的石英平板上每隔 10 mm 选取一行测

量, 共选取九行, 每行再均匀选取 1000 个点, 最终对所有点的膜厚取平均并计算均方根偏差 (RMSD) 值。由表 1 可知, 弯月面涂覆有较好的均匀性, 膜厚均方根偏差为 3.5 nm 左右, 且工艺可重复性好, 膜厚

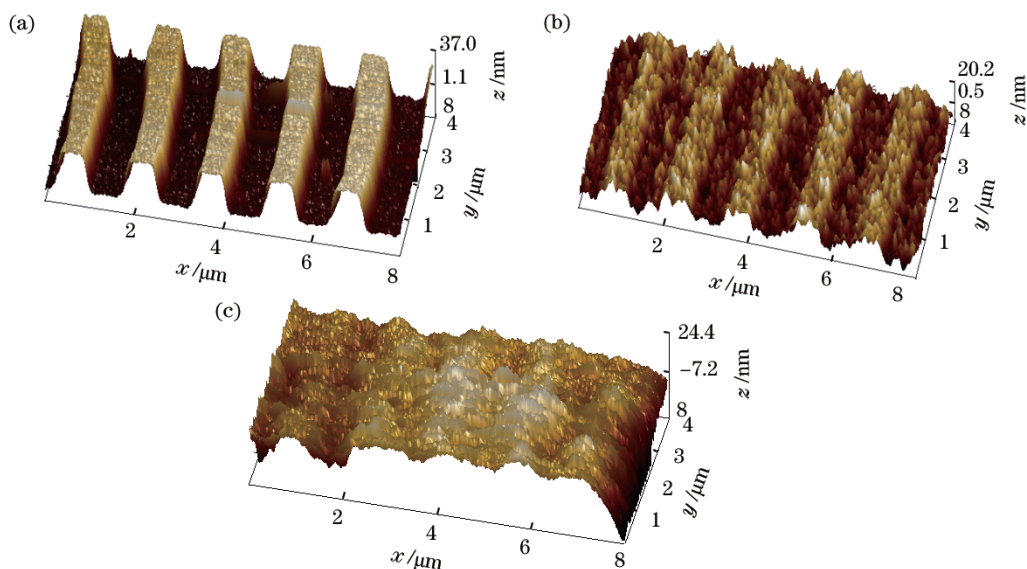


图 5 涂覆前后光栅表面原子力显微镜图。(a)涂覆前原子力图;(b)弯月面涂覆后原子力图;(c)旋涂后原子力图

Fig. 5 AFM images of grating surface before and after coating. (a) AFM image before coating; (b) AFM image after meniscus coating; (c) AFM image after spin coating

表 1 多次弯月面涂覆和旋涂得到的膜厚情况

Table 1 Film thickness obtained by multiple meniscus coating and spin coating

Item	Number	1	2	3	4
Meniscus coating	Average thickness /nm	238.07	230.79	233.57	236.54
	RMSD /nm	3.57	3.46	3.50	3.55
Spin coating	Average thickness /nm	235.21	253.46	271.35	229.73
	RMSD /nm	5.41	8.87	22.25	10.57

均值变化很小,在 3% 以内;而旋涂的膜厚均匀性差,膜厚均方根偏差较大,可高达 22.25 nm,且工艺不稳定,膜厚均值变化较大,高达 15%。

## 4 BSG 增透实验

### 4.1 理论计算

根据弯月面涂覆的实验结果,光栅面涂覆 sol-gel 膜的结构可简化为仿形膜<sup>[5]</sup>,又因为槽深有一定的填充,涂膜后的光栅结构示意图如图 6 所示。 $a_0$ 为光栅线条宽度, $h_0$ 为光栅槽深, $d_0$ 为光栅周期, $a_1$ 为涂膜后的光栅线条宽度, $h_1$ 为涂膜后的光栅槽深, $d_1$ 为涂膜后的光栅周期, $h_2$ 为增透膜平面膜部分,其中  $a_0=a_1$ ,  $d_0=d_1$ 。利用 Gsolver 软件(基于严格耦合波理论)对光栅衍射效率进行仿真计算,光栅中心线密度为 680 lp/mm,  $h_0=37$  nm,  $a_1/d_1=0.5$ , 波长为 375 nm, 根据弯月面涂覆结果的原子力显微镜图,  $h_1=20$  nm。

图 7 为光栅的零级和负一级衍射效率随涂覆膜厚( $h_0+h_2$ )的变化曲线。可以看出,零级和负一级衍射效率均随膜厚做周期性的变化,当膜厚为 87 nm 和

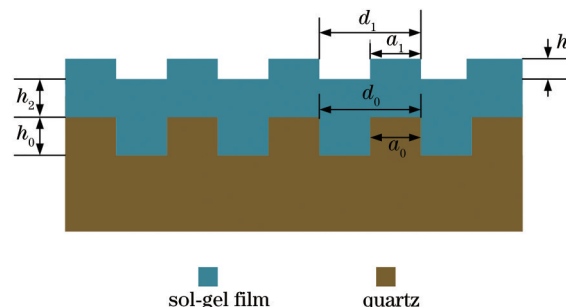


图 6 光栅面涂覆 sol-gel 膜结构示意图

Fig. 6 Structure schematic of the grating surface coated with sol-gel film

242 nm 时,零级衍射效率出现峰值,分别为 98.62% 和 98.6%,负一级衍射效率分别为 5.17% 和 5.15%。经 Gsolver 软件理论计算,涂膜前 BSG 光栅的零级衍射效率为 94.7%,当涂覆膜厚为 242 nm 时,涂膜前后零级衍射效率提高了约 3.9%。

### 4.2 衍射效率测试

根据严格耦合波理论计算结果,且考虑到涂覆设备的实际工作能力,最佳膜厚选为 242 nm。采用

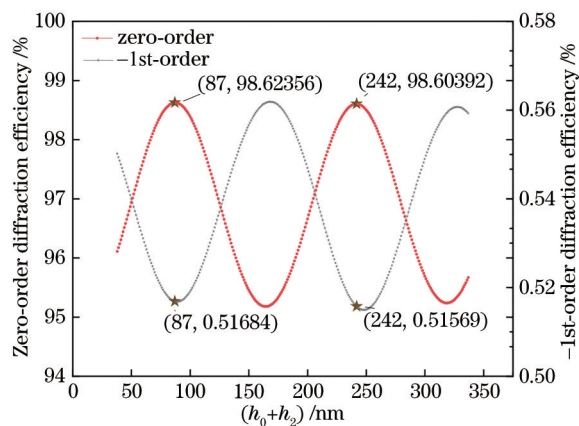


图 7 衍射效率随膜厚的变化曲线图

Fig. 7 Diffraction efficiency versus film thickness

弯月面法和旋涂法对四个光栅样品分别涂覆 242 nm, 然后对涂覆后的光栅零级和负一级衍射效率进行测试。图 8、图 9 分别为衍射效率测量原理图、衍射效率测量光路图。

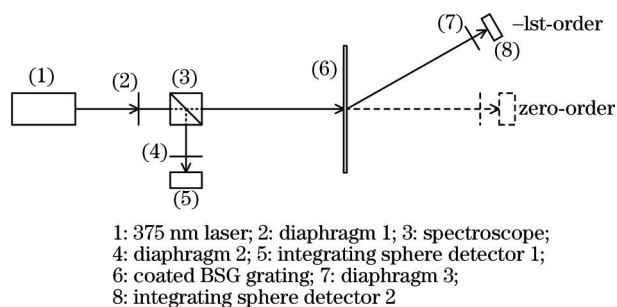


图 8 衍射效率测量原理图

Fig. 8 Schematic of measuring diffraction efficiency

将涂覆后的光栅置于衍射效率测试平台上,每隔 20 mm 选取一行测量,共选取 4 行,每行再均匀选取 4 个点,共选取 16 个点,最终对所有点的衍射效

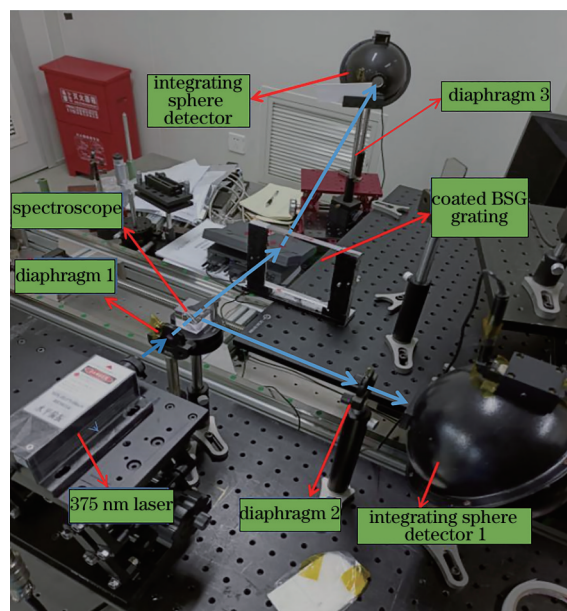


图 9 衍射效率测量光路

Fig. 9 Optical path of measuring diffraction efficiency

率取平均并计算相对标准偏差(RSD)值,如表 2 所示。测试结果表明,弯月面涂覆后的光栅零级衍射效率有明显提升,平均增大约 3.8%,与理论计算结果基本吻合。旋涂法零级衍射效率也有提升,但与弯月面涂覆法相比效果较差。对于两种涂覆方法,负一级衍射效率都明显下降,其中旋涂法降幅更大,主要原因是旋涂法原始槽型保持度差,旋涂后光栅槽变浅所致。从相对标准偏差的结果来看,无论是零级还是负一级,弯月面涂覆后的相对标准偏差均降低了,而旋涂法相对标准偏差均升高了。这一结果与表 1 中的 RMSD 数据相吻合,说明弯月面涂覆法对衍射效率的均匀性有改善作用,而旋涂法则相反降低了衍射效率的均匀性。

表 2 涂覆 sol-gel 增透膜对 BSG 光栅衍射效率的影响

Table 2 Effect of coating sol-gel antireflective film on diffraction efficiency of BSG

Sample number	Measurand	Zero-order diffraction efficiency / %			-1st-order diffraction efficiency / %		
		Before coating	After meniscus coating	After spin coating	Before coating	After meniscus coating	After spin coating
#1	Average	91.45	95.28	94.75	0.67	0.32	0.30
	RSD	0.35	0.33	0.54	9.14	8.53	9.52
#2	Average	91.43	95.23	94.28	0.7	0.31	0.28
	RSD	0.26	0.21	0.51	7.89	5.08	8.06
#3	Average	91.23	94.93	93.35	0.68	0.32	0.30
	RSD	0.28	0.20	0.43	4.92	4.35	5.34
#4	Average	90.94	94.69	94.25	0.72	0.37	0.35
	RSD	0.38	0.35	0.46	4.47	4.24	5.28

## 5 结 论

本文对弯月面法和旋涂法在 BSG 光栅面涂覆 sol-gel 膜进行了探究,并对涂覆后光栅表面形貌以及零级和负一级衍射效率的大小和均匀性进行了测试。结果表明,相比于旋涂法,弯月面法涂覆后的光栅表面更为光滑,光栅槽填充一致性更好,原始槽型保持度更高,工艺可重复性更好且膜厚更均匀。衍射效率测试结果表明,弯月面法涂覆 sol-gel 膜可有效提高 BSG 光栅零级衍射效率,与未涂覆相比增大了约 3.8%,与理论计算结果相吻合,且涂覆后光栅衍射效率的均匀性变得更好。需要说明的是,本文使用的 BSG 光栅样品尺寸为 100 mm × 100 mm,后续可以把弯月面涂覆 sol-gel 膜技术应用到亚微米级尺寸的 BSG 光栅上。

### 参 考 文 献

- [1] Zhan J H, Wu C C, Gao F H, et al. Analysis on the using state of beam sampling grating[J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(s2): 90-94.  
占江徽, 吴翠翠, 高福华, 等. 光束取样光栅使用状态分析[J]. 中国激光, 2009, 36(s2): 90-94.
- [2] Bude J, Carr C W, Miller P E, et al. Particle damage sources for fused silica optics and their mitigation on high energy laser systems[J]. Optics Express, 2017, 25(10): 11414-11435.
- [3] Rao H L. Investigation on the efficiency uniformity and laser induced damage threshold of large-aperture beam sampling grating[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.  
饶欢乐. 光束采样光栅采样效率均匀性和损伤阈值研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [4] Hobbs D S, MacLeod B D, Iii E S, et al. Contamination resistant antireflection nano-textures in fused silica for laser optics[J]. Proceedings of SPIE, 2013, 8885: 88850J.
- [5] Hobbs D S, MacLeod B D. Design, fabrication, and measured performance of anti-reflecting surface textures in infrared transmitting materials[J]. Proceedings of SPIE, 2005, 5786: 349-364.
- [6] Liu Q. Research and fabrication for beam sampling grating used in ICF[D]. Suzhou: Soochow University, 2004.  
刘全. 用于 ICF 驱动器的取样光栅的研制[D]. 苏州: 苏州大学, 2004.
- [7] Suratwala T I, Hanna M L, Miller E L, et al. Surface chemistry and trimethylsilyl functionalization of Stober silica sols[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 316(2/3): 349-363.
- [8] Chen D. Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: a review[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 68(3/4): 313-336.
- [9] Tao C Y. Study on the preparation and performance of multifunctional SiO<sub>2</sub> antireflective film by sol-gel method[D]. Beijing: China Academy of Engineering Physics, 2017.  
陶朝友. 溶胶-凝胶法多功能 SiO<sub>2</sub> 增透膜的制备与性能研究[D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2017.
- [10] Wu X. Preparation of silica anti-reflective coating and study on ITS surface properties[D]. Nanjing: Southeast University, 2015.  
吴欣. SiO<sub>2</sub> 增透膜的制备及其表面性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.
- [11] Guo J L. Research on irradiation effect of SiO<sub>2</sub> laser antireflection films[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020.  
郭建磊. SiO<sub>2</sub> 激光减反膜的辐照效应研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
- [12] Xiong H, Tang Y X, Hu L L, et al. Stability of surface-modified porous silica antireflective coating [J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(8): 0831001.  
熊怀, 唐永兴, 胡丽丽, 等. 表面改性多孔二氧化硅减反膜的稳定性研究[J]. 光学学报, 2019, 39(8): 0831001.
- [13] Thomas I M. Sol-gel coatings for high-power laser optics: past, present and future[J]. Proceedings of SPIE, 1994, 2114: 232-243.
- [14] Liu X L, Zhang W Q, Tang Y X, et al. Preparation of silica antireflective coatings by raise process[J]. Acta Photonica Sinica, 1998, 27(1): 29-33.  
刘晓林, 张伟清, 唐永兴, 等. 溶胶-凝胶工艺提拉法制备二氧化硅增透膜[J]. 光子学报, 1998, 27(1): 29-33.
- [15] Zhang W Q, Tang Y X, Le Y Q, et al. Study on the preparation performances of antireflective and protective coatings of KDP crystals[J]. High Power Laser & Particle Beams, 1999, 11(2): 220-224.  
张伟清, 唐永兴, 乐月琴, 等. KDP 晶体增透膜和保护膜性能研究[J]. 强激光与粒子束, 1999, 11(2): 220-224.
- [16] Macleod H A. Thin-film optical filters[M]. London: Adam Hilger Ltd, 1969: 54-55.
- [17] Britten J A. A simple theory for the entrained film thickness during meniscus coating[J]. Chemical Engineering Communications, 1993, 120(1): 59-71.
- [18] Britten J A, Thomas I M. Non-Newtonian flow effects during spin coating large-area optical coatings with colloidal suspensions[J]. Journal of Applied Physics, 1992, 71(2): 972-979.