

紫外激光 SiO₂ 减反膜的制备*

张 林 杜 凯 周 兰 涂海燕

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 成都 610003)

摘 要 介绍溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 减反膜的溶液配制, 基片清洗和膜层制备过程, 利用正硅酸乙酯的碱性催化水解, 通过浸入移液法在石英透镜的表面涂敷一层多孔 SiO₂ 减反膜, 涂膜后石英透镜的透过率在 350 nm 波长处达到 98.0% 以上。

关键词 紫外激光, SiO₂ 减反膜, 溶胶-凝胶法。

1 引 言

为了提高高功率激光器的输出能量, 满足惯性约束聚变(ICF)和 X 光激光等实验需要, 必须在透光元件的表面镀一层减反膜。镀膜的方法有很多, 早期使用的真空蒸镀法存在着缺陷: 膜的激光损伤阈值较低, 且蒸镀的致密材料折射率偏高, 难以满足高功率紫外激光器的需要。美国的利弗莫尔实验室(LLNL)在八十年代初对化学镀膜开展了一系列研究, 且开发出了高透过率, 高损伤阈值的减反膜, 在 Nova 装置上得到了成功的应用^[1]。

根据薄膜光学原理, 单层膜材料要达到减反的目的必须满足:

$$n^2 = n_1 n_2 \quad (1)$$

式中 n 为膜材的折射率; n_1 为空气的折射率, 约等于 1; n_2 为基体的折射率, 对于石英透镜 n_2 为 1.45。由(1)式可知, 膜材的折射率应在 1.21 左右。一般的致密材料难以达到如此低的折射率, 而膜材的折射率与其密度有关: 提高膜材的孔隙率, 就可以降低折射率。膜材的折射率与其孔隙率有如下关系^[2]:

$$n_p^2 = (n^2 - 1)(1 - p) + 1 \quad (2)$$

式中 n_p 为含孔隙膜材的折射率; n 为致密膜材的折射率; p 为非散射孔洞所占膜材的体积百分数。表 1 列举了五种在 350~1060 nm 光谱内无吸收的氧化物的折射率, 及其折射率降至 1.21 所需的孔隙率。由表 1 可知: SiO₂ 膜材在孔隙率~50% 的时候, 其折射率即可达到 1.21 左右, 相对来说较为容易实现。因此化学法镀减反膜一般选用 SiO₂ 作成膜材料。

化学法制备 SiO₂ 减反膜的技术途径主要包括中性溶液法和溶胶凝胶法(Sol-Gel)。前者是以中性或微酸/碱性溶液浸蚀基片表面而形成多孔 SiO₂ 膜, 此法只适用于特定组成的分散相玻璃体系; 后者一般是以正硅酸乙酯 Si(OC₂H₅)₄ 为成膜源物质, 在酸或碱的催化下经水解、

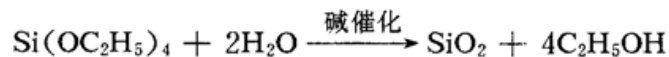
* 本课题为国家激光青年科学基金及中国工程物理研究院国防科技预研基金资助项目。

收稿日期: 1994 年 12 月 10 日; 收到修改稿日期: 1995 年 5 月 7 日

Table 1. Reduction of refractive index by inclusion of nonscattering porosity

oxide	refractive index	porosity required for $n = 1.21$
SiO ₂	~1.46	53%
Al ₂ O ₃	1.60~1.70	73%
La ₂ O ₃	~1.80	80%
ThO ₂	~1.90	83%
HfO ₂	~2.04	85%

陈化, 然后成膜。但在酸、碱催化下 Si(OC₂H₅)₄ 的水解过程是大不相同的^[3]。酸催化时, Si(OC₂H₅)₄ 先部分水解形成聚乙氧基硅氧烷, 成膜后需经 450℃ 左右的高温热解, 最终形成 SiO₂ 膜; 而以碱作催化剂, Si(OC₂H₅)₄ 则直接缓慢水解, 反应生成球形 SiO₂ 粒子。其水解过程如下:



球形粒子的尺寸与反应物中的正硅酸乙酯的浓度有关, 可在 5 nm~2 μm 之间变化。

2 涂膜过程

采用高纯的正硅酸乙酯、浓氨水和无水乙醇配制涂膜母液。基本配方见表 2:

Table 2. The composition of coating solution

formula	content(wt%)
Si(OR) ₄	~10
C ₂ H ₅ OH	~87
NH ₃ ·H ₂ O	~3

配制好的涂膜母液经过 3~20 天的陈化, 即可得到浓度 ~3wt%、平均粒径 ~20 nm 的胶体 SiO₂ 悬浮液。而且在使用之前, 涂膜液还必须经过 0.22 μm 的微孔过滤, 以保证其洁净度。

基片的清洁程度对于膜层的均匀性及其损伤阈值都有很明显的影晌, 因此基片的清洗工艺十分重要^[4]。根据多次实验的结果, 确定了以下的清洗工艺程序:

基片 → 稀酸超声清洗 → 纯水洗至中性 → 碱性溶液超声清洗 → 纯水洗至中性 → 有机溶剂脱酯 → 纯净空气吹干 → 洁净基片

膜层的制备方法一般包括旋转法、浸入提拉法或浸入降液法。根据现有条件, 采用浸入降液法涂膜: 首先将欲涂膜的基片置于过滤后的涂膜液中, 然后将液面降低而基片保持静止。在基片移出液面的过程中, 一层多孔 SiO₂ 膜就涂敷在基片表面。

3 结果与讨论

3.1 实验结果

在 φ100 的石英透镜上涂膜, 移液速率为 3 cm/min。涂膜前后的透过率曲线见图 1。由图可知, 涂膜后石英透镜在 350 nm 处的透过率提高了约 6 个百分点, 最高达到 99.0% 以上。根据在“星光”高功率激光装置上的实验结果, 当输出激光功率达到 1 GW/cm² 时, 膜层并未发生损伤。

将本文的涂膜样品透过率与文献[5]的实验结果进行比较可以发现, 浸入涂膜法制得的多孔 SiO₂ 膜层比旋转涂膜法制得的 SiO₂ 膜层具有更好的减反射性能。

3.2 高质量膜层的制备^[6]

溶胶凝胶法制SiO₂减反膜,其影响因素比较多^[6]。膜层质量主要和三方面的因素有

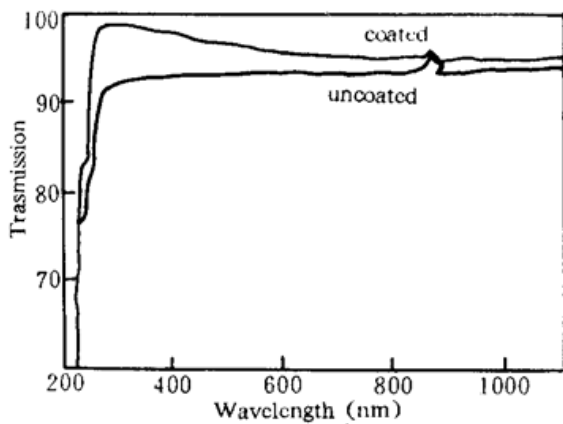


Fig. 1 Transmission of coated and uncoated silica lens

关。首先是涂膜液的质量:涂膜液的浓度及纯度对产品膜的质量均有影响。不适当的浓度会造成球形SiO₂粒子的尺寸偏大或偏小,影响多孔膜的孔隙率从而改变其折射率,降低膜的减反效果。如图1所示,石英透镜涂敷SiO₂膜后,如忽略透镜及膜层的吸收,则可求得单层SiO₂膜在 $\lambda = 292$ nm处的最大透过率 $T_{\max} = 99.60\%$,相应的反射率 $R = 1 - T_{\max} = 0.40\%$,而反射率 R 与透镜、膜层及空气三者的折射率存在如下关系^[7]:

$$R = \left(\frac{n_0 n_s - n_c^2}{n_0 n_s + n_c^2} \right)^2 \quad (3)$$

式中 n_0 为空气的折射率, $n_0 = 1$, n_s 为石英透镜的折射率, $n_s = 1.45$, n_c 为SiO₂膜层的折射率,将 R 、 n_0 、 n_s 的值代入(3)式,可求得该多孔SiO₂膜层的折射率 $n_c = 1.13$ 。可见实验中采用浓度为 $\sim 3\%$ 的SiO₂悬浮液制膜,所得膜层的折射率完全可满足实验要求。而涂膜液的纯度则关系到膜层的均匀性及其损伤阈值,为了满足纯度要求,配制涂膜液的试剂均选用高纯或优级纯,并且在涂膜液使用之前还须经过 $0.22 \mu\text{m}$ 的微孔过滤,否则膜层表面会有许多斑点,必然降低其损伤阈值;其次,基片的清洁程度与膜层的均匀性及其损伤阈值也有着很密切的关系;最后是涂膜过程的影响:在涂膜过程中,必须保证基片垂直于液面,否则基片两边膜层的厚度不同。液面的降低必须平稳而无震动,以避免膜层出现横纹。另外涂膜操作须在100级的超净环境中进行,以保证膜层的质量。

3.3 膜厚控制

要在指定的波长实现减反,减反膜的厚度必须满足四分之一波长的要求。使用溶胶凝胶浸入移液法涂膜时,膜层的厚度受涂膜液和涂膜过程两方面的因素影响。当基片垂直于涂膜液液面时,膜厚与移液速率的关系近似为:

$$d = kv^{2/3} \quad (4)$$

式中 d 为膜层的厚度, v 为移液速率,系数 k 包含所有影响膜厚的其他特性,如溶液的粘滞性、表面张力和蒸气压强等。对于一定的涂膜液, k 为一定值,决定于涂膜液的浓度、温度、陈化时间等因素。在本实验中,均采用二氧化硅浓度 3.0% ,陈化3天左右的涂膜液在室温 25°C 下涂膜,因此膜厚只取决于移液速率的大小,移液速率的控制由转子流量计实现。

由于样品膜层在 $\lambda = 292$ nm波长处具有最大透过率,因此可粗略求得膜层厚度 $d = 73$ nm。该计算值与台阶仪实际测得的膜厚 80 nm基本一致。由此可见本实验采用的膜厚控制方法是可靠的。

结 论 经过多次实验摸索,掌握了溶胶凝胶法制备多孔SiO₂减反膜的技术,并成功地在石英透镜表面制得了均匀的膜层,涂膜后的透镜在波长 350 nm处的透过率达到 98.0% 以上,紫外区最高透过率达 99% 以上。该SiO₂减反膜可望在我国惯性约束聚变和X光激光研究的透光元件中得到应用。

参 考 文 献

- [1] F. O'Neill, I. N. Ross, D. Evans *et al.*, Colloidal silica coatings for KrF and Nd:glass laser applications. *Appl. Opt.*, 1987, **26**(5): 828~832
- [2] B. E. Yoldas, D. P. Partlow, Wide spectrum antireflective coating for fused silica and other glass. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(9): 1418~1424
- [3] Ian M. Thomas, High laser damage threshold porous silica antireflective coating. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(9): 1481~1483
- [4] 李应选, 塑料光学元件的清洗、镀膜和胶合. 光学技术, 1992, (4): 33~35
- [5] 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. 中国激光, 1993, **20**(12): 916~920
- [6] R. N. Phillips, J. W. Dodds, Optical interference coatings prepared from solutions. *Appl. Opt.*, 1981, **20**(1): 40~47
- [7] 王力衡, 黄运添, 郑海涛, 薄膜技术, 第一版, 北京, 清华大学出版社, 1991: 119~126

Preparation of Silica Antireflective Coating for UV-Laser

Zhang Lin Du Kai Zhou Lan Tu Haiyan

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610003)

(Received 10 December 1994; revised 7 May 1995)

Abstract The preparation of silica antireflective coating through sol-gel process is discussed involving the composition of coating solution, cleaning of substrate and coating process. The porous silica film can be deposited on the silica lens by dipping from the solution, with the base catalyzed hydrolyzation of tetraethyl silicate (TEOS) in anhydrous ethyl alcohol. The transmission of coating on the silica lens is 98.3% at 350 nm, and the peak transmission is over 99.0%.

Key words sol-gel process, antireflective coating, UV-laser