

文章编号: 0253-2239(2006)01-0152-5

# 聚合物纳米孔隙增透膜制备工艺的研究\*

杨振宇 朱大庆 赵茗 金曦 孙涛

(华中科技大学激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

**摘要:** 论述了聚合物纳米孔隙增透膜的制备工艺流程, 分析了聚合物材料分子量、实验环境温度和湿度、溶剂挥发性等条件对纳米孔隙增透膜的影响。研究表明, 聚合物材料分子量的增大、温度的降低、湿度的升高以及采用挥发性弱的溶剂都将导致增透膜孔隙尺寸的增大, 孔隙越大其对光的散射损耗就会增大, 所以增透膜的透过率就越低。通过大量的试验分析得出一组较理想的工艺参量: 使用低分子量的聚合物材料 (小于 15 kg/mol), 环境温度大于 25 ℃、环境相对湿度小于 30%, 在采用低沸点的溶剂如四氢呋喃等措施下可有效降低增透膜散射损耗。

**关键词:** 薄膜光学; 纳米材料; 增透膜; 纳米孔隙薄膜; 制备工艺

中图分类号: O438 文献标识码: A

## Fabrication of Polymer Nanoporous Antireflection Film

Yang Zhenyu Zhu Daqing Zhao Ming Jin Xi Sun Tao

(State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

**Abstract:** The technological process of polymer nanoporous antireflection film fabrication is discussed in detail. And the effects of molecular weight of the polymer, experimental temperature, humidity and the volatility of common solvent on the polymer nanoporous antireflection film are also analyzed. Larger polymer's molecular weight, lower condition temperature, higher relative humidity and lower solvent's volatility will lead to increasing the porous size and the scattering loss. So the transmission ratio of the film will be decreased. Lower molecular weight polymer (<15 kg/mol), higher temperature (>25 ℃), relative humidity lower than 30%, and lower boiling point solvent such as tetrahydrofuran are the key points for a small porous size and high transmission ratio.

**Key words:** film optics; nanometer material; antireflection film; nanoporous film; fabrication technique

## 1 引 言

在增透膜的设计中人们一直在寻找折射率低, 在一定范围内可调的一系列低折射率薄膜材料。使用最多的基片是玻璃材料或透明的有机材料, 折射率一般在 1.5 左右。因此理论上就要求增透膜的折射率为 1.22 左右, 而且对于宽带增透膜而言就更加要求有一组可以变化的低折射率薄膜。而现在人们能够找到的最小折射率为 1.35 左右 ( $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ ), 所以传统的增透膜必须采取大规模的膜系设计技术来达到这些条件。通常一个性能好的增透膜系会达到几十层甚至上百层。而聚合物纳米孔隙增透膜利用两种聚合物混合时发生相分离的特点, 使薄膜在微观结

构上形成许多孔隙的分布。薄膜的等效折射率就可以达到相对较低的水平。而且通过改变两种聚合物的混合比, 薄膜的等效折射率可以在一定范围控制<sup>[1~3]</sup>。Walheim<sup>[1]</sup>首先提出了这种设想, 并在实验中分析了聚合物不同配比下薄膜折射率值的变化; 文献<sup>[4,5]</sup>利用时域有限差分算法分析了纳米孔隙薄膜孔隙率与折射率之间的关系, 提出了一种孔隙率与等效折射率关系模型。但是对于制备聚合物纳米孔隙增透膜的具体工艺和在制备薄膜过程中工艺条件对增透膜的影响等方面的研究, 文献报道的非常少。

本文主要介绍了聚合物纳米孔隙增透膜的制备工艺流程, 比较了不同工艺条件下 (不同摩尔质量的

\* 国家自然科学基金(60107001)资助课题。

作者简介: 杨振宇(1977~), 男, 河南林州人, 博士, 主要从事基于聚合物的光学薄膜材料和集成光子器件的研究。

E-mail: yppzm@yahoo.com

收稿日期: 2005-01-10; 收到修改稿日期: 2005-05-31

聚合物材料、实验环境温度和湿度的变化、溶剂挥发性的不同等)纳米孔隙增透膜表面形貌以及光学性能的变化。结果发现工艺条件的不同会对增透膜孔隙尺寸产生较大影响,孔隙较大的薄膜其光学透过率较低。在制备聚合物纳米孔隙的过程中使用低分子量的聚合物材料,同时升高环境温度、降低环境湿度,并且采用高挥发性的溶剂等措施可以明显减小孔隙大小、提高聚合物纳米孔隙增透膜的透过率。

## 2 聚合物纳米孔隙增透膜的制备工艺

### 2.1 实验材料

主要用到了以下几种材料:具有低重均分子量和低多分散性的聚苯乙烯(Polystyrene, PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl-methacrylate, PMMA),该聚合物材料是从 Aldrich 化学品公司购买的,表 1 是聚合物 PS、PMMA 的主要性能参量。另外还用到两种溶剂:一种是聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的共溶剂——四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF),一种是它们的选择性溶剂环己烷(Cyclohexane),该溶剂对聚苯乙烯具有较强的溶解性而对 PMMA 溶解性非常弱。基底材料为 K9 玻璃。

表 1 聚合物材料的主要性能参量  
Table 1 Performances of the polymers

Polymer	MW <sub>w</sub> <sup>(a)</sup> / (kg/mol)	PD <sup>(b)</sup>
PS	13.7	1.03
PMMA	15	1.08

(a): Weight-averaged molecular weight; (b): Polydispersity

### 2.2 制备工艺

#### 2.2.1 基片清洗

基片清洗是制备纳米孔隙聚合物薄膜工艺的关键一步。玻璃基片在加工过程中一般都经过切割、磨片、抛光三个步骤。这几个步骤都会引入油脂类、金属氧化物等杂质,直接影响到薄膜与基片的附着力和薄膜表面的结构。在制备聚合物纳米孔隙增透膜实验中,采用半导体工艺中较成熟的基片清洗步骤<sup>[6]</sup>。

#### 2.2.2 旋涂溶液的配制

溶质与溶剂的质量比是一个比较关键的量,一般控制在 1:20 到 1:40 之间。

因为聚苯乙烯含量的多少决定了最后薄膜孔隙的多少,而薄膜的孔隙率又直接决定了折射率大小。图 1 为聚苯乙烯的含量与纳米孔隙薄膜最终折射率之间的关系,薄膜的等效折射率并不是随着聚苯乙烯含量的增加成单调递减。原因是:当聚苯乙烯所占比

例较少时,其相分离的程度较弱。由于聚苯乙烯相含量很少且被 PMMA 相所包围,在去聚苯乙烯时,溶剂不容易进入其中溶解聚苯乙烯相。聚苯乙烯的增加不仅不会使薄膜折射率下降,反而会使其增加(聚苯乙烯的折射率为 1.58,大于 PMMA 的折射率 1.46)。

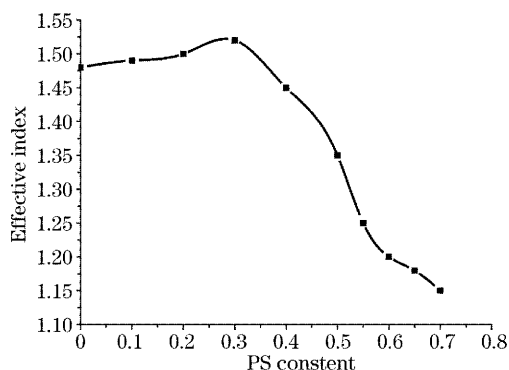


图 1 聚苯乙烯含量与薄膜折射率之间的关系

Fig. 1 The relationship between the PS content and the refractive index of film

#### 2.2.3 旋涂成膜

图 2 为旋涂工艺过程的示意图。将适量要旋涂的高分子溶液倒在基片表面,由于高速旋转时的离心力,溶液均匀地涂覆在整个表面。转速的快慢直接决定了增透膜的厚度。对于不同浓度、粘度的溶液其薄膜厚度与转速的关系有所差别。但是对于同一种溶液,薄膜的厚度与转速的平方根成反比<sup>[7]</sup>,即

$$l \propto 1/\sqrt{v}, \quad (1)$$

其中  $l$  为薄膜厚度,  $v$  为旋涂转速。图 3 为溶质与溶剂质量比为 1:40 情况下,薄膜厚度与转速的关系。在旋涂时,工作间的温度保持在 30 °C 以上,相对湿度低于 30%。温度和湿度对增透膜的影响相当明显,当温度比较低、湿度比较大的环境下,得到的孔隙尺寸就会较大,而使增透膜变得不透明。

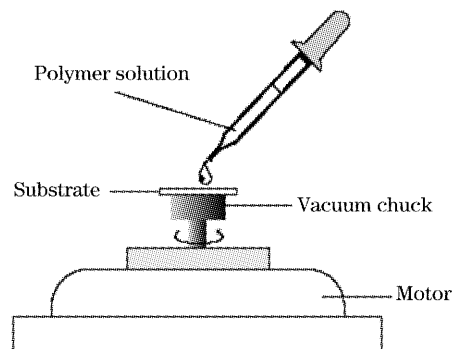


图 2 旋涂成膜过程示意图

Fig. 2 The spin-coating technique for the deposition of polymer film

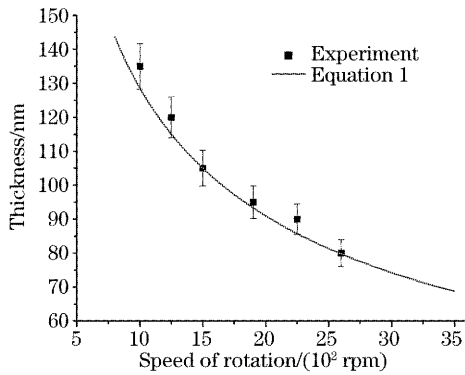


图 3 薄膜厚度与转速关系

Fig. 3 The relationship between the film thickness and the rotation speed

#### 2.2.4 热固化

热固化就是将旋涂好的基片放入真空干燥箱中进行加热处理。热固化的目的是促使薄膜内残留的溶剂充分挥发,使薄膜干燥,以增加聚合物薄膜与基底的粘附性和机械强度。干燥箱温度的选择应高于溶剂四氢呋喃的沸点(65 °C)使溶剂可以完全蒸发掉,但是又不能高于聚苯乙烯和 PMMA 的玻璃化温度(100 °C)。选择的干燥温度为 70 °C,干燥时间 10~20 min。

#### 2.2.5 去聚苯乙烯

将固化的 PS/PMMA 聚合物薄膜浸入环己烷溶剂中。1 min 以后,取出基片。浸泡时间不能太短更不能太长,如果时间太短,聚苯乙烯溶解的太

少,实验效果不理想;如果时间太长,薄膜可能被泡胀甚至泡掉。

#### 2.2.6 真空干燥

这一步与热固化的过程相似。将从环己烷溶剂中取出的 PS/PMMA 薄膜,放入真空烘箱在 70 °C 干燥,最后可以得到纳米孔隙聚合物薄膜。

### 3 工艺条件对聚合物纳米孔隙增透膜的影响

影响聚合物纳米孔隙增透膜透过率的一个关键因素是孔隙的大小。孔隙越大其对光的损耗越明显。图 4 说明了孔隙大小不同对增透膜透过率的影响。其中图 4(a)~图 4(c)分别是孔隙直径为 3~4 μm、1 μm 和 100~200 nm 的增透膜表面形貌的显微镜照片。该三幅图对应的薄膜聚苯乙烯与 PMMA 的体积比都是 60:40。图 4(d)为这两种增透膜的透过率谱线。当孔隙尺寸增大时其散射损耗明显增加,这时薄膜不仅起不到增透的效果反而会使整体的透过率下降。因此在制备增透膜时,要尽量减小孔隙的尺寸,使其远小于可见光波长,只有这样增透膜才能真正达到增透的效果。

#### 3.1 摩尔质量对孔隙大小的影响

图 5 为不同分子量聚苯乙烯和 PMMA 制备的孔隙薄膜表面形貌原子力显微镜照片。其中图 5(a)聚苯乙烯与 PMMA 摩尔质量分别为

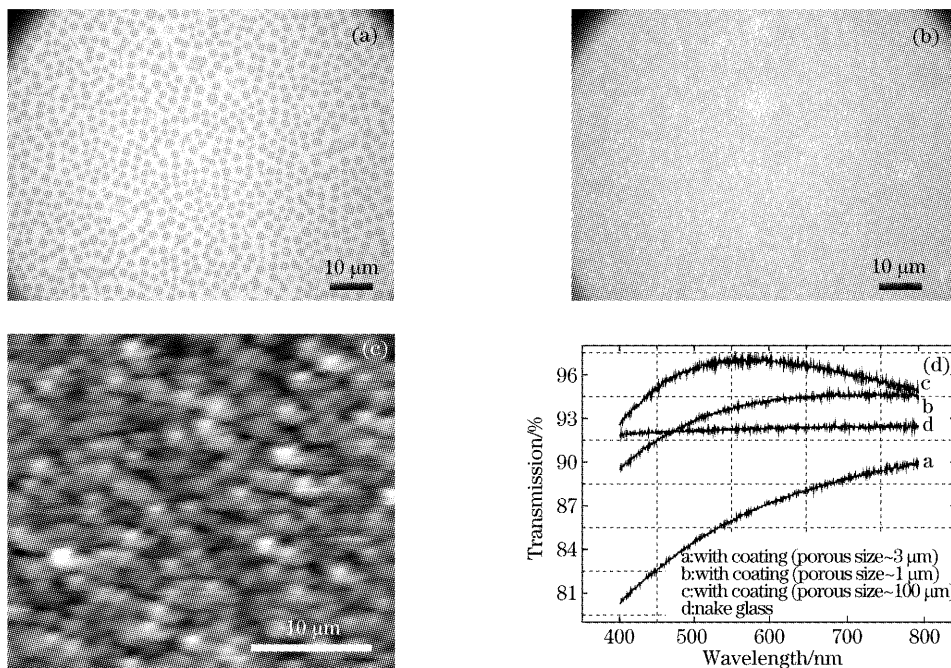


图 4 孔隙大小不同对增透膜透过率的影响

Fig. 4 Influence of different porous sizes on light transmission

94.4 kg/mol、100 kg/mol<sup>[1]</sup>，图 5 (b) 分别为 13.7 kg/mol、15 kg/mol，图 5(c) 分别为 10.3 kg/mol、10.6 kg/mol<sup>[1]</sup>。图 5(a) 的孔隙已经连成一片，其尺寸在数个微米以上，所以该薄膜的散

射损耗很大，这种薄膜是不透明的；图 5(b) 的孔隙在 200 nm 左右，图 5(c) 的孔隙在 100 nm 以下，这时薄膜是完全透明的。很明显孔隙的尺寸是随材料分子量的降低而减小的。

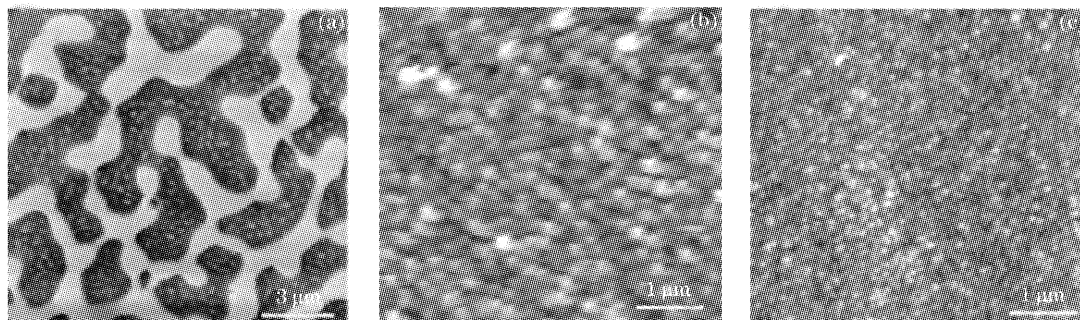


图 5 不同摩尔质量聚合物制备的增透膜表面形貌原子力显微镜照片

Fig. 5 AFM images of films fabricated with different molecular weights

射损耗很大，这种薄膜是不透明的；图 5(b) 的孔隙在 200 nm 左右，图 5(c) 的孔隙在 100 nm 以下，这时薄膜是完全透明的。很明显孔隙的尺寸是随材料分子量的降低而减小的。

摩尔质量大小对孔隙大小的影响，可以通过热力学原理解释<sup>[8]</sup>。在 A、B 两种均聚物共混时混合自由能为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2)$$

其中式中的  $T$  为热力学温度， $\Delta H$  和  $\Delta S$  分别为混合热和混合熵。只有当  $\Delta G < 0$  时才能得到稳定的均匀混合。对于绝大多数聚合物的共混体系是不相容的， $\Delta G$  越大共混体系就越容易相分离。摩尔质量的增加导致混合熵  $\Delta S$  的减小，混合自由能  $\Delta G$  增加。因此大摩尔质量的聚苯乙烯和 PMMA 的共混物更容易发生相分离，最终形成的孔隙尺寸就会越大。在制备聚合物纳

米孔隙增透膜时，一般要尽量选择低摩尔质量的材料，摩尔质量一般要低于 15 kg/mol，才能保证增透膜不会因为孔隙过大而产生较大的散射损耗。

### 3.2 温度、湿度对孔隙大小的影响

旋涂过程中温度和湿度也会明显地影响到聚合物薄膜的孔隙大小。图 6 为不同温度、湿度下增透膜表面形貌的显微照片。图 6(a)~图 6(c) 分别是在温度为 5 °C、20 °C、35 °C，相对湿度为 70% 条件下制备的增透膜（光学显微镜放大倍率 1200 倍）；图 6(d) 是温度为 20 °C，相对湿度 30% 条件下的增透膜（这时孔隙的大小在光学显微镜下已经分辨不

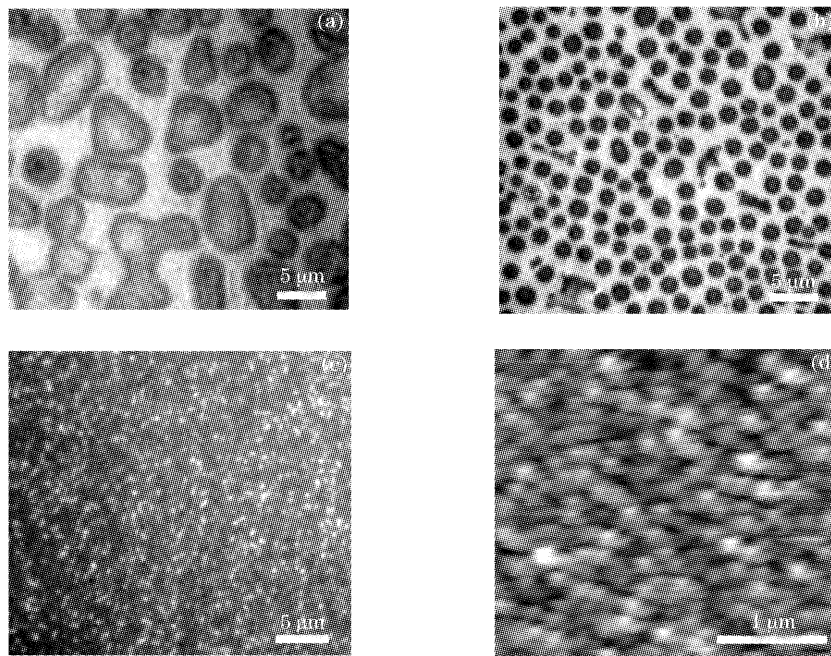


图 6 不同温度、湿度下增透膜表面形貌图

Fig. 6 The microscopic images of porous polymer films fabricated under different experimental temperature and humidity conditions

出来,因此这幅图是在分辨力更高的原子力显微镜下得到的)。从图中可以很明显的看出孔隙的大小随着温度的升高而明显的减小,而且相对湿度的下降也会使孔隙大小有非常明显的减小。

温度对孔隙大小影响的原因有两个:一是通过热力学原理解释(等式 2),温度的升高会使得聚苯乙烯和 PMMA 的混合自由能  $\Delta G$  减小,使得两聚合物的相容性变大,在溶液挥发的过程中相分离的程度降低,孔隙尺寸变小;二是温度的升高使得溶液在旋涂时挥发的速度加快,从而减少了相分离的时间,最终导致孔隙尺寸变小。而湿度的降低也加快了溶剂挥发的速度。因此降低湿度可以显著的减小孔隙的尺

寸。为了尽量减小增透膜孔隙的大小,在旋涂中一般采用升高环境温度、加热基片、红外灯照射和进行空气除湿等多种方法来提升环境温度、降低环境湿度。

### 3.3 不同溶剂对孔隙大小的影响

采用了三种不同的溶剂来作为聚苯乙烯与 PMMA 的共溶剂。它们分别是氯苯、乙酸乙酯和四氢呋喃。沸点分别为 143 °C、77.1 °C 和 66 °C。用这三种溶剂在相同条件下制备聚合物增透膜,发现三种薄膜表面形貌存在着较大差异(如图 7 所示)。沸点越高的溶剂,在旋涂过程中挥发的速度就越慢,两种聚合物相分离的时间就越长,孔隙尺寸变大。在制备增透膜的时候应该尽量选择沸点相对较低的溶剂。

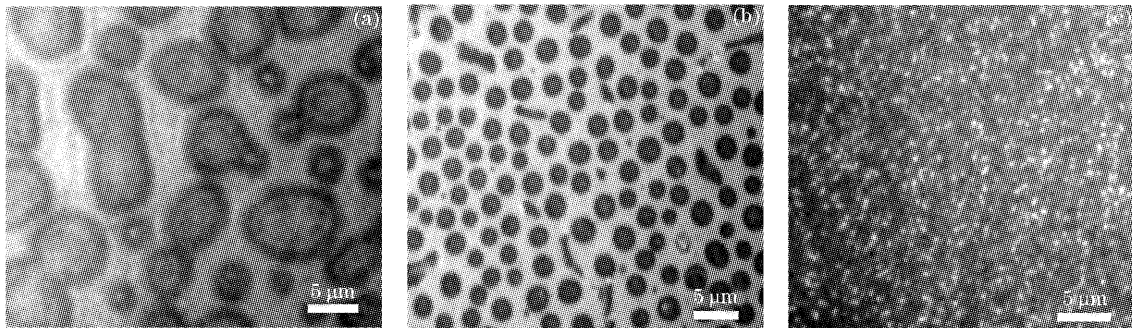


图 7 不同溶剂条件下制备的聚合物薄膜表面形貌

Fig. 7 The microscopic images of porous polymer films fabricated with different solvents

## 4 结 论

聚合物纳米孔隙增透膜是利用两种聚合物材料的相分离特性制备而成的。增透膜的孔隙大小决定了薄膜对光的散射损耗。聚合物材料的分子量、制备过程的环境温度与湿度和所使用的溶剂都会对薄膜孔隙的尺寸产生较大影响。为了得到较小的孔隙大小应该使用摩尔质量较低的聚合物材料,一般摩尔质量要控制在 15 kg/mol 以下;在制备薄膜时应尽量保证较高的环境温度和较低的湿度;在选择溶剂的时候尽量使用低沸点的溶剂。

聚合物纳米孔隙材料的研究是一个新兴的研究领域,它在光学、半导体电子学等领域潜在的巨大应用前景正被越来越多的科研人员所发现。聚合物纳米孔隙材料所特有的多孔隙结构,导致该材料的力学性能和稳定性相对较差。这是所有纳米孔隙材料所存在缺点。随着相关研究的进一步深入,有理由相信聚合物纳米孔隙材料的性能会得到进一步提高,并最终得到广泛应用。

### 参 考 文 献

1 Stefan Walheim, Erik Schaffer, Jurgen Mlynek *et al.*. Nanophase-

separated polymer films as high-performance antireflection coatings[J]. *Science*, 1999, **283**(5401): 520~522

2 Stefan Walheim, Martin Boltau, Jurgen Mlynek *et al.*. Structure formation via polymer demixing in spin-cast films [J]. *Macromolecules*, 1997, **30**(17): 4995~5003

3 Martin Boltau, Stefan Walheim, Jurgen Mlynek *et al.*. Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates[J]. *Nature*, 1998, **391**(6670): 877~879

4 Yang Zhenyu, Zhu Daqing, Lu Dongsheng *et al.*. The relationship between porous ratio and effective index in nanoporous film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(11): 1366~1369 (in Chinese)

杨振宇,朱大庆,陆冬生等. 纳米孔隙薄膜中孔隙率与折射率关系的研究[J]. *光学学报*, 2003, **23**(11): 1366~1369

5 Zhu Daqing, Yang Zhenyu, Jing Xi *et al.*. Study on the technology for micro-porous polymer waveguide[J]. *Chin. J. Laser*, 2004, **31**(Suppl.): 249~251 (in Chinese)

朱大庆,杨振宇,金曦等. 微细孔隙聚合物光波导技术的研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(增刊): 249~251

6 Compile group of semiconductor device's fabrication technology. *Semiconductor Device's Fabrication Technology 12-Chemical Cleaning* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1972. 55~60

半导体器件制造技术丛书编写组. 半导体器件制造技术丛书 12—化学清洗[M]. 北京: 国防工业出版社, 1972. 55~60

7 Erik Schaffer. *Instabilities in Thin Polymer Films: Structure Formation and Pattern Transfer* [D]. Groningen: University of Groningen, 2001. 25~28

8 Feng Pu. *Polymer Blend* [M]. Shanghai: Tongji University Press, 1997. 18~30 (in Chinese)

封朴. 聚合物合金[M]. 上海: 同济大学出版社, 1997. 18~30