

含氟有机硅改性多孔二氧化硅减反膜

张清华 杨伟 马红菊 马平 许乔

(成都精密光学工程研究中心, 四川 成都 610041)

摘要 二氧化硅减反膜的结构疏松,且胶粒表面存在大量羟基,膜层极易吸附环境中的水分和有机蒸气,透射比稳定性较低。为了改善原有减反膜的环境稳定性,以 3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷和 3,3,3-三氟丙基甲基二乙氧基硅烷为掺杂剂,正硅酸乙酯为前躯体,采用溶胶-凝胶法制备了两个系列的 SiO₂ 减反膜。结果表明,含氟硅氧烷改性的系列膜层的疏水性能均得到显著增强。CF₃-CH₂-CH₂-Si 或 CF₃-CH₂-CH₂-Si-CH₃ 质量分数在 0.40%~1.5% 的范围内时,二氧化硅膜层的减反效果较好。掺入含氟硅氧烷在一定质量分数时,膜层的抗激光损伤性能受到的影响不大。10⁻³ Pa 高真空环境的实验表明,膜层的稳定性有较大提高,含氟硅氧烷改性延长了减反膜的使用寿命。

关键词 薄膜光学; 含氟硅氧烷; 溶胶-凝胶; 减反膜; 二氧化硅; 稳定性

中图分类号 O484 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092906.1719

Modification of Porous Silica Antireflective Coatings with Fluorine-Containing Organosilicon

Zhang Qinghua Yang Wei Ma Hongju Ma Ping Xu Qiao

(Chengdu Fine Optical Engineering Research Centre, Chengdu, Sichuan 610041, China)

Abstract Antireflective (AR) coatings prepared from colloidal suspensions of silica are porous and quite polar due to residual Si-OH. So the silica coatings readily absorb water or organic vapor which is detrimental to the optical performance. In order to improve the stability of AR coating, two series of antireflective coatings are prepared by sol-gel process with tetraethoxysilane as a precursor. All of them are modified with trimethoxy (3,3,3-trifluoropropyl)-silane and diethoxymethyl (3,3,3-trifluoropropyl)-silane. Experimental results show that hydrophobic performance of the coatings is enhanced significantly. The anti-reflectivity of the coating is high when the mass fraction of CF₃-CH₂-CH₂-Si or CF₃-CH₂-CH₂-Si-CH₃ is between 0.40%~1.5%. At a certain mass fraction of fluorine-containing siloxane, the performance of high laser damage threshold is not affected obviously. A series of tests are carried out by exposing the coatings to vapor contamination in 10⁻³ Pa vacuum chamber. The test results indicate that the stability and life of AR coatings are improved greatly.

Key words thin film optics; fluorine-containing siloxane; sol-gel; antireflective coating; silica; stability

1 引 言

溶胶-凝胶(sol-gel)技术作为一种超结构材料处理技术受到了人们广泛的关注^[1,2]。采用 sol-gel 法制备的二氧化硅光学减反膜具有优良的光学性能和较高的激光损伤阈值,在高功率激光装置中的作用已不容忽视^[3~6]。然而,该方法制备的单分散 SiO₂ 颗粒在成膜后形成大量的孔隙,溶胶颗粒表面有大量羟基亲水性基团。由于这种多孔结构和极性基团的存在,使薄膜极易吸附环境中的水分和有机

污染物,从而降低膜层的光学性能和光学质量^[7,8]。当在高能激光系统的高真空环境中使用时,溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜耐污染(主要是真空系统的有机蒸汽污染)性差、使用寿命较短的问题就显现出来,这将影响激光系统的稳定运行。

聚硅氧烷具有较好的耐候性和疏水性,但其耐油性和耐溶剂性较差。氟原子由于其电负性是所有元素中最大的,范德瓦耳斯原子半径是除氢以外最小的,原子极化率低。氟原子与其它元素形成的单

键比碳原子与其它元素形成的单键键能大,键长小,在材料中有一定的空间屏障保护效应。因此,含氟化合物及其聚合物具有耐热性高、化学稳定性好、表面自由能低(既不亲油也不亲水)的优点^[9],备受前沿材料领域青睐^[10]。作为新型的有机硅材料,含氟硅氧烷聚合物兼具含氟和含硅化合物的优点,被广泛的应用于防水、防污、防油处理和涂料工业的助剂。本文制备了含氟有机硅聚合物溶液,将其掺入溶胶-凝胶二氧化硅膜,制备出了疏水、耐有机物污染性能较好的减反膜。

2 实 验

用优级纯正硅酸乙脂、无水乙醇、30%的氨水在室温下以体积比 1:35:0.26 混合搅拌,每升溶液添加聚乙二醇 3.5 ml(分子量 200)。溶液密封陈化数天,回流除去悬胶体中的 NH_3 ,得到质量分数约为 3%的二氧化硅涂膜悬胶体。利用 3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷(TFPTMS)和 3,3,3-三氟丙基甲基二乙氧基硅烷(TFPMDES)进行水解,得到一种含氟的硅氧烷聚合物树脂,用无水乙醇和四氢呋喃的混合溶液稀释 5 倍。将制得的胶液按不同比例掺入二氧化硅悬胶体中,搅拌均匀,以 $0.2 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜进行过滤。采用浸渍提拉法以 $6\sim 10 \text{ cm/min}$ 的提拉速度在 K9 或熔石英基片上制备薄膜,于 150°C 热处理 24 h,即得到二氧化硅减反膜。

采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda950UV/VIS/NIR 光谱仪测试膜层的光学透射比;采用美国 Phermo Nicolet 公司生产的 MX-1E FT-IR 光谱仪测试膜层的红外光谱;采用上海中晨数字技术设备有限公司生产的 JC2000XP1 静滴接触角/表面张力测量仪测试膜层与去离子水的接触角。采用美国 HP6890/5973 GC-MS 色谱-质谱仪($\text{AB-5MS } 30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)检测真空系统中主要存在的有机污染成分。

损伤阈值测试系统由 Nd:YAG 调 Q 激光器、He-Ne 准直光源、分光光楔、聚焦凸镜、三维可移动样品平台、能量计及计算机自动控制系统等组成。XW-BB-001 型 Nd:YAG 脉冲激光器输出波长 1064 nm ,模式 TEM00,脉宽(FWHM)为 5 ns,能量稳定性为 2%。激光能量用美国的 EM500 大能量探头能量计测量,其精度为 0.01。损伤阈值测量光路示意如图 1 所示。损伤阈值测量采用 1-on-1 方式。

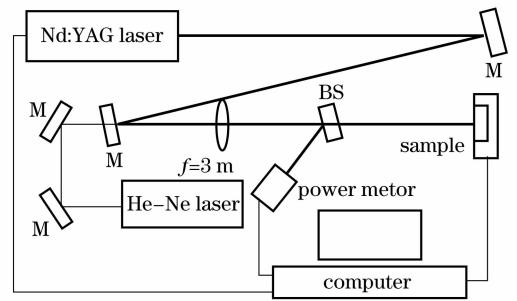


图 1 激光损伤阈值测量光路示意图

Fig. 1 Schematic layout of laser damage test device

3 结果与讨论

3.1 膜层的光学透射比变化

二氧化硅减反膜由多层多孔的近球状的二氧化硅颗粒组成,粒中孔隙及粒间孔隙使得膜层折射率约为 1.22。这是许多普通光学元件基底(1.46~1.52)的平方根,因此在特定的波长能够实现较低的反射率。图 2(a)所示的是未掺以及掺入含氟有机硅 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-CH}_3$ 质量分数为 0.50% 和 1.76% 时膜层的透射比曲线。由图可知,未掺 TFPMEDS 的膜层峰值透射比为 99.7%,按上述比例掺入 TFPMEDS 的膜层峰值透射比分别为 99.4% 和 99.2%。图 2(b)为掺入含氟有机硅 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ 质量分数为 0.44% 和 1.56% 时膜层透射比曲线,此时掺入 TFPTMS 的膜层峰值透射比分别为 99.6% 和 99.3%。

图 3 为二氧化硅膜的透射比峰值随含氟有机硅质量分数变化曲线。掺 TFPMEDS 和 TFPTMS 两个系列的减反膜,随着含氟有机硅氧烷的质量分数增加,膜层的峰值透射比均呈现降低的趋势。在掺入的含氟有机硅 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-CH}_3$ 或 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ 质量分数相当的情况下,前一系列的膜层峰值透射比下降幅度较大。TFPMDES 系列的膜层当 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-CH}_3$ 质量分数在 0.50%~1.44% 的范围内时,膜层的峰值透射比能够保持在 99.2% 附近。TFPTMS 系列的膜当 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ 质量分数为 0.44%~1.26% 时,其峰值透射比基本上保持在 99.5% 左右,变化较小。对于上述两个系列膜,当 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-CH}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ 质量分数分别大于 2.1% 和 1.8% 时,随着含氟有机硅质量分数的增加,膜层峰值透射比下降较显著。

3.2 膜层的稳定性

由于多孔疏松和极性较大,二氧化硅 sol-gel 膜

对有机蒸汽相当敏感,该种膜层极易被增塑剂(邻苯二甲酸二辛酯等)、硅油、真空泵油、真空酯中的有机成分污染。当污物替代孔隙中的空气进入膜层的孔隙时,直接影响就是增大膜层的折射率和光学厚度,使膜层反射率增加^[11]。

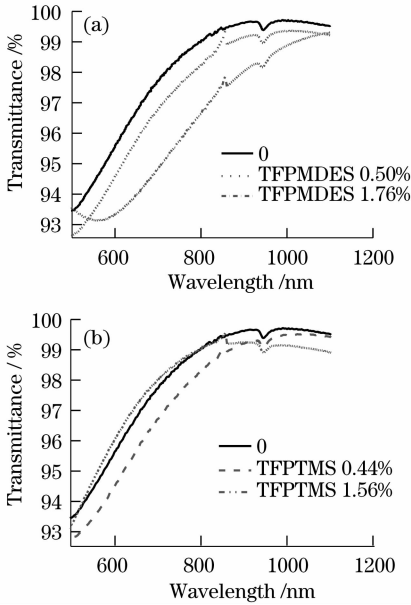


图 2 K9 基片上 SiO₂ 减反膜(a)未掺和掺入 TFPMEDS; (b)未掺和掺入 TFPTMS 的透射比曲线
ig. 2 Transmittance of silica antireflective coating (a) with and without TFPMEDS; (b) with and without TFPTMS on K9 glass

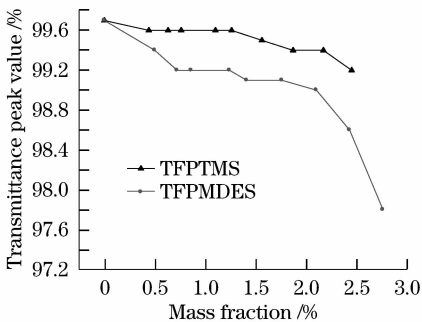


图 3 膜层峰值透射比随含氟有机硅质量分数变化的情况
Fig. 3 Transmittance peak value of the coatings with different fluorinated organic silica mass fraction

图 4(a)、(b)为掺入和未掺含氟有机硅的膜层放置在真空系统中(该真空系统由直联泵和分子泵组成,真空度 10⁻³ Pa),放置不同时间的峰值透射比变化情况。由图可知,在真空系统中放置 21 天未掺入含氟有机硅的膜层峰值透射比下降 3.9%,而掺有机硅(CF₃-CH₂-CH₂-Si-CH₃)质量分数 2.1%和掺有机硅(CF₃-CH₂-CH₂-Si)质量分数 1.87%的膜层峰值透射比分别下降 1.6%和 1.5%;在真空系统

中放置 50 天时,未掺含氟有机硅、掺含氟有机硅(CF₃-CH₂-CH₂-Si-CH₃)质量分数 2.1%和掺含氟有机硅(CF₃-CH₂-CH₂-Si)质量分数 1.87%的膜层峰值透射比分别下降 5.8%、3.2%和 2.6%。可见,掺入含氟有机硅时膜层在真空环境中透射比的稳定性明显提高。

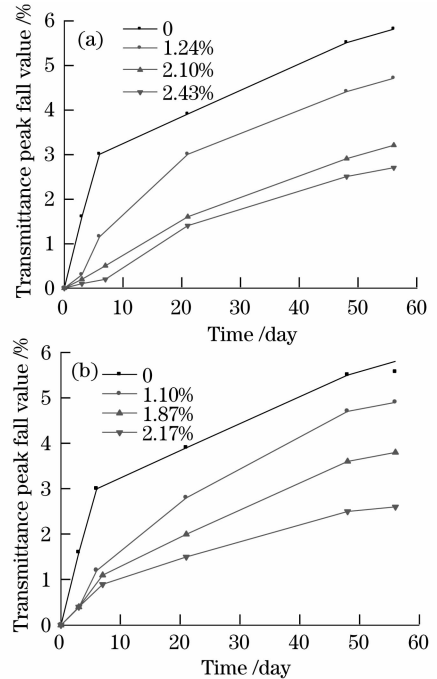


图 4 膜层随时间的透射比峰值降低值。
(a) TFPMEDS 不同质量分数;
(b) TFPTMS 不同质量分数

Fig. 4 Fall of the Transmittance peak value of the coat.
(a) with different TFPMEDS mass fraction;
(b) with different TFPTMS mass fraction

将涂 SiO₂ 膜的 K9 基片存放在真空系统中数天后,以优级纯甲苯浸泡基片 48 h,将甲苯浸泡液浓缩并采用色谱-质谱仪进行检测。结果表明,在该真空系统中主要存在的污染物的质量分数为邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯约 30%、间苯二甲酸(2-乙基己基)酯约 4%、长链烷烃(24~28 个碳)约 50%。这些有机污染物可能主要来自于真空泵油和润滑油酯,在真空度较高的情况下易于挥发,造成了高真空条件下的有机蒸汽氛围,极易污染疏松和极性的 SiO₂ 膜层。由图 4 可知,掺入的含氟有机硅使膜层具有了一定的憎油防污性能,并且随着含氟有机硅质量分数的增加,膜层的耐有机污染能力有所增强。

图 5 所示是掺入不同质量分数含氟有机硅膜层的接触角变化情况。由图可知,未掺入含氟有机硅的 SiO₂ 膜层接触角为 36°,掺入质量分数 0.44%~

2.76% 的 TFPTMS 或 TFPMEDES 时,膜层的接触角可以达到 $119^{\circ}\sim 129^{\circ}$,含氟有机硅的掺入较大幅度地提高了膜层的疏水性能。

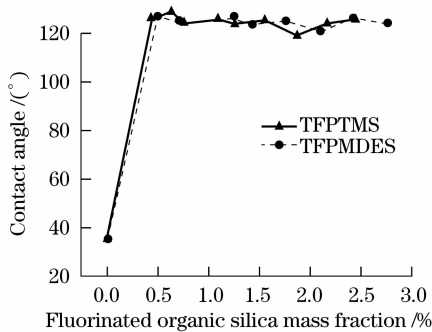


图5 膜层与水的接触角随含氟有机硅质量分数的变化曲线

Fig. 5 Contact angle of the coatings with different fluorinated organic silica mass fraction

图6(a)为未掺和掺入含氟有机硅($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-CH}_3$)质量分数1.24%的膜层的红外光谱图。其中 1086 cm^{-1} 处为Si-O-Si的伸缩振动峰^[12], 1208 cm^{-1} 处为C-F键的伸缩振动峰^[13], 1265 cm^{-1} 处为连接在硅原子上甲基的C-H键的弯曲振动峰^[14]。说明膜层中 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-CH}_3$ 基团的存在。图6(b)为未掺和掺入含氟有机硅($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$)质量分数1.87%的膜层的红外光谱图,

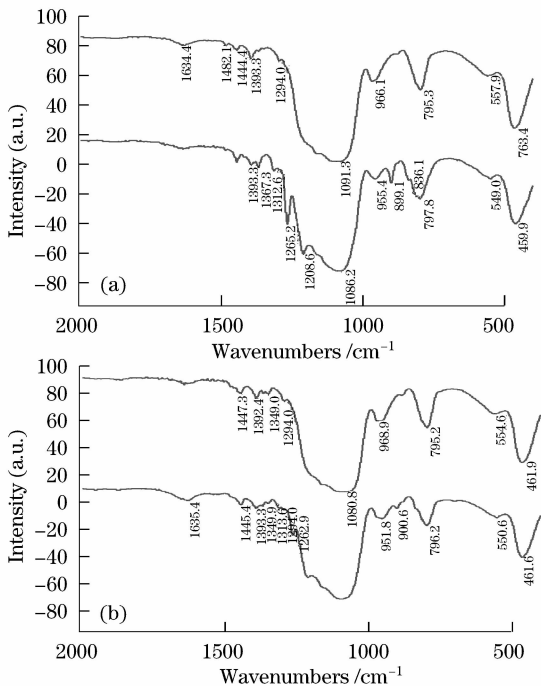


图6 膜层红外光谱图。(a) 未掺和掺入 TFPMEDES;
(b) 未掺和掺入 TFPTMS

Fig. 6 Fourier transform-infrared spectra of coating. (a) with and without TFPMEDES; (b) with and without TFPTMS

1097 cm^{-1} 处为Si-O-Si的伸缩振动峰, 1210 cm^{-1} 处为C-F键的伸缩振动峰,说明了膜层中 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ 基团的存在。

3.3 激光损伤阈值

涂于K9玻璃上的二氧化硅减反膜激光损伤阈值为 $17\sim 35\text{ J/cm}^2$ (1064 nm , 5 ns , 光斑面积 0.319 mm^2 , 1-on-1)。TFPMEDES系列中, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-CH}_3$ 质量分数为1.76%时,膜层损伤阈值 32 J/cm^2 。TFPTMS系列中,掺入 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ 质量分数在1.87%时,膜层损伤阈值 35 J/cm^2 。在一定的质量分数时,膜层的激光损伤阈值受掺入含氟有机硅的影响不大。

4 结 论

在高真空环境下,掺含氟硅氧烷的二氧化硅减反膜透射比稳定性比未掺含氟硅氧烷的膜层透射比稳定性得到了提高,膜层的疏水性能也有较大幅度的提升。随着含氟有机硅的质量分数的增加,膜层的峰值透射比有下降的趋势,而膜层在高真空环境中的稳定性呈现增加的趋势。TFPTMS系列膜层中, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ 质量分数为 $0.44\%\sim 1.26\%$ 时,峰值透射比基本上保持在99.5%左右,减反效果较好。TFPMEDES系列的膜层当 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-CH}_3$ 质量分数在 $0.50\%\sim 1.44\%$ 的范围内时,膜层的峰值透射比能够保持在99.2%附近,低于相当质量分数的TFPTMS系列。 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ 或 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-CH}_3$ 质量分数在1.7%左右时,TFPMEDES系列膜层的抗激光损伤性能受到的影响不大。

参 考 文 献

- Liu Wei, Xia Yuanqin, Li Xiaohui *et al.*. Properties of sol-gel and polymer host for solid-state dye lasers[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(5): 707~710
刘 维,夏元钦,李晓晖 等. 溶胶-凝胶和聚合物固体激光染料特性[J]. *中国激光*, 2007, **34**(5): 707~710
- Wang Biyi, Jiang Xiaodong, Yuan Xiaodong *et al.*. Primary study of the infiltrating between two-layer $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ sol-gel films[J]. *Chin. J. Lasers*, 2008, **35**(3): 440~444
王毕艺,蒋晓东,袁晓东 等. $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 双层膜膜间渗透行为初步研究[J]. *中国激光*, 2008, **35**(3): 440~444
- Ian M. Thomas. Optical and environmentally protective coatings for potassium dihydrogen phosphate (KDP) harmonic converter crystals[C]. *SPIE*, 1991, **1561**: 70~82
- Ian M. Thomas. Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44[J]. *Appl. Opt.*, 1992, **31**(28): 6145~6149
- J. G. Wilder. Porous silica AR coating for use at 248nm or 266nm[J]. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(10): 1448~1449
- Jia Qiaoying, Le Yueqin, Tang Yongxing *et al.*. Broadband and

- scratch-resistant antireflective coating composed of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ prepared from sol-gel processing[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1):65~69
- 贾巧英,乐月琴,唐永兴等. 溶胶-凝胶法制备耐磨宽带 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 增透膜[J]. *光学学报*, 2004, **24**(1):65~69
- 7 Xu Chenggang, Zhu Jianhua, Wang Yuechuan. Composition optimization of fluoro-containing red-sensitive photopolymer holographic materials[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1):26~30
- 徐成刚,朱建华,王跃川. 含氟红敏光致聚合物全息材料的组成优化[J]. *光学学报*, 2007, **27**(1):26~30
- 8 Li Haiyuan, Tang Yongxing. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing[J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(6):839~843
- 李海元,唐永兴. 溶胶-凝胶法制备多孔二氧化硅减反膜稳定性研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(6):839~843
- 9 I. M. Thomas, A. K. Burnham. Method for reducing the effect of environmental contamination of sol-gel optical coatings[C]. *SPIE*, 1999, **3492**:220~229
- 10 Liu Yong, Xu Honghui, Yang Youhua. Properties and application of easy-to-clean fluoroalkylsilane coating[J]. *Silicone Material*, 2008, **22**(3):141~143
- 刘勇,徐宏辉,杨友华. 氟硅烷“易清洁”涂层的性能与应用[J]. *有机硅材料*, 2008, **22**(3):141~143
- 11 F. Y. Genin, A. Salleo, A. K. Burnham *et al.*. Laser damage of contaminated anti-reflective sol-gel coatings [R]. LLNL document server, Abstract Prepared for the 1999 International Symposium on Optical System Design and Production
- 12 Tang Jiamiao, Zhu Congshan. Study on the Strengthened antireflective coatings prepared from sol-gel process[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(2):242~246
- 汤加苗,朱从善. 溶胶-凝胶法制备高强度二氧化硅增透膜的研究[J]. *光学学报*, 1998, **18**(2):242~246
- 13 Meng Lingzhi, He Yongbing. *Organic Spectral Analysis*[M]. Wuhan: Wuhan University press, 1997
- 孟令芝,何永炳. *有机波谱分析*[M]. 武汉:武汉大学出版社, 1997
- 14 Li Haiyuan, Tang Yongxing. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing dash with organic silica[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(1):116~119
- 李海元,唐永兴. 掺入有机硅提高溶胶-凝胶二氧化硅减反膜的稳定性研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(1):116~119

《激光与光电子学进展》“光学制造”栏目征稿启事

《激光与光电子学进展》是中国科学院上海光学精密机械研究所主办的激光、光电子领域行业性期刊,中国科技核心期刊。该刊 1964 年创刊,至今已出刊 500 余期,旨在促进国内外学术交流,沟通科研单位、生产部门与用户的联系。2009 年,《激光与光电子学进展》将加大光学制造方向的报道力度,深入研讨光学制造的技术发展及其在工业、科研各方面的应用。主要涉及方向有光学元器件、光学仪器、光学加工、光学设计、光学材料、光学薄膜、光学检测等领域。

欢迎相关的科研、技术、市场人员根据我们栏目内容定位,撰写或向我们推荐涉及上述领域的优秀技术论文。来稿不收取审稿费和版面费,一经录用将优先发表并支付丰厚稿酬。

• 本栏目基本要求:

- 1) 稿件内容应为光学制造领域的最新进展、研究动态、科研和新品开发成果等方面;
- 2) 文章要求内容新颖、论点正确、论据充分、数据可靠、文理通顺;
- 3) 技术文章字数一般为 5000 字左右;综述文章字数最多不超过 10000 字,且第一作者需为副教授及以上职称。

• 投稿方式:通过网上投稿系统(<http://www.opticsjournal.net/lop.htm>)直接上传稿件(主题标明“光学制造”投稿),也可以直接将稿件 word 版发至邮箱:dingjie@siom.ac.cn(主题标明“光学制造”投稿),如有问题欢迎垂询 021-69918198 与栏目编辑丁洁联系。

《激光与光电子学进展》编辑部