

# 表面改性多孔二氧化硅减反膜的稳定性研究

熊怀<sup>1,2\*</sup>, 唐永兴<sup>1,2</sup>, 胡丽丽<sup>2,3</sup>, 沈斌<sup>1</sup>, 李海元<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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;

<sup>2</sup>中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049;

<sup>3</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光单元技术研发中心, 上海 201800

**摘要** 以正硅酸乙酯为原料, 采用溶胶-凝胶法制备 SiO<sub>2</sub> 溶胶, 通过提拉法涂制多孔 SiO<sub>2</sub> 减反膜, 并在多孔 SiO<sub>2</sub> 减反膜上涂制一层甲基三乙氧基硅烷(MTES)预聚体。通过疏水的 MTES 预聚体涂制在多孔 SiO<sub>2</sub> 减反膜上, 对多孔 SiO<sub>2</sub> 减反膜的表面进行改性, 以提高膜层的环境稳定性。经过表面改性的复合膜层的透过率峰值可达 99.67%, 折射率为 1.231, 水接触角达 123.6°, 在相对湿度为 95% 的环境中放置 475 d 后膜层的峰值透过率为 99.09%, 稳定性提高明显。膜层表面平整, 激光损伤阈值约为 24.5 J/cm<sup>2</sup>。

**关键词** 材料; 薄膜; 减反膜; 溶胶-凝胶法; 稳定性

中图分类号 O484.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0831001

## Stability of Surface-Modified Porous Silica Antireflective Coating

Xiong Huai<sup>1,2\*</sup>, Tang Yongxing<sup>1,2</sup>, Hu Lili<sup>2,3</sup>, Shen Bin<sup>1</sup>, Li Haiyuan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

<sup>2</sup>Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

<sup>3</sup>Research and Development Center of High Power Laser Components, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

**Abstract** SiO<sub>2</sub> sol is prepared using the sol-gel process with tetraethyl orthosilicate as the precursor, and the porous SiO<sub>2</sub> antireflective coating is fabricated using the dip coating method. Further, the surface of the SiO<sub>2</sub> coating is covered using a methyltriethoxysilane (MTES) prepolymer. The objective of the experiment is to use the hydrophobic MTES prepolymer film as a cover of the surface of the SiO<sub>2</sub> coating and to modify the surface of the coating. Ultimately, we intend to improve the environmental stability of the porous SiO<sub>2</sub> coating. Thus, a surface-modified composite coating exhibiting a peak transmission of 99.67%, refractive index of 1.231, and water contact angle of 123.6° is obtained. Furthermore, the peak transmission of the coating becomes as high as 99.09% and its stability considerably improves after being maintained at a relative humidity of approximately 95% for 475 days. It can also be observed that the modified coating surface is smooth and that the laser-induced damaged threshold is 24.5 J/cm<sup>2</sup>.

**Key words** material; thin film; antireflection coating; sol-gel method; stability

**OCIS codes** 160.4670; 310.1210; 160.6060; 310.6860

## 1 引 言

自 20 世纪 80 年代 Thomas<sup>[1]</sup>用 SiO<sub>2</sub> 悬胶体制备出具有高激光损伤阈值的多孔减反膜以来, 采用溶胶-凝胶法制备的光学薄膜就被广泛地应用于高功率激光装置中, 如美国利弗莫尔国家实验室

(LLNL) 的激光装置中有数千片大口径光学元件就是采用溶胶-凝胶法来涂制膜层的, 包括隔板玻璃减反膜、磷酸二氢钾(KDP)晶体防潮/减反膜、三倍频石英靶镜/防溅射板等<sup>[1-3]</sup>。

高功率激光装置中采用溶胶-凝胶法制备的 SiO<sub>2</sub> 减反膜, 其膜层的孔隙率较高, 膜层中大量亲

收稿日期: 2019-03-11; 修回日期: 2019-04-01; 录用日期: 2019-04-15

\* E-mail: xhuai1998@siom.ac.cn

水的 Si—OH 基团容易吸收环境中的水汽而导致膜层的使用寿命下降。国内外研究人员针对膜层的耐环境稳定性展开了研究。例如:文献[4-6]采用氨水和六甲基二硅胺(HMDS)化学气氛处理方法,使膜层中亲水的 Si—OH 基团生成 Si—O—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 非极性疏水基团,膜层的透过率稳定性大幅提高,使用寿命得以延长;文献[7]以正硅酸乙酯(TEOS)和甲基三乙氧基硅烷(MTES)为前驱物制备了甲基化硅溶胶,膜层的疏水基团几乎不受潮气的影响;文献[8-10]在溶胶阶段进行化学改性,将 HMDS 引入到 SiO<sub>2</sub> 溶胶中,使得膜层的疏水防潮性能大大提升,水接触角可达 140° 以上。采用有机基团对膜层进行改性已被众多研究人员认可,但是大多数研究关注的是化学气氛后处理以及胶体阶段的有机改性。在高功率激光器中,石英靶镜、防溅射板等三倍频元件受高通量激光辐照后,其减反膜的透过率稳定性影响着激光器的整体性能。例如,用来保护终端光学元件免于靶丸溅射伤害的次防溅射板,其采用的是经化学气氛后处理的 SiO<sub>2</sub> 减反膜,该膜呈疏松多孔、开放的表面结构,激光打靶后,靶丸溅射物进入膜层内部,并在吸收后续发次激光能量后可能气化膨胀,导致膜层结构被破坏,降低透过率。故通常情况下,激光器运行 4 发次就需要更换次防溅射板。目前,次防溅射板是更换最频繁的三倍频元件,也是影响装置运行效率和成本的重要因素。本文采用 MTES 预聚体薄层涂制在多孔 SiO<sub>2</sub> 减反膜表面的方法来制备表面改性减反膜,对膜层进行热处理后,MTES 预聚体与膜层表面的 SiO<sub>2</sub> 颗粒形成化学键合,在 SiO<sub>2</sub> 颗粒层表面形成一层具有致密结构的薄层,填充颗粒层中颗粒与颗粒之间的孔隙以及颗粒表面的孔隙,这个薄层可以起到保护层的作用,隔绝颗粒层与空气的大部分接触。将该改性减反膜应用于三倍频光学元件,尤其是需要频繁更换的次防溅射板,将会大幅提高元件的使用寿命,有助于大型激光器运行效率的提高以及成本的降低。

## 2 实 验

### 2.1 涂膜液的制备

SiO<sub>2</sub> 悬胶体的制备:将 TEOS、去离子水、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、聚乙二醇(PEG200)按物质的量比为 1:2:0.9:34.2:0.08 混合,混合液在 5℃ 左右搅拌 5 h,然后升温至 20℃ 搅拌 2 h,之后将溶液密封,并在 50℃ 下陈化一定时间

后回流除氨,再用乙醇按体积比为 1:1 稀释即可获得 SiO<sub>2</sub> 悬胶体。

MTES 预聚体的制备:采用分步法制备,将 MTES、去离子水和 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 按物质的量比为 1:5:1 混合,先将 MTES 与部分 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 搅拌均匀并加热至 80℃,再分步加入 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 与去离子水的混合液,然后依次进行水解、聚合、蒸馏,得到无色透明的质量分数约为 38% 的 MTES 预聚体;取 5 mL MTES 预聚体用 400 mL 无水乙醇稀释后得到 poly-MTES 涂膜液。

### 2.2 膜层的制备

减反(AR)膜的制备:用自制的提拉涂膜机,以 6~8 cm/min 的提拉速度在清洗干净的 Φ32 mm×7 mm 的石英玻璃上涂制 SiO<sub>2</sub> 减反膜,然后在 200℃ 下热处理 10 min(改变拉膜速度可调节膜层的厚度,控制膜层的峰值透过率波长在 351 nm 附近)即可得到 AR 膜。

AR+NH<sub>3</sub>/HMDS 膜的制备:将涂有 AR 膜的石英基片放入盛有 30 mL NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 和 30 mL HMDS 的密闭容器中进行化学气氛处理,将容器升温至 150℃,在此温度下热处理 48 h 即可得到 AR+NH<sub>3</sub>/HMDS 膜。

AR-M 膜的制备:将涂有 AR 膜的石英基片浸入 poly-MTES 涂膜液中,分别以 5, 6.5, 10, 15, 20 cm/min 的提拉速度制备得到 SiO<sub>2</sub> 复合减反膜,并在 200℃ 下热处理 30 min 左右,得到 AR-M5、AR-M6.5、AR-M10、AR-M15 和 AR-M20 膜。

### 2.3 性能测试

采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 紫外可见光分光光度计测试膜层的透过率(150 mm 积分球);采用德国 DataPhysics 公司的 OCA 40 测试膜层的接触角;采用美国 Digital Instruments 公司的 Dimension™ 3100 原子力显微镜(AFM)测试膜层的表面形貌;采用法国 SOPRALAB 公司型号为 GES-5E 的椭圆偏振光谱仪测试膜层的折射率;采用美国 ZYGO 公司的 Nomad™ 3D 表面轮廓仪测量膜层的表面粗糙度。

## 3 分析与讨论

### 3.1 膜层改性后的光学性能

MTES 预聚体(CH<sub>3</sub>SiO<sub>1.5</sub>)是无色透明液体,分子结构呈链状,应用于激光器的磷酸二氢钾(KDP)晶体防潮膜(一种含有 Si-CH<sub>3</sub> 疏水基团的致密膜层)已有 20 多年的历史<sup>[11]</sup>。AR、AR-M5、AR-M6.5

和 AR-M10 膜的折射率分别为 1.181、1.222、1.231 和 1.245 (350 nm 处), 如图 1 所示。随着 poly-MTES 涂膜液中提拉速度的增加, 复合膜层中 MTES 预聚体的含量增加, 孔隙率逐渐减小, 折射率逐渐增大。由图 2 可知: AR-M5 和 AR-M6.5 复合膜层的透过率峰值分别为 99.76% 和 99.67%, 与未表面改性的 AR 膜透过率峰值(99.64%)相当; 但是当提拉速度提高至 10 cm/min 及以上时, AR-M 复合膜层的透过率明显降低。可见, 表面覆盖 MTES 预聚体超过一定量后会影响到膜层的减反性能。对多孔 SiO<sub>2</sub> 减反膜进行表面改性, 原则上不能降低膜层的减反性能, 在维持高透过率的情况下, 表面覆盖层应尽可能厚一些, 以提高表面致密层的有效覆盖率, 故将 AR-M6.5 作为主要研究对象。图 3 是 AR-M6.5 膜表面改性前后的透过光谱, 可见, 改性后的透过光谱没有明显变化, 保留了 AR 膜良好的光学减反射性能, 水接触角可达 123.6°, 疏水性较好。图 4 是 AR+NH<sub>3</sub>/HMDS 膜的透过光谱, 可见, AR 膜经化学气氛处理后, 折射率增至 1.194。

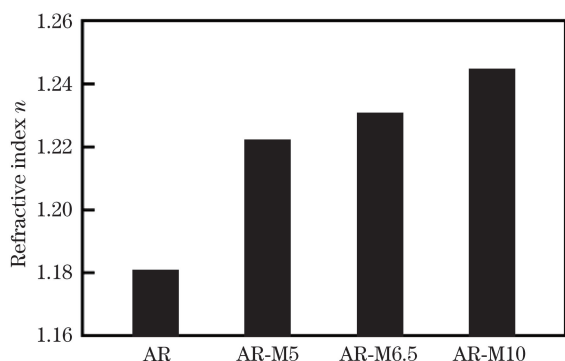


图 1 表面改性前后 AR 膜的折射率

Fig. 1 Refractive indices of AR coatings before and after surface modification

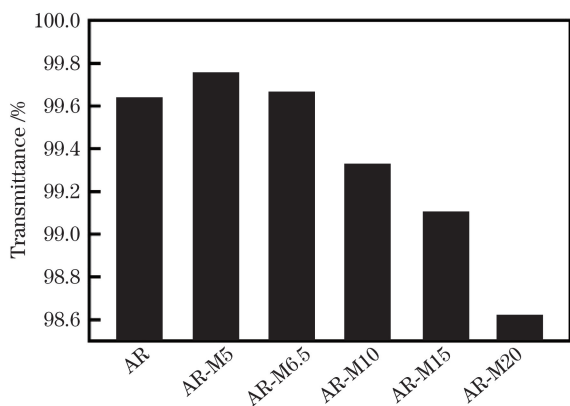


图 2 表面改性前后 AR 膜的透过率峰值

Fig. 2 Peak transmittances of AR coatings before and after surface modification

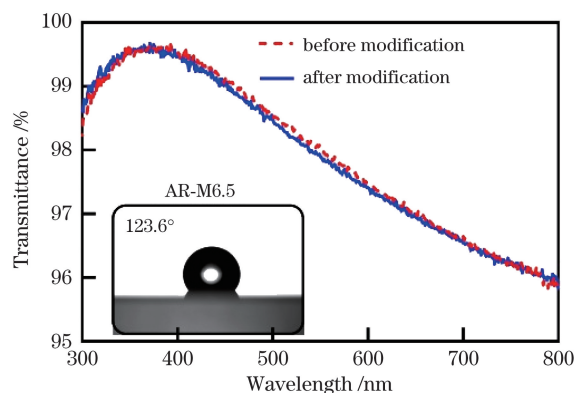


图 3 AR-M6.5 复合膜层表面改性前后的透过光谱, 图中插图给出了对应的接触角测试结果

Fig. 3 Transmittance spectra of AR-M6.5 composite coating before and after surface modification, and corresponding water contact angle test result of AR-M6.5 coating is given in inset

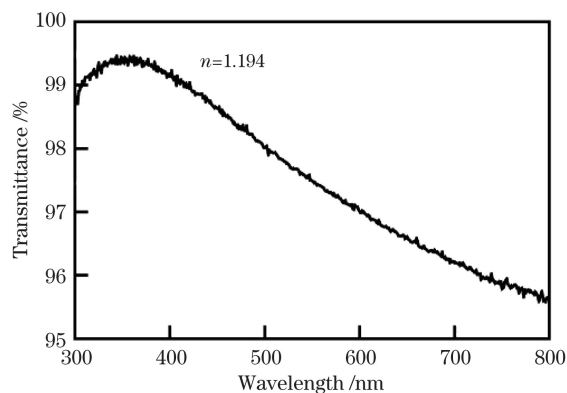


图 4 AR+NH<sub>3</sub>/HMDS 膜层的透过光谱

Fig. 4 Transmittance spectrum of AR+NH<sub>3</sub>/HMDS coating

### 3.2 膜层的表面形貌

图 5 为 AR 膜表面改性前后的 AFM 照片, 通过比较可以看出: 未经表面改性的 AR 膜的表面颗粒小, 尖峰多; 表面改性后, 随着提拉速度的加快, MTES 预聚体的覆盖量增多, 膜层表面颗粒呈现出增大的趋势。其中 AR-2M10 膜是在 2 倍浓度的 poly-MTES 涂膜液中以 10 cm/min 的提拉速度制备的表面改性膜层。对图 5 中 AR 膜和 AR-M6.5 膜的局部放大图进行分析可知, AR 膜上涂制 MTES 预聚体后, 表面的 SiO<sub>2</sub> 颗粒被 MTES 预聚体填充覆盖, 使得膜层表面的颗粒界限变得模糊。

### 3.3 膜层的表面粗糙度

膜层的表面粗糙度是大型激光器光束精密化的一项重要指标, 平滑的表面有利于光束质量的提高。采用三维表面轮廓仪对膜层的表面粗糙度进行了测量, 结果如图 6 所示。从图 6(a)、(b) 可知, AR 膜的

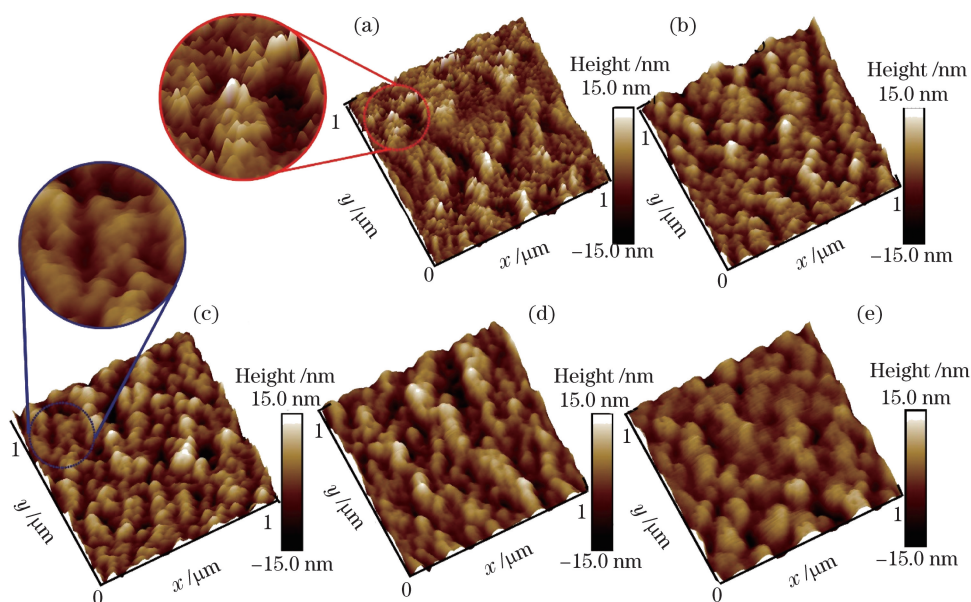


图 5 AR 膜表面改性前后的 AFM 图。(a) AR 膜;(b) AR-M5 膜;(c) AR-M6.5 膜;(d) AR-M10 膜;(e) AR-2M10 膜  
 Fig. 5 AFM images of coating surfaces before and after surface modification. (a) AR coating; (b) AR-M5 coating;  
 (c) AR-M6.5 coating; (d) AR-M10 coating; (e) AR-2M10 coating

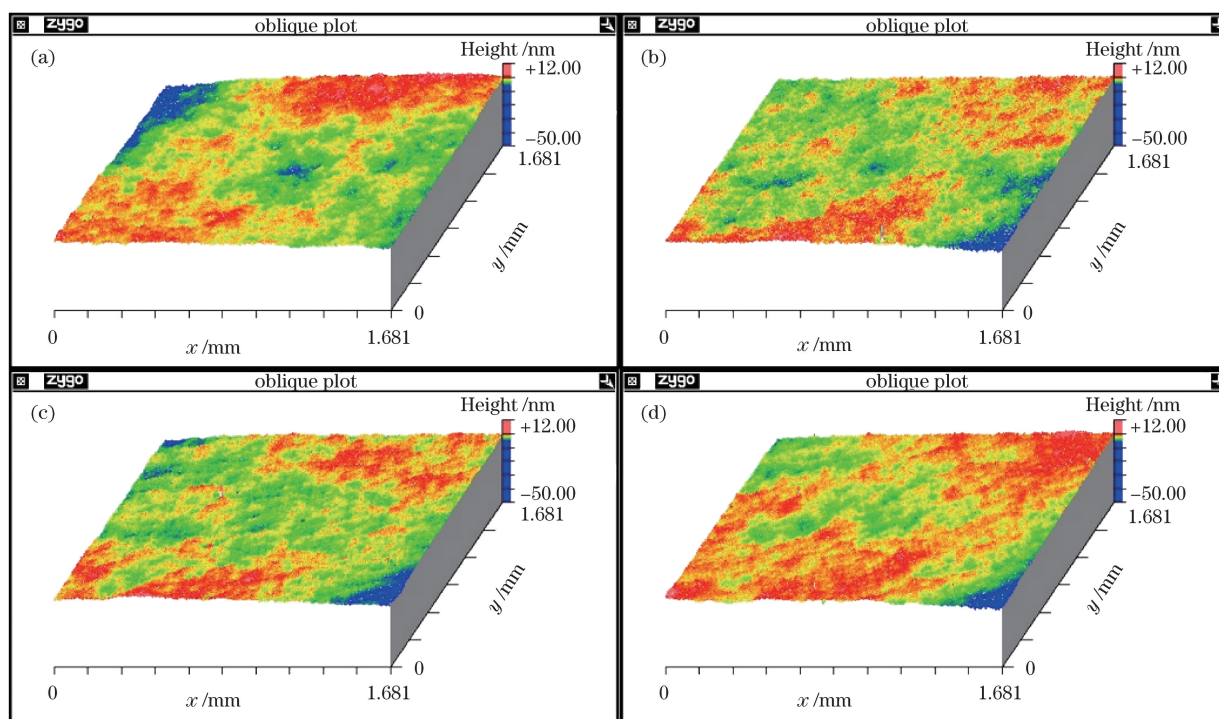


图 6 膜层的表面形貌。(a) AR-M6.5 膜表面改性前;(b) AR-M6.5 膜表面改性后;  
 (c) AR+NH<sub>3</sub>/HMDS 膜化学气氛处理前;(d) AR+NH<sub>3</sub>/HMDS 膜化学气氛处理后

Fig. 6 Morphologies of coating surfaces. (a) AR-M6.5 coating before surface modification; (b) AR-M6.5 coating after surface modification; (c) AR+NH<sub>3</sub>/HMDS coating before chemical atmosphere treatment; (d) AR+NH<sub>3</sub>/HMDS coating after chemical atmosphere treatment

均方根粗糙度( $R_q$ )为 1.763 nm, AR-M6.5 膜的  $R_q$  为 1.469 nm, 这表明, 致密的 MTES 预聚体薄层覆盖表面后, 膜层的表面平整度得到提高, 有利于大型

激光器的精密化。AR 膜进行 NH<sub>3</sub>/HMDS 化学气氛处理后, 膜层的  $R_q$  由 1.146 nm 变为 1.283 nm, 表面的 Si—O—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基团使得表面粗糙度稍

有增大。

### 3.4 膜层的透过率稳定性

膜层的稳定性对激光器能否长期稳定运行至关重要,提高膜层的环境稳定性、延长膜层使用寿命是膜层改进的重要课题。为分析膜层的稳定性,将AR膜、AR+NH<sub>3</sub>/HMDS膜和AR-M6.5膜样片置于相对湿度约为95%(95%RH)的干燥器中,分别在第183天和第475天取出样片测试透过率。

图7结果显示,在95%RH下存放183d后,AR膜、AR+NH<sub>3</sub>/HMDS膜和AR-M6.5膜的透过率峰值分别为98.20%、99.18%和99.52%。AR膜层中SiO<sub>2</sub>颗粒表面的硅羟基吸收水分多,峰值透过率降低了1.51%,该膜层受环境相对湿度的影响很大;AR+NH<sub>3</sub>/HMDS膜的透过率峰值降低了0.27%,膜层的稳定性较AR膜明显提高;AR-M6.5膜的透过率峰值降低了0.15%,约为AR膜的1/10,AR+NH<sub>3</sub>/HMDS膜的1/2,AR-M6.5膜层的稳定性比AR+NH<sub>3</sub>/HMDS膜更好。在95%RH湿度环境下放置475d后,AR+NH<sub>3</sub>/HMDS膜的透过率峰值为98.16%,透过率降低明显(比实验前降低了1.29%)。经过大量水汽超长时间的渗透后,一部分Si—O—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>可能重新置换成Si—OH基团,这些Si—OH基团吸收水汽进入膜层内部,导致透过率明显降低。AR-M6.5膜在95%RH湿度环

境中放置475d后,透过率峰值达到99.09%(比实验前降低了0.58%),维持了良好的减反射性能。这说明AR-M6.5膜表面的MTES预聚体薄层形成了保护层,隔绝了大部分SiO<sub>2</sub>颗粒层与空气的接触,只有少量水汽进入膜层内部,膜层表面的封闭性较好。表1比较了三种膜层在95%RH相对湿度的环境中放置后的接触角。热处理后的AR膜层呈现疏水性,在95%RH下放置8d变成亲水性,接触角下降至47.5°,湿度实验结束后的接触角仅为17.3°。AR+NH<sub>3</sub>/HMDS膜和AR-M6.5膜的接触角在短期内均无明显下降,17个月后的接触角分别为56.6°和70.3°,说明MTES预聚体表面改性的膜层抵御水汽的能力更强。与目前采用化学气氛处理方法制备的三倍频元件SiO<sub>2</sub>减反膜相比,经MTES预聚体表面改性的膜层因SiO<sub>2</sub>颗粒层表面有一层致密的薄层,表面的封闭性更好,具有更高的透过率稳定性,可应用于次防溅射板减反膜。次防溅射板实际使用时有两种情况:1)激光器运行后,靶材直接溅射到膜层表面,未进入膜层内部,此时表面改性膜层与化学气氛处理的膜层相似;2)换靶时,靶室由真空回到常压,气化的靶材发生液化/固化,这个过程中膜层表面是开放状态,如果利用传统的化学气氛处理减反膜,污染物会渗透到膜层内部。而AR-M膜表面有一层致密的薄层,靶材污染集中于膜层表面。

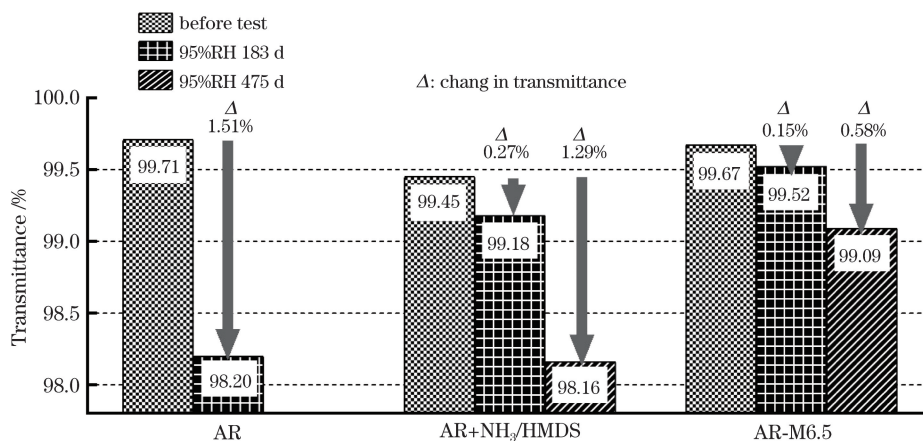


图7 相对湿度对透过率峰值的影响

Fig. 7 Influence of relative humidity on peak transmittance

表1 膜层的水接触角

Table 1 Water contact angle of modified coatings

Film	AR	AR+NH <sub>3</sub> /HMDS	AM-M6.5
0 d	120.3	123.9	123.6
Contact angle / (°)			
8 d (95%RH)	47.5	120.4	121.3
17 months (95%RH)	17.3	56.6	70.3

尤其是在第二发激光辐照时,膜层表面的污染物会挥发,而存在于内部的污染物不一定挥发,不挥发的污染物残留在内部堵塞孔洞,降低透过率,内部挥发的污染物可能发生膨胀气化,对结构造成破坏。逐次累积的激光辐照后,有表面保护层的 AR-M6.5 膜相对更稳定,可增加承受的发射次数,延长次防溅射板的使用寿命。

### 3.5 激光损伤阈值

膜层的激光损伤阈值是影响整套高功率激光系统性能的重要指标。以石英玻璃为基片,采用提拉法制备膜层,在中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光物理联合实验室的激光损伤测试平台上,采用 1-on-1 的方式测试膜层的激光损伤阈值。激光波长为 351 nm,脉冲宽度 5 ns,光斑直径按半峰全宽计算为 0.15 mm。AR-M6.5 膜层的激光损伤阈值为  $24.5 \text{ J/cm}^2$ ,同时测试了空白石英玻璃的激光损伤阈值,结果为  $23.49 \text{ J/cm}^2$ ,可见,AR-M6.5 膜层可以满足高功率激光器对膜层激光损伤阈值的要求。

## 4 结 论

采用溶胶-凝胶法在石英玻璃上制备了表面改性的  $\text{SiO}_2$  减反膜。该膜层的透过率峰值可达 99.67%,折射率为 1.231,水接触角达到  $123.6^\circ$ ,膜层表面平整,激光损伤阈值为  $24.5 \text{ J/cm}^2$ 。表面改性  $\text{SiO}_2$  减反膜在 95%RH 下放置 475 d 后仍保持 99.09% 的高透过率,说明 MTES 预聚体覆盖在膜层表面形成了保护层,有效阻挡了水汽的渗透,大大提高了膜层的稳定性。该膜层的透过率稳定性优于高功率激光器使用的经化学气氛后处理后的  $\text{SiO}_2$  减反膜,有望应用于三倍频光学元件,对于高功率激光器最后一块需频繁更换的次防溅射板来说,可以提高其使用寿命,降低激光器的运行成本。

### 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] Suratwala T, Carman L, Thomas I. NIF anti-reflective coating solutions: preparation, procedures and specifications[R]. United States: [s.n.], 2003: UCRL-ID-154626.
- [3] Shen B, Li H Y, Zhang X. Properties of sol-gel-modified  $\text{SiO}_2$  antireflective films by spin coating[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(14): 141602.  
沈斌,李海元,张旭.旋涂法涂制溶胶凝胶改性  $\text{SiO}_2$  减反膜性能研究[J].激光与光电子学进展,2019,56(14): 141602.
- [4] Thomas I M, Burnham A K, Ertel J R, et al. Method for reducing the effect of environmental contamination of sol-gel optical coatings[J]. Proceedings of SPIE, 1999, 3492: 220-229.
- [5] Li H Y, Tang Y X. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2005, 32(6): 839-843.  
李海元,唐永兴.溶胶-凝胶多孔二氧化硅减反膜稳定性研究[J].中国激光,2005,32(6): 839-843.
- [6] Shen J, Liu Y, Li X G. Surface modification and contamination resistance of sol-gel  $\text{SiO}_2$  derived antireflective coatings[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(11): 2054-2058.  
沈军,刘源,李晓光.溶胶-凝胶  $\text{SiO}_2$  减反膜的表面修饰和抗污染特性[J].硅酸盐学报,2010,38(11): 2054-2058.
- [7] Yan L H, Zhao S N, Lü H B, et al. Preparation of durable hydrophobic and antireflective silica coating[J]. Laser Technology, 2010, 34(4): 463-465, 481.  
晏良宏,赵松楠,吕海兵,等.持效疏水  $\text{SiO}_2$  增透膜的制备和研究[J].激光技术,2010,34(4): 463-465, 481.
- [8] Suratwala T I, Hanna M L, Miller E L, et al. Surface chemistry and trimethylsilyl functionalization of Stöber silica sols[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 316(2/3): 349-363.
- [9] Hui H H, Yang W, Zhang Q H, et al. Preparation of hydrophobic self-assembled  $\text{SiO}_2$  coatings by sol-gel method[J]. Journal of Applied Optics, 2011, 32(4): 761-766.  
惠浩浩,杨伟,张清华,等.溶胶-凝胶法制备疏水性自组装  $\text{SiO}_2$  薄膜[J].应用光学,2011,32(4): 761-766.
- [10] Xu Y, Fan W H, Li Z H, et al. Antireflective silica thin films with super water repellence via a solgel process[J]. Applied Optics, 2003, 42(1): 108-112.
- [11] Thomas I M. Two-layer broadband antireflective coating prepared from methyl silicone and porous silica[J]. Proceedings of SPIE, 1997, 3136: 215-219.