



·强激光物理与技术·

氨水-六甲基二硅胺烷对 SiO₂ 化学膜环境稳定性的影响

陈西兵^{1,2}, 蒋晓东², 曹林洪¹, 符亚军¹, 严鸿维², 晏良宏²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘要: 针对溶胶-凝胶技术制备的单层 SiO₂ 化学膜, 在室温下研究氨水-六甲基二硅胺烷 (HMDS) 气氛的量对膜层改性的影响, 并在低真空条件下测试了其抗邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 污染性能。采用紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR)、红外光谱仪和原子力显微镜分析了改性前后化学膜特性的演变。研究结果表明: 经过 DBP 污染后, 15~30 mL 氨水-HMDS 改性后化学膜的峰值透过率为 99.8%, 较改性前化学膜的峰值透过率提升了 3.5%, 此时化学膜表现出优异的抗污染特性。但是, 随着氨水-HMDS 处理量的进一步增多, 化学膜的激光损伤阈值由改性前的 24.32 J/cm² 降到 19.36 J/cm²。本研究有助于优化改性参数, 以提高化学膜的抗污染性能, 在实际工程应用中具有重要的价值。

关键词: 溶胶-凝胶技术; SiO₂ 化学膜; 氨水-HMDS; 邻苯二甲酸二丁酯; 激光损伤阈值

中图分类号: O648.16

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202133.200317

Influence of ammonia-hexamethyldisilazane on environmental stability of SiO₂ chemical film

Chen Xibing^{1,2}, Jiang Xiaodong², Cao Linhong¹, Fu Yajun¹, Yan Hongwei², Yan Lianghong²

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Laser Fusion Research Center, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The single-layer SiO₂ chemical films prepared by sol-gel technology were modified with different amounts of ammonia-hexamethyldisilazane (HMDS) atmosphere at room temperature, and then the anti-pollution performance of the chemical films for dibutyl phthalate (DBP) contamination were tested under low vacuum condition. In addition, the ultraviolet-visible-near-infrared spectrophotometer (UV-Vis-NIR), infrared spectrometer and atomic force microscope were used to analyze the evolution of chemical film characteristics before and after modification. The results show that after DBP contamination, the peak transmittance of the chemical film modified by 15–30 mL ammonia-HMDS is 99.8%, which is increased by 3.5% compared with that of the chemical film before modification. At this time, the chemical films have excellent anti-pollution properties. Although the ammonia-HMDS treatment can significantly enhance the anti-pollution performance of DBP contamination of the chemical film, excessive amount of ammonia-HMDS will lead to the laser damage threshold of the chemical film to decrease from 24.3 J/cm² to 19.3 J/cm². The research is helpful to optimize the process parameters to improve the anti-pollution performance of the chemical film, which has great significance for practical engineering applications.

Key words: sol-gel technique; SiO₂ chemical film; ammonia-HMDS; dibutyl phthalate; the laser damage threshold

在高功率激光器中, 激光通过光学元件时, 由于散射、反射等原因会造成光损失^[1-2]。研究者通常采用在光学元件上制备增透膜, 利用薄膜干涉来增加光学表面的透过率。采用溶胶-凝胶法制备的 SiO₂ 增透膜 (简称为“化学膜”) 适用于涂制尺寸大, 形状不规则的光学元件, 且具有优异的光学性能以及激光损伤阈值高等优点, 已经被广泛地应用于高功率固体激光装置^[3]。但是, 在真空系统中, 由于水分子、橡胶分子等污染物会在不同程度上污染未处理的增透膜。邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 作为污染物的一种, 在真空系统中, 活性强, 浓度相对较高, 极容易污染

* 收稿日期: 2020-11-21; 修订日期: 2021-03-18

作者简介: 陈西兵 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事光学薄膜方面的研究; chenxibing@163.com。

通信作者: 蒋晓东 (1970—), 男, 研究员, 主要从事激光与材料相互作用研究; jiangxdong@163.com。

未处理的化学膜,导致污染后化学膜的透过率和损伤阈值降低,严重时损伤光学元件。因此,增强化学膜环境稳定性已成为目前迫切需要解决的关键问题。人们通常采用有机化合物上的基团取代 SiO_2 颗粒上的羟基来实现改善薄膜的特性^[4-9],如六甲基二硅氮烷(HMDS)或三甲基氯硅烷(TMCS)^[10-12]上的甲基替代膜层上游离的羟基,使得薄膜获得疏水性^[13-14]。此外,氨的水蒸气处理和热处理薄膜可以增强薄膜的机械性能等^[15-16]。Thomas 等人^[17-18]通过调整氨水和 HMDS 蒸汽改性薄膜的次序来改变薄膜的微观结构。氨水处理可以使得化学膜表面的羟基脱水缩合形成 Si-O-Si 基团, HMDS 处理是通过非极性 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 取代化学膜表面极性基团 Si-OH ,降低了化学膜的表面能,进而增强化学膜的环境稳定性^[1]。目前,大多数研究者是在高温下对化学膜进行改性,然而在光学工程的实际应用中,一些光学元件是不能处于高温条件下。因此,本文在室温下,采用不同量的氨水-HMDS 对化学膜进行改性,并在低真空邻苯二甲酸二丁酯(DBP)污染环境中进行污染测试,研究其对化学膜环境稳定性的影响,以期在常温下对化学膜进行氨水和六甲基二硅胺烷改性达到高温改性的效果。

1 实 验

1.1 氨水-HMDS 气氛改性原理

氨水改性化学膜的原理示意图如图 1(a)所示。采用碱性路线制备的化学膜表面含有大量的羟基。化学膜经过氨水改性,膜层中未完全水解的正硅酸乙酯进一步水解缩合,同时,化学膜表面的 Si-OH 通过羟基脱水缩合,生成 Si-O-Si 键,膜层收缩,表面变得平整。HMDS 改性化学膜的示意图如图 1(b)所示。化学膜经 HMDS 处理,是将 HMDS 两端的甲基接枝到 SiO_2 颗粒上,降低化学膜的表面能和减少化学膜对有机污染物的吸附,进而增强化学膜的环境稳定性。

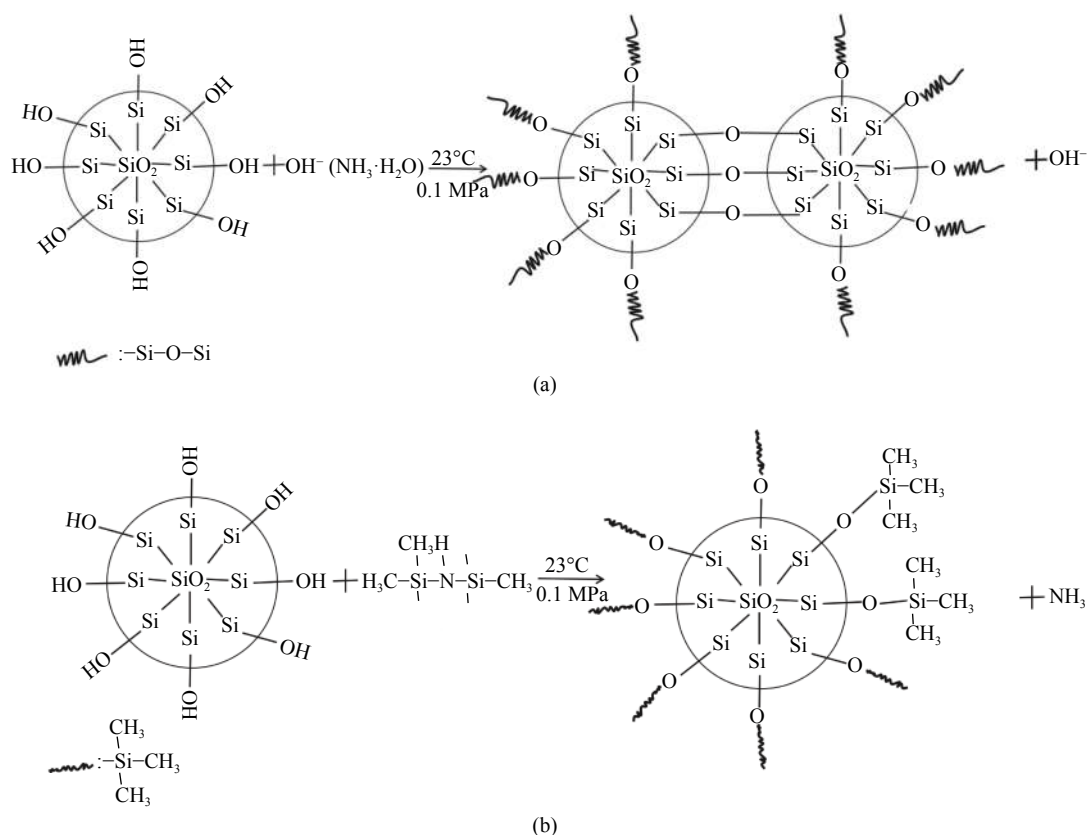


Fig. 1 Schematic diagram of chemical membrane modified by ammonia and HMDS

图 1 氨水和 HMDS 改性化学膜的示意图

1.2 实验过程

室温下,将 150 mL 无水乙醇均分为两部分,一部分中加入 10 mL 正硅酸乙酯搅拌均匀记为溶液 a;另一部分加入去离子水 1 mL 和 3 mL 氨水(氨水中 NH_3 的质量分数 25.0%~28%)搅拌均匀记为溶液 b;然后,将溶液 b 缓慢加入到溶液 a 中搅拌均匀记为溶液 c。将溶液 c 放在常温常压下密封陈化 7 d 便得到碱催化溶胶。

在温度为 23°C ,相对湿度约为 45% 的洁净环境中,采用浸渍提拉法在熔石英元件上镀膜以备使用。

SiO₂ 化学膜的改性示意图如图 2 所示, 在 23 °C 的环境下, 将样品放入 6 L 密闭的玻璃器皿中, 并在容器中分别放入处理量为 R_x 的氨水(氨水中 NH₃ 的质量分数为 25%~28%, x 为 5, 10, 15, 30, 50), 氨水自然挥发形成的气氛对样品进行改性, 改性时间 24 h。然后将经过氨水处理过的样品分别放入为含有 M_y HMDS(y 为 5, 10, 15, 30, 50) 的容器中进行 HMDS 处理, HMDS 在容器中自然挥发形成气氛对样品进行改性, 改性时间 24 h。将未处理的化学膜和经过氨水-HMDS 处理量为 $R_x-M_y(x=y)$ 化学膜分别标记为 a, b, c, d, e, f。

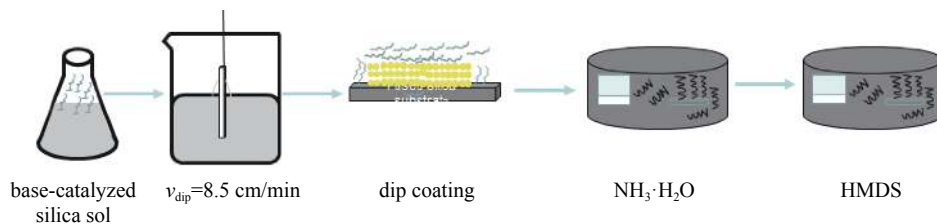


Fig. 2 Schematic diagram of SiO₂ films treated with of NH₃-HMDS atmosphere

图 2 SiO₂ 化学膜经氨水-HMDS 气氛处理示意图

2 实验结果与讨论

2.1 透过率分析

本文采用溶胶-凝胶法制备得到 1/4 波长碱性催化的化学膜, 其峰值透过率在 385 nm 左右接近 100%, 化学膜依次经过氨水和 HMDS 改性前后的透射光谱如图 3 所示。由图 3 可知, 经过氨水-HMDS 处理化学膜的透过率略有降低, 这是由于在实验中所制备的化学膜是由直径约为 20 nm 的 SiO₂ 颗粒堆积而成的。当峰值位置移动到紫外波段时, 入射光的波长越接近 SiO₂ 颗粒的尺寸散射就越强, 散射增强透过率就会降低, 但是处理过化学膜的峰值透过率均保持在 99.7% 以上。其中, 样品 b 和 e 经氨水-HMDS 改性后的透过率仍保持在 99.8%, 这表明改性后的光学薄膜仍具有良好的透过性能。同时, 处理后的化学膜的透过率曲线的峰位向短波长方向移动, 这是由于化学膜经氨水-HMDS 改性后, 表面上的一部分 Si-OH 脱水缩合生成 Si-O-Si 键使膜层变薄, 一部分羟基甲基化, 其化学结构的变化导致透过率曲线的峰值位置向短波长方向移动, 且随着氨水-HMDS 处理量的增多, 峰值位置向短波长方向移动越明显^[15]。峰值位置的移动变化规律, 为我们在光学工程上保证改性后的 3 倍频化学膜的峰值透过率位于 351 nm 处提供参考依据。

表 1 给出了氨水和 HMDS 改性前后化学膜的厚度和折射率的变化。改性后的化学膜, 膜层厚度收缩, 且收缩量逐渐增加并保持平稳, 折射率增加, 基本为 1.202, 膜层厚度和折射率的变化满足理想单层增透膜的要求: 化学膜的光学厚度是入射波长的 1/4; 化学膜的折射率为入射介质与基底折射率乘积的平方根^[1]。基底熔石英的折射率为 1.46, 空气的折射率为 1, 理想化学膜的折射率为 1.208。处理后化学膜的厚度和折射率满足理想增透膜的要求, 这是它们具有相似透射率和较高透过率的原因, 其变化结果与赵松楠等人的结果一致^[10]。

表 1 化学膜依次经过氨水和 HMDS 改性前后厚度和折射率的变化

Table 1 Changes of thickness and refractive index of chemical films before and after NH₃ and HMDS modification

| ammonia-HMDS/mL | T/mm | | relative shrinkage/% | n | |
|-----------------|---------------------|--------------------|----------------------|---------------------|--------------------|
| | before modification | after modification | | before modification | after modification |
| 5/5 | 80.81 | 70.46 | 12.80 | 1.1911 | 1.2021 |
| 10/10 | 80.61 | 69.37 | 13.94 | 1.1914 | 1.2023 |
| 15/15 | 80.67 | 68.86 | 14.63 | 1.1913 | 1.2025 |
| 30/30 | 80.34 | 68.31 | 14.97 | 1.1908 | 1.2029 |
| 50/50 | 80.07 | 68.66 | 14.25 | 1.1902 | 1.2029 |

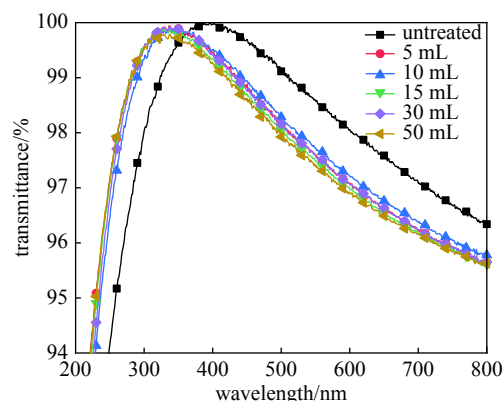


Fig. 3 Transmittance spectra of the chemical films before and after modification with ammonia and HMDS

图 3 化学膜经过氨水和 HMDS 改性前后的透射光谱

由前面的实验结果可知,化学膜经过氨水-HMDS改性仍能满足理想单层增透膜的条件和保持较高的透过率,展现出了良好的应用前景。

2.2 抗污染特性分析

为了验证氨水-HMDS改性对提高化学膜环境稳定性的效果,对处理后化学膜进行DBP污染。未处理化学膜和经过氨水-HMDS改性的化学膜分别在低真空(10^{-3} Pa)DBP污染物环境下放置24 h的透过率示意图如图4所示。经过DBP污染后,未经过改性的化学膜,其透过率降低了3.5%,氨水-HMDS处理量为15~30 mL时,改性后的化学膜在经过24 h DBP污染后表现出优异的抗污染特性,其透过率基本不变。这表明氨水-HMDS改性提高了化学膜抗DBP污染性能,增强了化学膜的环境稳定性。

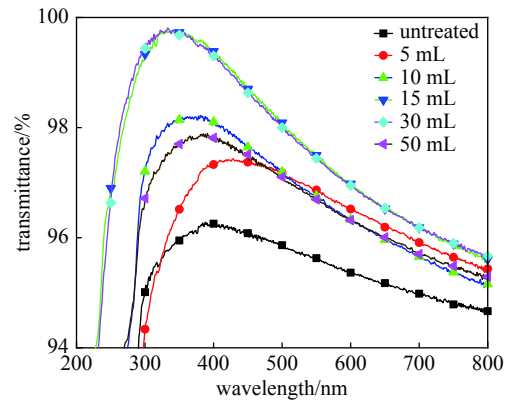
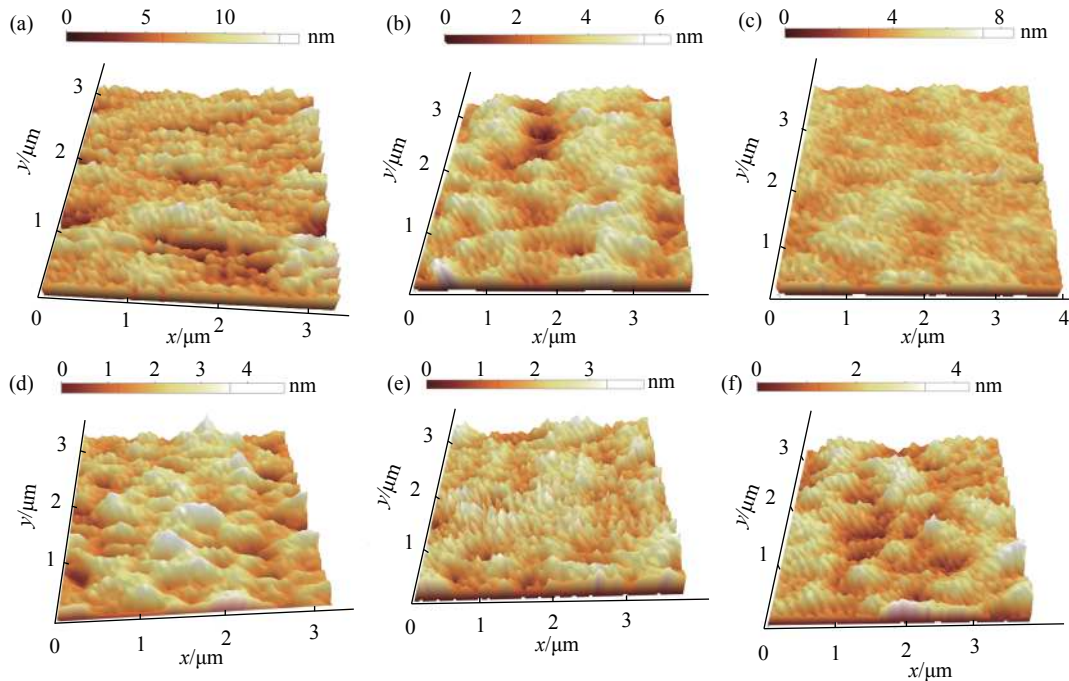


Fig. 4 DBP contamination test of modified chemical film

图4 化学膜经DBP污染测试后透射光谱

采用原子力显微镜观察到的经过氨水和HMDS改性前后的化学膜的表面形貌如图5所示。由图5可知,改性前化学膜疏松多孔,表面粗糙度大,改性后化学膜表面的颗粒变大,表面变得平整。处理前后样品(a)~(f)的均方根粗糙度 R_q 值分别为7.7, 4.4, 3.4, 2.0, 1.9和1.8 nm,这也表明氨水-HMDS改性可以有效降低化学膜的粗糙度,且随着氨水-HMDS处理量的增加,化学膜的粗糙度降低量逐渐增加,表面变得更加平整。



(a) untreated; (b) 5 mL; (c) 10 mL; (d) 15 mL; (e) 30 mL; (f) 50 mL。

Fig. 5 Atomic force microscope (AFM) images of chemical films before and after NH_3 and HMDS modification

图5 化学膜依次经过氨水和HMDS改性前后的原子力显微镜图像

为了分析化学膜处理前后微观形貌的变化与其化学结构变化的关系,对样品进行了红外光谱测试,化学膜改性前后的红外光谱图如图6所示。在472 nm附近是Si—O—Si基团的弯曲振动,960 nm附近是Si—OH的伸缩振动,1050 nm附近是Si—O反对称伸缩振动^[10]。从图6中可知,处理后Si—O—Si弯曲振动强度增强,呈现出随着氨水-HMDS处理量的增加,其弯曲振动强度增加量先增加后降低的趋势。Si—OH的伸缩振动强度降低,呈现出随着氨水-HMDS处理量的增加,其伸缩振动强度先降低再增强。Si—O反对称伸缩振动强度增强,其反对称伸缩振动强度增加量为先增加后减少。三者表明,改性后的化学膜化学结构发生了改变,化学膜层中Si—O—Si基团增多, Si—OH基团减少。这是由于化学膜中Si—OH基团通过脱水缩合生成Si—O—Si键,进而形成网状结构^[1,15]。

化学膜折射率与孔隙率的关系为

$$P = 1 - (n_1^2 - 1) / (n_0^2 - 1)$$

式中： n_0 为基底材料的折射率； n_1 为多孔膜的折射率； P 为多孔膜的孔隙率。

本实验中基底材料为熔石英，其折射率选值为 1.46，多孔膜的折射率选值为表 1 中化学膜改性前后的折射率。表 2 为化学膜改性前后孔隙率的变化，由表 2 可知，化学膜随着氨水-HMDS 处理量的增多，孔隙率由 0.630 左右降低为 0.605 左右，膜层致密化。这是由于化学膜经过氨水和 HMDS 改性后，薄膜表面的羟基发生脱水缩合反应，生成交联程度更深的 Si—O—Si 网络结构，膜层中孔隙变小，膜层变得致密化。同时部分羟基被—Si(CH₃)₃ 取代，膜层表面的孔隙被修饰和填充^[10]，使得膜层的孔隙率降低。

表 2 化学膜依次经过氨水和 HMDS 改性前后孔隙率的变化

Table 2 Changes of porosity of chemical films before and after NH₃ and HMDS modification

| porosity sample | P | | relative change |
|-----------------|---------------------|--------------------|-----------------|
| | before modification | after modification | |
| b | 0.630 | 0.606 | 0.024 |
| c | 0.629 | 0.605 | 0.024 |
| d | 0.630 | 0.605 | 0.025 |
| e | 0.631 | 0.606 | 0.025 |
| f | 0.631 | 0.602 | 0.029 |

采用实验室自主搭建的激光损伤测试仪对样品(a)~(f)进行阈值测试，其激光损伤阈值分别为 24.32, 22.75, 21.82, 20.94, 19.75 和 19.36 J/cm²。经过氨水-HMDS 处理处理后，化学膜的激光损伤阈值均降低。首先，化学膜氨水-HMDS 改性后，薄膜的热吸收会增大^[15]。当激光辐照时，化学膜因吸收大量的光能产生热量，可以通过扩散和传导将热量散失，而经过氨水-HMDS 改性的化学膜膜层更加致密，不利于热量的散失，当温度升高到一定程度时就会导致化学膜的损伤。其次，根据 Yoshida 等人提出的薄膜微观形貌损伤模型^[19]。基底和膜层之间的孔隙较大，当杂质吸热膨胀时，吸收的热量和产生的应力可以通过在空隙中运动散失，从而提高了化学膜损伤阈值。但是经过氨水-HMDS 改性的化学膜与未处理的化学膜相比，孔隙率低膜层致密，不利于热量和热应力的散失。最后，由于经过改性化学膜的折射率增加，导致电子迁移增强，带隙减小。综合这三方面的因素可知，经过氨水-HMDS 改性的化学膜的损伤阈值要比未处理化学膜的损伤阈值低，且随着氨水-HMDS 用量的增多，膜层更加致密，更容易损伤，损伤阈值更低。

由以上结果分析可知，化学膜经过氨水-HMDS 改性后，其抗 DBP 污染性能得到明显的改善。其中，氨水-HMDS 处理量范围为 15~30 mL 时效果显著，处理过化学膜仍保持较高的透过率。一方面是由于化学膜在进行氨水改性过程中，化学膜表面的极性基团羟基间发生脱水缩合反应，生成 Si—O—Si 化学结构，引起凝胶网络交联增强，化学膜孔隙变小，化学膜变薄，表面变得平整；HMDS 改性时，残余的羟基被非极性—Si(CH₃)₃ 取代，化学膜表面的极性降低，表面能降低，表面孔隙被修饰和填充^[10]，降低 DBP 的吸附。另一方面改性后的化学膜 R_q 减小，表面变得平整，有利于减少 DBP 的吸附。对化学膜改性可以延长其使用寿命，减少激光装置的维护成本。但是，随着氨水-HMDS 处理量的增多，改性后化学膜其激光损伤阈值不断降低。

3 结 论

本文通过在室温下研究氨水-HMDS 气氛的量对膜层改性的影响，探索低真空条件下化学膜抗 DBP 污染的特性。研究表明，化学膜经氨水-HMDS 改性后， R_q 减小，表面变得平整，膜层厚度变薄，折射率升高，孔隙率降低，激光损伤阈值略有降低，但是化学膜仍保持较高的透过率；对改性后的化学膜在低真空条件下进行 DBP 污染测试，结果表明，其抗 DBP 污染性能得到明显提高，环境稳定性得到显著改善。本研究对化学膜进行氨水-HMDS 改性

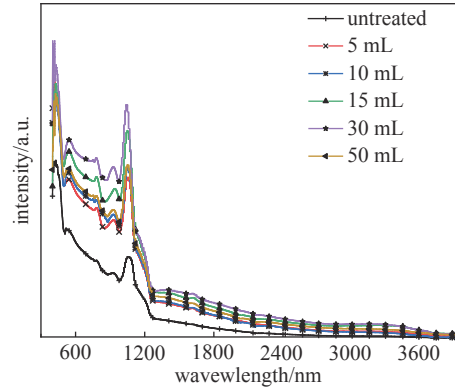


Fig. 6 Infrared spectra of the chemical films before and after modification with ammonia and HMDS

图 6 化学膜经过氨水-HMDS 处理前后的红外光谱

的结果对比分析,可为化学膜的改性在光学工程上的应用中提供一些借鉴意义。

致 谢 感谢中国工程研究所激光聚变研究中心蒋晓东、严鸿维和晏良宏给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] Zhang Xinxiang, Zhuang Mengyun, Miao Xia, et al. Environment-resistant fluoro-containing antireflective coatings for high-powered laser systems[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(90): 48872-48875.
- [2] Pareek R, Kumbhare M N, Mukherjee C, et al. Effect of oil vapor contamination on the performance of porous silica sol-gel antireflection-coated optics in vacuum spatial filters of high-power neodymium glass laser[J]. *Optical Engineering*, 2008, 47: 023801.
- [3] Wang Xiaodong, Shen Jun. A review of contamination-resistant antireflective sol-gel coatings[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 61(1): 206-212.
- [4] Lu Xiaoying, Wang Zhen, Yang Xiaoli, et al. Antifogging and antireflective silica film and its application on solar modules[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(6): 1490-1494.
- [5] Gou Weiwei, Che Xiaogang, Yu Xuejie, et al. Facile fabrication of waterborne fabric coatings with multifunctional superhydrophobicity and thermal insulation[J]. *Materials Letters*, 2019, 250: 123-126.
- [6] Joo W, Kim Y, Jang S, et al. Antireflection coating with enhanced anti-scratch property from nanoporous block copolymer template[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(11): 3804-3808.
- [7] Niu Yanyan, Yao Lanfang, Shen Jun, et al. Hydrophobic and optical properties of HMDS/silica hybrid antireflective coating prepared via sol-gel method[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(s1): 258-261.
- [8] Huang Jichen, Liu Yuan, Cao Yuanyuan, et al. Durable silica antireflective coating prepared by combined treatment of ammonia and KH570 vapor[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, 16(2): 615-622.
- [9] Liu Yuan, Shen Jun, Zhou Bin, et al. Effect of hydrophobicity on the stability of sol-gel silica coatings in vacuum and their laser damage threshold[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, 68(1): 81-87.
- [10] 赵松楠, 晏良宏, 吕海兵, 等. 不同后处理方法对溶胶-凝胶SiO₂膜层抗污染能力的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2009, 21(2): 240-244. (Zhao Songnan, Yan Lianghong, Lü Haibing, et al. Effects of different treatments on contamination resistant capability of sol-gel SiO₂ film[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2009, 21(2): 240-244)
- [11] Zhang Xinxiang, Zheng Feng, Ye Longqiang, et al. A one-pot sol-gel process to prepare a superhydrophobic and environment-resistant thin film from ORMOSIL nanoparticles[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(19): 9838-9841.
- [12] Ai Ling, Zhang Jing, Li Xiao, et al. Universal low-temperature process for preparation of multifunctional high-performance antireflective mesoporous silica coatings on transparent polymeric substrates[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(5): 4993-4999.
- [13] Gun'ko V M, Vedamuthu M S, Henderson G L, et al. Mechanism and kinetics of hexamethyldisilazane reaction with a fumed silica surface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 228(1): 157-170.
- [14] Xu Ligang, Geng Zhi, He Junhui, et al. Mechanically robust, thermally stable, broadband antireflective, and superhydrophobic thin films on glass substrates[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(12): 9029-9035.
- [15] 郭袁俊, 祖小涛, 蒋晓东, 等. 氨处理对溶胶凝胶增透膜激光损伤阈值的影响[J]. *光电工程*, 2008, 35(7): 126-129. (Guo Yuanjun, Zu Xiaotao, Jiang Xiaodong, et al. Effect of ammonia treatment on laser-induced damage threshold of sol-gel silica films[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2008, 35(7): 126-129)
- [16] 霍艳芳, 罗荣辉, 苏永钢. 水氨或/和六甲基二硅氮烷表面处理碱催化二氧化硅增透膜结果的对比研究[J]. *光子学报*, 2013, 42(7): 823-827. (Huo Yanfang, Luo Ronghui, Su Yonggang. Comparison of base-catalyzed silica antireflective coatings modified by different Surface treatments of Water-NH₃ and/or hexamethyldisilazane vapors[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, 42(7): 823-827)
- [17] Belleville P F, Floch H G. Ammonia hardening of porous silica antireflective coatings[J]. *Proceedings of the SPIE*, 1994, 2288: 25-32.
- [18] 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 the SPIE*, 1999, 3492: 220-229.
- [19] Yoshida K, Yabe T, Yoshida H, et al. Mechanism of damage formation in antireflection coatings[J]. *Journal of Applied Physics*, 1986, 60(5): 1545-1546.