

文章编号: 0253-2239(2004)01-65-5

## 溶胶-凝胶法制备耐磨宽带 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 增透膜\*

贾巧英 乐月琴 唐永兴 姜中宏

(中科院上海光学精密机械研究所高功率激光物理国家实验室, 上海 201800)

**摘要:** 以钛酸正丁酯[ $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ]、正硅酸乙酯(TEOS)为原料,采用溶胶-凝胶(sol-gel)提拉方法在 K9 光学玻璃基片上镀制得高透过的  $\lambda/4 \sim \lambda/2$  型宽带增透膜。该增透膜的表面均匀性良好,均方根粗糙度(RMS)为 1.201,平均粗糙度(RA)为 0.934,具有一定的耐擦除性。经 200 °C 热处理,膜层中的 OH 吸收峰已基本消失,在 400~700 nm 光谱范围的透过率比基片的平均透过率提高 6.6%。为实现大面积涂覆“神光”装置主放大器的防爆隔板玻璃,大幅度提高主放大器的抽运效率奠定基础。

**关键词:** 薄膜物理学; 溶胶-凝胶; 宽带增透膜; 表面均匀; 耐擦除

中图分类号: O484

文献标识码: A

## Broadband and Scratch-Resistant Antireflective Coating Composed of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Prepared from Sol-Gel Processing

Jia Qiaoying Le Yueqin Tang Yongxing Jiang Zhonghong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 18 October 2002; revised 23 December 2002)

**Abstract** A type of  $\lambda/4 \sim \lambda/2$  broadband antireflective coating has been developed by sol-gel dipping method with tetrabutylorthotitanate and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors. This antireflective coating possesses smooth and even surface, its average roughness is estimated having the value of RMS (1.201) and RA (0.934), and the specific scratch-resistant is good. Most -OH groups are eliminated at the temperature near 200 °C. The average transmission of both-coated K9 substrate is increased 6.6% higher than uncoated one in the spectra from 400 nm to 700 nm. The antireflective coating is expected to coat amplifier blastshields of “Shen-Guang” facility for enhancing the pumping efficiency of amplifiers.

**Key words:** film physics; sol-gel; broadband antireflective coatings; even surface; scratch-resistant

### 1 引 言

与真空蒸镀、化学气相沉积等镀膜方法相比,溶胶-凝胶镀膜设备简单、常温常压操作,膜层均匀性高、微观结构可控,适于不同形状、尺寸的基片,能通过控制配方、制备工艺得到高激光破坏阈值的光学薄膜<sup>[1~4]</sup>,已成为高功率激光薄膜的最具竞争力的

制备方法之一。

为了提高“神光”装置中主放大器的抽运效率,须对主放大器与氙灯之间的防爆隔板玻璃进行镀膜增透处理。该挡板能有效防止氙灯的突然炸裂对主放大器的影响,但须承受高功率氙灯的高能辐照和高压  $\text{N}_2$ 、水汽的冲击。故其表面膜层除了要满足一定的光学性能(400~700 nm 光谱范围具有高透过)外,还应具有一定的机械硬度(耐擦除性)、耐热辐照性能以及使用寿命。随着“神光”装置的不断升级,挡板的尺寸也在不断增大,设计中的“神光 III”所需

\* 国家高技术 863-804-2 资助课题。

E-mail: filmsolgel@siom.ac.cn

收稿日期:2002-10-18; 收到修改稿日期:2002-12-23

挡板尺寸已超过 1 m。对于这种大型的挡板,用真空蒸镀等方法镀膜有一定的难度,而用溶胶-凝胶提拉法,只要选用合适的容器,是比较容易镀膜的。

Thomas<sup>[1,5]</sup>在 1986 年研制出具有高破坏阈值的高功率激光用多孔 SiO<sub>2</sub> 增透膜。该增透膜的折射率为 1.22,对折射率为 1.51 左右的激光玻璃和激光晶体(如 KDP)可实现单层高增透。由于多孔 SiO<sub>2</sub> 增透膜的孔隙率高、表面能大,易吸附周围环境中的悬浮物,使透过率在几个月后明显下降,机械性能欠佳,不适于镀膜防爆隔板玻璃。Thomas<sup>[6]</sup>用甲基硅酮和 SiO<sub>2</sub> 悬胶体制备了双层  $\lambda/4 \sim \lambda/4$  膜系宽带增透膜,在 500~1100 nm 光谱区的反射率低于 0.5%,外层为折射率为 1.22 的多孔 SiO<sub>2</sub> 膜,耐擦除性较差。文献[7,8]报道,氨气氛可强化多孔 SiO<sub>2</sub> 膜,但所得膜层的增透范围较窄,不能充分利用氙灯抽运光。Belleville 等<sup>[9,10]</sup>制备了用于隔板玻璃的 M 型耐磨宽带 SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 双层增透膜,取得了较好的增透效果。但是,由于外层为酸催化的 SiO<sub>2</sub> 胶体膜(折射率 1.42),故中心波长范围(600~700 nm)透过率较低( $\leq 96.5\%$ )。本文以酸碱催化的 SiO<sub>2</sub> 膜作为外层膜,以酸催化的 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜为内膜,提拉制备得到氙灯抽运中心波长范围(500~600 nm)透过率 $\geq 97.5\%$ 的 M 型耐擦除宽光谱双层增透膜,为大面积镀膜“神光”装置主放大器

的隔板玻璃奠定基础。

## 2 实 验

原材料:化学纯钛酸丁酯[Ti(OBu)<sub>4</sub>],分析纯正硅酸乙酯(TEOS),优级无水乙醇,去离子水,分析纯 HCl(质量分数为 0.37),氢氧化氨。

### 2.1 溶胶制备

TiO<sub>2</sub> 溶胶制备:采用分步水解法<sup>[11]</sup>,在磁力搅拌条件下,按摩尔比 25:1.0:4.0:0.75 依次加入无水乙醇(部分)、Ti(OBu)<sub>4</sub>、去离子水、HCl 于玻璃容器中,去离子水分批加入。密封搅拌 4 h,室温陈化 1 天,镀膜前须过滤处理。

SiO<sub>2</sub> 溶胶制备:磁力搅拌作用下,将原料无水乙醇、正硅酸乙酯、去离子水、HCl 按摩尔比 20:1.0:4.0:0.01 依次加入玻璃容器,密封搅拌至少 4 h,室温陈化 3 d 以上,镀膜前过滤。SiO<sub>2</sub> 悬胶体制备见文献[4]。

### 2.2 基片准备

将 K9 光学玻璃基片和单晶硅片放入碱性洗液中充分洗涤,清水冲洗,分别经无水乙醇经超声清洗与去离子水超声清洗后,凉干放入干燥器中备用。

### 2.3 薄膜制备

在自制的提拉镀膜机上,采用提拉法镀膜。制备 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 增透膜的过程如图 1 所示。

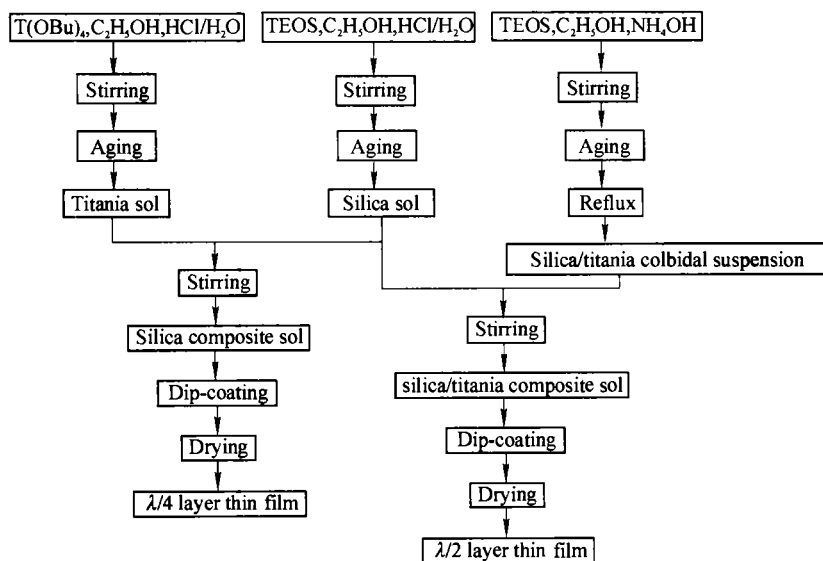


Fig. 1 The procedure of preparation of the SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> antireflective coating

### 2.4 性能测试

采用上海天平仪器厂制造的 NDJ-1 旋转式粘度计测试溶胶的粘度。

采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambd

900 UV/VIS/NIR 光谱仪测试膜层的光学透过率。

采用美国 Phermo Nicolep 公司制造的 NEXUS FT-IR 光谱仪测试膜层的红外光谱。采用美国 ZYGO 公司制造的 Maxim 3D 5700 表面轮廓仪测

试膜层的面形。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 宽带增透膜及其光学透过率

由于  $\lambda/4$  膜系的反射率曲线不够平坦, 难以满足宽光谱增透要求, 为此我们选用简单的 M 型  $\lambda/4 \sim \lambda/2$  膜系作为宽带增透膜系<sup>[12]</sup>。在此膜系中, 中心波长  $\lambda_0$  处的反射率仅取决于  $\lambda/4$  膜层的折射率。要提高膜层的增透效果, 就必须尽可能降低  $\lambda/4$  膜层的折射率。

Thomas 通过 SiO<sub>2</sub> 悬胶体制备了折射率为 1.22 的多孔 SiO<sub>2</sub> 膜<sup>[1]</sup>。该膜层具有很高的孔隙率 (56%), 耐磨性欠佳, 不适于挡板玻璃镀膜。若向 SiO<sub>2</sub> 悬胶体中加入 SiO<sub>2</sub> 溶胶, 会降低多孔 SiO<sub>2</sub> 膜层的孔隙率, 改善其机械性能。由于 SiO<sub>2</sub> 溶胶主要由线型可溶性的聚乙氧基硅烷大分子组成, 而 SiO<sub>2</sub> 悬胶体则由大量均匀分散的纳米球状 SiO<sub>2</sub> 颗粒组成, 两者混合, 不但相互之间可发生化学反应<sup>[5]</sup>, 而且链状大分子可穿梭于 SiO<sub>2</sub> 颗粒间的微孔中, 起到填隙和粘接作用。所以, 实验通过向 SiO<sub>2</sub> 悬胶体中添加 SiO<sub>2</sub> 溶胶适当增加膜层折射率、改善膜层耐磨性目的。结果发现, 当 SiO<sub>2</sub> 溶胶的体积分数为 0.25 时, 膜层的孔隙率明显降低且具有一定硬度, 对应的折射率为 1.35。本实验即以此膜层作为  $\lambda/4$  膜层, 以此溶胶作为  $\lambda/4$  膜的镀膜液。与折射率为 1.22 的多孔 SiO<sub>2</sub> 膜相比, 这样虽然会损失约 1% 的光透过, 但膜层耐摩擦性得到改善, 使用寿命变长。计算表明, 与折射率为 1.35 的  $\lambda/4$  膜层匹配的  $\lambda/2$  膜层的折射率的理想值为 1.80。实验发现, TiO<sub>2</sub> 溶胶膜的折射率在 1.90 以上, 要得到折射率为 1.8 左右的  $\lambda/2$  膜层, 只有通过 TiO<sub>2</sub> 溶胶与 SiO<sub>2</sub> 溶胶的复合来实现。

将 TiO<sub>2</sub> 溶胶与 SiO<sub>2</sub> 溶胶按不同的比例混合, 密封搅拌 1 h, 陈化半天后镀膜。图 2 表示了所得膜层的折射率与 SiO<sub>2</sub> 体积分数的关系图 (薄膜采用同一提拉速度, 150 °C 热处理 10 h)。从图 2 可以看出, 复合膜的折射率随 SiO<sub>2</sub> 含量的增加基本上呈线性减小趋势, 且钛硅溶胶体积比为 80:20 的复合溶胶所拉膜折射率在 1.8 左右, 实验即用此复合溶胶作为  $\lambda/2$  膜层的镀膜液。

当  $\lambda/4$  和  $\lambda/2$  膜层的镀膜液确定后, 首先在基片上镀高折射率的  $\lambda/2$  膜层, 使其二级峰值处于 530 nm 左右, 经 60 °C 烘烤约 10 min 后, 再镀中心

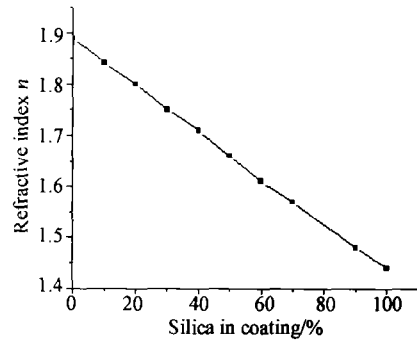


Fig. 2 Refractive index of coating plotted versus silica percentage

波长 (一级峰) 为 530 nm 左右的  $\lambda/4$  膜层, 200 °C 处理 8 h 后的透过率曲线见图 3。从该图可以看出, 双面镀膜的双层增透膜与双面仅镀 SiO<sub>2</sub> 膜层和未镀膜的基片透过率比较发现, 双层增透膜的透过率在 400~700 nm 光谱区的平均透过率超过 98%, 比单层 SiO<sub>2</sub> 膜层的平均透过率高, 比基片的透过率平均提高 6.6 个百分点, 尤其在 550~750 nm 之间, 透过率平均超过 98.9%。由此可见, 该增透膜基本上达到了氙灯抽运光谱范围 (400~700 nm) 的增透要求, 实现了宽带增透, 能有效地提高氙灯的抽运效率。

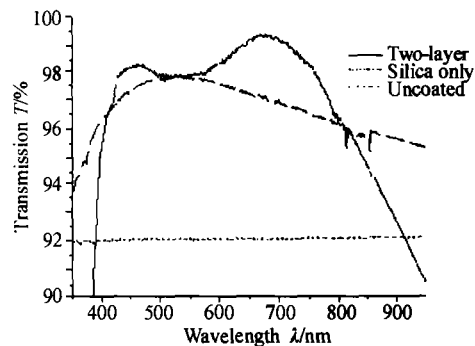


Fig. 3 Transmission of single and two-layer coatings on K9 substrate

#### 3.2 膜层的结构

对于溶胶-凝胶镀膜, 溶胶稳定性和成膜后的结构变化对膜层的性能影响较大, 文中分别用溶胶的粘度变化和膜层热处理过程中官能团的变化 (IR 表征) 加以研究。图 4 表示陈化时间对 TiO<sub>2</sub> 溶胶 (PH 在 2~3 之间)、SiO<sub>2</sub> 溶胶 (PH 在 6 左右) 以及  $\lambda/2$  膜层用镀膜液的粘度影响。从图 4 可以看出, 陈化成熟的两单组份溶胶一个月内的粘度变化甚微, 其镀膜有效期均超过一个月; 新配的 TiO<sub>2</sub> 溶胶一天后即可用于镀膜, 而 SiO<sub>2</sub> 溶胶需要 4 天; 复合溶胶的粘度只可稳定半个月。原因在于一方面钛的电负性较硅的小, 更容易发生水解反应; 另一方面, Ti 具有

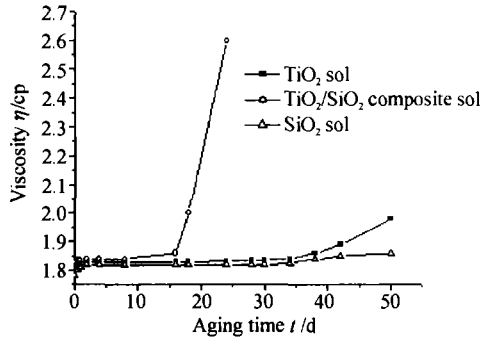


Fig. 4 The dependence of sol viscosity on aging time  
空的 d 轨道, 达到配位饱和时, 可以通过羟聚合、氧聚合以及烷氧桥接等反应扩大其配位数<sup>[13]</sup>。此外, 用 HCl 催化形成 TiO<sub>2</sub> 溶胶的过程中, pH 值有举足轻重的作用。实验中发现, 当水钛摩尔比为 4 时, 要形成透明的 TiO<sub>2</sub> 溶胶, pH 值必须在 5 以下, 可见 H<sup>+</sup> 对钛的水解有一定的抑制作用, 所以可以通过 pH 值来控制烷氧基钛的水解速度。硅由于电负性小, 水解反应缓慢, 在酸性条件下, SiO<sub>2</sub> 溶胶的成熟期随 pH 值的减小而变长。将陈化成熟的钛硅溶胶

混合后, 钛硅首先保持各自的化学环境, 溶胶处于物理混合状态; 随着时间的推移, 两者之间可能发生少量的桥氧结合(即 Ti—O—Si 键形成), 钛所处的化学环境首先被打破, 进一步发生水解缩合, 溶胶粘度有所增加; 当钛的化学环境被完全破坏时, 钛的水解反应加剧, 溶胶粘度急剧变大, 甚至发生凝胶。

单层膜热处理过程中的官能团变化见图 5。在傅里叶变换红外光谱中, 3600~3000 cm<sup>-1</sup> 间的宽光谱吸收峰为 OH 振动吸收峰, 1080 cm<sup>-1</sup> 处的强吸收峰对应 Si-O-Si 伸缩振动特征峰<sup>[14]</sup>, 420 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应 Ti-O-Ti 伸缩振动特征峰<sup>[15]</sup>。从图 5 中可以看出, OH<sup>-1</sup> 吸收峰随着温度的升高逐渐减弱, 在 100 °C 时还很明显, 但经 200 °C 处理已基本消失; 而 Si-O-Si 和 Ti-O-Ti 吸收峰随温度的升高逐渐增强, 表明随着 OH<sup>-1</sup> 的逐渐消失, 缩聚反应进一步进行生成更多的 Si-O-Si 和 Ti-O-Ti 键。由于羟基是影响化学膜稳定性的主要因素, 所以必须尽可能使缩聚反应完全, 结果表明: 膜层的热处理温度为 200 °C 时, 膜层中基本没有 OH 基团。

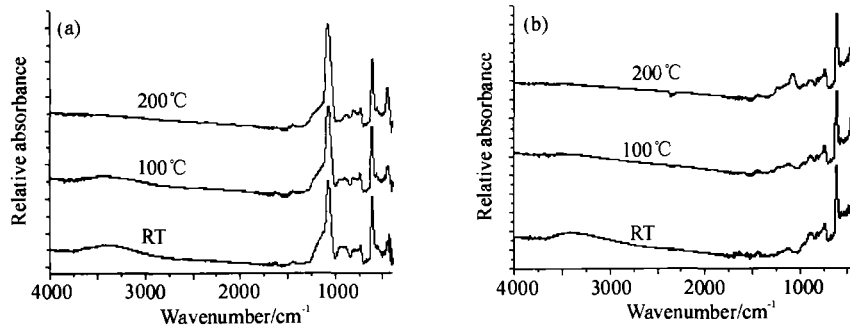


Fig. 5 IR absorption spectra of single layer coating for different heat temperatures. (a) SiO<sub>2</sub> coating; (b) TiO<sub>2</sub> coating

### 3.3 膜层的均匀性

实验中膜层的均匀性是用膜层的表面粗糙度表征的。图 6 为所测膜层的面形图, 其中图 6(a) 表示的是膜层的表面面形, 图 6(b) 表示膜层中某一截面的膜面起伏状况。由图 6 可以看出, 膜层的表面起伏较小, 表面粗糙度小。测试结果表明, 膜层的均方

根表面粗糙度(RMS)为 1.201, 平均粗糙度(RA)为 0.934, 测试截面膜的 RMS 仅为 0.985, RA 仅为 0.803, 可见膜层的表面均匀性良好。

### 3.4 耐擦除性能

在镀膜隔板玻璃存放以及安装过程中, 膜面不可避免粘些灰尘或手印, 从而影响膜层的增透效果。

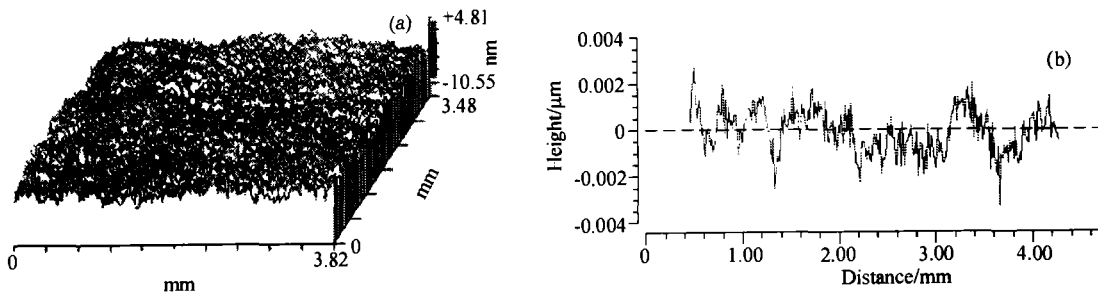


Fig. 6 The morphology of  $\lambda/4 \sim \lambda/2$  antireflective coating. (a) Surface; (b) Surface cross section

通常是用脱脂棉蘸酒精擦拭,这就要求外层膜应具有一定的耐磨性。安装使用后,因镀膜元件处于净化系统中,不需要再擦拭。本文用蘸酒精的绸布擦拭外层 SiO<sub>2</sub> 膜,擦拭结果见表 1。结果表明:当膜层的折射率从 1.22 增加到 1.35 时,膜层的耐擦除性明

显增强,虽然较折射率为 1.44 膜层的耐擦除性差些。但综合考虑膜层的透过率和硬度,以及膜层硬度经高温(200℃以上)处理还可较大幅度提高,所以我们选择折射率为 1.35 的 SiO<sub>2</sub> 膜层作为  $\lambda/4$  膜层。

Table 1 Scratch-resistant test on SiO<sub>2</sub> coatings

Content of SiO <sub>2</sub> sol, (vol. fraction)	0	0.15	0.25	0.40	1.00
Refractive index	1.22	1.30	1.35	1.40	1.44
Scratch-resistant	removed easily	removed	removed difficultly	no large change	no change

Note: Same thickness for SiO<sub>2</sub> coatings

**结论** 采用溶胶-凝胶提拉方法,在 K9 玻璃基片上镀制了具有高透过的  $\lambda/4 \sim \lambda/2$  型宽带增透膜,在 400~700 nm 光谱范围内的透过率可提高 6.6%。该增透膜的均匀性良好,RMS 平均为 1.201,RA 平均为 0.934,具有一定的耐磨性,在较低的固化温度(200℃)处理即可。为大面积镀覆“神光”装置主放大器的隔板玻璃,高效提高主放大器的抽运效率奠定基础。

**致谢:** 本论文的部分工作得到范正修研究员的指点与帮助,测试得到黄美英老师、沈卫星老师和温磊老师的帮助,在此一并表示感谢。

### 参 考 文 献

- 1 Thomas I M. High laser damage threshold porous silica antireflective coatings. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(9):1481~1483
- 2 Tang Y X, Zhang W Q, Zhou W P *et al.*. Study of organic silicon resin protective coating with high laser damage thresholds for KDP crystal. *Chin. J. Laser*, 1994, **B3**(5):469~474 (in Chinese)
- 3 Floch H G, Priotton J J, Thomas I M. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> sol-gel HR-coatings for high-power lasers. *Proc. SPIE*, 1990, **1328**:307~318
- 4 Zhang Weiqing, Zhu Congshan, Zhang Quanxing *et al.*. Investigation on porous silica antireflective coating with high laser threshold. *Chin. J. Laser* (中国激光), 1993, **A20**(12):916~920 (in Chinese)
- 5 Thomas I M. Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44. *Appl. Opt.*, 1992, **31**(28):6145~6149
- 6 Thomas I M. A two layer broadband antireflective coatings prepared from a methyl silicon and porous silica. *Proc. SPIE*, 1997, **3136**:215~219
- 7 Tang Jiamiao, Zhu Congshan. Study on the strengthened antireflective coatings prepared from sol-gel process. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(2):242~246 (in Chinese)
- 8 Belleville P F, Floch H G. Ammonia-hardness of porous silica antireflective coatings. *Proc. SPIE*, 1994, **2288**:25~32
- 9 Prene P, Priotton J J, Beaurain L *et al.*. Preparation of a sol-gel broadband antireflective and scratch-resistant coating for amplifier blastshields of the French laser LIL. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2000, **19**(1~3):533~537
- 10 Belleville P, Prene P. A sol-gel broadband antireflective and scratch-resistant coating for megajoule-class laser amplifier blastshields. *Proc. SPIE*, 1998, **3492**:230~237
- 11 Yan Jina, Yu Guiyu, Yang Nanru. Study on the preparation of TiO<sub>2</sub> separation membrane using sol-gel technique. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐通报), 1997, **6**(3):13~17 (in Chinese)
- 12 Tang Jinfa, Zhen Quan. *Applied Film Optics* (应用薄膜光学). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1984. 115~124 (in Chinese)
- 13 Brinker C J, Scherer G W. *Sol-Gel Science*. Academy Press, Inc. 1990. 42
- 14 Almeida R M, Pantano C G. Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(8):4225~4232
- 15 Burgos M, Langlet M. Condensation and densification mechanism of sol-gel TiO<sub>2</sub> layers at low temperature. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1999, **16**(3):267~276