

文章编号: 0258-7025(2005)06-0839-05

溶胶-凝胶多孔二氧化硅减反膜稳定性研究

李海元, 唐永兴

(中国科学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 多孔 SiO₂ 膜层经热处理后, 具有很高的激光破坏阈值, 但是结构中有许多 Si-OH 亲水基团, 导致光学透过率受环境相对湿度的影响很大。实验目的是改善膜层内部结构, 使膜层结构中的亲水基团转变为疏水基团, 提高膜层的疏水性, 增强膜层的透过率稳定性。系统地研究了膜层透过率随时间变化的规律, 在氨气和六甲基二硅氮烷(HMDS)混合气氛下热处理膜层, 处理后生成 Si-O-Si(CH₃)₃ 非极性疏水基团, 使膜层的疏水性大大提高, 因而膜层的透过率稳定性有大幅度提高。稳定性的提高延长了膜层的寿命。处理后膜层的表面粗糙度良好, 均方根表面粗糙度(RMS)为 3.575, 平均粗糙度(RA)为 2.850, 能够满足大型激光器精密化发展的要求。

关键词 薄膜; 溶胶-凝胶; 二氧化硅; 减反膜; 稳定性; 疏水性

中图分类号 O484 文献标识码 A

Study on Stability of Porous Silica Antireflective Coatings Prepared by Sol-Gel Processing

LI Hai-yuan, TANG Yong-xing

(High Power Laser Physics National Laboratory, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Although the porous silica antireflective (AR) coating has high laser damage threshold after heat treatment, its transmission is correlated with environment relative humidity due to many Si-OH hydrophilic groups on the coating surface. The aim of the experiment is to modify internal component, enhance the hydrophobic performance and improve the transmission stability of the films. In this paper, Si-O-Si(CH₃)₃ non-polar hydrophobic groups appear on the coating surface through atmosphere treatment of ammonia and HMDS (hexamethyl-disilazane), causing hydrophobic performance, thus the stability and life of AR coating are improved greatly. This is very important for coating to use in laser device. The results also show that the coating surface is smooth after above treatment, and its roughness is estimated to be 3.575 for root-mean-square value and 2.850 for average value which meets the precision requirement of large scale laser.

Key words thin films; sol-gel; SiO₂; antireflective coating; stability; hydrophobia

1 引 言

溶胶-凝胶法涂制光学薄膜已得到比较广泛的应用。与真空法膜层相比, 溶胶-凝胶膜层能够承受更高能量密度的激光辐照, 即具有更高的激光破坏阈值, 因此, 溶胶-凝胶膜层已经成为激光器发展的关键技术之一。Ian M. Thomas^[1,2] 首先采用溶胶-凝胶工艺制备的减反膜和防潮膜在美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室已使用了多年, 法国里梅尔国家实验室 Philippe F. Belleville 等^[3] 发展了该工艺技术, 美国、

法国在研制第三代惯性约束核聚变(ICF)激光驱动器[如国家点火装置(NIF)]过程中, 都已将研制高性能的溶胶-凝胶光学膜列为关键技术之一。

用溶胶-凝胶法制得的多孔二氧化硅减反膜具有优良的光学特性、很高的激光破坏阈值和宽带减反特性, 并具有结构可控、折射率可调、空隙率高、介电常数小、热导率低等优点。我国现在运行使用的第二代惯性约束核聚变激光驱动器“神光-II”中, 我们研制的大面积多孔二氧化硅减反膜已应用于 KDP 晶体、石

收稿日期: 2004-07-14; 收到修改稿日期: 2004-09-02

基金项目: 国家高技术 863-804-2 资助课题。

作者简介: 李海元(1977—), 男, 青海乐都人, 中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光物理国家实验室在职硕士生, 主要从事溶胶-凝胶薄膜研究。E-mail: haiyuanli@sina.com

英玻璃透镜、防溅射屏、窗口、钨玻璃棒等^[4]。使用时发现二氧化硅膜层有易吸潮、机械强度差等缺点,因而对其性能的研究和改进尤为重要^[5~10]。

由于多孔二氧化硅减反膜的孔隙率高,膜层中含有大量亲水性的 Si-OH 基团,容易吸附空气中的水分子,导致膜层的折射率上升,透过率在几个月后明显下降。热处理能够使膜层中多数 Si-OH 基团聚合为 Si-O-Si 的网络连接结构,但是不能较好地解决膜层的吸潮问题。因此,我们采用氨气和六甲基二氮硅烷(HMDS)混合气氛热处理的方法,使膜层中亲水性的 Si-OH 基团转变为 Si-O-Si(CH₃)₃ 非极性疏水基团和 Si-O-Si 的网络连接结构,从结构上改善膜层的化学稳定性,从而使膜层达到较长期稳定使用的目的。

2 实 验

2.1 基片准备

K9 玻璃基片用去离子水清洗两次,然后用无水乙醇清洗一次,在 80 °C 下烘烤 1 h 后搁入干燥箱中备用;KDP 晶体用甲苯清洗后置于干燥箱中备用。

2.2 膜层制备

用分析纯的正硅酸乙酯、无水乙醇、氨水,在室温下以 VSi(OC₂H₅)₄:VH₂O:VNH₃:VC₂H₅OH=1:2:0.6:37 混合搅拌,每升溶液添加聚乙二醇 1 mL (分子量 400),溶液密封并经 20 天陈化,用回流法抽除悬胶体中的 NH₃ 催化剂,得到二氧化硅涂膜悬胶体。

用提拉法制备薄膜。用自制的提拉镀膜机,以 5~10 cm/min 的提拉速度在 K9 玻璃上涂制二氧化硅薄膜,在 KDP 晶体基片上先涂制防潮膜并热处理后再涂制二氧化硅薄膜。

2.3 性能测试

采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambad900 UV/VIS/NIR 光谱仪测试膜层的光学透过率。采用上海数字技术设备有限公司生产的 JC2000A 接触角测量仪测试膜层与去离子水的接触角。采用美国 Phermo Nicolep 公司制造的 NEXUSFT-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表面粗糙度。

3 结果与讨论

3.1 膜层的光学透过率

溶胶-凝胶二氧化硅膜层由悬胶体液涂制得到,

膜层中的胶团粒子无序排列,为多孔性薄膜(~57% 空隙率)。粒团间的空隙使膜层平均折射率降低到 1.22,这种低折射率的膜层可以使玻璃和晶体达到很好的减反效果。如图 1 所示,在 K9 光学玻璃片两面涂膜,在激光基频波长 1053 nm 处,可使透过率高达 99.67%,与未涂膜相比,透过率增加了 7.67%。KDP 晶体在近红外和近紫外区域都有明显的吸收,而且吸收曲线与晶体生长配方工艺关系密切,图 2 为 KDP 晶体两个通光面涂制防潮(MR)膜和减反(AR)膜后的透过率曲线,在波长 600 nm 处,透过率为 99.42%。KDP 晶体两个通光面涂制防潮膜和减反膜后,可以使基频和二倍频(526 nm)激光减少反射损失 6.5%~7.5%,达到了激光器对于膜层的减反指标。

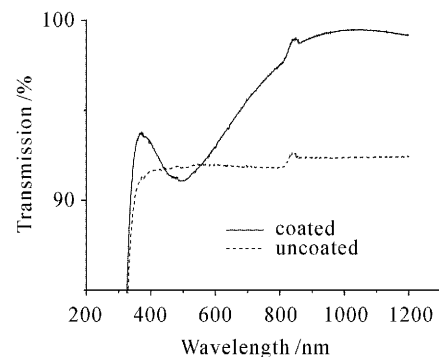


图 1 涂制多孔 SiO₂ 减反膜的 K9 玻璃透过率曲线

Fig. 1 Transmission of porous silica antireflective coating on K9 glass

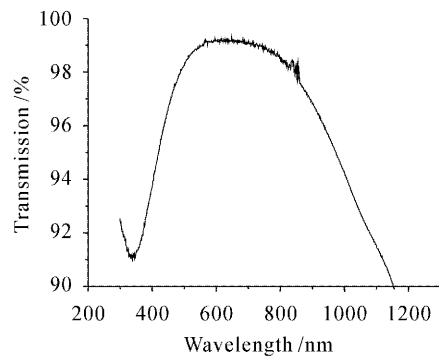


图 2 涂制减反膜和防潮膜的 KDP 晶体透过率曲线

Fig. 2 Transmission of AR coating and moisture-resistant (MR) coating on KDP crystal

3.2 膜层透过率随时间的变化规律

由悬胶体制得的单层薄膜是由疏松的纳米尺寸的球形粒子(平均直径 20 nm)构成,疏松的结构决定了膜层的多孔性,因而膜层具有相对较大的表面,这使得膜层具有吸附性。在碱性条件下,由溶胶-凝胶法制得的二氧化硅薄膜吸附有许多 C₂H₅OH,经

热处理后, C_2H_5OH 已基本挥发。溶剂挥发问题在试验中可以从膜层热处理后透过率上升, 折射率下降得到验证。另外, 膜层分子结构中含有许多 $Si-OH$ 基团, 该基团是极性的, 具有亲水性, 所以膜层易吸附周围环境的水分子, 而水分子的吸附使得膜层的折射率增加, 因而导致透过率的降低。在相对湿度不同的环境下, 膜层吸附水分子的量不同, 透过率降低的程度也不一样。

图 3 为 K9 玻璃基片膜层经 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 24 h 后置入相对湿度为 $30\% \sim 40\%$ 的有硅胶的干燥箱内, 在不同时间的透过率曲线。从图中可看出 2 个月时透过率峰值降低了 0.461% , 6 个月时透过率峰值降低了 0.793% 。可见, 仅仅采用热处理而不经其他处理的膜层的透过率随时间降低幅度很大。

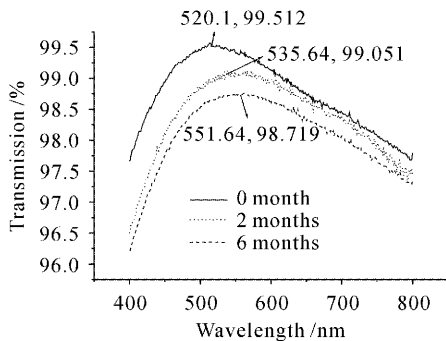


图 3 涂膜的 K9 玻璃在不同时间的透过率曲线
Fig. 3 Transmission of AR coating on K9 glass at different time

图 4 为 3 块 K9 玻璃基片膜层经 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 24 h 后分别置于相对湿度为 $30\% \sim 40\%$, $40\% \sim 50\%$ (有除湿机的超净实验室) 和 $65\% \sim 85\%$ (大气环境) 的环境下, 在不同时间的透过率峰值降低值。从图可知, 2 月时相对湿度为 $65\% \sim 85\%$ 环境下的

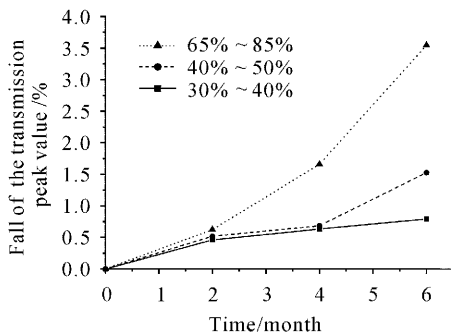


图 4 膜层在相对湿度不同下透过率峰值
随时间的降低值

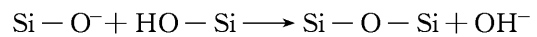
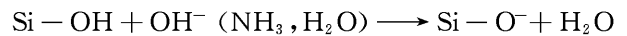
Fig. 4 Fall of the transmission peak value of the coatings with time in different relative humidity environment

透过率峰值降低值是相对湿度 $30\% \sim 40\%$ 环境下的 1.35 倍, 4 月为 2.62 倍, 6 月为 4.47 倍。所以, 膜层透过率对环境的相对湿度十分敏感, 在相对湿度较小的环境下, 膜层透过率随时间降低较小; 在相对湿度较大的环境下, 膜层透过率随时间的降低非常明显, 结果说明膜层透过率稳定性受环境相对湿度的影响很大。

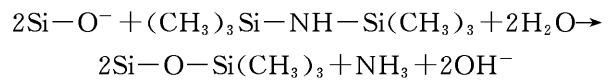
3.3 膜层的疏水性研究

热处理后, 膜层结构中含有亲水性 $Si-OH$ 基团, 吸收水份后, 导致透过率降低。若将这种极性基团转变为非极性疏水基团, 会大大提高膜层的稳定性。采用膜层后处理的方法是: 在氨水和六甲基二硅氮烷混合气氛中 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 24 h, 希望能够较完全地消除膜层结构中含有的 $Si-OH$ 基团, 使之生成疏水基团。采用热处理温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 是因为涂膜的光学玻璃在这个温度抛光面型不改变, 如果采用更高温度热处理, 面型会发生变化。

$Si-OH$ 基团在氨水碱性条件下反应如下:



而 $Si-O^-$ 可与六甲基二硅氮烷反应如下:



反应生成的 $Si-O-Si(CH_3)_3$ 基团是非极性疏水的, 对膜层的透过率稳定性是否提高, 可通过测试在不同相对湿度的环境下膜层随时间的透过率得知; 膜层的疏水性的提高可通过测试膜层与水的接触角来验证; 膜层中 $Si-O-Si$ 结构的增强和 $Si-O-Si(CH_3)_3$ 疏水基团的生成则可通过测试红外光谱来研究。

图 5 为 K9 玻璃基片膜层经氨气和六甲基二硅氮烷混合气氛下 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 24 h 后, 置于相对湿

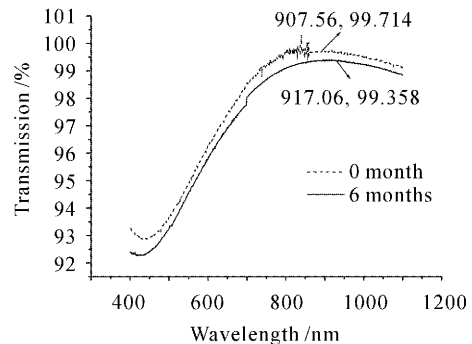


图 5 处理后膜层在不同时间的透过率曲线

Fig. 5 Transmission of the coating with treatment at different time

度为 65%~85%的环境下,在 0 和 6 个月时的透过率曲线。从图 6 可知,6 个月时透过率峰值降低了 0.356%,而只经热处理的膜层在同样条件下,6 个月时透过率峰值降低了 3.544%(图 4),是经氨气和六甲基二硅氮烷混合气氛热处理的近 10 倍,可见处理后膜层的稳定性已有很大的提高。图 6 为两块 K9 玻璃基片膜层经氨气和六甲基二硅氮烷混合气氛下 200 ℃ 热处理 24 h 后分别置于相对湿度为 40%~50%和 65%~85%的环境下,在不同时间的透过率峰值降低值。与图 4 中只经热处理的在同样条件下降低值相比,图 6 中的降低值几乎可忽略,说明环境的相对湿度对膜层的透过率影响已变得很小,可见处理后膜层稳定性已有大幅度提高。膜层在“神光-Ⅱ”实际使用的环境是 20 ℃ 和 55%相对湿度,膜层中吸附的水份在每次激光辐照中都会有部分挥发。采用化学气氛热处理的方法可以使膜层保持较高透过率(99%)约 2 年。

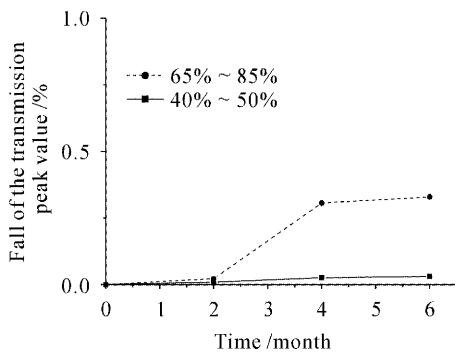


图 6 处理后膜层在不同相对湿度下透过率峰值随时间的降低值

Fig. 6 Fall of the transmission peak value of the treated coatings with time in different relative humidity environment

经氨气和六甲基二硅氮烷混合气氛热处理后,膜层中生成 Si-O-Si(CH₃)₃ 疏水基团,膜层的疏水性应有很大提高。如表 1 所示,只经热处理后膜层与水的接触角小于 10°,即膜层是亲水性的;经氨气和六甲基二硅氮烷混合气氛下热处理后,膜层与水的接触角为 110°,可见膜层的疏水性有了很大提高。亲水基团转变为疏水基团,阻止膜层从周围环境中吸附水分子,从而提高了膜层的稳定性,延长了膜层的寿命。

图 7 为膜层分别经热处理和在氨气与六甲基二硅氮烷混合气氛下热处理后的红外光谱图,图中 1081 cm⁻¹[6] 处为 Si-O-Si 的伸缩振动峰,607 cm⁻¹[7] 处为 Si-O-Si 的弯曲振动峰,

806 cm⁻¹[8] 处为 Si-C 的伸缩振动峰。从图中可看出,膜层经氨气和六甲基二硅氮烷混合气氛热处理后,Si-O-Si 的伸缩振动峰的强度增强了,Si-C 伸缩振动峰的出现说明了 Si-O-Si(CH₃)₃ 疏水基团的生成。

表 1 膜层与水的接触角
Table 1 Contact angle of the coatings with water

	1#	2#
Treatment	200 ℃ 50 mL NH ₃ H ₂ O 24 h	50mL HMDS 200 ℃ 24 h
Contact angle	<10°	110°

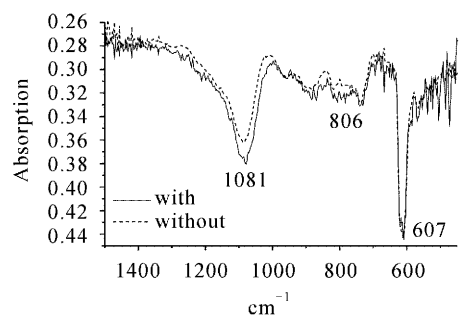


图 7 膜层用和不用氨水和六甲基二硅氮烷处理后的红外光谱图

Fig. 7 FT-IR spectra of coatings with and without ammonia and HMDS treatment

3.4 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重要指标。图 8 为膜层经氨气和六甲基二硅氮烷混合气氛下热处理后的表面面型,图 9 为膜层中某一截面的膜面起伏状况。从图 9 可看出,膜层的表面起伏较小,表面粗糙度较小。测试结果表明,膜层的均方根表面粗糙度(RMS)为 3.575,平均粗糙度(RA)为 2.850,截面膜的均方根表面粗糙度为 3.601,平均粗糙度为 2.903,膜层的表面粗糙度数据

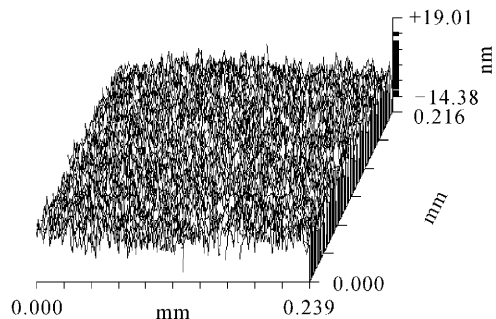


图 8 处理后膜层表面的面型图

Fig. 8 Morphology of surface of antireflective coating after treatment

能够满足大型激光器精密化的要求。

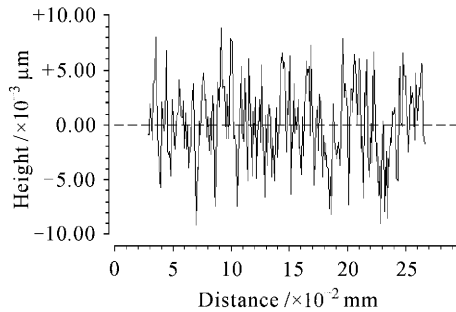


图9 处理后膜层截面的起伏状况

Fig. 9 Morphology of surface cross section of antireflective coating after treatment

4 结 论

膜层稳定性对于激光器能否长期稳定使用极为重要。我们研制的多孔 SiO_2 减反膜一般经热处理后,有许多 Si-OH 亲水基团,透过率稳定性受环境相对湿度的影响很大。膜层透过率对环境的相对湿度十分敏感,在相对湿度较小的环境下,膜层透过率随时间降低较小;在相对湿度较大的环境下,膜层透过率随时间的降低非常明显。在氨气和六甲基二硅氮烷混合气氛下热处理后生成 $\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ 非极性疏水基团,膜层的疏水性大大提高,因而膜层的透过率稳定性有大幅度提高,延长了膜层的寿命。所得膜层在我国“神光-II”大型激光器上可以使用2年以上。膜层的表面粗糙度良好,均方根表面粗糙度为 3.575,平均粗糙度为 2.850,能够满足大型激光器精密化发展的要求。

参 考 文 献

- 1 Ian M. Thomas. Optical and environmentally protective coatings for potassium dihydrogen phosphate (KDP) harmonic converter crystals [C]. *SPIE*, 1991, **1561**: 70~82
- 2 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
- 3 Philippe F. Belleville, Herve G. Floch. Ammonia-hardening of porous silica antireflective coatings [C]. *SPIE*, 1994, **2288**: 25~32
- 4 Zhang Weiqing, Tang Yongxing, Le Yueqin *et al.*. Study on the preparation performances of antireflective and protective coatings of KDP crystals [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 1999, **11**(2): 220~224
张伟清,唐永兴,乐月琴等. KDP 晶体增透膜和保护膜性能研究 [J]. *强激光与粒子束*, 1999, **11**(2): 220~224
- 5 Ian M. Thomas, A. K. Burnham, J. R. Ertel *et al.*. Method for reducing the effect of environmental contamination of sol-gel optical coatings [C]. *SPIE*, 1999, **3492**: 220~229
- 6 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
- 7 Rui M. Almeida, Carlo G. Pantano. Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(8): 4225~4232
- 8 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
- 9 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
- 10 Lü Haibing, Wei Yun, Jiang Xiaodong *et al.*. Study of broad antireflective coatings for high power lasers [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(Suppl.): 468~470
吕海兵,魏芸,蒋晓东等. 高功率激光宽谱增透膜的研究 [J]. *中国激光*, 2004, **31**(增刊): 468~470