

文章编号: 1001-4322(2006)02-0215-04

# 磷酸盐激光玻璃聚( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub> SiO/SiO<sub>2</sub> 防潮膜改性研究\*

刘瑞军, 唐永兴, 朱健强

(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:** 采用溶胶-凝胶方法制备的(  $\text{CH}_3$  )<sub>2</sub> Si(  $\text{OC}_2\text{H}_5$  )<sub>2</sub> 预聚体涂膜液中, 掺入碱催化的 SiO<sub>2</sub> 悬胶体涂膜液, 采用旋涂法在掺钕磷酸盐激光玻璃棒端面涂制了改性的防潮膜。当涂膜液中(  $\text{CH}_3$  )<sub>2</sub> Si(  $\text{OC}_2\text{H}_5$  )<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 物质的量之比为 1: 1 时, 热处理后的膜层耐摩擦性能明显改善, 表面粗糙度的均方根值为 1.245 nm, 膜层激光破坏阈值大于 15 J/cm<sup>2</sup> (1 053 nm, 1 ns); 在 80 °C 和 95% RH 的封闭环境中静置 336 h, 膜层的透过率、接触角基本不变。结果证明膜层具有稳定的疏水结构和很好的防潮性能, 膜层强度增加, 耐磨擦能力提高, 膜层使用期延长。

**关键词:** 防潮膜; 溶胶-凝胶; 有机硅; 激光破坏阈值

**中图分类号:** O484 **文献标识码:** A

掺钕磷酸盐激光玻璃是惯性约束聚变( ICF )激光装置中放大器工作物质, 长期在空气环境中使用, 空气中的水分会使玻璃表面受潮、发霉、出现斑点, 破坏玻璃表面的光学面形并降低激光的透过率。例如, 在我国“神光 II”装置的研制过程中, 开始使用未涂膜的掺钕磷酸盐玻璃棒在实验室 20 °C, 60% RH 空气中约 5 个月, 玻璃表面出现斑点。为延长钕玻璃棒使用寿命, 提高激光器稳定性, 必须涂制具有较高激光破坏阈值和良好防潮解功能的保护膜。Thomas 用溶胶-凝胶工艺制备的增透膜和保护膜在美国洛仑兹利弗莫尔国家实验室已经使用多年<sup>[1]</sup>; 法国里梅尔国家实验室发展了该工艺技术<sup>[2]</sup>。国内在 ICF 领域用溶胶凝胶法制备增透膜的研究也有报道<sup>[3-5]</sup>, 中科院上海光机所对 KDP 晶体和掺钕磷酸盐激光玻璃制备的增透膜和保护膜已投入应用<sup>[6-7]</sup>。

现在应用于我国“神光 II”及“神光 III”原型中的掺钕磷酸盐激光玻璃棒状放大器上的(  $\text{CH}_3$  )<sub>2</sub> SiO (即聚(  $\text{CH}_3$  )<sub>2</sub> Si(  $\text{OC}_2\text{H}_5$  )<sub>2</sub> )防潮膜, 具有较高的激光破坏阈值和良好的防潮解性能, 涂制了该膜层的磷酸盐激光玻璃棒状放大器两个端面完全暴露于空气中, 至今已使用多年。但该膜层主要是由 1 维链状聚合物构成的结构, 因而机械抗摩擦性能很差, 长期使用后激光破坏阈值有所下降。用溶胶-凝胶工艺制备的多孔 SiO<sub>2</sub> 增透膜, 主要由 3 维固体颗粒构成膜层结构, 具有很高的激光破坏阈值和良好的增透效果。本文在聚(  $\text{CH}_3$  )<sub>2</sub> Si(  $\text{OC}_2\text{H}_5$  )<sub>2</sub> (简称 DMDEOS) 为前驱体制得的防潮涂膜液中加入了碱催化的 SiO<sub>2</sub> 悬胶体, 采用旋转涂膜法在掺钕磷酸盐激光玻璃基板上涂制改性的防潮增透膜。这种有机-无机复合的膜层结构, 是由 1 维链状聚合物和 3 维固体颗粒组成的复合结构。本文目的是希望通过 SiO<sub>2</sub> 颗粒引入结构, 在保持膜层高破坏阈值和良好防潮性能的同时, 能够改善膜层强度增强耐磨擦性能。

## 1 实 验

用分析纯的正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水, 按照物质的量之比 1: 2: 34, 在室温下混和, 氢氧化氨做催化剂。溶液用磁力搅拌器连续搅拌 6 h 以上, 溶液密封并在所需反应温度环境内陈化数日, 然后回流 24 h 除氨, 制得所需的 SiO<sub>2</sub> 溶胶。

DMDEOS, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 按物质的量之比 1: 4: 1 混和, 以 HCl 为催化剂, 在 100 ~ 110 °C 条件下回流, 再蒸馏除水。制备得到高浓度的 DMDEOS 涂膜预聚体。取适量的预聚体与正丁醇、乙醇按物质的量之比 1: 1: 4 混合, 得到所需浓度的 DMDEOS 防潮涂膜液。

将制备好的 SiO<sub>2</sub> 溶胶和 DMDEOS 防潮涂膜液按不同物质的量之比混和, 磁力搅拌 30 min, 通过 0.22 μm 滤膜过滤掉大颗粒胶团, 滤液用于涂膜。不同浓度的涂膜液可制得不同厚度的膜层。剩余的涂膜液密封储存于 20 °C 的环境, 对粘度和电导率进行定期跟踪测试。

经无水乙醇清洗后的 φ35 mm × 4 mm 掺钕磷酸盐玻璃、φ35 mm × 4 mm K9 光学玻璃和 φ30 mm 的单晶硅

\* 收稿日期 2005-10-10; 修订日期 2005-12-19

基金项目 国家 863 计划项目资助课题

作者简介 刘瑞军(1975—), 男, 湖北襄樊人, 博士生, 主要从事溶胶-凝胶法制备高功率激光增透膜、防潮膜的研究, liu\_ruijun@163.com。

作基片,其中单晶硅基片用于红外光谱测试。在自制的旋转或提拉涂膜机上涂膜,膜厚度通过转速或提拉速度控制。自然干燥后放入烘箱,经不同温度烘烤一定时间后获得样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂膜液的粘度和电导率

涂膜液的稳定性是溶胶-凝胶技术制备薄膜的重要因素之一。本文以涂膜液的粘度和电导率的变化情况来研究其稳定性。图 1 为 DMDEOS 防潮涂膜液和  $\text{SiO}_2$  溶胶按物质的量之比 1:1 混合所得改性涂膜液 60 d 内粘度变化趋势,图 2 为同样配方涂膜液电导率的变化趋势。可见,涂膜液的粘度和电导率在制备后 3 d 内均有上升趋势,此后在 60 d 内基本不变。

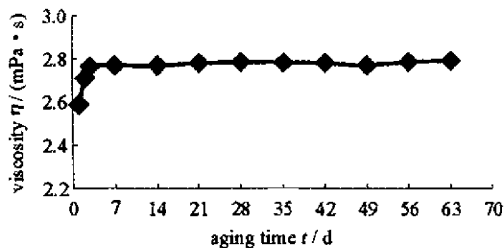


Fig. 1 Dependence of sol viscosity on aging time

图 1 粘度随时间的变化规律

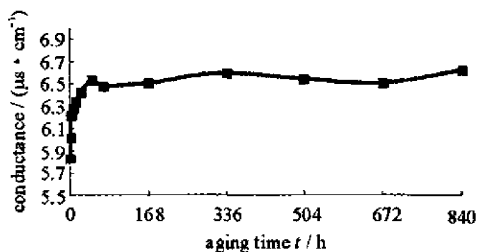


Fig. 2 Dependence of sol conductance on aging time

图 2 电导率随时间的变化规律

在存放期内,不同时间进行了涂膜实验,发现涂膜、热处理条件相同的情况下,膜层的透射光谱曲线和防潮性能都基本相同,说明改性后的涂膜液在存放期内是稳定的。

### 2.2 膜层结构

取 DMDEOS 防潮涂膜液和  $\text{SiO}_2$  溶胶物质的量之比为 1:1 的涂膜液,用旋转涂膜法(转速 3 000 r/min)在单晶硅片上制得防潮膜层,自然干燥后在不同温度下固化,用吸收光谱考察获得膜层的结构及固化过程中的官能团变化情况,如图 3 所示。其中 a 为 150 °C 固化后的纯 DMDEOS 防潮膜层的 IR 吸收光谱图, b 和 c 为改性涂膜液所得膜层在 150 °C 和 500 °C 条件下固化后所得的 IR 吸收光谱图。

图中 3 300  $\text{cm}^{-1}$  处是—OH 基团,在加温过程中, Si—OH 基团互相作用,脱出  $\text{H}_2\text{O}$ ,有利于 Si—O—Si 网络的加强以及膜和基片表面 Si—O—Si 链路的形成。可以看出,—OH 基团随着烘烤温度的增加而减少,但在 500 °C 固化后的膜层中,仍然有极少量—OH 基团。2 967  $\text{cm}^{-1}$  处是— $\text{CH}_2$ — $\text{CH}_3$  吸收峰,2 967  $\text{cm}^{-1}$  处是 Si— $\text{CH}_3$  峰,在 500 °C 固化后的膜层中完全消失,1 050  $\text{cm}^{-1}$  处是 Si—O—Si 的伸缩振动峰,960  $\text{cm}^{-1}$  处是 Si—OH 的伸缩振动峰<sup>[4]</sup>。图中可以看出,膜层在热处理后, Si—O—Si 峰的强度增加了,而 Si—OH 的振动峰几乎消失了。这表明,膜层经过热处理后 Si—O—Si 网络加强,膜层强度增加。

### 2.3 膜层的防潮性能

为测试膜层防潮性能,取 DMDEOS 防潮涂膜液和  $\text{SiO}_2$  溶胶物质的量之比为 1:1 的涂膜液,对同一片掺铈磷酸盐玻璃一半涂膜,另一半不涂膜,然后放置于温度 80 °C,相对湿度 95% 条件下的调温调湿箱中,静置 14 d,未涂膜的玻璃表面出现了肉眼可见的潮解斑,如图 4(a)所示,而涂膜部分基本不变。继续静置 28 d 后,涂膜部分也出现了肉眼可见的潮解斑,如图 4(c)所示,但远小于图 4(b)未涂膜部分的潮解斑。图 4 中光学显微镜放大倍数为 50 倍。

还考察了长期使用过程中膜层防潮膜性能变化情况。取 DMDEOS 防潮涂膜液和  $\text{SiO}_2$  溶胶物质的量之比为 1:1 的涂膜液在 K9 玻璃上涂制防潮膜,放置于密闭的 20 °C 饱和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液蒸汽(平衡相对湿度为 97.6% ± 0.6%)中,隔 7 d 取出,测量膜层的接触角及峰值透过率,如图 5 所示。在 60 d 内,相对湿度远大于工作状态的封闭环境中,膜层透过率变化很小,接触角变化范围处于测量允许的误差范围之内,说明膜层具有稳定的疏

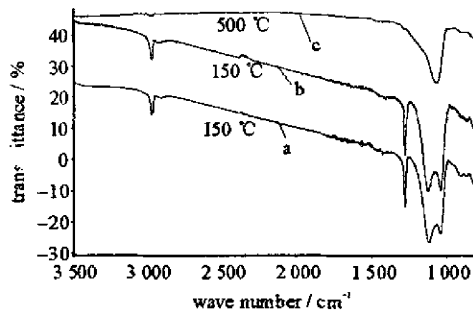


Fig. 3 IR absorption spectra of films

图 3 不同温度处理后样品的 IR 吸收光谱图

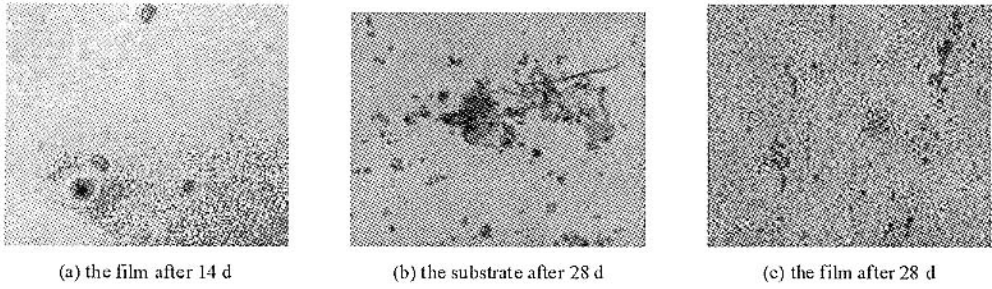


Fig. 4 Photos of stains deliquescence

图 4 膜层潮解情况对照图

水结构和较好的防潮性能。

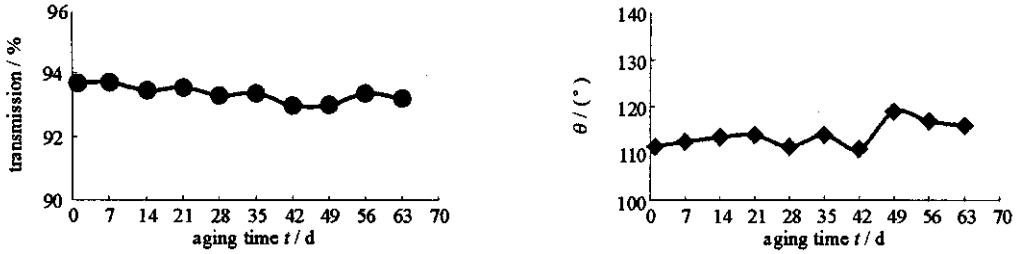


Fig. 5 Transmission and contact angle of films

图 5 膜层的透过率和接触角变化情况

### 2.4 抗摩擦性能

应用于实验的防潮膜需要一定的防摩擦性。未添加 SiO<sub>2</sub> 溶胶的防潮膜硬度很低,用脱脂棉蘸无水酒精可轻易擦拭掉。随着 SiO<sub>2</sub> 溶胶的加入,膜层的硬度增加,抗摩擦能力增强。实验中,用软绸布可轻轻擦拭膜层表面以清洁灰尘,而不影响膜层的光学性能。同时用不同硬度的铅笔,与漆膜表面成一定角度(45°),用一定的力(7.5 N)在膜层表面上划,根据划破膜层的铅笔硬度,来定义该膜层的耐刮硬度。在相同的固化条件(150 °C 2 h)下,未改性的膜层硬度为 2H,改性后的膜层硬度为 3H 或 4H,耐刮硬度明显增加。

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO 防潮膜在形成过程中,溶胶沉积在基底上,溶剂蒸发后形成凝胶。因为膜层结构主要由 Si—O 链组成,每个硅原子由二个键与氧原子连接,另外二个键与悬挂的甲基连接,这样热处理后膜层中 Si—O 链之间以及 Si—O 链与基板玻璃之间难以相互化学键合,所以膜层强度很低。在涂膜液中掺入 SiO<sub>2</sub> 悬胶体,使膜层结构中 Si—O—Si 网络与多孔的 3 维 SiO<sub>2</sub> 颗粒形成交联,得到复合致密的膜层结构,改善了膜层与基板的连接强度,提高了耐磨擦性能。

### 2.5 表面粗糙度

膜层表面粗糙度是影响激光束光学质量的重要因素。平滑的表面有利于光束质量的提高和激光器的精密化。图 6 为固化后膜层表面粗糙度测试结果。其中 (a) 为膜层的微观表面形貌 (b) 为膜层中某断面图。测试结果如下:防潮膜的均方根表面粗糙度为 1.245 nm,平均粗糙度为 0.961 nm,可见膜层表面均匀性良好。

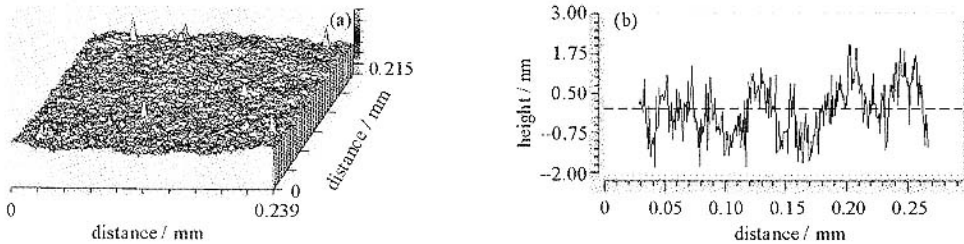


Fig. 6 Morphology of the film :surface and surface cross section

图 6 膜层的表面形貌及剖面图

### 2.6 光学透过率

图 7 为 DMDEOS 和 SiO<sub>2</sub> 溶胶物质的量之比为 1: 1 的涂膜液涂制的膜层在 150 °C 固化后的透过率曲线,其峰值透过率为 95.2%,比 K9 玻璃基片的平均透过率 92% 提高了 3.2%。

### 2.7 激光破坏阈值

应用于高功率激光器上的光学膜层对激光破坏阈值有很高的要求。如果膜层破坏就要更换器件。用双面

涂有防潮增透膜层的 K9 玻璃板在上海光机所破坏阈值测试专用激光器上进行测试,激光波长为 1 053 nm,脉冲宽度为 1 ns,测试结果表明激光破坏阈值大于  $15 \text{ J/cm}^2$ ,较未改性膜层的激光破坏阈值有较大提高,完全满足“神光 III”的设计要求。

### 3 结 论

以  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  为前驱体,经溶胶-凝胶工艺制得的防潮涂膜液,在添加适量的  $\text{SiO}_2$  悬胶体后,制得稳定的涂膜液,有效期可达 30 d,采用该涂膜液用旋转涂膜法在掺钕磷酸盐激光玻璃棒端面涂制防潮增透膜,具有 95.2% 的较高透过率,膜层表面均匀性好,表面粗糙度均方根值 (RMS) 为 1.245 nm,在激光波长为 1 053 nm,脉冲宽度 1 ns 条件下激光破坏阈值大于  $15 \text{ J/cm}^2$ 。在高相对湿度环境中接触角和透过率基本不变,具有优良的防潮增透效能。

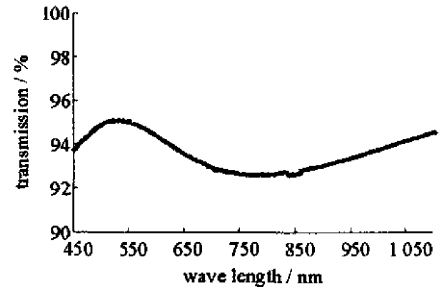


Fig. 7 Transmission curve

图 7 膜层透过率曲线

### 参考文献:

- [1] Thomas I M. Optical and environmental protective coatings for potassium dehydrogenation phosphate (KDP) harmonic converter crystals [C]//Proc of SPIE. 1991, **1561**: 70-82.
- [2] Floch H G, Belleville P F. Sol-gel optics III [C]//Proc of SPIE. 1992, **1848**: 290.
- [3] 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. (Study on the strengthened antireflective coatings prepared from sol-gel process. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(2): 242)
- [4] 张磊,徐耀,黄祖鑫,等. 聚乙二醇对溶胶-凝胶  $\text{SiO}_2$  增透膜激光损伤行为的影响 [J]. 强激光与粒子束, 2005, **17**(5): 669-672. (Zhang L, Xu Y, Huang Z Y, et al. Effect of PEG on laser damage of sol-gel  $\text{SiO}_2$  anti-reflective coating. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, **17**(5): 669-672)
- [5] 任洪波,张林,杜爱明. 紫外光固化丙烯酸酯/二氧化硅杂化光学增透膜的研制 [J]. 强激光与粒子束, 2004, **16**(5): 623. (Ren H B, Zhang L, Du A M. Fabrication of UV curable acrylates/silica hybrid antireflective film. *High Power Laser and Particle Beams*, 2004, **16**(5): 623)
- [6] Tang Y X, Zhang W Q, Zhou W P, et al. Study of organic resin protective coating with high laser damage threshold for KDP crystal. *Chinese Journal of Laser*, 1994, **B3**(5): 469-474.
- [7] 刘瑞军,李海元,唐永兴. 磷酸盐激光玻璃  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  防潮膜 [J]. 光学学报, 2005, **25**(11): 1577. (Liu R J, Li H Y, Tang Y X. Moisture-resistant coatings based on polymeric  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  for neodymium-doped phosphate glass. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(11): 1577.

## Modification of di-ethoxy-silicane moisture-resistant films for neodymium-doped phosphate glass

LIU Rui-jun, TANG Yong-xing, ZHU Jian-qiang

(National Laboratory on High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 800-211, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** Using di-ethoxy-silicane as precursor, a colloidal prepolymer was developed from sol-gel process. With silica colloid as modifier, the modified moisture-resistant films were prepared on neodymium-doped phosphate glass by spin coating. When the mole ratio of di-ethoxy-silicane to silica was 1: 1, the films after cure had improved abrasion-resistance. RMS was 1.245 nm, while laser-damage threshold value more than  $15 \text{ J/cm}^2$  at the condition of 1 053 nm, 1 ns. After staying in a closed circumstance at 80 °C and 95% RH, the films had approximately constant transmission and contact angle. It indicates that the films have a stable hydrophobic structure, good moisture-resistance, improved abrasion-resistant feature and longer service life.

**Key words:** Moisture-resistance film; Sol-gel; Organic silicon; Laser-damaged threshold value