

文章编号: 0258-7025(2006)01-0116-04

掺入有机硅提高溶胶-凝胶二氧化硅 减反膜的稳定性研究

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 膜层稳定性对于激光器能否长期稳定使用极为重要。多孔 SiO₂ 减反膜经热处理后, 结构中还存在许多 Si-OH 亲水基团, 透过率稳定性受环境相对湿度的影响较大。向膜层中掺入有机硅, 添加疏水基团, 提高了膜层的疏水性, 增强了膜层的透过率稳定性。膜层中加了 Si-CH₃ 疏水基团, 膜层的疏水性大大提高; 当 Si-CH₃ 与二氧化硅悬胶体中的 Si 的摩尔比为 1/5.7 时, 即 Si-CH₃ 质量分数为 0.35% 时的二氧化硅膜层, 其减反效果好, 疏水性也高, 从而大幅度提高了膜层的透过率稳定性, 延长了膜层的寿命, 对二氧化硅膜层具有高激光损伤阈值的性能没有影响。

关键词 薄膜; 溶胶-凝胶; 二氧化硅; 减反膜; 稳定性; 有机硅

中图分类号 O 484 **文献标识码** A

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

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 The transmission of porous silica antireflective (AR) coating after heat treatment is correlative with environmental relative humidity because there are many Si-OH hydrophilic groups on the coating surface. The aim of the experiment is to add hydrophobic groups to the coating to enhance its hydrophobic performance and improve its stability. In this paper, Si-CH₃ non-polar hydrophobic groups appear on the coating surface through dashed with organic silica, raising its hydrophobic performance, and thus the stability and life of AR coating are improved greatly. When the molar content of organic silica (Si-CH₃) is 17.5% (mass concentration 0.35%), the antireflectivity of coatings is high, while the performance of high laser damage threshold is not affected.

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

1 引 言

溶胶-凝胶技术是 20 世纪 70 年代以来备受青睐的材料制备技术, 而溶胶-凝胶法制备薄膜是这一技术中最有价值、最有前途的应用领域之一。在惯性约束聚变(ICF)的激光装置中用此法制备光学薄膜已成为一种重要的手段, 这种薄膜可应用于空间滤波器窗口、靶室窗口或打靶透镜等增透光学元件

上。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^[1,2]。随着惯性约束核聚变物理实验研究的不断发展, 大型高功率激光装置的升级, 要求提高各类光学元件的膜层的激光负载能力, 而传统的真空电子枪膜层因其激光破坏阈值难以提高而限制了其使用。溶胶-凝胶法被认为是具有极大潜力的制作高功率激光破坏薄膜的方法。这种膜层的制作费用

收稿日期: 2005-03-23; 收到修改稿日期: 2005-09-02

基金项目: 国家高技术 863-804-2 资助项目。

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研究生, 主要从事溶胶-凝胶薄膜的研究。E-mail: haiyuanli@sina.com

低、设备简单、清理容易、便于大面积使用和光学性能好等一系列优点,备受人们关注^[3~5]。

二氧化硅膜层有易吸潮、机械强度差等缺点,对其性能的研究和改进的工作需进一步开展^[6~8]。针对二氧化硅膜层易吸潮的问题,作者采用在氨气和六甲基二硅氮烷(HMDS)混合气氛中进行热处理的方法,提高了膜层疏水性,增强了膜层的透过率稳定性^[9]。

2 实验

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 烘烤 1 h 后搁入干燥箱中备用。

用分析纯的正硅酸乙酯、无水乙醇、氨水,在室温下以体积比 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:2:0.6:37$ 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 NH_3 催化剂,得到质量分数为 3% 的二氧化硅涂膜悬胶体。利用甲基三乙氧基硅烷进行水解,得到一种带甲基的硅氧烷的聚合物玻璃树脂,用无水乙醇稀释 10 倍得到良好的胶液。将制得的胶液按不同比例掺入二氧化硅悬胶体中,搅拌均匀。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 玻璃上涂制薄膜。采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 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。

3 结果与讨论

3.1 膜层的光学透过率变化

溶胶-凝胶二氧化硅膜层为多孔性薄膜,折射率低使得其减反性能好。图 1 为未掺有机硅膜层,含有机硅 ($\text{Si}-\text{CH}_3$) 质量分数为 0.35% 和 0.64% 的二氧化硅膜层经 200 °C 热处理 24 h 后的透过率曲线。从图 1 可看出,未掺有机硅的膜层透过率峰值为 99.25%,有机硅质量分数为 0.35% 的膜层透过率峰值为 99.7%,有机硅质量分数为 0.64% 的膜层透过率峰值为 98.3%,可见掺入有机硅影响膜层的减反性能。

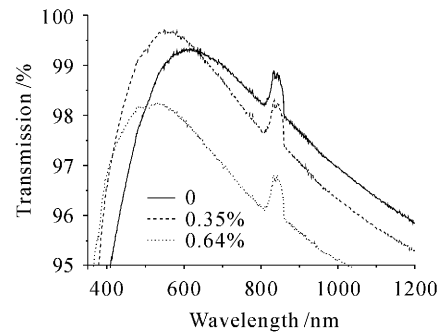


图 1 多孔 SiO_2 减反膜的 K9 玻璃透过率曲线
Fig. 1 Transmission of porous silica antireflective coating on K9 glass

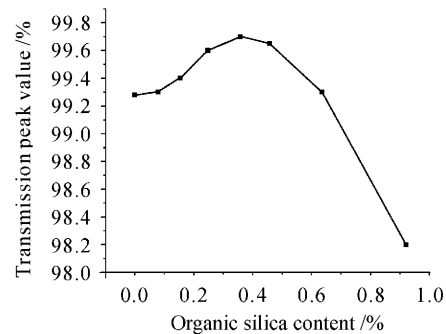


图 2 膜层的透过率峰值随有机硅 ($\text{Si}-\text{CH}_3$) 质量分数的变化曲线

Fig. 2 Transmission peak value of the coatings with different organic silica content

图 2 为膜层的透过率峰值随有机硅质量分数的变化曲线,有机硅 ($\text{Si}-\text{CH}_3$) 质量分数为 0~0.35% 时,膜层的透过率峰值随有机硅质量分数的增加而升高。当质量分数为 0.35% 左右时膜层透过率峰值达到最高,质量分数大于 0.35% 时峰值随质量分数的增加而降低。可见,有机硅的掺入影响了膜层的减反性能,质量分数为 0.35% 时,膜层的减反效果最好。经计算可知,当有机硅 ($\text{Si}-\text{CH}_3$) 质量分数为 0.35% 时, CH_3 与 Si 的摩尔比为 1/6.7,而 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 与二氧化硅悬胶体中的 Si 的摩尔比为 1/5.7。单层减反膜最佳折射率 $n_{\text{film}} = (n_{\text{air}} \times n_{\text{glass}})^{1/2}$,其中 $n_{\text{air}} = 1, n_{\text{glass}} = 1.5$,故 $n_{\text{film}} \approx 1.22$ 。二氧化硅减反膜层是多孔性的疏松结构,而掺入的有机硅溶胶粒子尺寸相对较小,结果有机硅的掺入增高了膜层的折射率。从图 2 可知,未掺有机硅的二氧化硅膜层折射率小于 1.22,当有机硅质量分数为 0.35%,即 CH_3 与 Si 的摩尔比为 1/6.7 时,膜层折射率接近 1.22,减反效果最好;而当有机硅质量分数继续升高时,膜层的折射率增高,使得膜层的透过率峰值降低。

3.2 膜层稳定性研究

二氧化硅膜层分子结构中含有许多 Si-OH 基团,该基团是极性亲水性基团,这使得膜层易吸附周围环境的水分子,而水分子的吸附使膜层的折射率增加,透过率降低。实验采用掺入有机硅的方法,目的是在膜层中加入疏水集团,提高膜层的疏水性。利用甲基三乙氧基硅烷进行水解有机硅,得到带甲基的硅氧烷的一种预聚合物,再用无水乙醇稀释 10 倍得到的溶胶液。该有机硅分子中有 Si-CH₃ 集团,该集团是非极性疏水的,可以提高膜层的疏水性。

图 3 为未掺入有机硅和掺入有机硅 (Si-CH₃) 质量分数为 0.35% 的膜层经 200 °C 热处理 24 h 后置于室温下相对湿度为 90%~96% (硫酸钾饱和溶液) 的干燥器中,在不同时间的透过率峰值降低值。从图可看出 30 天时未掺入有机硅的膜层透过率峰值降低了 0.387%,而掺入有机硅 (Si-CH₃) 质量分数为 0.35% 的膜层透过率峰值只降低了 0.1%;60 天时未掺入有机硅的膜层透过率峰值降低了 0.708%,而掺入有机硅 (Si-CH₃) 质量分数为 0.35% 的膜层透过率峰值只降低了 0.25%。可见,掺入有机硅 (Si-CH₃) 时透过率稳定性明显提高。

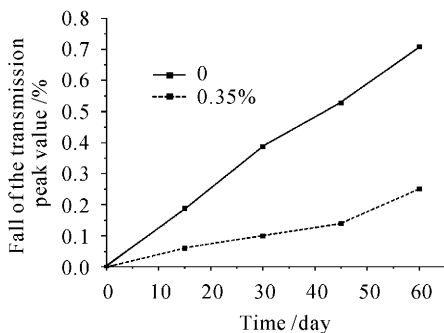


图 3 不同有机硅质量分数膜层随时间的透过率峰值降低值

Fig. 3 Fall of the transmission peak value of the coatings with different organic silica content with time

图 4 为掺入不同有机硅质量分数膜层的接触角变化。从图可看出膜层的接触角随有机硅质量分数的增加而增高,在有机硅 (Si-CH₃) 质量分数为 0~0.35% 时,膜层的接触角增高快,而有机硅 (Si-CH₃) 质量分数大于 0.35% 时,膜层的接触角增高趋缓。未掺入有机硅膜层的接触角为 30.5°,而有机硅 (Si-CH₃) 质量分数为 0.35% 时膜层的接触角为 104°,膜层的疏水性有了很大提高。

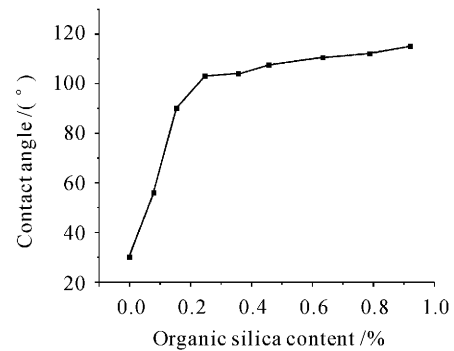


图 4 膜层与水的接触角随有机硅 (Si-CH₃) 质量分数的变化曲线

Fig. 4 Contact angle of the coatings with different organic silica content

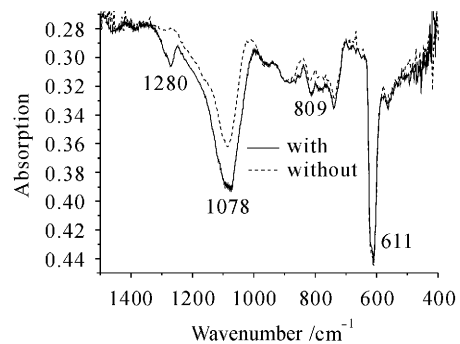


图 5 未掺入和掺入有机硅膜层的红外光谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of coatings with and without organic silica

图 5 为未掺入有机硅和有机硅 (Si-CH₃) 质量分数为 0.35% 的膜层的红外光谱图。图中 1078 cm⁻¹[7] 处为 Si-O-Si 的伸缩振动峰,611 cm⁻¹[10] 处为 Si-O-Si 的弯曲振动峰,809 cm⁻¹[11] 处为 Si-C 的伸缩振动峰,1280 cm⁻¹[8] 处为 C-H 面内弯曲振动峰。膜层中掺入有机硅后 Si-O-Si 的伸缩振动峰的强度增强, Si-C 伸缩振动峰和 C-H 面内弯曲振动峰的出现说明了 Si-CH₃ 疏水基团的存在。

3.3 激光损伤阈值

膜层的激光损伤阈值在高功率激光器研究中是一个非常重要的指标。多孔二氧化硅膜层是高激光损伤阈值的光学薄膜,我们在专用测试激光器上进行测试。涂于 K9 或石英玻璃的二氧化硅单层减反膜激光破坏阈值 (1053 nm/1 ns) 为 15~20 J/cm²。有机硅 (Si-CH₃) 质量分数为 0.35% 的膜层激光损伤阈值亦在此范围内,这满足高功率激光研究对膜层的性能要求。

4 结 论

未掺入有机硅膜层的透过率稳定性受环境相对湿度影响比较大。掺入有机硅,膜层中添加了 Si-CH₃ 疏水基团,大幅度提高了膜层的疏水性。当 Si-CH₃ 与二氧化硅悬胶体中的 Si 的摩尔比为 1/5.7 时,即含 Si-CH₃ 质量分数为 0.35% 时的二氧化硅膜层,其减反效果好,疏水性也高,大幅度提高了膜层的透过率稳定性。有机硅(Si-CH₃)质量分数为 0.35% 时对二氧化硅膜层具有高激光损伤阈值的性能没有影响。

参 考 文 献

- Ian M. Thomas. Optical and environmentally protective coatings for potassium dihydrogen phosphate(KDP) harmonic converter crystals [C]. *SPIE*, 1991, **1561**:70~82
- 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
- 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):220~223
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):220~223
- Jia Qiaoying, Le Yueqin, Tang Yongxing *et al.*. Broadband and scratch-resistant antireflective coating composed of SiO₂/TiO₂ 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 SiO₂/TiO₂ 增透膜[J]. *光学学报*, 2004, **24**(1):65~69
- Lü Haibing, Wei Yun, Jiang Xiaodong *et al.*. Study of broad band 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
- Philippe F. Belleville, Herré G. Folch. Ammonia-hardening of porous silica antireflective coatings [C]. *SPIE*, 1994, **2288**:25~32
- 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
- I. 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
- Li Haiyuan, Tang Yongxing. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing [J]. *Chinese J. 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
- Rui M. Almeida, Carlo G. Pantano. Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(8):4225~4232
- Meng Lingzhi, He Yongbing. *Organic Spectral Analysis* [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 1997
孟灵芝,何永炳. *有机波谱分析* [M]. 武汉:武汉大学出版社, 1997