

高低温热处理溶胶凝胶 SiO₂ 减反膜的稳定性

沈 斌^{1,2}, 李海元¹, 熊 怀¹, 张 旭¹, 唐永兴¹

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所 高功率激光物理联合实验室, 上海 201800)

(2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 以正硅酸乙酯作为前驱体, 乙醇作为溶剂通过溶胶凝胶法制备了二氧化硅悬浮液, 经粒径测试观察了溶胶体系的平衡稳定性, 颗粒粒径在 4 个月的时间内基本保持在 6.5 nm 左右。运用提拉法以一定的速度在石英玻璃基片上涂膜, 分别进行 200 和 800 马弗炉热处理。经过 800 热处理的膜层透过率曲线向短波方向移动, 两者透过率峰值波长相差近 210 nm, 但透过率峰值均超过 99.8%, 光学性能优异。在不同湿度环境下研究不同温度热处理的膜层稳定性, 200 热处理的膜层在不同湿度环境下透过率均大于 99.9%, 膜层峰值波长在高湿度环境中减小约 150 nm; 800 热处理的膜层在高湿度环境下透过率下降 0.3%, 膜层峰值波长基本保持在 600 nm。

关键词: 溶胶凝胶; 二氧化硅; 热处理; 稳定性

中图分类号: O648.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)S1-198-04

溶胶凝胶方法作为一门成熟制备材料的技术已经得到很好的发展, 而溶胶凝胶法制备的 SiO₂ 减反膜已成为高功率激光实验装置中的一个重要技术组成部分。与传统物理镀膜相比, 溶胶-凝胶法制备减反膜拥有设备简单、镀膜方便、价格低廉等优势^[1]。20 世纪 70 年代以来, 国内外许多研究组都对溶胶凝胶 SiO₂ 减反膜进行了研究并取得重大进展^[2-4]。

溶胶凝胶法通过碱催化制备获得的 SiO₂ 减反膜具有疏松的多孔性结构, 膜层孔隙率高、比表面积大、折射率低, 同时具备高透过率和高激光破坏阈值的特点。制备溶胶过程的工艺参数对薄膜的结构有重要影响, 文献[5,6]报道了 H₂O/TEOS 比, pH 值, 反应温度等因素对最终膜层结构和性能的影响。另一方面, 涂膜之后的热处理工艺也会对膜层的结构和性能产生影响。目前, 运用于高功率激光器中的化学膜通常在涂膜后会进行 100~180 的热处理, 而本研究将从涂膜后的膜层低温和高温热处理方法对膜层性能的影响进行讨论, 同时观察胶体本身的稳定性。

1 实 验

溶液配制使用的试剂为电子纯的正硅酸乙酯、优级纯的无水乙醇、分析纯的氨水, 在室温条件下将 Si(OC₂H₅)₄·H₂O、NH₃、C₂H₅OH 以摩尔比 1:2:0.9:34.2 进行混合搅拌, 密封放置于 50 烘箱中陈化 6 d, 经真空回流 6 h 除去多余的催化剂氨, 得到二氧化硅悬

浮胶体。

采用乙醇清洗石英基片 (25 mm), 使用自制拉膜机进行涂膜, 拉膜速度为 6~10 cm/min, 经热处理后固化成膜。

将制备的膜层样品放置在相对湿度分别为 40% 左右超净实验室和 90% 左右的密封容器中, 实验环境温度 20 。

采用马尔文激光粒度仪 (Nano ZS) 测试溶液粒径; 采用红外光谱仪 (Nicolet 6700)、分光光度计 (Lambda 900)、接触角测量仪 (OCA 40) 分别测试膜层的红外结构、透过率、接触角。

2 结果与讨论

2.1 溶胶的稳定性

在以氨水作为催化剂的碱催化体系中制备获得的二氧化硅溶胶其水解反应是由 OH⁻亲核取代引起的, 经过水解、缩聚过程后形成稳定的二氧化硅悬浮胶体溶液。通过测试涂膜液颗粒度随时间变化来判断配制溶胶的稳定性, 结果见图 1, 由图 1 可以看到, 通过近 5 个月对溶胶颗粒度的测试表明, 颗粒度大小基本不发生变化, 颗粒平均粒径基本维持在 6.5 nm 左右。图 2 是该溶胶刚配制完成和放置 160 d 后测试得到的粒径分布图。粒径分布均为单峰, 且分布峰宽比较窄, 两次状态基本相同, 说明该溶胶稳定性优异, 溶胶体系状态稳定, 没有颗粒聚集趋势。

收稿日期: 2015-12-18

作者简介: 沈 斌, 男, 1987 年生, 硕士生, 中国科学院上海光学精密机械研究所 高功率激光物理实验室, 上海 201800, 电话: 021-69918773, E-mail: bing2011@siom.ac.cn

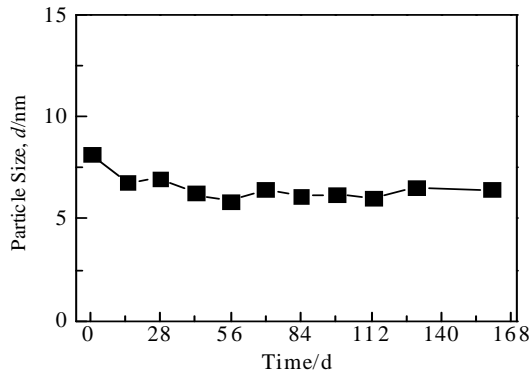


图 1 溶液粒径随时间变化

Fig.1 Variation of solution particle size with time

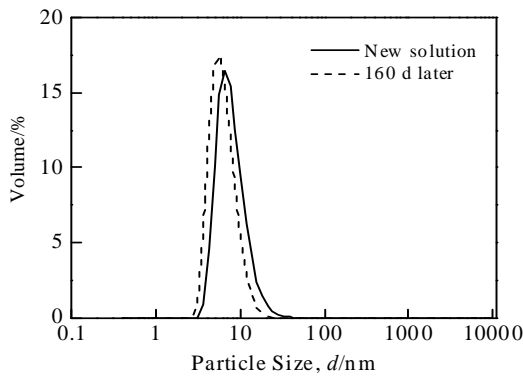


图 2 不同时间溶液粒径分布

Fig.2 Particle size distribution of the solution at different time

2.2 热处理工艺对膜层的影响

2.2.1 膜层结构

溶胶凝胶法制备得到的二氧化硅减反膜中含有大量氢键，经热处理后可以去除膜层中的极性基团。方平安等^[7]经过差热分析得到，110℃以下凝胶表层溶剂及水分挥发；110~210℃凝胶孔洞内溶剂和水分挥发以及硅羟基间相互脱水发生缩聚，但还有少量硅羟基存在；490℃时凝胶基本达到恒重，表明分子间水分已基本脱去。使用红外光谱仪对二氧化硅减反膜进行红外结构测试，结果见图 3，可以看到，经过马弗炉 200℃和 800℃热处理的膜层中基团结构基本相同。从图 3 中可以看到，在 3400 cm⁻¹附近没有 OH 基团特征峰^[5]，说明膜层基本完全脱水缩聚；1090 cm⁻¹处和 613 cm⁻¹处的特征峰分别是 Si-O-Si 基团的伸缩振动峰和弯曲振动峰^[8]，说明膜层中主要存在着大量的硅氧硅基团。

2.2.2 膜层透过率

多孔性二氧化硅减反膜具有低折射率，可以通过

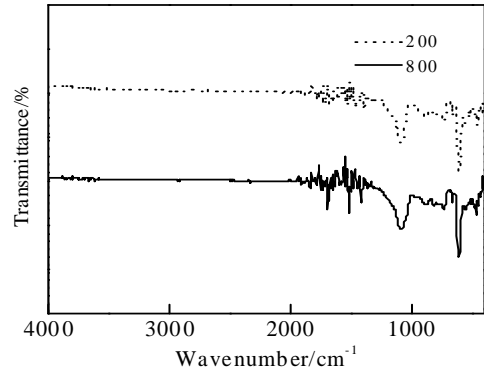


图 3 不同温度热处理膜层的红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of the films heat-treated at different temperatures

调节膜层厚度在特定的波长范围实现减反效果。以相同的涂膜工艺在石英基片上涂膜，在后处理阶段通过马弗炉分别进行 200℃和 800℃/0.5 h 烧结固化成膜，再通过分光光度计进行透过率测试。图 4 是不同温度热处理膜层的透过率曲线。两者的透过率峰值都超过 99.8%，透过率优异，但经过 800℃热处理的膜层透过率曲线向短波方向移动，两者透过率峰值波长相差近 210 nm，说明经过高温热处理的膜层变薄。二氧化硅减反膜孔隙率高，经过高温热处理脱水后膜层结构更致密。

2.2.3 膜层接触角

二氧化硅减反膜在激光器中使用，由于其多孔结构的特性会受到环境中各种气体及微小颗粒的影响，从而会对膜层的使用稳定性产生影响。为了延长膜层的使用寿命，通常会采用非极性键代替极性键的方法使得膜层表面不易受环境影响。如图 5 所示，在实验中，对经过马弗炉不同温度热处理膜层进行接触

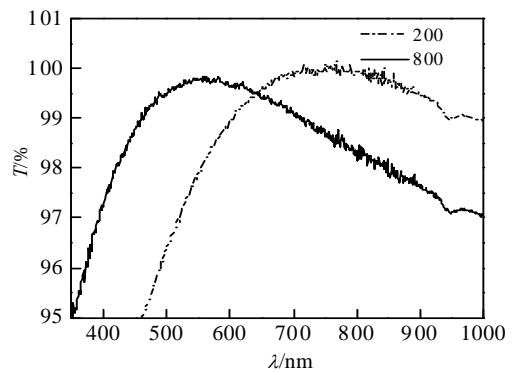


图 4 不同温度热处理膜层的透过率曲线

Fig.4 Transmittance of the films heat-treated at different temperatures

角测试,发现经过 200 °C 热处理的膜层接触角平均值达到 114.7°,已呈现疏水性能。这是因为在在马弗炉 200 °C 热处理里时,马弗炉实际的温度冲高到了 220 °C,在该温度下膜层中的溶剂和水分已经完全挥发,硅羟基间脱水缩聚形成硅氧硅基团,而硅氧硅基团本身就是非极性基团。经过 800 °C 热处理膜层的接触角平均值则只有 27.8 °。这是因为经过如此高的温度烧结后,膜层中基团本身的结构发生断裂及破坏,膜层表面以单独的微小颗粒存在,水滴几乎已铺展于膜层表面。

此外,通过对 200 °C 热处理膜层的接触角随时间的变化(图 6)发现,接触角稳定。从图 6 中可以看到,在湿度 45%左右的环境中放置近 3 个月,膜层的接触角只降低 5°左右。说明通过此温度热处理的膜层结构与疏水性能稳定,不容易受到环境的影响。

2.3 不同湿度环境下膜层性能

以 6.5 cm/min 拉膜速度制备的膜层经过 200 °C 热处理和以 9.5 cm/min 拉膜速度制备的膜层经过 800 °C 热处理,得到厚度均在 600 nm 左右的二氧化硅减反膜。将膜层样品分别置于相对湿度 40%和 90%的环境中一定时间,测试膜层透过率结果见表 1、表 2。

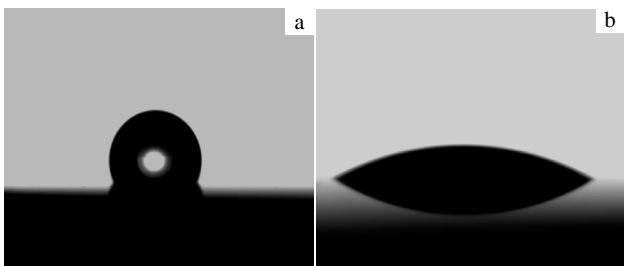


图 5 不同温度热处理膜层接触角

Fig.5 Contact angle of the films heat-treated at different temperatures: (a) 200 °C and (b) 800 °C

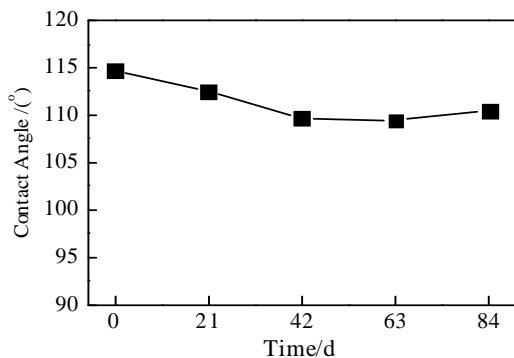


图 6 200 °C 热处理膜层接触角随时间的变化

Fig.6 Variation of contact angle of the film heat-treated at 200 °C with time

经过将近 3 个月时间的测试发现,200 °C 热处理膜层在 40%相对湿度环境中的透过率峰值及相应峰值波长基本保持在 99.9%以上及 600 nm 左右;在 90%相对湿度环境中的透过率峰值略微下降 0.05%,但膜层峰值波长明显减小。膜层变薄的主要原因可能是膜层长时间处于湿度较大的环境中,在水汽的冲击下产生销溶^[7]。因此,如果该膜层在高湿环境下使用将会使得原先高透过率波段透发生偏移。

800 °C 热处理膜层在不同湿度环境下膜层的透过率峰值波长都基本保持在 600 nm 左右,而在高湿度环境下透过率下降比较明显,接近 0.3%。有可能因为经过高温热处理的膜层不再以胶团网状的结构呈现,而是变成了球状孤立的粒子^[9],容易受到环境中水汽的影响而导致透过率降低。

表 1 200 °C 热处理膜层的透过率

Table 1 Transmittance of the film heat-treated at 200 °C

Time/d	Peak value/% (40%RH)	Wavelength/nm (40%RH)	Peak value/% (90%RH)	Wavelength/nm (90%RH)
0	99.96	600	99.96	600
21	99.99	574	99.93	500
42	99.92	630	99.90	470
63	99.94	573	99.92	452
84	99.95	618	99.91	451

表 2 800 °C 热处理膜层的透过率

Table 2 Transmittance of the film heat-treated at 800 °C

Time/d	Peak value/% (40%RH)	Wavelength/nm (40%RH)	Peak value/% (90%RH)	Wavelength/nm (90%RH)
0	99.91	605	99.91	605
21	99.97	635	99.97	597
42	99.96	613	99.61	629
63	99.96	603	99.79	624
84	99.96	650	99.82	629

3 结 论

1) 以一定的配比通过溶胶凝胶法制备的二氧化硅悬浮液稳定性优异,溶液存放时间长。

2) 通过 200 °C 热处理的膜层优于 800 °C 热处理的膜层,该膜层网状结构致密,不易受环境影响,在高低湿度环境中膜层透过率基本不发生变化。

参考文献 References

[1] Yan lianghong(宴良宏), Jiang Xiaodong(蒋晓东), Jiang Bo (江波) et al. High Power Laser and Particle Beams (强激光

- 与粒子束) [J], 2007, 19(5): 767
- [2] Suratwala T I, Hanna M L, Miller E L *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2003, 316:349
- [3] Bautista M C, Morales A. *Solar Energy Materials & Solar Cells* [J], 2003, 80: 217
- [4] Le Yueqin(乐月琴), Zhang Weiqing(张伟清), Tang Yongxing(唐永兴) *et al.* *Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报)*[J], 1998, 5: 48
- [5] Liu Xiaolin(刘小林), Zhang Weiqing(张伟清), Liang Peihui(梁培辉). *Acta Photonica Sinica(光子学报)*[J], 2000, 29(11): 1035
- [6] Ömer Kesmez , Esin Burunkaya , Nadir Kiraz *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2011, 357: 3130
- [7] Fang Pingan(方平安), Wu Zhaoping(吴召平). *Glass & Enamel(玻璃与搪瓷)*[J], 2000, 28(3): 13
- [8] Xiong Huai(熊 怀), Li Haiyuan(李海元), Tang Yongxing(唐永兴). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(S2): 224
- [9] Tang Dian(唐 电), Wang Yongkang(王永康), Li Yongsheng(李永胜) *et al.* *Chlor-Alkali Industry(氯碱工业)*[J], 1997, 5: 25

Stability of the Sol Gel Silica Antireflective Film Heat Treated at High and Low Temperature

Shen Bin^{1,2}, Li Haiyuan¹, Xiong Huai¹, Zhang Xu¹, Tang Yongxing¹,

(1. National Laboratory on High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China)

(2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The silica suspension was prepared by a sol gel method using tetraethylorthosilicate (TEOS) as precursor and ethanol as solvent. The stability of the sol system was observed by particle size test. The particle size maintained at about 6.5 nm for 4 months. The quartz substrates were coated by a dipping method and heat treated at 200 and 800 in a muffle burner. The film transmittance curve moves to short wavelength direction by about 210 nm, and both the transmittance peaks are more than 99.8%. Therefore, the film' optical properties are excellent. The stabilities of film heat treated at different temperatures were researched in different humidity environments. The transmittances of the films heat treated at 200 are more than 99.9% and the wavelength of film transmittance peak decreases by about 150 nm. The transmittances of the films heat treated at 800 reduces by 0.3% and the wavelength of film transmittance peak maintain at 600 nm.

Key words: sol gel; silica; heat treatment; stability

Corresponding author: Shen Bin, Candidate for Master, National Laboratory on High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, P. R.China, Tel: 0086-21-69918773, E-mail: bingo2011@siom.ac.cn