

文章编号: 100124322(2004)1021281205

# 短波段光学减反膜的溶胶<sup>2</sup>凝胶法制备及性能分析<sup>X</sup>

肖轶群<sup>1</sup>, 沈 军<sup>1</sup>, 姚兰芳<sup>1,2</sup>, 王 珊<sup>1</sup>, 杨 帆<sup>1</sup>

(1. 同济大学 波耳固体物理研究所, 上海 200092; 2. 上海理工大学 理学院 物理系, 上海 200093)

**摘 要:** 随着大型激光器的发展, 对短波段减反膜的要求日益提高, 其中钕玻璃激光三倍频(355nm)的减反射成为新的技术要点。采用溶胶<sup>2</sup>凝胶工艺合成 SiO<sub>2</sub> 溶胶, 采用提拉镀膜法制备纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 薄膜厚度为 75nm, 折射率控制在 1.22, 镀制在石英基底上的薄膜其 355nm 波长的反射率仅为 0.2%。通过氨处理工艺和薄膜的表面修饰, 薄膜的抗磨擦性能和疏水性能大大提高, 薄膜经过蘸有灰尘、乙醇的棉花球擦洗 20 次和 50 次后, 透射率最大值仅分别降低 0.13% 和 0.39%, 与水珠的接触角达到 110°。

**关键词:** 溶胶<sup>2</sup>凝胶; 减反膜; 激光三倍频; 疏水性; 激光损伤阈值

**中图分类号:** O484 **文献标识码:** A

随着强激光系统的升级换代, 对大口径高标准光学元件的需求量越来越大。激光技术的发展对光学元件上的减反膜的要求日益提高, 传统的光学薄膜镀膜工艺在制作成本和薄膜的抗激光损伤方面遇到了强有力的挑战, 同时由于在镀膜时的高温处理容易使元件变形, 制造大尺度或形状不规则的元件时受到镀膜设备的限制, 因此迫切需要寻找新的制膜工艺来满足新的需要。经过大量的实验研究, 证明采用溶胶<sup>2</sup>凝胶法(Sol<sup>2</sup>Gel)制备光学薄膜是一种很有前途的新工艺<sup>[1]</sup>, 它具有薄膜微结构可控、折射率可调、减反射效果好、激光损伤阈值高等优点<sup>[2]</sup>。

利用溶胶<sup>2</sup>凝胶法制备 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒减反膜在国内已有报导, 然而由于当膜层厚度较薄时结构控制困难等原因, 短波段减反膜的化学法制备仍是一大难点。溶胶<sup>2</sup>凝胶法制备的 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 是一种具有纳米尺度网络结构的多孔膜<sup>[3]</sup>, 其胶粒表面存在大量的亲水性 OH 基团, 使薄膜易于吸附空气中的水分<sup>[4]</sup>, 进而降低薄膜的质量和光学性能, 甚至会引引起薄膜发生霉变。本文以正硅酸乙酯为前驱体, 利用溶胶<sup>2</sup>凝胶法成功探索出制备短波段减反膜的成熟工艺; 另外利用三甲基氯硅烷溶液对薄膜进行表面修饰, 改善了薄膜的疏水性能, 提高了薄膜的稳定性; 采用氨气后处理工艺解决了薄膜抗磨性差的问题<sup>[5]</sup>。

## 1 实验过程

### 1.1 溶胶的制备过程

以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体, 氨水为催化剂制备 SiO<sub>2</sub> 溶胶。将 TEOS、去离子水和无水乙醇按照物质的量比例 1 2 40 混合搅拌, 在室温下静置老化 4~7d 后, 溶胶呈现白色乳光。然后将老化后的溶胶在 80 °C 下回流 10h, 除去溶胶中的催化剂氨气, 以防止溶胶进一步水解缩聚。

### 1.2 薄膜的制备过程

在清洁干燥(相对湿度小于 60%)的环境下, 采用提拉法在清洁的石英玻璃、K9 玻璃和单晶硅基底上镀制薄膜。镀膜设备为 CHEMAT DIPMASTER 200, 提拉速度在 0~72cm/min 之间可调。在镀膜环境和薄膜工艺参数稳定的条件下, 薄膜的厚度主要与提拉速度有关, 通过对薄膜厚度与提拉速度之间的关系进行精确定标, 即可得到预期厚度的 SiO<sub>2</sub> 纳米多孔减反膜。

### 1.3 薄膜的表面修饰与后处理

将镀制好的薄膜迅速取出, 放置在浓度为 10% 的三甲基氯硅烷溶液(溶剂为正己烷)中浸泡 10h, 取出后再将薄膜放置于无水乙醇中浸泡老化 30min, 然后将修饰完毕的薄膜放置在氨气气氛中处理 30min, 待自然干燥后, 放置到 80 °C 的恒温烘箱中热处理 1h, 完成热处理后即得到所需的 SiO<sub>2</sub> 纳米多孔薄膜。

X 收稿日期: 2004201204; 修订日期: 2004206210

基金项目: 国家自然科学基金重点项目资助课题(20133040); 国家 863 计划项目资助课题, 教育部跨世纪优秀人才资助计划、上海市重点学科建设项目、上海市科委中法合作项目、上海市纳米科技与产业发展促进中心等资助课题

作者简介: 肖轶群(1982—), 男, 博士研究生, 江西新余人, 从事溶胶<sup>2</sup>凝胶机理及纳米多孔光学薄膜的研究; E-mail: xiaoyiqun@physics.tongji.edu.cn.

## 1.4 薄膜的表征

使用椭圆偏振光谱仪(ELLIPSA型,波长范围200~800nm)测量薄膜的厚度和折射率光谱;使用光谱仪(JASCO V2570型UV2Vis2VIR分光光度计)测量与基底和薄膜垂直入射时的透射光谱以及入射角为5°的反射光谱;采用原子力显微镜(韩国PSIA Corporation XE2100 Advanced Scanning Probe Microscope)观测薄膜形貌特征及其微结构;红外光谱的分析采用红外分光光度计(BRUKER TENSOR27 FTIR)。薄膜的激光损伤阈值按ISO11254—2.1的测试规范测量<sup>[6]</sup>(激光介质为Nd:YAG晶体棒,激光波长1064nm,输出能量800mJ,脉冲宽度15ns,测试时的脉冲重复频率为1Hz,上海光机所研制)。

## 1.5 接触角的测量

实验中使用自制的接触角测试仪测量接触角,由一台JCD3读数显微镜改装而成,测量时将其物镜调整为水平方向,首先使目镜十字叉丝与基片表面平行,然后转动目镜使叉丝与水滴边缘相切,由目镜上记录所转动的角度即可读出接触角的大小,测量精度为1°。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 光学性能测量

对薄膜的折射率和厚度进行测量,经表面修饰和未经过表面修饰的薄膜的折射率光谱如图1所示。仅经过热处理的薄膜在350~750nm波长范围内时其折射率基本保持在1.20~1.22之间,而经过表面修饰后薄膜折射率有微小的提高,这是由于表面修饰过程中薄膜孔洞被修饰基团部分填补的原因。在稳定的镀膜环境和固定的工艺参数条件下,薄膜厚度主要由提拉速度决定。如表1所示,通过对薄膜厚度与提拉速度之间的关系进行精确定标,即可得到预期厚度的SiO<sub>2</sub>纳米多孔减反膜。

表 1 薄膜厚度与提拉镀膜速度的关系

Table.1 Relation of film thickness and coating speed

| coating speed/ (cm min <sup>-1</sup> ) | 2.5  | 5.0   | 10.0  | 17.5  |
|--|------|-------|-------|-------|
| thickness/ nm                          | 73.2 | 100.2 | 168.6 | 246.5 |

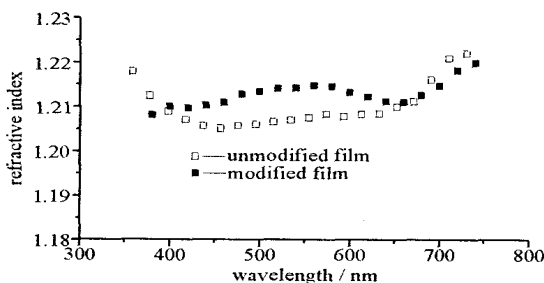


Fig. 1 Refractive index of the modified and unmodified film

图 1 经表面修饰和未经表面修饰的薄膜折射率谱

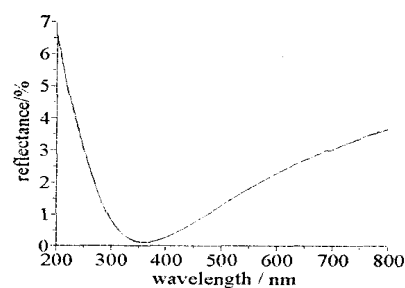


Fig. 2 Reflectance spectra of hydrophobic SiO<sub>2</sub> film (silica substrate)

图 2 疏水型 SiO<sub>2</sub> 薄膜的反射率光谱(石英玻璃基底)

经过表面修饰的薄膜在355nm波长的折射率为1.219,消光系数为 $1.18 \times 10^{-4}$ ,厚度为75nm。图2为石英玻璃基底上SiO<sub>2</sub>薄膜的反射率曲线,由图中可知,355nm波长处反射率仅为0.2%。经测量,薄膜的激光损伤阈值达到 $24\text{J}/\text{cm}^2$ ,完全符合大型激光器光学元件减反膜的性能要求。

### 2.2 疏水性能研究

利用自制接触角测试仪对表面修饰前后薄膜的疏水角进行测量,结果发现未经三甲基氯硅烷溶液修饰的普通薄膜在热处理后与表面水滴的接触角仅为45°,与普通玻璃基底接近,水滴接触对薄膜的质量影响较大;经过表面修饰的薄膜与水滴的接触角达到110°,水滴接触对薄膜质量影响极小,薄膜疏水效果十分明显。

Takeda<sup>[4]</sup>等人的研究表明,薄膜的亲水性能极大地依赖于胶粒表面OH基团的密度,OH基团的含量越大,薄膜越易于吸附空气中的水分。利用三甲基氯硅烷对薄膜进行表面修饰,即用非活性的-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>基团取代薄膜表面存在的部分-OH中的H,具体的反应为



SiO<sub>2</sub> 溶胶的制备过程中使用乙醇为溶剂,乙醇的表面张力较大,而修饰液三甲基氯硅烷的表面张力较小。

薄膜制备完成后,其孔隙中剩余了大量未挥发的乙醇溶剂,若直接用三甲基氯硅烷修饰,则可能由于表面张力的差异引起薄膜孔洞坍塌,导致薄膜微结构的破坏。因此在实验中使用正己烷为溶剂的三甲基氯硅烷溶液作为修饰液。由于正己烷与三甲基氯硅烷表面张力接近,这样薄膜在修饰之前,孔隙中的乙醇溶剂被表面张力较小的正己烷替换,从而避免了薄膜结构的破坏。

### 2.3 红外特性研究

上述的分析可以从薄膜的红外特性中得到证实。图 3 表示 SiO<sub>2</sub> 纳米多孔减反膜在表面修饰前后的红外光谱曲线的比较。图中在 455, 809 和 1 083cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别代表 Si—O—Si 键的反对称伸缩、对称伸缩和弯曲振动, 3 400cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰代表了 OH 基团的反对称伸缩振动, 965cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰则是 Si—OH 键的伸缩振动, 1 631cm<sup>-1</sup> 处的峰值为空气中的水引起的振动, 为环境噪声, 另外在 2 980cm<sup>-1</sup> 附近出现了代表 Si—O—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 键的吸收峰, 这表明薄膜中仍含有少量未水解的硅乙氧基团。对比表面修饰前后的曲线可以看出, 修饰后的薄膜在 3 436cm<sup>-1</sup> 附近的 OH 基团的振动峰明显减弱, 965cm<sup>-1</sup> 附近的 Si—OH 伸缩振动峰则几乎完全消失。同时在 849cm<sup>-1</sup> 附近出现新的吸收峰, 代表了 CH<sub>3</sub> 基团<sup>[7]</sup>。可见, 修饰膜中 SiO<sub>2</sub> 胶粒表面的 —OH 中的 H 已被 —Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基团部分取代, 这与上述的机理分析完全相符。

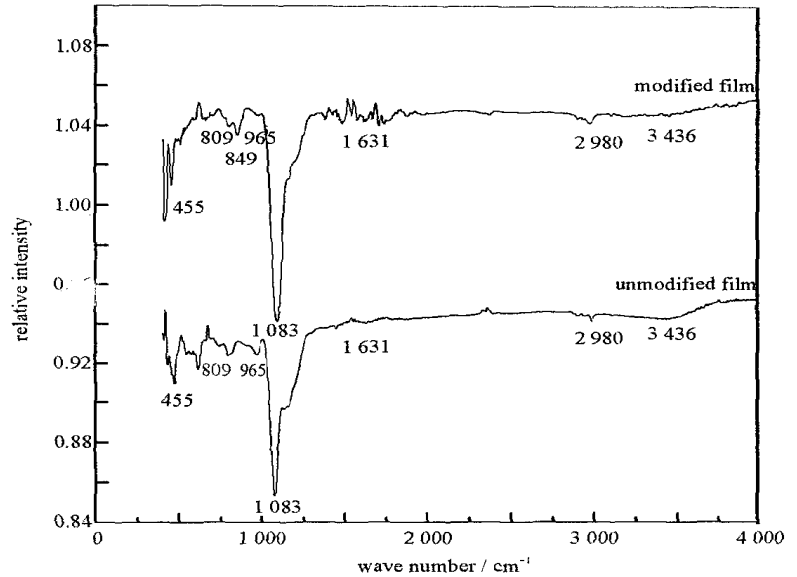


Fig. 3 IR curve of the unmodified and modified SiO<sub>2</sub> film

图 3 SiO<sub>2</sub> 薄膜表面修饰前后的红外光谱曲线

### 2.4 抗磨擦性能研究

采用蘸有灰尘、乙醇的棉花球擦拭薄膜的方法研究薄膜的抗磨擦性能。对反复擦拭后的薄膜进行透射率光谱分析, 比较擦拭前后透射率最大值的变化。图 4、图 5 所示为对未经氨处理的薄膜和经过氨处理的薄膜擦拭 20 和 50 次前后透射率光谱曲线。从图中可以看出, 在经 20 次和 50 次擦拭以后, 未经氨处理的薄膜透射率最大值分别降低了 2.5 % 和 4.1 %, 而经过氨处理的薄膜透射率最大值则仅分别降低 0.13 % 和 0.39 %。可见, 经过氨处理, 薄膜的抗磨擦性能得到了显著的提高。

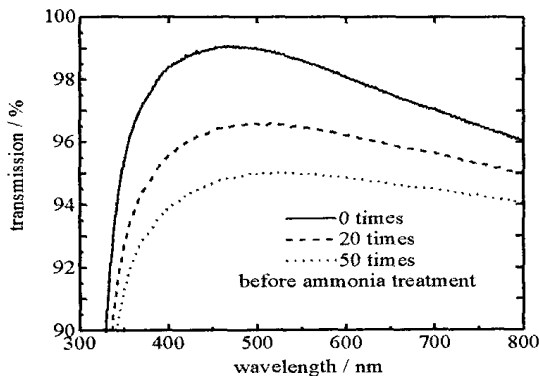


Fig. 4 Transmission spectra of the coatings with different abrasive times before ammonia treatment

图 4 氨处理前不同擦拭次数后薄膜的透射谱

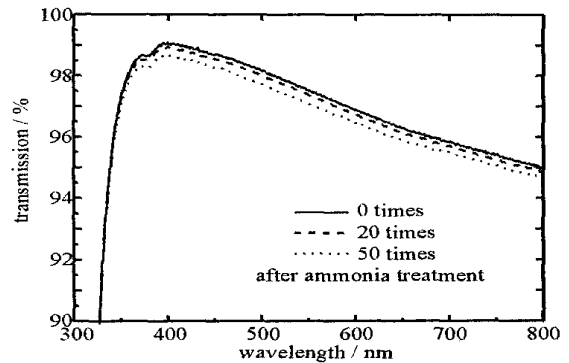


Fig. 5 Transmission spectra of the coatings with different abrasive times after ammonia treatment

图 5 氨处理后不同擦拭次数后薄膜的透射谱

在碱性催化下采用溶胶2凝胶法制备 SiO<sub>2</sub> 薄膜的过程中, 前驱体的水解速度小于缩聚速度<sup>[8]</sup>, 这导致薄膜的网络结构多以无定型 SiO<sub>2</sub> 颗粒组成的团簇构成<sup>[9]</sup>, 团簇之间孔隙率高, 结构较为疏松, 结合力低, 同时薄膜与

基底之间是物理结合,亲和力不够强,因此薄膜的抗磨擦性能比较差<sup>[10]</sup>。而薄膜在氨气氛处理的过程中,原本 $\text{SiO}_2$ 胶体颗粒表面的自由羟基在氨、水的作用下进一步键合,形成牢固的硅氧桥(如图6所示),将相邻胶体颗粒连接在一起,从而使薄膜的抗磨擦性能大幅度地提高。

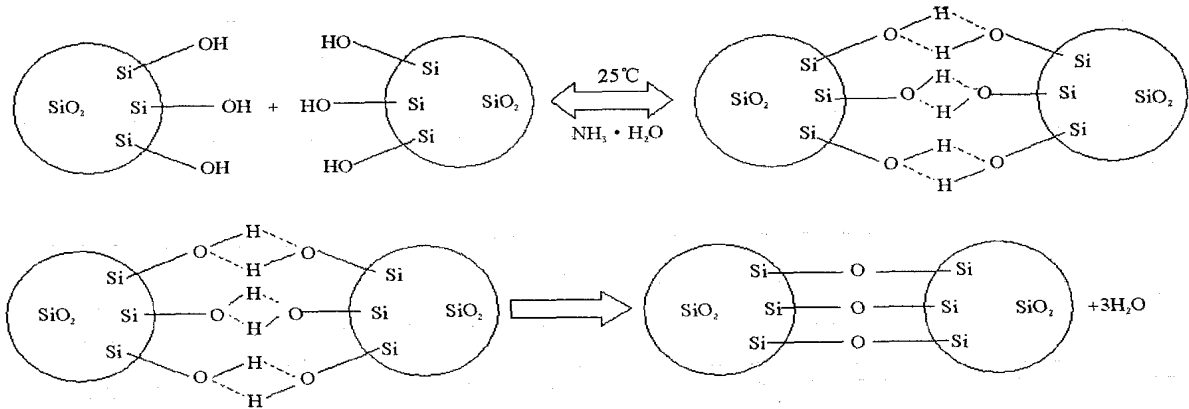


Fig. 6 Principle of reaction during ammonia treatment

图6 氨气氛的后处理反应原理

图7是薄膜在氨处理前后的AFM表面形貌图,由图中可以看出薄膜在氨处理前表面颗粒疏松、平整度差;而在氨处理后, $\text{SiO}_2$ 颗粒在硅氧桥的偶联下,颗粒间紧密结合,表面平整度增高,薄膜的抗磨擦性能由此得到提高。

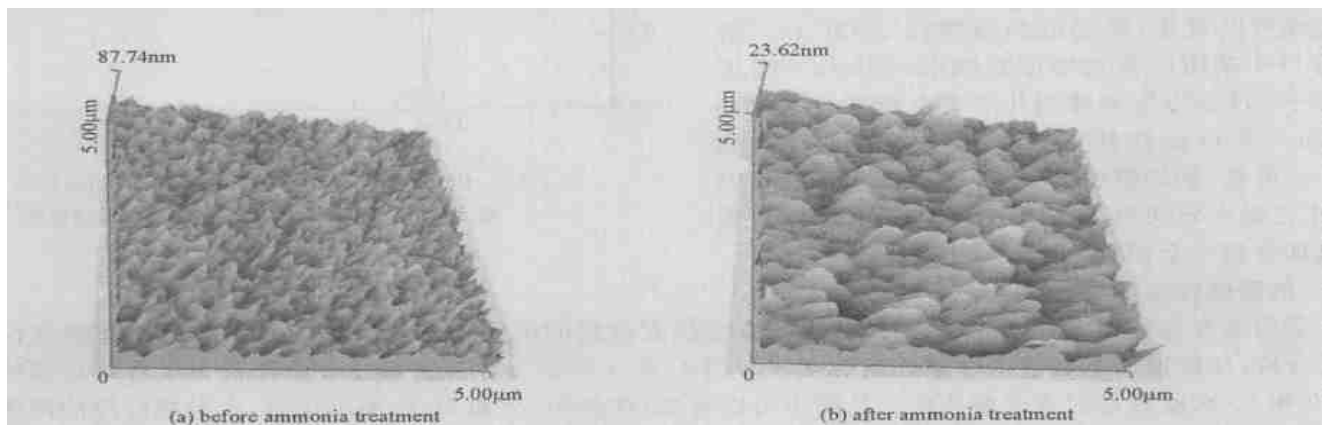


Fig. 7 AFM photo of the  $\text{SiO}_2$  film (silica substrate)

图7  $\text{SiO}_2$ 薄膜的原子力显微镜图片(石英玻璃基底)

### 3 结论

采用溶胶2凝胶技术,成功制备了应用于短波段减反射的高激光损伤阈值 $\text{SiO}_2$ 纳米多孔薄膜,该薄膜在钕玻璃激光三倍频波段反射率仅为0.2%。利用氨处理和表面修饰改善了薄膜的抗磨擦性能和疏水性能,薄膜经过蘸有灰尘、乙醇的棉花球擦洗20次和50次后,透射率最大值则仅分别降低0.13%和0.39%,与水珠的接触角达到 $110^\circ$ 。

### 参考文献:

- [1] Thomas I M. High laser damage threshold porous silica antireflective coating [J]. *Applied Optics*, 1986, **25**(9):1481—1483.
- [2] Thomas I M. Methods for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44 [J]. *Applied Optics*, 1992, **31**(28):6145—6149.
- [3] Wang J, Shen J, Zhou B. Cluster structure of silica aerogel investigated by laser ablation [J]. *Nanostructural Material*, 1998, **10**:909.
- [4] Takeda S, Fukawa M, Mayashi Y, et al. Surface OH group governing adsorption properties of metal oxide films [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **339**:220—224.
- [5] Wu G M, Wang J, Shen J, et al. Properties of Sol2Gel derived scratch2resistant nano2porous silica films by a mixed atmosphere treatment [J]. *Journal of Non2Crystalline Solids*, 2000, **275**:169—173.

- [6] 杨帆, 沈军, 吴广明, 等. 溶胶凝胶光学薄膜的激光损伤研究 [J]. 强激光与粒子束, 2003, 15(5): 439—443. (Yang F, Shen J, Wu G M, et al. Laser damage of Sol-Gel thin film. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, 15(5): 439—443)
- [7] 中西香尔, 索罗曼 P H. 红外光谱分析 100 例 [M]. 北京: 科学出版社, 1984. (Nakanishi K, Solomon P H. Infrared absorption spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 1984)
- [8] 沈军, 王珏, 吴翔. 硅气凝胶和它的分形结构 [J]. 物理, 1994, 23(8): 483—487. (Shen J, Wang J, Wu X. The fractal structure of silica aerogel. *Physics*, 1994, 23(8): 483—487)
- [9] 徐耀, 范文浩, 黄祖鑫, 等. 溶胶凝胶法制备抗激光损伤 SiO<sub>2</sub> 疏水减反射膜 [J]. 强激光与粒子束, 2004, 16(1): 40—44. (Xu Y, Fan W H, Huang Z X, et al. Preparation of hydrophobic anti-reflective SiO<sub>2</sub> films for high laser resistance by Sol-Gel process. *High Power Laser and Particle Beams*, 2004, 16(1): 40—44)
- [10] Wu G M, Wang J, Shen J. Strengthening mechanism of porous silica films derived by two-step catalysis [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, 34: 1301—1307.

## Preparation of hydrophobic short waveband antireflective film by Sol-Gel process and its performance analysis

XIAO Yi-qun<sup>1</sup>, SHEN Jun<sup>1</sup>, YAO Lan-fang<sup>1,2</sup>, WANG Shan<sup>1</sup>, YANG Fan<sup>1</sup>

(1. Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. School of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** With the development of large-scale high power laser system, large size shortwaveband (such as 355nm) antireflective coatings are needed. In this paper, the Sol-Gel deriving SiO<sub>2</sub> nanostructure shortwaveband antireflective coatings were prepared. Ellipsometer, FTIR, UV-Vis-VIR spectrometer and AFM were used to characterize the properties of the films. The refractive index of the film is about 1.22, and the thickness is 75nm. The reflectance of the film (on silica substrate) at 355nm is reduced to 0.2%. The scratch-resistant property of film was improved obviously after ammonia treatment, the maximum transmission values of the film are only reduced 0.13% and 0.39% after 20 and 50 times scratch by the tampon with dirty. After surface modification the hydrophobicity of the film is improved and the contact angle is about 110°.

**Key words:** Sol-Gel; Antireflective film; Laser triple-frequency; Hydrophobicity; Laser damage threshold