

文章编号: 1001-4322(2006)10-1648-05

单甲基原位改性 SiO₂ 疏水减反膜的制备与性能研究*

张 磊^{1,2,3}, 徐 耀¹, 黄 进², 蒋晓东², 吕海滨²,
赵松楠², 吴 东¹, 孙予罕¹, 魏晓峰²

(1. 中国科学院 山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 太原 030001;

2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 在碱性条件下通过 TEOS 和 MTES 的共水解缩聚反应制备了单甲基原位改性的 SiO₂ 溶胶, 并使用提拉法在 K9 玻璃基片上镀制了疏水减反膜。通过透射电镜(TEM)考察了镀膜溶胶的微结构, 分别使用红外光谱(FTIR)分析了薄膜的组分, 用原子力显微镜(AFM)观察了薄膜的表面形貌和起伏状况, 用紫外可见光谱(UV-vis)考察了薄膜的减反射性能, 用接触角仪测量了薄膜对水的接触角。并使用“R-on-1”的方式测量了薄膜在 Nd:YAG 激光(1 064 nm, 1 ns)作用下的损伤阈值。结果表明, 通过共水解缩聚反应可以把甲基引入镀膜溶胶簇团中, 改善了溶胶簇团的网络结构, 使薄膜得到相当好的疏水性能和更好的抗激光损伤性能, 同时薄膜能保持较好的减反射性能。

关键词: 共水解缩聚; TEOS; MTES; 疏水性; 减反膜; 激光损伤

中图分类号: TN24 **文献标识码:** A

为了提高激光器的能量利用效率, 必须在光学元件上加镀减反射薄膜。因 SiO₂ 具有较低的折射率而被广泛地用作减反射光学材料^[1]。溶胶-凝胶法制备的多孔 SiO₂ 薄膜具有减反性能好、损伤阈值高和制备工艺简单等优点, 在高功率激光系统中具有较好的应用前景, 近年来成为国内外光学领域的研究热点^[2-5]。不过由传统 Sröber 法^[6]制备的 SiO₂ 薄膜虽然具有较低折射率, 可以起到减反射作用, 但是不具有疏水性能, 在使用过程中易受空气中潮气的影响, 使用寿命较短, 这在一定程度上限制了溶胶凝胶 SiO₂ 薄膜在强激光系统中的应用。制备疏水减反射膜是解决这个问题的可行办法。近年来, 利用含氟烷氧基硅烷(FAS)作为疏水前驱物制备的疏水膜已有报道^[7], 但该方法所用原料价格昂贵, 制备过程比较复杂, 且薄膜的透光性较差。Akira Nakajima 等^[8]还利用增加膜层表面粗糙度的方法提高膜层的疏水性, 但所获得的薄膜也不具备减反射性。马建华等^[9]利用三甲基氯硅烷(TMCS)对溶胶-凝胶 SiO₂ 减反膜进行表面改性提高膜层的疏水性, 但是该法制备工艺复杂, 不利于工业化。徐耀^[10]和张桦等^[11]使用在酸性条件形成的含疏水基团的聚合物溶胶对正硅酸乙酯(TEOS)在碱性条件下形成的 SiO₂ 溶胶进行后期改性制备疏水减反膜, 进一步改善了薄膜的性能, 也在一定程度上简化了制备工艺, 但薄膜的抗激光损伤性能没有明显提高。

我们以 TEOS 和甲基三乙氧基硅烷(MTES)为原料, 使用溶胶-凝胶法通过两者在碱性条件下共水解缩聚制备了单甲基原位改性的 SiO₂ 溶胶, 向 SiO₂ 网络中引入疏水基团—Si—CH₃, 使纳米 SiO₂ 颗粒表面疏水化, 由此增加膜层的疏水性能。同时, 通过对体系溶胶-凝胶过程的有效控制, 使膜层同时具有良好的减反射和疏水性能, 并明显提高了薄膜的激光损伤阈值。整个制备过程工艺简单, 成本低廉, 能满足实际使用的需求。

1 实验部分

1.1 溶胶制备及表征

以 TEOS, MTES, 无水乙醇和二次交换水为原料, 氨水催化, TEOS, MTES, C₂H₅OH, H₂O, NH₄OH 按物质的量之比为 $x : 1 : 2.3 : 38 : 0.57$ (x 分别为 9, 3, 1, 0.5), 保持体系中 Si 质量分数约为 3%, 混匀后, 在室温(25℃)下搅拌反应 1 h, 密闭保存, 在室温下老化一定时间后即得到改性 SiO₂ 溶胶, 依次标记为样品 TM1, TM2, TM3 和 TM4; 同时制备未改性的 SiO₂ 溶胶 TM0 作对照实验。取一滴溶胶滴于铜网上, 用透射电镜(H-600 Hitachi Ltd., Japan)观察溶胶粒子的大小及颗粒之间的交联状况。

* 收稿日期: 2006-03-08; 修订日期: 2006-06-30

基金项目: 国家自然科学基金重点资助课题(20133040); 中国工程物理研究院基金资助课题(421020607)

作者简介: 张 磊(1977—), 男, 博士生, 从事光学薄膜激光损伤机理研究; zl2008@sxicc.ac.cn。

1.2 薄膜制备及表征

将 K9 玻璃基片洗净, 晾干, 于密闭容器中保存备用。当溶胶老化一定时间后, 采用提拉法镀于洁净基片的两面, 镀膜时的提速为 $2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。制备薄膜和所用溶胶的对应关系如表 1 所示。对所得薄膜使用 Face 接触角仪测定膜层与水的接触角 θ , Lamda900 UV-vis 光谱仪测定膜层

表 1 样品编号及对应 TEOS 和 MTES 物质的量之比

Table 1 Serial number of samples and their molar ratio of TEOS to MTES

$n_{\text{TEOS}}/n_{\text{MTES}}$	9	3	1	0.5	\
sols	TM1	TM2	TM3	TM4	TM0
films	#1	#2	#3	#4	#0

的光学透过率 T , FTS-25PC 仪器获得薄膜的 IR 光谱, XE-100 型原子力显微镜观察薄膜的表面形貌; 使用 Nd:YAG 激光器测定薄膜的损伤阈值, 测量方式为“R-on-1”, 所用激光波长为 1064 nm , 脉宽为 1 ns 。

2 实验结果与讨论

2.1 溶胶及薄膜的结构

2.1.1 溶胶的微结构

目前普遍认为, 在碱性条件下, TEOS 水解缩聚形成 SiO₂ 原生颗粒, 颗粒表面被大量羟基所覆盖, 随着溶胶的进一步老化, 原生颗粒通过进一步的缩聚交联在一起形成溶胶微结构, 但在碱性条件下 MTES 和 TEOS 可以发生共水解缩聚反应。Ruli Liu 等^[12]利用 X 射线衍射、核磁共振及动力学方法对 MTES 的碱性水解缩聚行为及 TEOS/MTES 体系的碱性共水解缩聚行为进行了分析。结果表明, TEOS 首先水解缩聚形成 SiO₂ 原生颗粒, MTES 部分水解单体上的羟基可以和 SiO₂ 颗粒表面上的羟基通过缩水形成 Si—O—Si 键连接, 这样在溶胶的微结构中既保持了减反射所需的纳米颗粒, 又在颗粒之间增加了疏水的甲基。

图 1 为未改性 SiO₂ 溶胶 TM0 和由 TEOS 和 MTES 共水解缩聚形成的改性 SiO₂ 溶胶 TM1 和 TM3 的 TEM 照片, 可见 TM0 中的 SiO₂ 颗粒尺寸较小, 联系松散, 溶胶中无明显的网络结构存在; TM1 和 TM3 中 SiO₂ 颗粒之间的联结更紧密, 溶胶具有较好的空间网络结构且随体系中 MTES 比例的增加, 溶胶簇团进一步增大形成较大的颗粒团。这表明 MTES 部分水解缩聚所形成的多种聚合物和 TEOS 水解缩聚所形成的原生颗粒发生共缩聚, 把疏水的 Si—CH₃ 引入溶胶簇团中, 由于 Si—CH₃ 不可发生水解-缩聚反应, 在进一步的反应中形成位阻, 因此并对簇团的空间网络结构的形成起到导向的作用, 使改性溶胶的网络结构更规整和有序。这与徐耀等^[13-14]的实验结果相符。

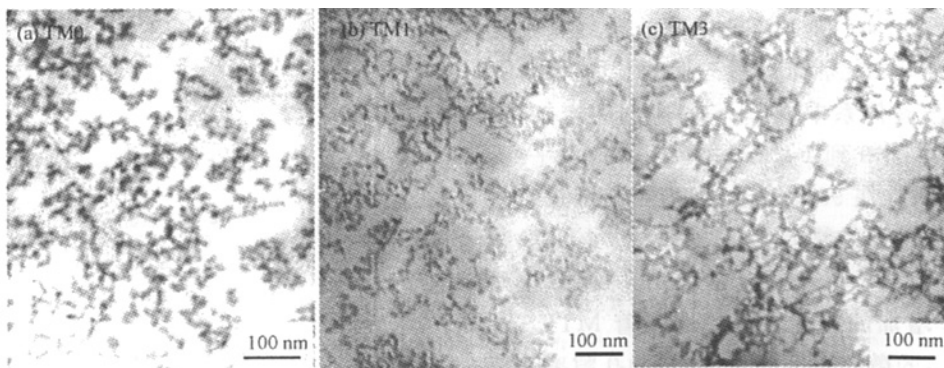


Fig. 1 TEM images showing the microstructure of the sols

图 1 溶胶微结构的 TEM 照片

2.1.2 薄膜中甲基的引入

图 2 为未改性薄膜 #0 和改性后薄膜 #3 的 FTIR 图谱的比较。 3392 cm^{-1} 附近的吸收峰代表 —OH 基团的反对称伸缩振动, 1100 cm^{-1} 附近的强吸收为 Si—O—Si 骨架的伸缩振动吸收, 950 cm^{-1} 附近的吸收峰显示 Si—OH 的伸缩振动。在膜 #3 的 IR 谱线中, 1270 cm^{-1} 和 850 cm^{-1} 的吸收峰可以归为薄膜中甲基基团的吸收, 前者为与中心硅原子相连的甲基中 C—H 的弯曲振动吸收^[15], 后者则对应于 Si—C 的伸缩振动吸收^[16]。这表明在由 TEOS 和 MTES 共水解缩聚形成的改性溶胶制备的薄膜中甲基已经被成功地引入到 SiO₂ 网络中。另外, 膜 #3 和 #0 相比较, 在 3392 cm^{-1} 和 952 cm^{-1} 附近的吸收峰已经大大减弱。这也说明, 在引入疏水甲基的同时膜层中亲水羟基的数量减少, 从而薄膜获得较好的疏水性能。

2.1.3 薄膜的表面形貌

图 3 为薄膜 #0, #1 和 #3 的表面形貌的原子力显微镜照片。 #0 中膜层的组成颗粒较小, 表面孔隙较多

且小。经过甲基改性后的 #1 和 #3 膜层的组成颗粒的尺寸明显变大,孔隙减少;随着体系中 MTES 的比例的含量增加,这种趋势更加明显。这一结果与图 1 所显示的结果符合。在 MTES 和 TEOS 的共水解缩聚体系中, SiO₂ 簇团的交联变得有序化,形成有规律的空间网络结构,这就有利于形成较大的溶胶簇团。随着 MTES 比例的增加,所形成的簇团就变得更大更多,在镀膜过程中,这些簇团进一步凝结并沉积在基片的表面形成了薄膜的组成颗粒。由于 MTES 和 TEOS 形成 SiO₂ 共缩聚,它们填充到了溶胶簇团的网络孔隙中,在使簇团增大的同时也由于不能参加反应的甲基的引入为簇团的进一步缩聚增加了位阻,从而限制了 SiO₂ 颗粒之间的缩聚速度,但是也使网络结构得到一定程度的保持,使膜层中既具有疏水的甲基又保持了网络结构,使膜层的结构和未改性的 SiO₂ 薄膜相比更稳定。

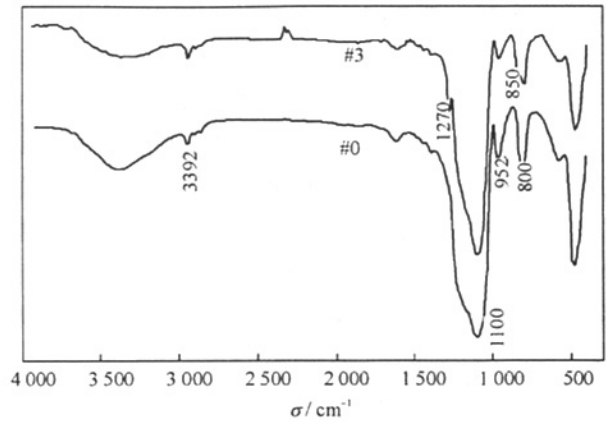


Fig. 2 FTIR spectra of the films #0 and #3

图 2 薄膜 #0 和 #3 的红外光谱图

保持了网络结构,使膜层的结构和未改性的 SiO₂ 薄膜相比更稳定。

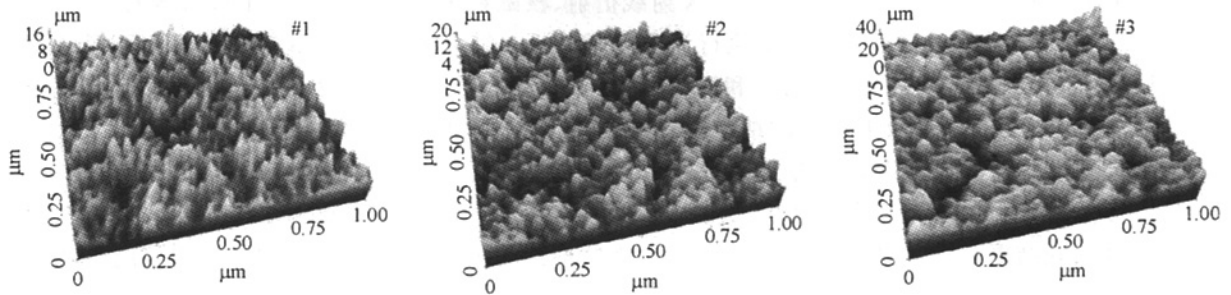


Fig. 3 Atomic force micrographs showing the surface morphology of the films #0, #1 and #3

图 3 薄膜 #0, #1 和 #3 的表面形貌的原子力显微镜照片

2.2 薄膜的减反射和疏水性能

图 4 为薄膜在波长 1 064 nm 处的透射率及薄膜对水的接触角 θ 随着 MTES 和 TEOS 物质的量之比不同的变化图。从图中可以看到,未经过改性的 SiO₂ 薄膜具有最高的透射率,随着体系中 MTES 的比例的增加,膜层的透过率下降,从 1 : 9 到 1 : 1 透过率下降比较平稳,基本上膜层的透过率均在 99% 以上,这均能满足强激光系统对减反膜的要求,但是物质的量之比为 2 : 1 时,膜层的透过率下降很多,这应该是由膜层孔隙率减小而导致膜层的折射率增加的缘故。这说明随着 MTES 含量的增加,组成膜层的微粒逐渐增大,膜层的孔隙率逐渐减小。但是在适当的比例下,膜层的孔隙率下降较小,这使膜层保持了相当好的减反射性能。另外,从图 4 中也能看到,随着 MTES 和 TEOS 的物质的量之比的增加,所对应的膜层对水的接触角 θ 也有了明显的增加,最高可以达到 118°。当物质的量之比达到 1 : 1 以后,接触角的增加不大。 θ 值越大,其疏水性就越强。这表明由 MTES 和 TEOS 共水解缩聚形成溶胶所镀膜层具有疏水的甲基,且随着 $n_{\text{MTES}}/n_{\text{TEOS}}$ 的增大膜层中甲基的含量增加,膜层的疏水性能增强,这和图 2 的结果相吻合。但是当 $n_{\text{MTES}}/n_{\text{TEOS}}$ 增加到一定程度后,可以填充到膜层中的甲基的数量就可能达到饱和,因而膜层的疏水性也就变化不大。

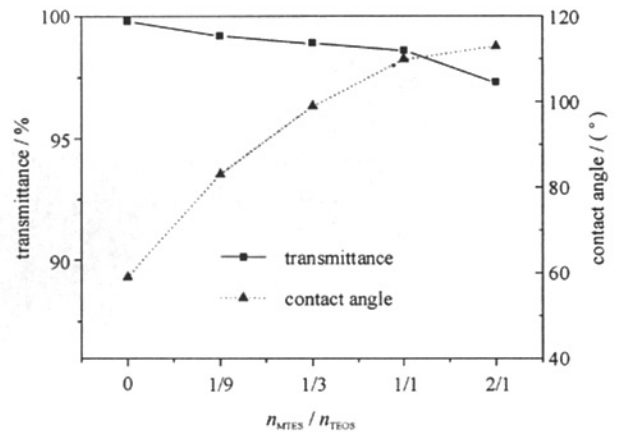


Fig. 4 Influence of molar ratio of MTES to TEOS on transmittance and hydrophobic nature of film

图 4 MTES 和 TEOS 的物质的量之比对薄膜透射率和疏水性的影响

2.3 薄膜的抗激光损伤性能

图 5 为具有不同 MTES 和 TEOS 物质的量之比的薄膜的 1 ns 损伤阈值随物质的量之比的变化曲线。测试激光波长为 1 064 nm,脉宽为 1 ns,辐照方式为“R-on-1”。从图中可以看到,随着体系中 $n_{\text{MTES}}/n_{\text{TEOS}}$ 的增加

薄膜的损伤阈值呈现上升趋势,但是上升到一定趋势后又有所下降,在 $n_{\text{MTES}}/n_{\text{TEOS}}$ 为 1:1 时膜层具有最高的 1_{ns} 损伤阈值。这一结果说明 MTES 和 TEOS 的共水解缩聚体系所制备的薄膜具有较高的损伤阈值。随着 MTES 含量的增加,膜层孔隙率下降,膜层的致密度提高在一定程度上改善了膜层的导热性能,减少了发生热损伤的可能性。另外,随着 MTES 含量的增加,溶胶簇团的网络结构趋向有序,所形成的薄膜的微结构也更加规整,这样的结构在强激光作用下更加稳定,可以经受更高能量激光的辐照。但当 MTES 含量增加到一定程度后,填充到膜层中的甲基的数量达到饱和,未能填充到溶胶簇团中的共缩聚所形成的聚合物游离分布在膜层中可能成为薄膜损伤的诱因,增加了薄膜损伤的几率,因而薄膜激光损伤阈值有所下降。

3 结 论

在碱性条件下 MTES 和 TEOS 可以发生共水解-缩聚反应,TEOS 水解较快形成 SiO₂ 原生颗粒,MTES 水解较慢,部分水解的 MTES 和 TEOS 水解形成的原生颗粒发生共缩聚反应并形成溶胶簇团。共缩聚引入 Si-CH₃ 对溶胶簇团的进一步缩聚生长可以起到修饰和引导的作用,使溶胶具有规整稳定的空间网络状微结构。由此溶胶所制备的薄膜含有疏水的甲基并具有规整的网络结构,具有较好的疏水性能和较好的抗激光损伤性能。通过调整 MTES 和 TEOS 的配比,可实现对溶胶微结构的控制,进而调整膜层的减反射性能和疏水性能。适当调整 MTES 和 TEOS 的比例可以使薄膜获得较好的疏水性能和减反射性能,同时又使膜层具有很好的抗激光损伤能力。该方法将 TEOS 和 MTES 进行共水解缩聚反应,一步制备镀膜溶胶,工艺简单,所得光学膜层性能优良,大大改善了膜层性能稳定性,具有很好的实际应用前景。

参考文献:

- [1] Thomas I M. High laser damage threshold porous silica antireflective coating[J]. *Appl Opt*, 1986, **25**: 1481-1483.
- [2] Sermon P A, Vong M S W, Bazin N J, et al. Recent developments in silica sol-gel anti-reflection (AR) coatings[C]//Proc of SPIE. 1995, **2633**: 464-474.
- [3] Chen D. Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes; a review[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, **68**: 313-336.
- [4] Xu Y, Zhang B, Wu D, et al. Sol-gel broadband anti-reflective single-layer silica films with high laser damage threshold[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **440**: 180-183.
- [5] 张磊, 徐耀, 黄祖鑫, 等. 聚乙二醇对溶胶-凝胶 SiO₂ 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 X, et al. Effect of PEG of laser damage of sol-gel SiO₂ anti-reflective coating. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, **17**(5):669-672)
- [6] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of mono-disperse silica spheres in the micro size angle[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1968, **26**:62-66.
- [7] Aksumatsu Y, Makita K, Inaba H, et al. Water-repellent coating films on glass prepared from hydrolysis and polycondensation reactions of fluoroalkyltrialkoxysilane[J]. *Thin Solid Films*, 2001, **389**:138-145.
- [8] Nakajima A, Abe K, Hashimoto K, et al. Preparation of hard super-hydrophobic films with visible light transmission[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **376**: 140-143.
- [9] 马建华, 吴广明, 程银兵, 等. 疏水型 SiO₂ 光学增透膜的制备[J]. *物理化学学报*, 2001, **17**(12):1112-1116. (Ma J H, Wu G M, Chen Y B, et al. Preparation of hydrophobic optical silica thin film with sol-gel method. *Acta Phys Chim Sin*, 2001, **17**(12):1112-1116)
- [10] 徐耀, 范文浩, 黄祖鑫, 等. 溶胶-凝胶法制备抗激光损伤 SiO₂ 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 SiO₂ films for high laser resistance by sol-gel process. *High Power Laser and Particle Beams*, 2004, **16**(1):40-44)
- [11] 张晔, 吴东, 孙子罕, 等. 疏水增透 SiO₂ 膜的制备及其性能研究[J]. *物理化学学报*, 2002, **18**(4):355-358. (Zhang Y, Wu D, Sun Y H, et al. Synthesis and properties of hydrophobic & antireflective silica coating. *Acta Phys Chim Sin*, 2002, **18**(4):355-358)

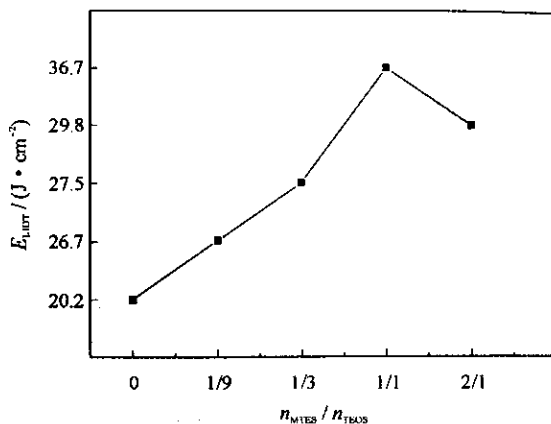


Fig. 5 Influence of molar ratio of MTES to TEOS on the laser induced damage threshold of film

图 5 MTES 和 TEOS 的物质的量之比对薄膜损伤阈值的影响

- [12] Liu R L, Xu Y, Wu D, et al. Comparative study on the hydrolysis kinetics of substituted ethoxysilanes by liquid-state ^{29}Si NMR[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **343**:61-70.
- [13] 徐耀, 李志宏, 吴东, 等. 小角 X 射线散射方法研究甲基改性氧化硅干凝胶的孔结构[J]. 物理学报, 2003, **52**(3):635-640. (Xu Y, Li Z H, Wu D, et al. Pore structures of methyl-modified silica xerogels by small angle X-ray scattering. *Acta physica Sinica*, 2003, **52**(3):635-640)
- [14] 徐耀, 李志宏, 吴东, 等. TEOS-MTES 基 SiO_2 溶胶微结构的 SAXS 研究[J]. 物理化学学报, 2002, **18**(9):781-785. (Xu Y, Li Z H, Wu D, et al. Study of the microstructure of TEOS-MTES based sol by SAXS. *Acta Phys Chim Sin*, 2002, **18**(9):781-785)
- [15] Renate D V, Wilhelm F M, Verweij H. Hydrophobic silica membranes for gas separation[J]. *J Membr Sci*, 1999, **158**:277-288.
- [16] Capozzi C A, Pye L D, Condrate Sr R A. Vibrational spectral/structural changes from the hydrolysis/polycondensation of methyl-modified silicates. I. comparisons for single monomer condensates[J]. *Materials Letters*, 1992, **15**:130.

Preparation and properties of methyl-situ-modified sol-gel hydrophobic anti-reflective SiO_2 coating

ZHANG Lei^{1,2,3}, XU Yao¹, HUANG Jin², JIANG Xiao-dong², LÜ Hai-bin²,
ZHAO Song-nan², WU Dong¹, SUN Yu-han¹, WEI Xiao-feng²

(1. *State Key Laboratory of Coal Conversion, Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;*

2. *Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-988, Mianyang 621900, China;*

3. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract: Methyl-situ-modified silica sols were obtained by hydrolysis and co-condensation reactions occurred in base-catalyzed system by carefully controlling the sol-gel process of Methyltriethoxysilane (MTES) and Tetraethoxysilane (TEOS). Hydrophobic-antireflective silica film was then prepared by dipping-coating technique from the modified sols. As a result, the hydrophobicity of antireflective coating was highly improved. The properties of the films were characterized with atomic force microscope (AFM), ultraviolet-visible spectrum (UV-Vis) and contact angle analyzer measurement. An Nd:YAG laser (1 064 nm, 1 ns) was used to irradiate the film by "R on 1" method and the damage thresholds were measured. In addition, comparison was carried out between organically modified coating and pure silica coating. The results showed that the hydrophobicity and laser damage resistance of the coating were greatly improved by proper modification and high transmission was maintained.

Key words: Co-hydrolysis-condensation; MTES; TEOS; Hydrophobicity; Antireflective film; Laser damage