

doi:10.3788/gzxb20134207.0823

水氨或/和六甲基二硅氮烷表面处理碱催化 二氧化硅增透膜结果的对比研究

霍艳芳, 罗荣辉, 苏永钢

(郑州大学 物理工程学院, 郑州 450001)

摘 要:针对溶胶-凝胶法制备的 1/4 波长二氧化硅增透膜耐环境性差的缺点, 对其进行了水氨或/和六甲基二硅氮烷的表面处理, 并对单一气氛处理和两种气氛联合处理后的膜层性质进行了对比研究. 展现了膜层经各项表面处理后物理性质和微观结构的变化, 以及两种气氛联合处理时因处理顺序不同而引起的最终结果的差异. 研究表明: 水氨蒸汽处理促进了膜层粒子间表面羟基的交联, 膜层较处理前厚度降低, 但耐摩擦性增强, 光学透过率基本保持不变; 硅氮烷蒸汽处理向膜层引入了甲基, 膜层极性较低, 粒子间作用力因此降低, 耐摩擦性下降, 但疏水性得到良好的改善; 先水氨后硅氮烷蒸汽处理时, 水氨蒸汽的前处理在提高膜层耐摩擦的同时降低了表面羟基的数量, 使后续硅氮烷处理时强度降低, 故两步处理后膜层保持了较好的耐摩擦性和一定的疏水性; 而先硅氮烷后水氨蒸汽处理时, 硅氮烷蒸汽的前处理明显改善膜层的疏水性, 却因膜层表面羟基减少、间距增大而降低了水氨蒸汽的处理强度, 耐摩擦性虽有较大提高, 但稍弱于单一水氨蒸汽处理时的耐摩擦性.

关键词:薄膜光学; 溶胶-凝胶法; 二氧化硅增透膜; 表面处理; 水氨; 六甲基二硅氮烷

中图分类号: O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2013)07-0823-5

Comparison of Base-catalyzed Silica Antireflective Coatings Modified by Different Surface Treatments of Water-NH₃ and/or Hexamethyldisilazane Vapors

HUO Yan-fang, LUO Rong-hui, SU Yong-gang

(School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Aiming at the shortcoming that base-catalyzed quarter-wave silica antireflective coatings, prepared by sol-gel method, are porous and therefore low environment-resistant, water/NH₃ vapor and/or hexamethyldisilazane vapor were utilized to modify the surface of these coatings to obtain high hydrophobicity and abrasion-resistance. Otherwise, comparison between different modified results from single vapor and combined vapors, were carried out to show the changes of coatings' physical properties and microstructures after different surface modifications and the influence of the treated order of combined vapors to the result coatings. According to the investigations, some conclusion can be drawn that water-ammonia vapor treatment facilitates the cross-link between hydroxyl groups in coatings, which reduces the film thickness, strengthens the abrasion-resistance, and simultaneously maintains the high transmittance; hexamethyldisilazane vapor treatment introduces methyl groups into coatings, making the polarity of coating surface and the interaction between particles decreased obviously, leading to poorer abrasion-resistance but fortunately, distinctly improved hydrophobicity; when coatings are

第一作者: 霍艳芳(1986-), 女, 硕士, 主要研究方向为光学薄膜. Email: huoyanfangmm@163.com

导师(通讯作者): 罗荣辉(1965-), 男, 副教授, 主要研究方向为光电材料与器件. Email: luoji666@zzu.edu.cn

收稿日期: 2012-12-14; 录用日期: 2013-03-14

treated by water-ammonia combined hexamethyldisilazane vapor, the water-ammonia vapor firstly strengthens the abrasion-resistance and meanwhile reduces the amount of hydroxyl groups which hindered the later hexamethyldisilazane vapor treatment, finally obtaining AR coatings with good abrasion-resistance and a certain extent of hydrophobicity; when coatings are treated by hexamethyldisilazane combined water-ammonia vapor, the hexamethyldisilazane vapor obviously improves the hydrophobicity but weakens the effect of water-ammonia vapor, resulting in a slight weaker abrasion-resistance compared to that after single water-ammonia vapor treatment.

Key words: Film optics; Sol-gel method; Silica antireflective coatings; Surface treatments; Water-NH₃; hexamethyldisilazane

0 引言

自19世纪80年代以来,溶胶-凝胶技术以其设备工艺简单、产品纯度较高、常温常压操作等优点引起纳米多孔材料领域的广泛关注^[1-3].在薄膜制备领域中溶胶-凝胶技术更显示了其较强的使用价值.与传统的镀膜方法(如物理气相沉积法、化学气相沉积法等)相比,溶胶-凝胶法制得的薄膜膜层微观结构和折射率可控^[2],并具有较高的激光损伤阈值^[4],故可应用于高能激光系统中的滤波器窗口、靶室窗口或打靶透镜等增透元件上^[5].碱催化的1/4波长二氧化硅增透膜是由直径约20~30 nm的SiO₂粒子在光学基片上无序堆积而成的纳米多孔膜,粒子内部和粒子间存在的孔隙使膜层折射率可控在1.22,即近似于基片折射率(约1.52)的平方根,从而使膜片透过率在特定波长处可达到100%^[6-7].这种增透膜纳米多孔的特性赋予其较高的透过率和激光损伤阈值,却限制了膜层的耐环境稳定性.堆积粒子间作用力弱、粒子表面存在大量羟基,使膜层使用寿命严重缩短^[8],无法达到在高能激光系统中使用的要求.因此在膜层使用前,必须对其进行适当的表面处理,使其具有一定的疏水性和耐摩擦性,以应对膜层使用环境的需求.

目前,膜层的疏水改性主要通过向膜层表面引入表面能较小的甲基基团来实现,主要的表面疏水改性剂有六甲基二硅氮烷(hexamethyldisilazane, HMDZ)^[9]、六甲基二硅氧烷(hexamethyldisiloxane, HMDSO)^[10]、三甲基氯硅烷(trimethylchlorosilane, TMCS)^[11]、含氢硅油^[12]等;利用水氨处理膜层表面或利用有机硅交联剂改性溶胶可增强膜层的耐摩擦性^[13-15].采用水氨和HMDZ蒸汽联合处理的方法对增透膜进行表面改性已被众多膜层工作者认可^[5, 9],但是多数研究只注重表面处理结束后膜层的物理性质,而对膜层处理前后膜层微结构的变化及联合蒸汽处理时处理顺序差异造成的影响研究甚少.本文考察了水氨或/和HMDZ的表面处理前后膜层物理性质及微结构的变化,并改变水氨/

HMDZ联合处理时的处理顺序以考察两种表面处理之间的相互影响,以此作为膜层表面处理及实际应用工作的合理借鉴.

1 实验部分

1.1 碱催化SiO₂溶胶的配制

将正硅酸乙酯(TEOS)、乙醇、去离子水、氨水(NH₃含量~25%)在室温下按一定比例混合,在密闭容器中搅拌1 h后,于室温下陈放10天,备用.

1.2 1/4波长SiO₂薄膜的制备

将BK7基片严格清洗,烘干备用.在温度为25℃、湿度小于50%RH的洁净间环境中,采用浸渍提拉法镀膜,提拉速度为15 cm/min.部分膜片于150℃下热处理5 h,记为Sample 1.另一部分分别进行以下相应的表面处理.

1.3 SiO₂薄膜的表面处理

30 mL的氨水(NH₃含量~25%)和30 mL的六甲基二硅氮烷HMDZ分别放置在5 L的密封玻璃容器中,并将容器置于50℃的水浴槽中,使容器中分别形成水氨处理和HMDZ处理的气氛.将上述剩余湿膜分别置入水氨和HMDZ气氛中,24 h后取出,并将部分膜片在150℃下热处理5 h,分别记为Sample 2和Sample 3.将水氨和HMDZ气氛中取出的另一部分样品在空气中放置30 min后,交换放入HMDZ和水氨气氛中,24 h后取出,150℃下热处理5 h,记为Sample 4和Sample 5.

表1 Sample 1~5的制备及表面处理过程

Table 1 Preparation and surface treatments to Sample 1~5

Sample	Preparation and surface treatments
1	Wet coatings→150℃ heat treated for 5 h
2	Wet coatings→immersed into H ₂ O-NH ₃ vapor for 24 h→heat treated
3	Wet coatings→immersed into HMDZ vapor for 24 h→heat treated
4	Wet coatings→H ₂ O-NH ₃ vapor→HMDZ vapor→heat treated
5	Wet coatings→HMDZ vapor→H ₂ O-NH ₃ vapor→heat treated

1.4 性能测试

采用 UV/Vis/NIR 分光光度计(美国, Lambda950)测定膜层透过率. 利用扫描电镜(日本, JSM-5900LV)观察膜层截面形貌. 各膜层与水的接触角则由接触角测量仪(德国, DSA100)测得. 沾有少许灰尘的棉球对膜片表面进行 100 次的擦拭, 通过观察摩擦后膜层的表面损伤程度和检测透过率变化来确定膜层的耐摩擦性.

2 结果与讨论

2.1 改性前后透过率的变化

本文制得的 1/4 波长碱催化增透膜, 其透过率曲线在 650 nm 处峰值透过率近 100%, 如图 1 Sample 1. 增透膜的物理性质在很大程度上取决于溶胶颗粒大小和凝胶化过程中溶胶颗粒的交联程度^[16]. 对增透膜进行水氨处理的实质是促进膜层凝胶化过程中溶胶粒子的进一步水解与聚合, 从而使溶胶颗粒间产生较强的化学键连接, 而非形成颗粒间以分子间作用力为主的随机堆积. 因此, 与未处理前膜层相比, 经水氨处理后的膜层 Sample 2 较薄, 其透过率曲线峰位向短波方向偏移近 100 nm. HMDZ 则以其较高的活性, 将膜层表面存在的部分羟基甲基化, 而保持膜层内部结构基本不变, 故单纯的 HMDZ 处理不会引起峰值和峰位的较大变化, 而对膜层进行先 HMDZ 后水氨处理时, 由于表面羟基在 HMDZ 处理时已明显减少, 故水氨处理的力度稍有减弱, 与单一水氨处理和先水氨后 HMDZ 处理后的膜层相比膜层厚度变化较小, 峰值左移约 75 nm, 如图 1 Sample 5.

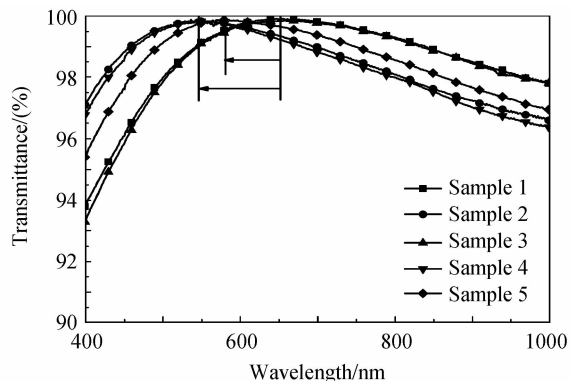


图 1 Sample 1~5 的透过率曲线

Fig. 1 Transmittance spectra of Sample 1~5

2.2 改性前后膜层与水的接触角的变化

水氨处理促进了膜层表面羟基的水解聚合, 使部分极性的 Si-OH 脱水缩合为极性较低的 Si-O-Si 键, 从而有效改善了膜层的疏水性, 膜层与水的接触角由 37°增至 96.3°, 分别如图 2(a)和(b). 而 HMDZ 的处理则将膜层表面大量 Si-OH 置换为非极性的

Si-O-Si(CH₃)₃, 疏水性进一步提高, 如图 2(c), 其与水的接触角可达 135.7°. 先水氨后 HMDZ 处理由于水氨处理首先使部分羟基聚合, 故 HMDZ 处理时所置换的羟基数量减少, 膜层疏水性介于单一水氨和 HMDZ 处理的膜层之间, 由图 2(d)可知其与水的接触角为 111.6°. 先 HMDZ 后水氨处理时, HMDZ 已基本完成膜层表面羟基的置换, 对膜层疏水性的改善起决定性作用, 故在进一步氨处理后, 接触角与单一 HMDZ 处理的膜层接近, 仍保持在 135°左右, 如图 2(e).

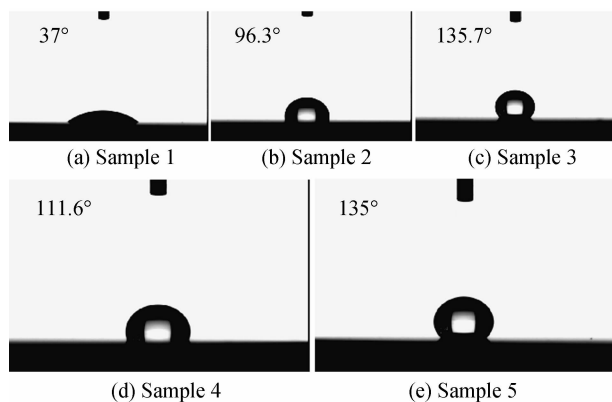


图 2 Sample 1~5 与水的接触角

Fig. 2 Contact angles of Sample 1~5 with water

2.3 改性前后膜层结构的变化

图 3 所示为碱催化增透膜 Sample 1 及经过各种表面处理后的膜层 Sample 2~5 的截面图. 由图 3 可知, 碱催化增透膜是由直径为 20~30 nm 的粒子堆积而成的, 膜层疏松多孔, 粒子与粒子间的界限清晰, 相互作用力较小. 经水氨处理后, 膜层 Sample 2 结构明显紧凑, 孔隙尺寸缩小, 粒子的颗粒性稍有降低, 粒子间连接紧密、界限模糊, 说明粒子间相互作用力增强, 这是水氨气氛促进粒子通过表面羟基脱水与相邻粒子间形成 Si-O-Si 键的结果. 而经 HMDZ 处理的膜层 Sample 3 基本保持与 Sample 1 相当的疏松多孔性, 说明 HMDZ 的处理一方面促进粒子表面羟基脱水结合增强粒子间作用力, 另一方

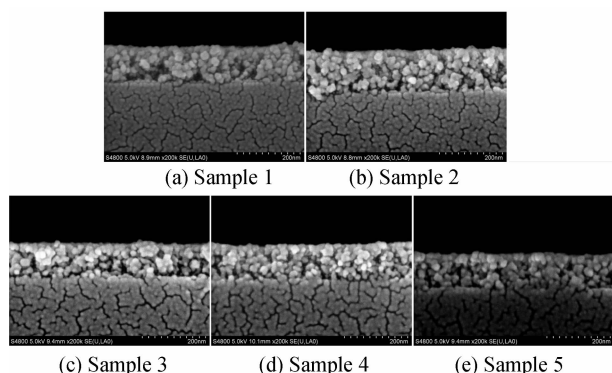


图 3 Sample 1~5 的 SEM 截面图

Fig. 3 SEM cross-section images of Sample 1~5

面因向粒子表面引入 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 而降低粒子间作用力,如此双方面的影响,使膜层保持了疏松多孔性.经两步表面处理的膜层 Sample 4 和 Sample 5,与 Sample 2 相比粒子间的堆积更加紧密;而 Sample 4 与 Sample 5 相比,先水氨后 HMDZ 处理时,两者都加强了粒子间的作用力,而先 HMDZ 后水氨处理时,由于前者已完成较多 $\text{Si}-\text{OH}$ 的替换,所以影响后者的作用强度,故 Sample 4 比 Sample 5 略显致密.

2.4 改性前后膜层耐摩擦性的变化

如前文所述,各膜层经相应表面处理后,膜层粒子间的相互作用力发生不同程度的变化,这些变化将直接导致膜层耐摩擦性的增强.表面处理中包含水氨处理的膜层 Sample 2、4 和 5 耐摩擦性明显增强,而经单一 HMDZ 处理的膜层 Sample 3,耐摩擦性降低.主要因为 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 的引入降低粒子极性从而降低粒子间作用力是该表面处理过程中的主导变化,虽然增大了膜层的疏水性,但耐摩擦性却明显降低,如表 2.

表 2 各膜层摩擦前后峰值透过率的变化及损伤程度
Table 2 Changes of peak transmittance and damages after abrasion on coatings

Sample	T_p before abrasion/(%)	T_p after abrasion/(%)	Damage
1	99.91	99.34	Many scratches
2	99.87	99.84	No scratches
3	99.90	96.46	Almost wiped off
4	99.85	99.83	No scratches
5	99.90	99.82	A little scratches

2.5 改性前后膜层的耐环境稳定性

碱催化增透膜表面存在大量羟基,内部孔隙率高、整体表面积大,这种极性多孔的结构使其较易受到潮湿空气及使用环境中有机污染物的影响,最终导致膜层质量的严重下降.因此,提高膜层使用过程中的耐环境性、延长膜层的使用寿命是薄膜研究工作中必须解决的问题之一.膜层表面处理的实质是减少羟基的存在,使膜层呈现一定程度的疏水疏油性和耐摩擦性.如表 3 所示,本文中薄膜经各项表面处理后,膜层峰值透过率在 90 天内变化较小,与未

表 3 各膜层峰值透过率随时间的稳定性

Table 3 Stability of peak transmittance with time

Sample	T_p /(%)					
	Initial	10 days	20 days	40 days	60 days	90 days
1	99.91	99.83	99.76	99.37	98.89	98.86
2	99.87	99.85	99.89	99.86	99.82	99.84
3	99.90	99.91	99.87	99.89	99.91	99.89
4	99.85	99.87	99.84	99.89	99.83	99.86
5	99.90	99.89	99.92	99.88	99.91	99.89

经表面处理的碱催化增透膜相比,呈现出较高的稳定性,展现了较好的应用前景.

3 结论

本文以不同的方式对溶胶-凝胶法制备的 1/4 波长碱催化二氧化硅增透膜进行了水氨和/或 HMDZ 的表面处理,并对各表面处理结果进行了对比.其中水氨处理对增强膜层耐摩擦性有重要作用,改性后的膜层经耐摩擦试验后表面保持完好且透过率基本保持不变;HMDZ 处理可使膜层与水的接触角由未改性前的 37° 增至 135° ,但耐摩擦性较差;先水氨后 HMDZ 处理时,水氨处理促进膜层粒子表面羟基交联,增强膜层耐摩擦性的同时减少了膜层表面羟基,故使相继 HMDZ 处理时接枝的 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 减少,接触角较单一 HMDZ 处理稍小;而先 HMDZ 处理时,表面羟基大部分已替换成为 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$,故后续水氨处理力度较弱,与单一水氨处理相比膜层显示较疏松的结构,耐摩擦性也较弱.经各表面处理后,膜层的耐环境稳定性都有较大提高.本文对碱催化增透膜进行不同方式表面处理的结果比较及所表明的处理顺序对表面处理结果的影响,可为表面处理工作者借鉴并在膜层实际应用中发挥一定作用.

参考文献

- [1] BELLEVILLE P F, PRENÉ P, LAMBERT B. UV-cured sol-gel broadband antireflective and scratch-resistant coating for CRT[C]. *SPIE*, 2000, **3943**: 67-71.
- [2] LIU Xiao-lin, ZHANG Wei-qing, TANG Yong-xing, *et al.* Preparation of silica antireflective coatings by raise process[J]. *Acta Photonic Sinica*, 1998, **27**(1): 29-33. 刘晓林,张伟清,唐永兴,等.溶胶-凝胶工艺提拉法制备二氧化硅增透膜[J]. *光子学报*, 1998, **27**(1): 29-33.
- [3] WANG Yong-qiang, HU Xiao-yun, MIAO Zhong-hai, *et al.* Reflection reducing coatings composed of TiO_2 - SiO_2 multilayer films prepared using sol-gel processing [J]. *Acta Photonic Sinica*, 2008, **37**(6): 1165-1168. 王永强,胡晓云,苗仲海,等.溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 - SiO_2 多层增透膜[J]. *光子学报*, 2008, **37**(6): 1165-1168.
- [4] GUO Y J, ZU X T, JIANG X D, *et al.* Laser-induced damage mechanism of sol-gel single-layer SiO_2 acid and base thin films [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2008, **266**(12-13): 3190-3194.
- [5] THOMAS I M, BURNHAM A K, ERTEL J R, *et al.* Method for reducing the effect of environmental contamination of sol-gel optical coatings[C]. *SPIE*, 1999, **3492**: 220-229.
- [6] MACKENZIE J D, BESCHER E P. Physical properties of sol-gel coatings[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **19**(1-3): 23-29.
- [7] WANG W T, LU N, HAO J Y, *et al.* Self-assembled monolayer islands masked chemical etching for broad-band antireflective silicon surfaces [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(5): 1989-1995.
- [8] JEONG H J, KIM D K, LEE S B, *et al.* Preparation of water-repellent glass by sol-gel process using perfluoroalkylsilane and tetraethoxysilane [J]. *Journal of Colloid and Interface*

- Science, 2001, **235**(1): 130-134.
- [9] WU Guang-ming, SHEN Jun, WANG Yu, *et al.* Strengthening investigation of antireflective nano-porous silica films derived by base/acid two-step sol-gel process and mixed atmosphere treatment [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2002, **36**(4-5): 374-379.
吴广明,沈军,王钰,等. 溶胶凝胶制备纳米多孔 SiO₂ 光学增透薄膜耐磨特性强化研究[J]. 原子能科学技术, 2002, **36**(4-5): 374-379.
- [10] GURAV A B, LATTHE S S, KAPPENSTEIN C, *et al.* Porous water repellent silica coatings on glass by sol - gel method[J]. *Journal of Porous Materials*, 2011, **18**(3): 361-367.
- [11] WANG Juan, ZHANG Chang-rui, FENG Jian. Modification of Nanoporous silica film by Trimethylchlorosilane[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2004, **20**(12): 1399-1403.
王娟,张长瑞,冯坚. 三甲基氯硅烷对纳米多孔二氧化硅薄膜的修饰[J]. 物理化学学报, 2004, **20**(12): 1399-1403.
- [12] ZHANG Yu-lu, ZHANG Xin-xiang, YE Hai-ping, *et al.* Design, preparation and modification of third-harmonic silica antireflective coatings with different thickness[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **28**(1): 119-124.
张雨露,张欣向,业海平,等. 不同厚度三倍频 SiO₂ 增透膜的设计、制备与改性[J]. 无机化学学报, 2012, **28**(1): 119-124.
- [13] BELLEVILLE P F, FLOCH H G. Ammonia-hardening of porous silica antireflective coatings[C]. *SPIE*, 1994, **2288**: 25-32.
- [14] LI Hai-yuan, TANG Yong-xing. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing with organic silica [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2006, **33**(1): 116-119.
李海元,唐永兴. 掺入有机硅提高溶胶-凝胶二氧化硅减反膜的稳定性研究[J]. 中国激光, 2006, **33**(1): 116-119.
- [15] ZHANG X X, YE H P, XIAO B, *et al.* Sol-Gel preparation of PDMS/silica hybrid antireflective coatings with controlled thickness and durable antireflective performance[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(47): 19979-19983.
- [16] HENCH L L, WEST J K. The sol-gel process[J]. *Chemical Reviews*, 1990, **90**(1): 33-72.