

文章编号: 1001-4322(2004)01-0040-05

溶胶-凝胶法制备抗激光损伤 SiO₂ 疏水减反射膜*

徐 耀¹, 范文浩¹, 黄祖鑫², 章 斌¹, 吴 东¹, 蒋晓东², 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, 山西 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)

摘 要: 通过溶胶-凝胶法, 在碱性条件下水解缩聚正硅酸乙酯获得含有 SiO₂ 颗粒的溶胶; 以甲基三乙氧基硅烷在酸性条件下水解缩聚获得双链聚合物溶液, 作为疏水基团的引入剂。用两者的混合物在玻璃片上旋转镀膜。利用光子相干光谱法、透射电子显微镜、小角 X 射线散射等方法研究了溶胶微结构, 利用紫外-可见光谱仪和接触角测定仪测量薄膜的透射率和疏水性。单面反射率最低降至 0.01%, 对水接触角最高为 118°。利用 Nd: YAG 激光 (1 064 nm) 测量了薄膜的激光损伤阈值, 随混合溶胶中双链聚合物含量的增加损伤阈值减小, 但均高于 20 J/cm² (1 ns 脉冲)。由于薄膜既保持了纳米氧化硅薄膜的多孔性, 又在颗粒及孔表面以甲基修饰, 水对薄膜的浸润能力大大降低, 因此薄膜的时间稳定性大大增强, 同时也保证了较高的损伤阈值和透射率。

关键词: 溶胶-凝胶; 疏水性; 减反射膜; 二氧化硅; 激光损伤

中图分类号: O484

文献标识码: A

为了提高高能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。最常见的减反射膜材料为多孔 SiO₂, 传统的制备方法有 Stober 法^[1], 由此制备的单分散 SiO₂ 颗粒在成膜后形成大量的孔隙, 因此薄膜具有低的折射率, 能够起到减反射的作用。但是由亲水表面构成的孔隙能够吸附空气中的水, 致使孔隙逐渐减少, 其后果是膜的减反射性能逐渐降低, 直至失效。制备疏水减反射膜是解决这个问题的可行办法。利用具有疏水性质的有机基团修饰 SiO₂ 颗粒表面, 当这些颗粒构成多孔薄膜时, 疏水基团填充在孔隙中, 这样就大大减少了水对孔隙的浸润, 保护了薄膜的多孔性。

近年来, 利用含氟烷基硅烷 (FAS, fluoroalkyl-trialkoxysilane) 作为常用的疏水前驱物制备疏水膜已有一些报道^[2~8]。但仅仅使用 FAS 修饰膜层表面所得的膜透光性较差, Tsutomu Minami^[2], B. S. Hong^[4] 和 Akira Nakajima^[5] 等人还利用增加膜层表面粗糙度的方法提高膜的疏水性, 如此获得的透明薄膜也不具备减反射性。本文使用溶胶-凝胶法制备了含甲基的有机硅聚合物溶液和含 SiO₂ 颗粒的悬浮液溶胶, 通过二者的混合, 使纳米 SiO₂ 颗粒表面疏水化, 从而制备出高性能的疏水减反射膜。由于孔隙的保持, 薄膜在疏水和减反射的同时, 也具有较高的抗激光损伤阈值。

1 实 验

碱性 SiO₂ 溶胶 (记为 M0) 按照 Stober 方法^[1] 合成, 即在 20% 乙醇溶剂中, 氨水 (浓度为 15 mol/L) 催化的正硅酸乙酯 (TEOS) 水解缩聚反应, 溶胶中水与 TEOS 物质的量之比为 2:1。甲基三乙氧基硅 (MTES) 聚合物溶液 A 的制备以乙醇为溶剂, 盐酸为催化剂 (浓度为 12 mol/l), 溶液中水与 MTES 物质的量之比为 1.5:1。将 SiO₂ 溶胶或 MTES 聚合物溶液中所含硅的量折合为 SiO₂ 形式的质量, 以之占溶胶或溶液体系的质量百分数作为各自的浓度, 在本实验中二者均为 3%。密封储存于 20% 的环境中, M0 老化 48d, A 陈化 60d 后, 按体积比 $V_A / (V_A + V_{M0}) = 10\%, 20\%, 30\%, 40\%$ 和 50% 将聚合物溶液与 SiO₂ 溶胶混合, V_A 和 V_{M0} 分别为聚合物溶液和 SiO₂ 溶胶的体积, 得到的混合物记为 M1~M5。继续老化 3d 后在清洁玻璃基片上旋转镀单层膜。所有薄膜的光学厚度均为 $d_0/4$, 这里 $d_0 = 1 064 \text{ nm}$, 为 Nd: YAG 激光波长。

在溶胶老化过程中对溶胶粒子的粒度分布用光子相干光谱 (N4 plus, Coulter) 和透射电子显微镜 (H600, Hitachi) 作跟踪观察, 用紫外-可见光光谱仪 (Shimadzu, UV2501-PC) 和接触角仪 (CA-A, Kyowa) 分别测量膜的透射率谱以及膜与水滴的接触角。在北京正负电子对撞机实验室同步辐射光源上进行胶体的小角 X 射线散射测试。在中国工程物理研究院进行激光损伤实验, 图 1 为测试光路示意图。采用“R-on-1”方法测量,

* 收稿日期: 2003-05-28; 修订日期: 2003-08-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目资助课题 (20133040)

作者简介: 徐 耀 (1972—), 男, 博士研究生, 从事胶体化学和激光光学薄膜的研究; E-mail: xuyaoc@yahoo.com.cn。

每个薄膜设 20 个测试点,分为 4 行,每行 5 点。在每个测试点,激光辐照能量从零开始,每步增量 0.3mJ,逐渐增加直至薄膜损伤,根据所有测试点的损伤阈值分布求得薄膜的平均损伤阈值。激光脉冲宽度为 4ns,光斑面积为 1mm²。

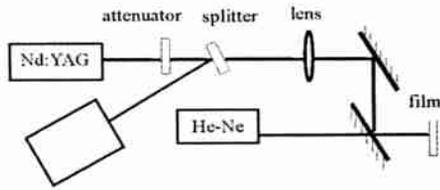


Fig. 1 Experimental setup of laser damage
图 1 激光损伤测试光路

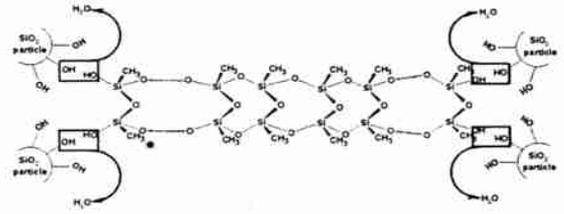


Fig. 2 Schematic representation of the microstructure of mixture sol
图 2 混合溶胶微结构示意图

2 结果和讨论

2.1 溶胶的微结构分析

当使用碱性催化剂时,TEOS 水解缩聚形成无定型 SiO₂ 颗粒的胶态悬浮液,颗粒表面被大量羟基所覆盖。MTES 在酸性条件下先水解缩合形成大量二聚物^[9],二聚物是进一步缩合的基础。Zuyi Zhang^[10],C. A. Capozzi^[11],M. Wada^[12]以及 Sumio Sakka^[13]等人利用 X 射线衍射、红外光谱、核磁共振以及动力学方法对 MTES 的酸性缩聚行为进行分析,目前普遍认为,从二聚体出发继续聚合将形成双链聚合物(或称梯形聚合物)。双链聚合物两端的羟基可以和 SiO₂ 颗粒表面上的羟基或乙氧基通过缩水形成 Si—O—Si 连接,如图 2 所示。这样的溶胶微结构既保留了减反射所必须的纳米颗粒,又在颗粒之间增加了疏水的甲基。

图 3 为混合前 SiO₂ 溶胶(M0)和混合溶胶 M3,M5 的透射电镜照片,可见 M0 中 SiO₂ 颗粒分散比较均匀,联系松散,混合 MTES 聚合物溶液 30%(样品 M3)后, SiO₂ 颗粒之间的联结更紧密,当混合 50%(样品 M5)时,溶胶颗粒联结成大的颗粒团。图 4 为混合溶胶 M1~M5 的颗粒平均粒度变化趋势,其中 D_p 为光子相关光谱(PCS)测量结果,D₀ 为小角 X 射线散射(SAXS)实验测量结果。随 MTES 聚合物溶液含量的增加,混合溶胶粒度 D_p 呈递增的趋势,而 D₀ 变化很小,D_p 和 D₀ 的数值有很大差别,这是因为,SAXS 测量的是基本颗粒大小,而 PCS 法测量的是由基本颗粒团聚而成的簇团大小。从图 3 和图 4 可以看出,MTES 聚合物溶液的加入使得簇团粒度增大,但是产生 X 射线散射的 SiO₂ 基本颗粒本身并未增大。由此可以推断,在混合溶胶中,MTES 双链聚合物将基本颗粒连接成簇团,聚合物链本身存在于颗粒之间对 X 光的散射贡献很小,混合溶胶产生的小角散射基本上来自于 M0 所提供的基本 SiO₂ 微粒,证明了图 2 所示溶胶微结构的存在。

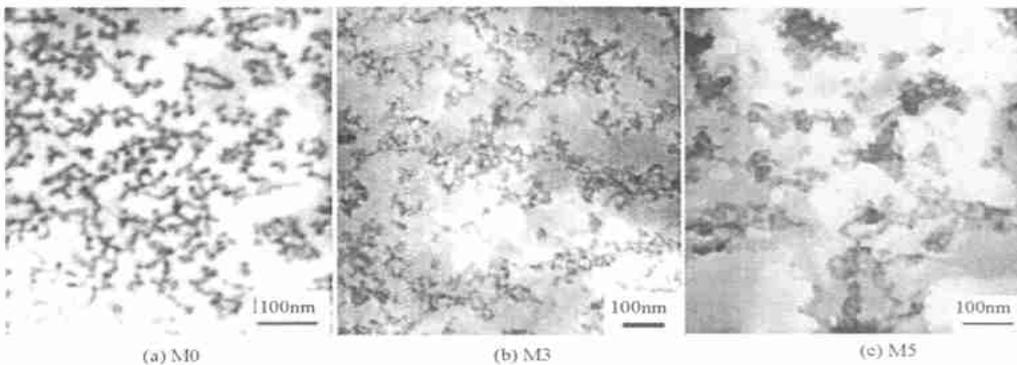


Fig. 3 TEM images of sols M0, M3 and M5
图 3 溶胶 M0, M3 和 M5 的 TEM 照片

2.2 膜的减反射性能和疏水性能

若 n_0, n_c, n_g 分别为入射介质、膜、基片的折射率,则膜表面的最小反射率为: $R_{\min} = (n_c^2 - n_0 n_g)^2 / (n_c^2 + n_0 n_g)^2$,显然,对于外部介质为空气($n_0 = 1$)时,当 $n_c = n_g^{1/2}$ 时, $R_{\min} = 0$ 。为了实现最大限度的减反射,通过纳米颗粒引入非散射多孔膜来降低 n_c ^[14,15],对于 $n_g = 1.51$,当入射光波长大于 200nm 时,折射率为 1.23 的膜层作为减反射膜是理想的,由公式 $n_c^2 = n_g(1 + R_{\min}^{0.5}) / (1 - R_{\min}^{0.5})$,可以计算出 n_c ^[16],本文所制备的减

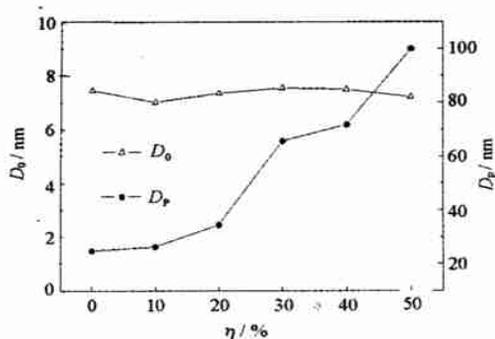


Fig. 4 Effect of η on particle size D_0 (by SAXS) and on D_p (by PCS).

图 4 体积比 η 对 D_0 (SAXS 法) 和 D_p (PCS 法) 的影响

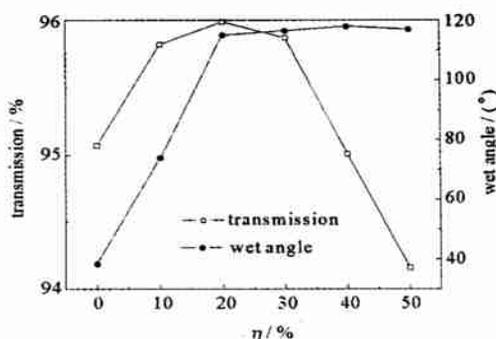


Fig. 5 Effect of η on transmission and wet angle for water of film

图 5 体积比 η 对薄膜透射率和疏水性的影响

反射膜层折射率范围为 1.245 ~ 1.413。

膜透射率随 MTES 聚合物溶液含量的变化趋势见图 5。当 $\eta = 30\%$ 时, 疏水膜 (M1, M2, M3) 的透射率比纯 SiO_2 减反射膜 (对应图中 0% 的点) 高, 而超过 30% 后透射率低于纯 SiO_2 减反射膜, 且下降很快。由图 4 可知, 混合溶胶的簇团粒度 D_p 在添加量达到 30% 时有一个较大的增加 (为 65 nm), 与标准单层减反射膜所需的 20 ~ 30 nm 粒度相比太大, 膜的透射率应当相应有大减小, 实际不然。而混合溶胶的 SAXS 粒度 D_0 变化很小, 这可以说明, 添加少量聚合物溶液时, MTES 形成的双链聚合物将 SiO_2 颗粒彼此联结成网状, 但没有把颗粒拉得太紧密, 这对膜的减反射有利; 如果添加量太大时, 溶胶颗粒被联结成大而紧密的簇团 (图 3、图 4 中 M5 样品), 导致膜的透射率降低。所得透射率最高为 95.99% (M2 样品), 相对于裸基片的单面反射率 4%, 可将单面反射率减小至 0.01%。

膜层疏水性随 MTES 聚合物溶液添加量的变化如图 5 所示。可见, 膜的疏水性并非如簇团粒度那样随 MTES 聚合物溶液添加量的增加而一直增加, 事实上, 当添加量达到 20% 以上时接触角变化不大, 添加更多的双链聚合物使 SiO_2 颗粒团聚得更紧密的同时, 自己的一部分甲基也被包裹在簇团之内, 因而起不到疏水作用。另外, 只有联结于 SiO_2 颗粒上的 MTES 双链聚合物才能在镀膜时随颗粒一起留在膜中, 而多余的游离聚合物在成膜过程中失去了, 所以添加量太大并不能对疏水性有更显著的提高。所得膜层最大对水接触角为 118°, 与纯 SiO_2 减反射膜的 38° 相比有了大幅度的提高, 膜在室内一般环境中放置一年后性能基本上没有变化。

2.3 膜的抗激光损伤性能

关于光学薄膜的激光损伤研究在 1992 年以后有较多报告^[17~20]。鉴于薄膜本身难于表征, 以及激光损伤的瞬时性, 多数研究集中于对各种材料损伤现象的总结和归纳方面, 诸如 ZrO_2 , SiO_2 , MgF_2 和 Al_2O_3 , 但关于疏水减反射薄膜的激光损伤研究报道较少。

图 6 为实测激光脉冲的时间曲线, 峰高 $1/e^2$ 处的宽度作为脉冲宽度。由于实验使用的激光脉冲宽度为 4 ns, 为了便于比较, 应用以下计算公式将 4 ns 损伤阈值转换为 1 ns 损伤阈值: $E_{1\text{ns}} = E_{4\text{ns}} K / (S^{0.355})$, 其中 $E_{1\text{ns}}$ 和 $E_{4\text{ns}}$ 分别为 1 ns 和 4 ns 损伤阈值, 分光比 $K = 23$, 光斑面积 $S = 1 \text{mm}^2$, 脉冲宽度 = 4 ns, 转换之后的 1 ns 损伤阈值见图 7。随 MTES 聚合物溶液在混合溶胶中含量 η 的增加, 膜的激光损伤阈值呈现连续的下降。从 10% 增加到 20% 时, 损伤阈值有一个较大的减小, 但当 $\eta > 20\%$ 时, 损伤阈值减小得比较缓慢。由于 MTES 聚合物增加, 膜中的甲基数量也随之增加, 甲基在高能量激光的作用下将会首先发生热解而从 Si 原子上失去, 所以疏水膜发生闪光损伤现象比未经甲基改性的 SiO_2 减反射膜早, 表现为损伤阈值降低。正如在 $\eta > 20\%$ 后膜的接触角变化不大 (见图 5), 膜的损伤阈值减小也在此时变得缓慢。

图 8 为疏水膜 M2 的典型损伤形貌 (放大照片), 照片是将水蒸汽喷到薄膜表面上使损伤形貌轮廓明显后用 CCD 相机拍摄的。图 8(a) 放大 16 倍, 可以明显看到一个直径 4 mm 接近圆形的损伤斑, 损伤区域边缘非常清晰。由于膜表面吸附了水蒸汽, 在损伤斑以外的区域聚集了大量非常小的水滴, 这是疏水的甲基和水作用的结果, 而损伤斑内几乎没有这样的小水滴, 可以说, 在损伤斑内膜中的甲基已经基本不存在了。在损伤斑内还可以看到两个基本同心的环形损伤带, 图 8(b) 为放大 40 倍的损伤斑中心区域, 可以明显看到在损伤环的内部, 膜的损坏程度大于环外, 出现明显的膜破裂。考虑实验所采用的“N-on-1”测试方法, 膜的损伤形貌应当由

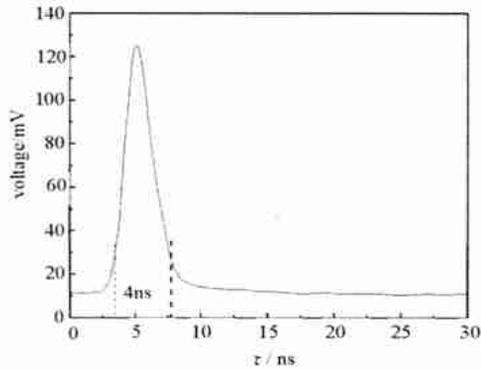


Fig. 6 Time curve of laser pulse

图 6 激光脉冲时间曲线

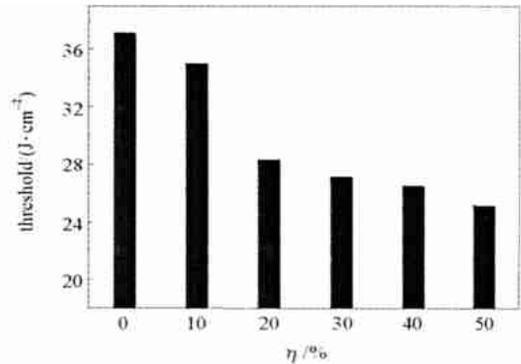


Fig. 7 Change of laser damage threshold with

图 7 激光损伤阈值随体积比的变化

3 个过程形成。当激光辐照强度低于材料的熔化阈值(材料在激光照射下受热熔化所需的临界能量)时会引起表面软化,在表面留下皱纹一样的痕迹(在图 8(b)中可见暗条纹);当激光的辐照强度高于熔化阈值时,就会发生均匀的熔化,由于液体从较热区域向较冷区域扩散,于是产生凹凸状形变(对应损伤斑内的同心环);在更高能量的激光辐照下,表面会产生气化和等离子体闪光等现象,使表面直接发生严重的损伤(对应损伤中心膜的破裂)。从损伤形貌来看,激光的热能使膜内的甲基均匀地热解,随能量的增加,损伤区域辐射状扩展。由于疏水膜保持了多孔结构,因此虽然损伤阈值降低,但仍然高于 $20\text{J}/\text{cm}^2$ 。

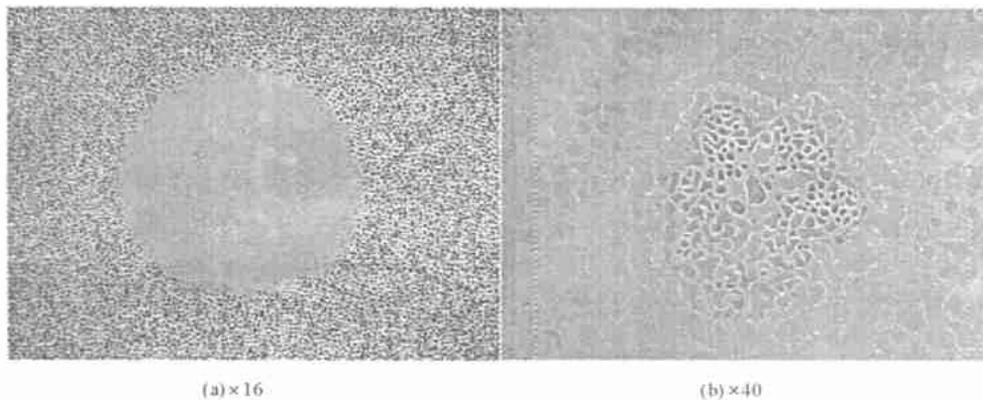


Fig. 8 Morphology of laser damage spot on film M2

图 8 样品 M2 的损伤形貌

3 结 论

MTES 在酸性条件下聚合形成的双链聚合物起到促进 SiO₂ 颗粒联结的作用,通过调控混合溶胶的配比,可实现对溶胶微结构的控制,进而决定膜层的减反射性能和疏水性能。适量添加 MTES 聚和物溶液可以提高膜的透射率,添加太多使膜的透射率降低,而膜的疏水性在添加量达到一定程度时不再增加。所得膜层保留了甲基的疏水性能,又具有多孔 SiO₂ 膜的减反射性能,疏水性和减反射性可以兼顾,并且具有较高的激光损伤阈值。此方法将 TEOS, MTES 的水解反应分别进行,避免共水解法二者反应活性不一致的影响,胶体配制简单,所制备的光学膜层性能优良,大大改善了膜的性能稳定性。

参考文献:

- [1] Sto Ober W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micro size range[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1968, **26**: 62—66.
- [2] Minami T, Katata N, Tadanaga K. Preparation and characterization of super-water-repellent Al₂O₃ coating films with high transparency[A]. SPIE [C]. 1997, **3136**: 168—175.
- [3] Nakagawa T, Soga M. A new method for fabricating water repellent silica films having high heat-resistance using the sol-gel method[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1999, **260**: 167—174.
- [4] Hong B S, Han J H, Kim S T, et al. Endurable water-repellent glass for automobiles[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **351**: 274—278.
- [5] 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.
- [6] Tadanaga K, Morinaga J, Matsuada A, et al. Superhydrophobic-superhydrophilic micropatterning on flowerlike alumina coating film by the sol-gel method[J]. *Chem Mater*, 2000, **12**: 590—592.
- [7] Ogawa K, Soga M, Takada Y, et al. Development of a transparent and ultrahydrophobic glass plates[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1993, **32**[4B]: 614—615.
- [8] Akamatsu 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.
- [9] Brinker C J, Scherer G W. Sol-gel science[M]. New York: Academic Press, 1990. 108—120.
- [10] Zhang Z Y, Wakabayashi H. Structural study of $\text{Al}(\text{acac})_3$ catalyzed $\text{CH}_3\text{SiO}_{1/2}$ gel[J]. *J of Sol-Gel Sci & Tech*, 1998, **12**: 153—158.
- [11] Capozzi C J, Pye L D, Sr Condrate R A. Vibrational spectral/ structural changes from the hydrolysis/ polycondensation of methyl-modified silicates [J]. *Mater Lett*, 1992, **15**: 130—136.
- [12] Wada M, Kamiya K, Nasu H. X-ray diffraction analysis of SiO_2 gel prepared from monomethyl-tri-ethoxysilane by the sol-gel method[J]. *Phys And Chem of Glasses*, 1992, **33**(2): 56—60.
- [13] Sakka S, Tanaka Y, Kokubo T. Hydrolysis and polycondensation of dimethyldiethoxysilane and methyltriethoxysilane as materials for the sol-gel process[J]. *J of Non-Cryst Solids*, 1986, **82**: 24—30.
- [14] Yoldas B E, Partlow D B. Wide spectrum antireflection coating for fused silica and other glasses[J]. *Appl Opt*, 1984, **23**: 1418—1422.
- [15] Yoldas B E. Investigation of porous oxides an antireflective coating for glass surfaces[J]. *Appl Opt*, 1980, **19**: 1425—1427.
- [16] 王力衡, 黄运添. 薄膜技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 1991. 119—126. (Wang L H, Huang Y T. Technology of thin films. Beijing: Tsinghua University Press, 1991. 119—126)
- [17] Milam D. Laser-induced damage at 1 064nm 125ps[J]. *Appl Opt*, 1977, **16**(5): 1204—1213.
- [18] Strelakow V N. Absorption of laser light by ions as a mechanism of optical damage in solids[A]. SPIE[C]. 1998, **3244**: 26—31.
- [19] Fournier A, Cordillot C, Bernardine D, et al. Towards the megajoule laser components[A]. SPIE [C]. 1998, **3244**: 64—75.
- [20] Chow R, Taylor J R, Wu Z L, et al. Absorption measurement of optical coatings—a round robin[A]. SPIE [C]. 2001, **4347**: 62—73.

Preparation of hydrophobic anti-reflective SiO_2 films for high laser resistance by Sol-Gel Process

XU Yao¹, FAN Weir-hao¹, HUANG Zu-xin², ZHANG Bin¹, WU Dong¹,
JIANG Xiao-dong², SUN Yu-han¹, WEI Xiao-feng²

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

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

Abstract: A sol containing SiO_2 particles was prepared by the base catalyzed hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) through sol-gel process. A solution containing double-chain polymer of methyltriethoxysilane (MTES) was also prepared under acid condition, as the introducer of water repellence. After mixing these two kinds of sols, spinning coating was used to deposit films on glass. Several techniques—— photon correlation spectrum, TEM and small angle X-ray scattering, were used to characterize the microstructure. The transmission and wet-angle for water of films were measured by UV-Vis and contact angle analyzer. The reflection can be reduced to 0.01% and the wet-angle for water was 118° at most. A Nd:YAG laser was used to determine the laser damage threshold of film at 1 064nm. The threshold decreased with the increasing content of double-chain polymer solution in sol mixture. But all the thresholds were higher than 20J/cm². Due to reserving porosity of nano-silica film and modifying the surface of pores by methyls, the wetting of water vapour to film weakened largely. The endurance of film improved, and high transmission and threshold were maintained.

Key words: Sol-gel; Hydrophobic; Anti-reflectiv film; Silica; Laser damage