

研究简报

聚氧化丙烯醚对 SiO_2 减反膜性质的影响

肖 波¹ 曾觉发¹ 曹聪睿¹ 陈 宁² 江 波^{*1}

(¹ 四川大学化学学院, 成都 610064)

(² 成都精密光学工程研究中心, 成都 610041)

关键词: 聚氧化丙烯丙三醇醚(PO); 溶胶-凝胶; 防潮性能

中图分类号: O613.72; TQ325.14

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)03-0491-04

Preparation and Characterization of Polyoxidepropylene Modified SiO_2 Antireflective Film

XIAO Bo¹ ZENG Jue-Fa¹ CAO Cong-Rui¹ CHEN Ning² JIANG Bo^{*1}

(¹ College of Chemistry of Sichuan University, Chengdu 610064)

(² Chengdu Fine Optical Engineering Research Center, Chengdu 610041)

Abstract: The polyoxypropylene glycerol ether(PO) modified silica coating films were prepared by sol-gel method. FTIR, Uv/Vis, AFM and contact angle measurements were used to characterize the physical properties of the thin films. The results show that PO addition has no effect on the transmittance of the film. The transmittance can easily reach 99.5% at 1 000 nm. AFM profiles of the unmodified and modified films were the same. The contact angle with water for the unmodified and modified silica films were 28.5 ° and 68.5 °, respectively. When the films were placed in humid atmosphere for 30 d, transmittance loss for the unmodified and modified silica films were 2.5% and 1.0%, respectively. The modification of the silica films by PO can enhance humidity resistance of the film.

Key words: sol-gel; antireflective; polyoxypropylene(PO); hydrophobic property

采用溶胶-凝胶制备的 SiO_2 减反膜具有优良的光学特性和高损伤阈值, 可以用做高反膜和减反膜的低折射率匹配层。在高功率激光领域具有十分诱人的应用前景。光学增透膜和高反膜的设计和制备需有低折射率的膜层匹配。溶胶-凝胶法制备的二氧化硅减反膜是一种具有纳米尺度网络结构的多孔膜^[1], 在其胶粒表面有大量的 OH 亲水性基团。OH 基团的存在使薄膜易于吸收空气中的水分, 从而使薄膜的光学性能和质量降低, 一般来说, 薄膜的防潮性能可以用接触角来表示。用溶胶-凝胶法制备的纯 SiO_2 减反膜的接触角低于 40 °^[2,3], 若能在确保

薄膜其他性能不发生大的变化的情况下制备得到接触角增大的高接触角薄膜, 以上问题将得到解决, 薄膜的耐环境能力也将得到提高。有关这方面的报道尚不多见^[4,5]。他们制备的薄膜疏水性能有很大提高, 但薄膜的透过率有了较大的改变。本工作研究制备掺杂 PO 的 SiO_2 减反膜, 制备得到防潮性能提高的薄膜。

1 实验部分

1.1 溶胶制备

先将去离子水, 乙醇, 正硅酸乙酯(TEOS)按物质

收稿日期: 2007-10-10。收修改稿日期: 2007-12-01。

国家自然科学基金(No.10476012)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: jiangbo@china.com; Tel: 028-85418112

第一作者: 肖 波, 男, 22 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能高分子材料。

的量之比 2 20 1 配成混合溶液,乙醇用量为 100 mL, (乙醇两次蒸馏, TEOS 成都科龙试剂厂生产, 两次蒸馏) 催化剂为氨水(28%)。再将 100 mL 含聚氧化丙烯三醇醚(百灵威化学技术有限公司生产)的乙醇溶液(10wt%) 缓慢滴加到上述溶液中在 30 °C 下搅拌 5 h, 于 30 °C 水浴中陈放 5 d 后开始使用。

1.2 基片制备

实验镀膜基片为 K9 玻璃。K9 玻璃经乙醇和乙醚混合溶液浸泡、超声清洗; 去离子水清洗; 然后用丙酮浸泡、超声清洗; 去离子水超声清洗; 再用异丙醇浸泡、超声清洗; 最后用去离子水超声清洗后于保干器中晾干备用。

1.3 减反膜的制备

溶胶经 0.22 μm 过滤膜过滤后采用浸渍提拉法镀膜, 提拉速度范围为 10 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。最后湿膜在 160 °C 下热处理 8 h, 自然冷却到室温。

1.4 性能测试

1.4.1 溶胶膜层的 IR 观察

分别将常规与改性 SiO_2 凝胶膜层进行 IR 光谱测试并且进行对比。所用仪器为红外仪型号为 NICOLET5700。

1.4.2 膜层表面原子力显微镜观察

用 XE-100 原子力显微镜观察薄膜的表现形貌。

1.4.3 膜层疏水性能测试

在容器中注入一定量的去离子水, 使水温恒定在 30 °C~35 °C 之间, 使容器内湿度一定, 将制备好的常规与改性 SiO_2 减反膜放置在容器中密闭, 定期取出测试透过率变化情况并进行对比。所用仪器为 UNICO UV-2800A。

2 结果与讨论

2.1 常规与改性 SiO_2 减反膜的红外图谱

IR 图谱均为成膜测量结果。在图 1a 和 1b 中, 990 cm^{-1} 左右都出现吸收峰, 这是 Si-O 的伸缩振动峰。而在改性膜的红外图谱中 1 130 cm^{-1} 附近出现明显吸收峰, 为 Si-O-C 或 C-O-C 的特征峰。虽无法确定具体为哪种, 但由于是成膜测量, 所以可以判断改性膜层中一定含有这两种结构中的至少一种。由于在改性膜的 IR 图谱并未出现 -OH 的特征峰。所以一定存在 Si-O-C 结构, 此结构的存在说明了改性物与 SiO_2 网络结构以化学键结合在一起。

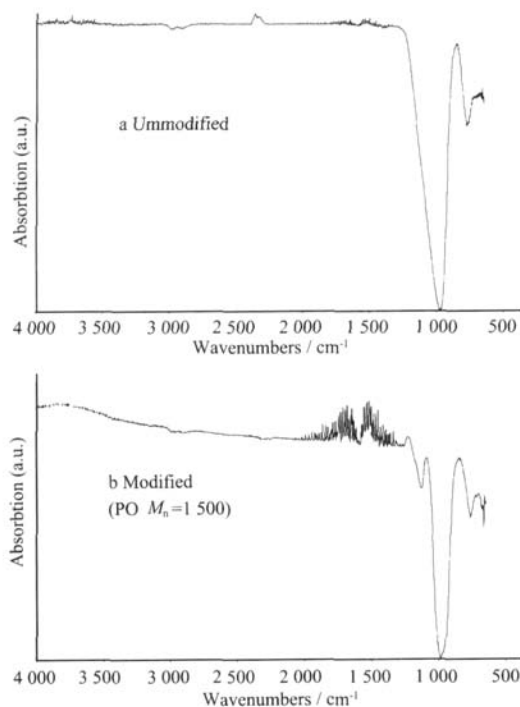
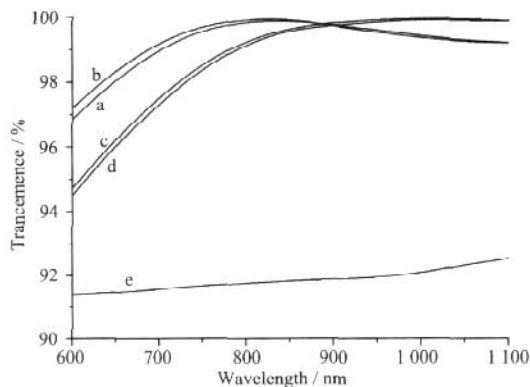


图 1 常规与改性 SiO_2 增透膜的 FTIR 图谱

Fig.1 FTIR spectra of the unmodified and modified films

2.2 改性 SiO_2 减反膜的光学透过率

对 SiO_2 增透膜的改性研究, 最基本的要求是不能降低膜的减反性能。图 2 为不同数均分子量的 PO 改性 SiO_2 溶胶后, 在相同陈化时间镀膜的透过率曲线。从图中可以看出, 改性后薄膜的透过率在 600~1 100 nm 都有不同程度的提高, 改性 SiO_2 减反膜的峰值透过率几乎没有变化, 仍然保持在 99.5% 以上。增透峰位置的差异是因为掺杂后使薄膜的厚度发生了改变。c、d 相对于 a 在更早的陈化时间得



a: unmodified, b: modified by PO $M_n=266$, c: PO $M_n=725$, d: PO $M_n=1500$, e: uncoated substrate

图 2 SiO_2 减反膜的光学透过率

Fig.2 Transmittance of silica films

到了满足 1 000 nm 附近波段的高增透性能,可能的原因是 c、d 采用的改性物质分子链段上的-OH 基团在溶胶生长过程中与 SiO₂ 颗粒上-OH 基团发生了反应,这样加强了溶胶颗粒间的连接,促进了颗粒的生长。单从透过率方面看,这种促进作用相当于陈化效应 PO 的分子量对薄膜透过率基本没有影响。

2.3 改性 SiO₂ 减反膜的表观形貌

改性 SiO₂ 减反膜的 AFM 形貌与常规 SiO₂ 减反膜的 AFM 形貌一样都具有疏松的、多孔的结构,同时它们的表面粗糙度 R_q 值差别不大。这种结构保证了它们能具有光学增透性能^[6,7]。改性膜膜层的表面形貌与常规膜膜层的这一性质一致。

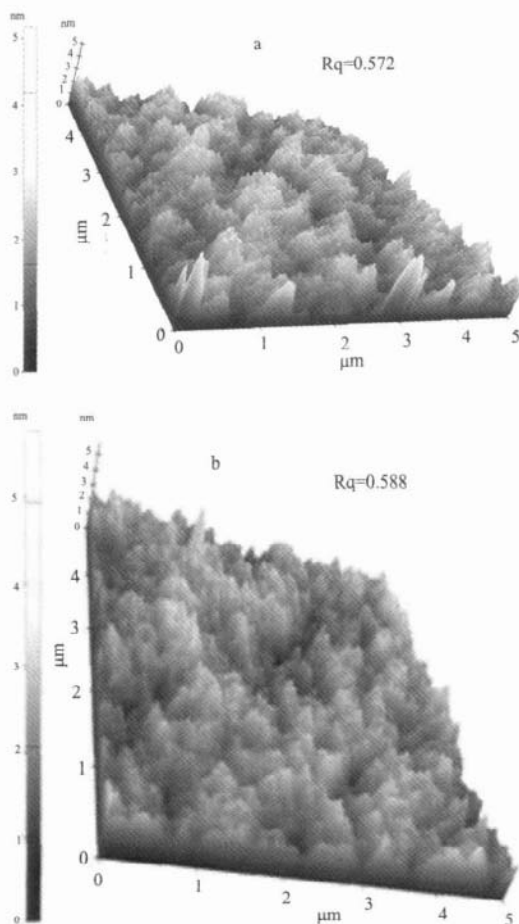


图3 常规(a)与改性(b)SiO₂减反膜的 AFM 形貌

Fig.3 AFM profiles of the unmodified (a) and modified films (b)

2.4 改性 SiO₂ 减反膜的防潮性能

用 K9 基片镀膜,按照 1.4 中膜层疏水性能测试方法对膜层的耐潮湿环境性能进行了测试,如图 4 所示。在处理的 30 d 时间内,常规与改性 SiO₂ 减反膜的透过率分别下降了 2.5% 和 1.0%。膜层的疏水能力一方面受膜层中可能残留的-OH 基团的影

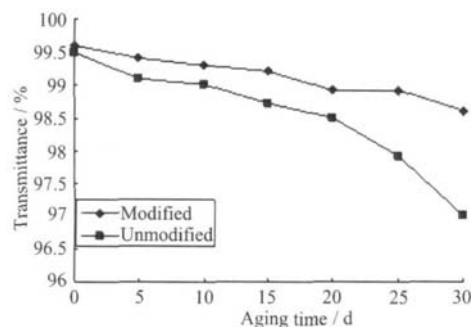


图4 在潮湿环境中常规与改性 SiO₂ 减反膜的透过率变化

Fig.4 Changes of transmittance for the unmodified and modified films in humid atmosphere

响^[8,9], -OH 的存在使膜层更加容易吸附水分,水分子占据了孔隙空间使膜层孔隙率下降,从而导致光学透过率的降低,另一方面可能是膜层为多孔结构,受到环境污染后,某些污染物易残留于膜层孔隙之中造成折射率下降的缘故。从 IR 图谱上并未出现-OH 的特征吸收峰,膜层的防潮性能受-OH 因素的影响可能性不大。所以我们认为膜层透过率下降的原因因为后者的可能性较大。在 30 d 内透过率只下降了 1.0%,可以说我们所制得改性 SiO₂ 减反膜具备了较好的防潮性能。

膜层的防潮性用其与水的接触角表示。接触角越大,防潮能力越强。图 5 为常规与改性 SiO₂ 减反膜与水的接触角,分别为 28.5°、68.5°。据报道^[9]溶胶-凝胶法制备的常规 SiO₂ 减反膜与水的接触角一般低于 40°。接触角的测试也证明了改性 SiO₂ 减反膜的防潮性能提高了。

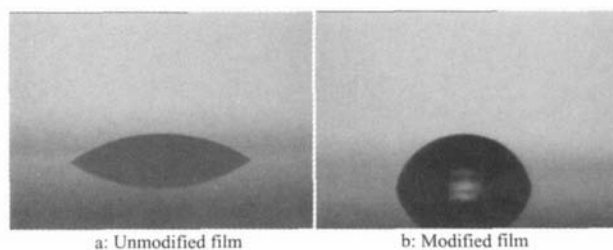


图5 常规与改性 SiO₂ 减反膜与水的接触角

Fig.5 Contact angle with water for the unmodified and modified SiO₂ films

3 结 论

聚氧化丙烯丙三醇醚改性的 SiO₂ 减反膜的透过率变化不大,仍能满足 1 000 nm 处的高增透要求,最高透过率亦可达 99.5% 以上,原子力显微镜测试显示改性与常规膜层的表观形貌基本一致。在潮

湿环境中放置 30 d 后, 常规 SiO_2 膜透过率下降了 2.5%, 而改性 SiO_2 减反膜只下降了 1.0%。与水的接触角分别为 28.5 和 68.5°。

参考文献:

- [1] Wu G M, Wang J, Shen J, et al. J. Non-cryst. Solids, 2000, 275:169~174
- [2] Takeda S, Fukawa M, Hayashi Y, et al. Thin Solid Films, 1999,339:220~224
- [3] Taga Y. J. Non-cryst. Solids, 1997,218:335~341
- [4] YU Chun-Xiao(于春晓), WEI Qi(韦奇), WANG Yan-Li(王艳丽), et al. Chinese. J. Inorg. Chem(Wuji Huaxue Xuebao), 2007,23(6):957~962
- [5] Meskinis, Tamulevicius S, et al. Thin Solid Films, 2007,515(19):7615~7618
- [6] Ren S, Yang S, Zhao Y, et al. Surface Science, 2003,546(23): 64~74
- [7] Watanabe T, Nakajima A, Fujishima A, et al. Langmuir, 2000, 16(13):5754~5760
- [8] Hye-Jeong Jeong et al. J. Colloid and Interface Science, 2001, 235:130~134
- [9] MA Jiang-Hua(马建华), WU Guang-Ming(吴广明). Atomic Energy Science and Technology(Yuanzineng Kexue Jishu), 2002,36(4/5):335~339