

疏水性对溶胶-凝胶 SiO_2 薄膜抗真空污染及抗激光损伤能力的影响

刘 源^{1,2} 沈 军^{*,1} 李晓光¹ 周 斌¹ 张志华¹

(¹ 同济大学物理科学与工程学院, 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

(² 上海理工大学理学院, 上海 200093)

摘要: 以正硅酸乙酯作为前驱体, 利用碱催化方式制备了 SiO_2 溶胶, 通过在溶胶中添加含疏水基团($-\text{CH}_3$)的六甲基二硅氮烷(HMDS)对溶胶进行改性, 使用添加不同物质的量比 HMDS 改性后的溶胶用提拉法在 K9 基片上镀膜, 获得了具有疏水性能的 SiO_2 薄膜。采用自制接触角测量仪、紫外-可见-近红外分光光度计研究了薄膜的水接触角和透过率。测试了薄膜的激光损伤阈值, 并观察了激光辐照后薄膜的损伤形貌。通过真空污染实验对薄膜的抗污染能力及抗激光损伤能力进行了研究。实验结果表明: 经疏水改性的溶胶所镀制的薄膜激光损伤阈值由未改性样品的 $24.3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $37 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1 064 nm, 10 ns), 且抗真空污染能力大大加强; 在真空环境下保存 168 h 后, 未改性样品的峰值透过率下降了 2%, 而疏水改性后的样品峰值透过率仅下降了 0.25%, 并保持了较高的激光损伤阈值($30.8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$)。

关键词: 溶胶-凝胶; SiO_2 薄膜; 疏水处理; 激光损伤

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)07-1339-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.233

Effect of Hydrophobicity on the Vacuum-Contamination Resistance and Laser Damage Threshold of Sol-Gel Silica Coating

LIU Yuan^{1,2} SHEN Jun^{*,1} LI Xiao-Guang¹ ZHOU Bin¹ ZHANG Zhi-Hua¹

(¹ Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(² College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Silica antireflective coatings modified by hexamethyldisilazane (HMDS) were deposited on clean substrates by sol-gel process. The effects of HMDS on the contamination resistant capability and laser-induced damage threshold (LIDT) of coatings were investigated. With the modified sol the resultant coatings were hydrophobic and the contact angle for water increased with the increasing amount of HMDS in the reaction mixture. The antireflective properties were retained after HMDS-treatment and the transmission maximum values were above 99%. The introduction of HMDS into silica sols had also increased the LIDT of coatings from $24.3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ to $37 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ when the molar ratio of HMDS to TEOS was 0.05:1. After some of the hydroxyl groups on the surface of the SiO_2 particle were replaced by methyl groups, from which the SiO_2 particle gained a water-repellent surface, the stability of coatings in vacuum were increased. The peak transmittance of modified sample decreased only 0.25% after conserved in vacuum circumstance for 168 hours, in contrast to 2% reduction for the unmodified sample. At the same time, the LIDT of modified coating retained a high LIDT of $30.8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Key words: sol-gel; silica coatings; hydrophobicity; LIDT

收稿日期: 2013-02-25。收修改稿日期: 2013-04-08。

国家自然科学基金(No.11074189), 国家自然科学基金联合基金 U1230113, 国家科技支撑计划(2013BAJ01B01)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: shenjun67@tongji.edu.cn; Tel: +86-021-65986071

0 引言

溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 薄膜由于具有优异的光学减反射性能和较高的激光损伤阈值,被广泛应用于强激光系统中^[1-3]。然而,该法制备的单分散 SiO_2 颗粒在成膜后易形成大量的孔隙,使得镀膜后光学器件的有效比表面积要比镀膜前大一个数量级。如此高的孔隙率,加之薄膜表面极性羟基基团的存在,使薄膜非常容易吸附环境中的水汽和有机污染物,从而降低薄膜的光学稳定性和激光损伤阈值^[4]。尤其当薄膜工作于强激光系统的高真空环境中时,因残余气体分子等污染物在真空条件下的平均自由程较长,会以较高的速度撞击光学薄膜表面,从而恶化和加速薄膜的污染^[5]。薄膜被污染后,元件的透过率和激光损伤阈值会急剧下降,很容易在强激光辐照下产生损伤^[6-8]。因此,进一步提高薄膜的激光损伤阈值,提高薄膜在真空环境下的抗污染能力显得尤为重要。

已有研究表明^[9-10],对溶胶进行改性可以有效提高薄膜的激光损伤阈值。例如,在溶胶中添加聚乙二醇(PEG)可以优化溶胶结构,从而提高薄膜的抗激光损伤能力^[11]。另外,溶胶改性还可以实现薄膜表面能的降低,从而减少对污染物的吸附。例如,通过 SiO_2 的自由羟基与有机硅化合物的烷基化反应就是一种有效的提高薄膜抗污染能力的方法^[4,12]。徐耀^[13-14]等采用含甲基的有机硅聚合物六甲基二硅氮烷溶液与含 SiO_2 颗粒的悬浮液溶胶混合,使纳米 SiO_2 颗粒表面疏水化从而制备出高性能的疏水减反射膜,但是针对这种薄膜在真空环境下的抗激光损伤性能及抗污染能力,还缺少相关的研究。

赵楠楠^[15-16]等采用不同方法对制备的 SiO_2 薄膜进行后处理,并通过在真空环境中人为引入二甲基硅油作为污染源做加速污染实验,对各种不同后处理后的薄膜的抗污染能力进行比较后,总结了提高膜层抗污染能力的后处理方法。然而我们认为,人为引入污染源的所谓“加速污染”实验,实际上改变了真空环境下薄膜受污染问题的实质,根据凌波^[17-18]等的研究结果,在高真空环境下,真空腔体内 70%~85% 的残余成分为水。因此,真空条件下真正对薄膜产生致命影响的应还是残余气体中占主要成分的水汽。提高薄膜在真空条件下的光学稳定性及抗污染能力还应从薄膜表面抗水“污染”入手。

本文采用含疏水基团($-\text{CH}_3$)的六甲基二硅氮烷

(HMDS) 对碱性 SiO_2 溶胶进行改性,获得了表面能低、减反射性能好、激光损伤阈值高的 SiO_2 薄膜,并通过真空污染实验研究了该薄膜的抗污染能力,分析了硅烷化提高薄膜抗激光损伤及抗污染能力的机理。

1 实验部分

1.1 标准碱性 SiO_2 溶胶的制备过程

以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体、无水乙醇为溶剂、氨为催化剂,制备 SiO_2 溶胶。先将无水乙醇分成 2 份,一份与正硅酸乙酯混合搅拌后得到溶液 A;再将另一份与氨水和去离子水混合搅拌后得到溶液 B;将 B 缓慢加入 A 中并保持搅拌。其中,TEOS、去离子水和无水乙醇混合物质的量之比为 1:2:40,所得混合溶液在室温下静置老化 7 d 后呈现淡蓝色乳光,成为溶胶。将老化后的溶胶均分为 4 份,取其中一份在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下回流 10 h,除去溶胶中的催化剂氨,以减缓溶胶进一步水解缩聚。

1.2 疏水改性 SiO_2 溶胶的制备过程

将 3 份老化 7 d 后的 SiO_2 溶胶与 HMDS 混合(将 HMDS 加入 SiO_2 溶胶中,并保持充分搅拌),HMDS 与 TEOS 物质的量之比分别为 0.025:1、0.05:1 和 0.1:1。改性后的溶胶分别命名为 S1、S2、S3,不添加 HMDS 的溶胶命名为 S0。取适量溶胶经超声振荡后使用透射电子显微镜(TEM, JEM-200CX)表征了溶胶的空间网络交联结构,并测得 SiO_2 胶粒的粒径大小约为 15 nm 左右,适于镀膜。

1.3 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 K9 玻璃和单晶硅基底上镀制薄膜。提拉镀膜设备为 CHEMAT DIPMASTER 200,提拉速度在 0~72 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ 之间可调。将镀膜后的玻璃放入马弗炉中 150 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 2 h。由上述溶胶 S0、S1、S2、S3 制备的薄膜分别命名为 F0、F1、F2、F3。

1.4 真空污染实验

将镀制好的薄膜置于真空环境下(真空度为 1.33×10^{-4} Pa)放置 168 h,并于放置前后分别测量镀膜样品的透过率光谱。真空系统由前级:sp600 无油干式机械泵,后级:F-100/110 涡轮分子泵(中科科仪技术发展责任有限公司)构成。

1.5 性能测试

用 JASCOV-570 型 UV-Vis-NIR 分光光度计和自制的接触角测试仪分别测量透射率谱以及膜与水

滴的接触角。用 Film Wizard 32 膜系设计软件拟合了薄膜的折射率。表面形貌由原子力显微镜(XE-100, PSIA)观察。采用傅立叶变换红外光谱仪测量薄膜样品的 FTIR 图谱。在中国科学院上海光学精密机械研究所按 ISO11254-2.1 的测试规范测量薄膜样品的激光损伤阈值。激光器由一级振荡器和二级放大器组成,激光介质为 Nd:YAG 晶体棒,激光波长 1.064 μm , 振荡器采用非稳定谐振腔和 KDP 晶体电光调 Q, 采用二次循环水冷却法保证激光器的热稳定。激光输出能量 800 mJ 左右, 脉冲宽度 10 ns, 输出激光脉冲的强度分布为近高斯型、线偏振、TEM₀₀ 模。测试时的脉冲重复率为 1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 薄膜光学性能分析

实验发现,溶胶改性法制备表面疏水的薄膜,其减反效果与改性剂的添加量直接相关。随着添加 HMDS 比例的增大,镀膜样品的透光率呈现先下降后上升,超过某一最佳添加物质的量之比后又急剧下降的趋势,当 HMDS 的添加物质的量之比为 0.05:1 时,透过率提高至 99.92%,减反射效果最佳。而当 HMDS 的添加物质的量之比超过 0.1:1 时,透过率下降至 99.09%,进一步添加将不利于薄膜的减反性能。薄膜的折射率和孔隙率随 HMDS 添加物质的量之比的变化见图 1。

薄膜的折射率及孔隙率是由薄膜结构决定的,而薄膜结构又取决于镀膜时所用溶胶的粒度和结构。添加 HMDS 对溶胶改性后,薄膜折射率的变化,与改性组分 HMDS 的分子结构有关。HMDS 作为一种反应活性较高的单体,容易与 Si-OH 反应并将其

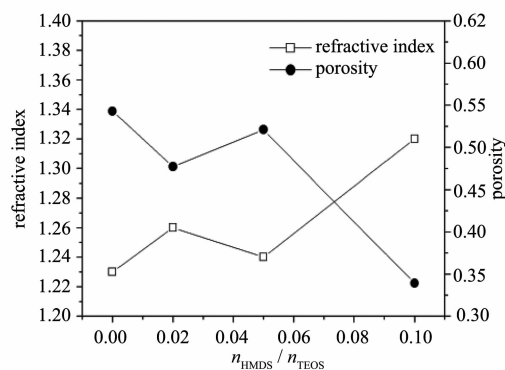


图1 不同 $n_{\text{HMDS}}/n_{\text{TEOS}}$ 改性溶胶制备薄膜的折射率和孔隙率变化

Fig.1 Variation of refractive indices and porosity of coatings with HMDS content

转换为 Si-O-Si (CH₃)₃ 而连接在 SiO₂ 颗粒表面,使 SiO₂ 颗粒表面由极性转化为非极性从而降低了气体吸附能力^[4],同时,薄膜的孔隙率也发生了变化并导致了薄膜折射率的变化。由于-Si(CH₃)₃ 的结构较松散,当 HMDS 添加量较少时所得改性薄膜仍保持了较高比例的孔隙,这使薄膜能在具有低表面能表面的同时保持相当好的减反射性能。而随着 HMDS 含量的增加,溶胶中的网络交联结构将发生明显变化,并导致薄膜的孔隙率逐渐减小,使得镀膜元件的透过率逐渐下降。

2.2 薄膜疏水性能分析

采用提拉法在清洁的基底上镀膜,使用自制的接触角测试仪测量接触角。用微量进样器滴一滴~5 μL 的水珠于薄膜表面,摄取薄膜上水滴侧面的数码照片,由摄取的数码照片,利用软件 JC2000A 可测量薄膜表面与水滴接触边缘所成的角度,测量精度为 1°。

测试结果表明:未经改性的普通溶胶镀制的薄膜,与水滴的接触角仅为 41°,薄膜显亲水性,这是由于 TEOS 水解缩聚反应后有大量的亲水基团-OH 存在于薄膜表面。相比之下,所有改性后薄膜的水接触角都大于 90°,这是因为 HMDS 的修饰作用使 SiO₂ 颗粒表面带上了大量的疏水基团-CH₃。随着 HMDS 添加量的增加,薄膜与水接触角总体呈现上升的趋势。由于进一步添加 HMDS 会造成镀膜样品透光率的明显下降,不利于薄膜的减反射性能,所以我们将 HMDS 的添加比例控制在 0.1 以下。水接触角大小变化情况见图 2。

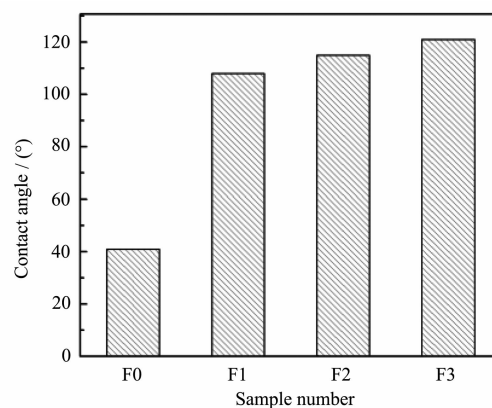


图2 不同 $n_{\text{HMDS}}/n_{\text{TEOS}}$ 改性溶胶制备的薄膜水接触角大小

Fig.2 Contact angle with water of coatings derived from modified sol by different molar ration and the standard sol-gel AR coatings

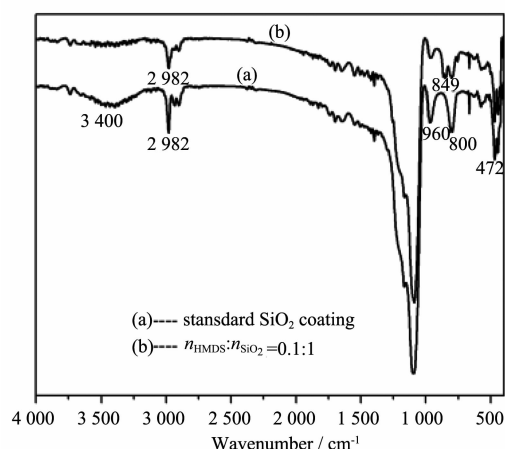


图 3 未改性和改性溶胶制备的 SiO_2 薄膜样品的 FTIR 图谱

Fig.3 FTIR transmission spectra of the coatings of $n_{\text{HMDS}}/n_{\text{TEOS}}=0.1$ and standard SiO_2 with Si (100) wafers as substrates

表 1 HMDS 物质的量之比对改性溶胶制备薄膜表面粗糙度的影响

Table 1 Effect of molar ratios of HMDS to TEOS on surface roughness of coatings

Film	F0	F1	F2	F3
$n_{\text{HMDS}}:n_{\text{TEOS}}$	0:1	0.025:1	0.05:1	0.1:1
Rq / nm	20.95	10.23	10.09	11.10

2.4 薄膜抗激光损伤性能分析

如图 4 所示,样品 F0、F1、F2、F3 的激光损伤阈值分别为 24.3, 31.2, 37 和 33.9 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可以看出,随着 HMDS 添加量的增加薄膜的损伤阈值先增大后减小,添加物质的量之比为 $n_{\text{HMDS}}:n_{\text{TEOS}}=0.05:1$ 的薄膜 F2 具有最高的损伤阈值。溶胶中加入 HMDS 后,颗

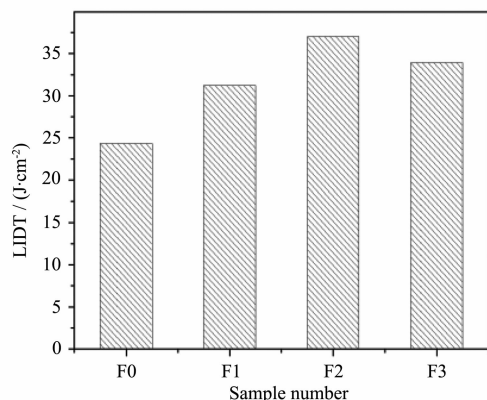


图 4 不同 $n_{\text{HMDS}}/n_{\text{TEOS}}$ 改性溶胶制备的薄膜的损伤阈值

Fig.4 Laser induced damage threshold of coatings with different amount of HMDS

2.3 薄膜红外光谱与表面形貌研究

图 3 所示为傅立叶变换红外光谱仪测量的未改性和改性溶胶(按 $n_{\text{HMDS}}:n_{\text{SiO}_2}=0.1:1$ 添加 HMDS)制备的薄膜样品的 FTIR 图谱。由图 3 可见,添加 HMDS 之后 3 400 cm^{-1} 处代表 O-H 伸缩振动的吸收峰几乎消失,同时,960 cm^{-1} 附近代表 Si-OH 伸缩振动的吸收峰强度也明显减弱,以上两峰的变化表明薄膜中的亲水基团明显减少;而 850 cm^{-1} 附近出现了由 Si-CH₃ 振动引起的吸收峰,表明薄膜被修饰上了疏水基团。

利用原子力显微镜观察了薄膜的表面形貌,结果表明,疏水改性后薄膜的均方根粗糙度(Rq)明显下降,由未改性时的 20.95 nm 下降至 10.0 nm 左右,详见表 1。粗糙度下降意味着薄膜的表面变得更加均匀,这既有利于降低薄膜的散射损失,也有利于提高其激光损伤阈值。

粒表面被修饰上大量的甲基,这会导致颗粒与颗粒之间的相互交联减少,这样也就减少了大尺寸团簇产生的机率。而溶胶中的大尺寸团簇会成为薄膜中节瘤缺陷的种子,此类缺陷在强激光的辐射下极易诱发薄膜损伤,所以, HMDS 改性后的薄膜激光损伤阈值提高在很大程度上可以归结为缺陷的减少。此外,改性后的薄膜表面更加均匀、平整,可以有效降低激光散射引起的损伤。然而随着 HMDS 含量的增加,损伤阈值下降,这体现了有机成份对薄膜抗损伤能力的负面影响。一方面, HMDS 的增加会使 SiO_2 颗粒表面带上更多的有机基团,另一方面也会使薄膜中残留的 HMDS 增多。由于有机成份的熔点较低,在激光辐照下容易受热分解和挥发,在这个过程中产生的冲击力很有可能引起薄膜的损坏^[9],所以 HMDS 的添加需要恰当的比例,以尽可能地增加其正面效应,降低其负面效应。

2.5 典型激光损伤形貌

图 5 为激光辐照后薄膜表面在扫描电子显微镜下观察到的损伤斑。由图可见,损伤斑为明显的同心圆环状,损伤区与未损伤区边界清晰。这种同心圆环

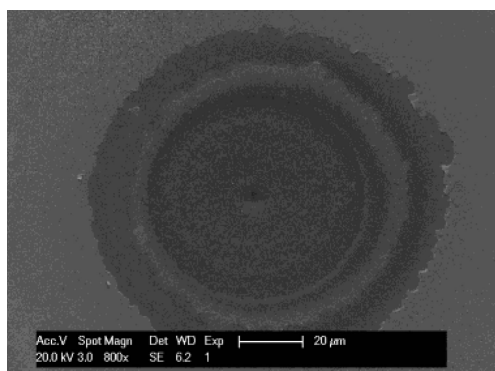


图 5 典型激光损伤形貌

Fig.5 Laser induced damage morphologies of the coatings

与激光束近高斯分布有关,同时也说明了膜层质地均匀,没有突出的破点,因而向个方向热扩散较均匀,这可能与薄膜中缺陷较少有关。环心处的针状小

孔通常认为^[20-23]是由于膜层中的缺陷或瘤状包含物被激光点燃形成等离子体喷发而产生的。

2.6 改性溶胶 SiO_2 薄膜在真空环境下的光学稳定性及抗激光损伤性能分析

将薄膜样品置于真空环境存放 168 h,样品在存放前后的透过率光谱见图 6。由图可见,改性溶胶制备的镀膜样品在真空保存 168 h 后透过率的下降明显小于未改性的样品。未改性的样品 F0 真空保存前后透过率下降约为 2%,而添加物质的量之比为 $n_{\text{HMDS}}:n_{\text{TEOS}}=0.05:1$ 的样品 F2 下降仅为 0.25%。

表 2 给出了改性溶胶制备的薄膜真空污染前后激光损伤阈值的变化。从表 2 中数据可见,真空环境下保存 168 h 后,所有改性样品的激光损伤阈值均有所下降,但仍然高于未改性溶胶薄膜的激光损伤阈值,较好地保持了高激光损伤阈值的特性。

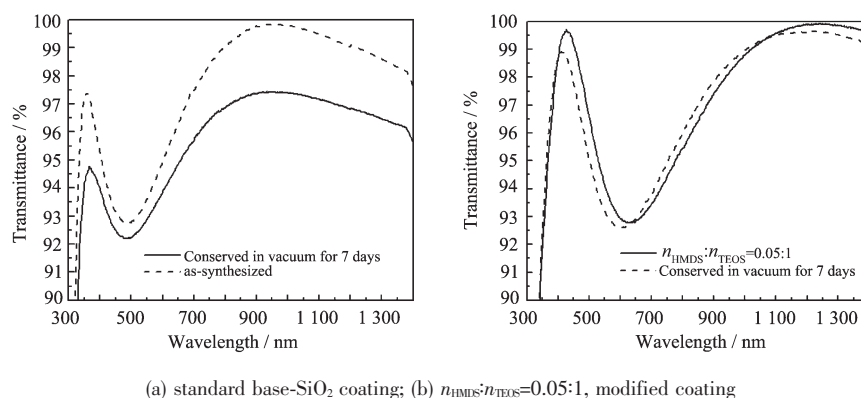
(a) standard base- SiO_2 coating; (b) $n_{\text{HMDS}}:n_{\text{TEOS}}=0.05:1$, modified coating

图 6 未改性和改性溶胶镀膜样品在真空保存前后的透射率

Fig.6 Transmission spectra obtained for the standard and methyl-modified coatings before and after exposure for 168 hours to vacuum circumstance

表 2 改性溶胶制备的薄膜在真空环境下保存 168 h 前后的激光损伤阈值

Table 2 LIDT of coatings with different amount of HMDS before and after conserved in vacuum

$n_{\text{HMDS}}:n_{\text{TEOS}}$	LIDT / ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$), 1 064 nm, 10 ns	
	Before contamination	After contamination
0.025:1	31.2	26.6
0.05:1	37	30.8
0.1:1	33.9	30.8

3 结 论

在碱催化 SiO_2 溶胶中添加含疏水基团($-\text{CH}_3$)的六甲基二硅氮烷(HMDS)对溶胶进行改性,可以获得具有疏水性的减反射薄膜,相对于未改性的 SiO_2 薄膜,该薄膜不仅有更高的激光损伤阈值,而且在真空条件下其光学性能和抗激光损伤能力也具有更高的

稳定性。原因可归结于薄膜表面能的降低、缺陷的减少以及表面质量的提升。

参考文献:

- [1] Wu G M, Wang J, Shen J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2001**,**36** (12):2127-2139

- [2] Wang X D, Shen J. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**,**53**(2):322-327
- [3] Thomas I M. *Appl. Optic.*, **1986**,**25**(9):1481-1483
- [4] Thomas I M, Burnham A K, Ertel J R, et al. *Proc. SPIE* 3492, **1999**:220-229
- [5] Wang X D, Shen J. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2011**,**61**(1):206-212
- [6] Pareek R, Kumbhare M N, Mukherjee C, et al. *Optic. Eng.*, **2008**,**47**:023801
- [7] Galle F. *Guehenneux. Proc. SPIE* 5647. **2005**:120-128
- [8] Villahermosa R M, Weiller B H, Virji S, et al. *Soc. Photo-Optic. Instru. Engin.*, **2008**:706908.1-706908.9
- [9] Thomas I M. *Proc. SPIE*~1848, *24th Annual Boulder Damage Symposium Proceedings: Laser-Induced Damage in Optical Materials*. **1993**:281-289
- [10] ZHANG Lei (张磊), XU Yao (徐耀), HUANG Zu-Xin (黄祖鑫), et al. *High Power Laser Particle Beams (Qiangjiguang Yu Lizishu)*, **2005**,**17**(5):669-672
- [11] Li X G, Gross M, Oreb B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(34):18367-18371
- [12] XU Gui-Long (徐桂龙), DENG Li-Li (邓丽丽), PI Pi-Hui (皮丕辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(10):1810-1814
- [13] Xu Y, Fan W H, Li Z H, et al. *Appl. Optic.*, **2003**,**42**(1):108-112
- [14] JIA Qiao-Ying (贾巧英), TANG Yong-Xing (唐永兴). *Journal of Functional Materials (Gongneng Cailiao)*, **2008**,**39**(4):580-583
- [15] ZHAO Song-Nan (赵松楠), YAN Liang-Hong (晏良宏), LÜ Hai-Bing (吕海兵), et al. *High Power Laser Particle Beams (Qiangjiguang Yu Lizishu)*, **2009**,**21**(2):240-244
- [16] Li X G, Shen J. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2011**,**59**(3):539-545
- [17] Ling B, He H, Shao J. *Chin. Optic. Lett.*, **2007**,**5**(8):487-489
- [18] Ling X L, Zhao Y N, Li D W, et al. *Appl. Surface Sci.*, **2009**,**255**(22):9255-9258
- [19] TIAN Hong (田红), ZHANG Lei (张磊), XU Yao (徐耀), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(5):1197-1205
- [20] Sheehan L M, Kozlowski M R, Rainer F, et al. *Proc. SPIE*~2114, *Laser-Induced Damage in Optical Materials*. **1993**:559-568
- [21] Chow R, Falabella S, Loomis G E, et al. *Appl. Optic.*, **1993**,**32**(28):5567-5574
- [22] JIANG Xiao-Dong (蒋晓东), HUANG Zu-Xin (黄祖鑫), REN Huan (任寰), et al. *High Power Laser Particle Beams (Qiangjiguang Yu Lizishu)*, **2002**,**14**(3):321-324
- [23] HU Jian-ping (胡建平), ZHANG Wen-Hui (张问辉), DUAN Li-Hua (段利华), et al. *Optic. Optoelectro. Technol. (Guangxue Yu Guangdianxue Jishu)*, **2006**,**4**(6):49-51