

# 高环境稳定性多孔氧化硅减反膜的制备及表征

孙菁华<sup>1,2</sup>, 丁瑞敏<sup>1</sup>, 张聪<sup>1,2</sup>, 张策<sup>1,2</sup>, 徐耀<sup>1</sup>

1. 中国科学院山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室, 太原 030001
2. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要** 以正硅酸乙酯为硅源, 氨水为催化剂, 采用溶胶凝胶法, 经过提拉过程制备了多孔氧化硅光学减反膜, 通过后嫁接十七氟癸基三乙氧基硅烷(FAS-17)和六甲基二硅氮烷(HMDS)提高薄膜的环境稳定性。采用紫外可见光谱仪、红外光谱仪、原子力显微镜和接触角仪等测试技术及抗污染实验分析了薄膜的性能。结果表明, 改性后的薄膜光学透射率高达99.82%, 表面粗糙度为3.9 nm, 薄膜与水接触角达125°, 在 $10^{-3}$  Pa真空环境下污染2个月后透射率仅降低0.03%, 说明薄膜具有很高的环境稳定性。

**关键词** 溶胶凝胶法; 多孔氧化硅; 减反膜; 环境稳定性; 十七氟癸基三乙氧基硅烷; 六甲基二硅氮烷

中图分类号 TB383

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.09.004

## Preparation and characterization of porous silica antireflective coating of high environment stability

SUN Jinghua<sup>1,2</sup>, DING Ruimin<sup>1</sup>, ZHANG Cong<sup>1,2</sup>, ZHANG Ce<sup>1,2</sup>, XU Yao<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** The porous silica optical antireflective coating is prepared by the sol-gel method with the tetraethoxysilane as the precursor and the ammonia as the catalyst via a dip-coating process. The environment stability of the antireflective coating could be greatly improved by post-grafting 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltriethoxysilane (FAS-17) and hexamethyldisilazane (HMDS). The properties of the coating are characterized by the UV-VIS spectrometer, the FTIR spectrophotometer, the atomic-force microscopy, the contact angle measurement and the anti-pollution test. The results indicate that for the modified coating, the peak transmittance is up to 99.82%, the surface roughness is only 3.9 nm, and the contact angle with water is 125°. Especially, the decrease of the transmittance when being tested with water and polydimethylsiloxane pollution in vacuum for two months is as small as 0.03%, suggesting that the coating has an excellent environment stability.

**Keywords** sol-gel method; porous silica; antireflective coating; environment stability; FAS-17; HMDS

以 Stöber 法<sup>[1]</sup>为基础的溶胶凝胶法制备的多孔氧化硅减反膜由于具有光学透射率高、成本低且易于大面积大口径制备等优点, 在太阳能集热器及高功率激光系统等领域被广泛应用<sup>[2-4]</sup>。然而这种多孔氧化硅减反膜由单分散的氧化硅颗粒堆积而成, 颗粒表面存在大量硅羟基, 这些亲水性的基团

极易吸附环境中的水分和有机蒸气等污染物, 从而使薄膜在使用一段时间后光学性能降低, 严重影响光学器件的正常使用。相关研究主要通过通过对多孔氧化硅薄膜进行改性来提高薄膜的环境稳定性。

对多孔氧化硅薄膜进行改性的方法主要分为两大类: 共

收稿日期: 2014-10-16; 修回日期: 2015-02-09

基金项目: 《科技导报》博士生创新研究资助计划项目(kjdb2012009)

作者简介: 孙菁华, 博士研究生, 研究方向为光学薄膜的制备及表征, 电子信箱: sunjh0000@163.com

引用格式: 孙菁华, 丁瑞敏, 张聪, 等. 高环境稳定性多孔氧化硅减反膜的制备及表征[J]. 科技导报, 2015, 33(9): 31-34.

缩聚法和后嫁接法。共缩聚法的优点在于合成过程简单,易于精确控制负载量,然而合成的溶胶在亲水性基底上成膜性差<sup>[5]</sup>;后嫁接法的优点在于气体分子可以嫁接在膜层表面也容易穿透进入膜层内部,对膜层的品质影响很小<sup>[6]</sup>。因此后嫁接法被广泛用于薄膜的后改性研究中。Vicente等<sup>[2]</sup>采用后嫁接甲基的方法来提高薄膜的环境稳定性,具体研究是将制备的多孔氧化硅薄膜浸入六甲基二硅氮烷(HMDS)和己烷的混合溶液中,发现随着HMDS浓度的增加和处理时间的延长,薄膜的疏水性大大提高。甲基等疏水基团的引入可以在一定程度上阻止薄膜对水分的吸附,然而有机物分子依然可以吸附在薄膜表面,从而使薄膜光学性能降低。含氟化合物或聚合物由于具有化学稳定性好及表面自由能低(疏水疏油)的优点在前沿材料领域备受青睐。如果将薄膜表面同时嫁接甲基和含有疏水疏油性能的含氟官能团,薄膜在水分和有机物同时存在的环境中的稳定性可能会大大提高。

本文采用长链氟硅烷(十七氟癸基三乙氧基硅烷,FAS-17)和HMDS对多孔氧化硅薄膜进行后嫁接改性,以提高多孔氧化硅薄膜的环境稳定性。

## 1 实验方法

### 1.1 溶胶的制备

将0.1 g聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分子量1300000)溶于无水乙醇(上海振兴化工一厂,优级纯)中,搅拌至完全溶解后加入正硅酸乙酯(ACROS公司,98%),继续搅拌1 h,再加入无水乙醇、浓氨水和去离子水的混合溶液,并使得最终溶液中正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、浓氨水的物质的量比为1:30:6:0.015,继续搅拌溶液12 h后密封陈化30 d待用。

### 1.2 多孔氧化硅薄膜的制备及后改性

采用提拉法在K9玻璃基底上镀膜,首先将洁净的基片平稳地浸入配制好的溶胶中,停留2 min使溶胶在基片表面完全浸润,然后以150 mm/min的速度匀速提拉,湿膜镀好后在空气中自然干燥24 h待用,记为C。采用同样的提拉速度镀膜,自然干燥24 h后,将制备的薄膜置于150℃密闭的FAS-17(Alfa, 97%)蒸气环境中处理1 h,后将薄膜干燥1.5 h以除去残余的氟硅烷分子,冷却至室温,记为CF。采用同样的方法镀膜,在氟硅烷处理后将薄膜放入HMDS(ACROS, 98%)蒸气中常温处理12 h得到样品,记为CFH。

### 1.3 样品测试

采用Lamda-900型紫外-可见光谱仪测量改性及污染前后膜层的透射率;薄膜的折射率和厚度采用SE850型光谱扫描式椭圆偏振仪测定,并使用Lorentz-Lorenz公式计算出薄膜的孔隙率。通过NICOLET 5700型红外光谱仪分析了改性前后膜层的成分;用XE-100型原子力显微镜观察膜层表面形貌并测定薄膜的表面粗糙度;采用JCF000X型静滴接触角测量仪测量了膜层对水(二次蒸馏水)和二甲基硅油的接触角。

抗污染能力测试:将一定量的水和二甲基硅油置于 $10^{-3}$  Pa的真空系统中,水和硅油在真空系统中挥发形成油水混合气氛,然后将多孔氧化硅薄膜C、CF和CFH置于该系统中保持2个月,检测其光学透射率变化。

## 2 结果和讨论

### 2.1 薄膜的光学性能

图1所示为3种膜层的紫外可见透射光谱,测试波长范围300~1300 nm。空白K9基片的峰值透射率约为92.5%,镀膜后薄膜的峰值透射率提高到99.8%,增加了7.3%,说明该薄膜具有很好的光学减反性能。在FAS-17及HMDS改性后透射光谱变化很小,表明气相嫁接的过程对光学性能影响很小。从椭圆偏振数据得知,多孔氧化硅薄膜的折射率为1.18,厚度为239.9 nm,采用FAS-17及HMDS改性后薄膜的折射率和厚度几乎不变。薄膜的孔隙率可以通过Lorentz-Lorenz关系<sup>[7]</sup>计算获得:

$$(n_i^2 - 1)/(n_i^2 + 2) = (1 - V_i)(n_s^2 - 1)/(n_s^2 + 2) \quad (1)$$

式中, $n_i$ 和 $n_s$ 分别为薄膜和块体氧化硅的折射率,其中 $n_s = 1.46$ ;  $V_i$ 为孔隙率。计算得知薄膜的孔隙率高达57.77%,说明薄膜为多孔结构。

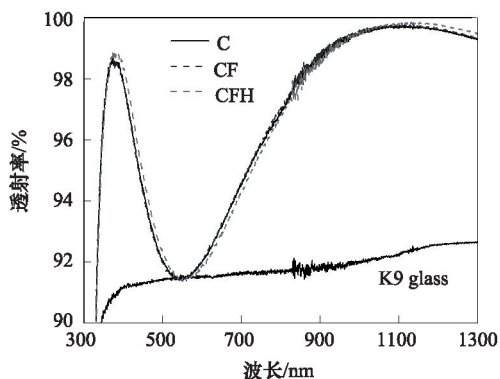


图1 3种减反膜的透射光谱

Fig. 1 Transmission spectra of three antireflective coatings

### 2.2 薄膜组成的红外光谱

图2为多孔氧化硅减反膜改性前后组分的红外光谱。光谱范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。图2(a)中未改性的多孔氧化硅薄膜C存在6个振动吸收峰,其中在796和 $1090 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可以归结为Si—O—Si的对称和非对称伸缩振动。在 $465 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收可以归结为Si—O—Si的弯曲振动。在 $968 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰可以归结为Si—OH的振动吸收<sup>[8]</sup>。另外,在 $3430$ 和 $1640 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰为水的振动吸收峰<sup>[9]</sup>。氟硅烷处理后的膜层CF(图2(b))和CFH(图2(c))在 $1210 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现了C—F的伸缩振动峰,说明氟硅烷已经成功嫁接到薄膜中<sup>[10,11]</sup>。HMDS处理后的CFH样品在 $849 \text{ cm}^{-1}$ 出现了硅甲基的振动吸收峰(图2(c)),说明HMDS也成功地嫁接到多孔氧化硅薄膜中<sup>[8]</sup>。

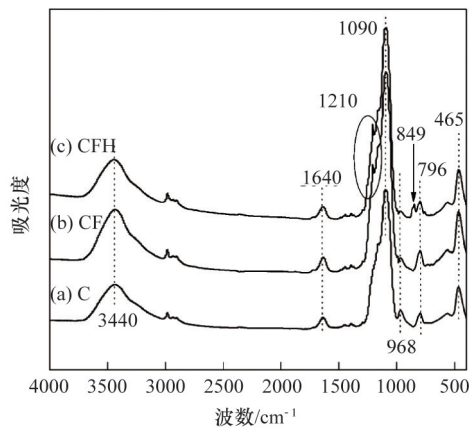


图2 3种薄膜的红外透射光谱

Fig. 2 FTIR transmission spectra of three coatings

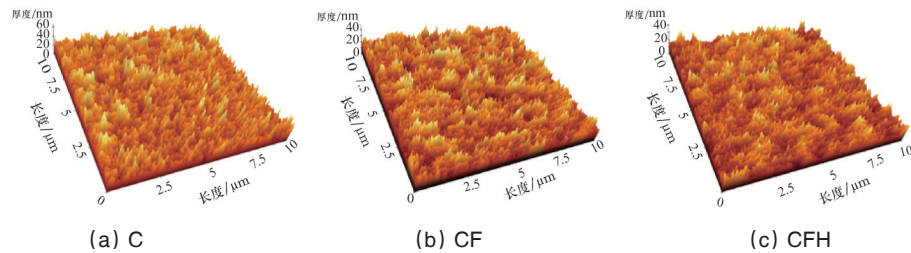


图3 薄膜原子力显微镜照片

Fig. 3 Atomic-force microscopy images of three coatings

## 2.4 薄膜与水的接触角

多孔氧化硅减反膜由于表面含有大量的硅羟基,对水和有机物的亲和性很大,很容易吸附环境中的水和有机物而导致透射率降低,一般说来,膜层表面对液体的亲和性表现在接触角上,接触角越大,亲和性越小,反之,亲和性越大。

图4(a)~(c)给出了多孔氧化硅薄膜对二次蒸馏水的接触角,未处理薄膜C对水的接触角仅为 $46^\circ$ (图4(a)),而经过FAS-17气相处理后的膜层CF对水的接触角增大为 $123^\circ$ (图4(b)),膜层的疏水性增加。HMDS处理后膜层CFH的接触角进一步增大为 $125^\circ$ (图4(c)),因为HMDS分子量较小,容

## 2.3 薄膜的表面形貌

膜层的表面形貌对其光学性能有一定的影响,特别是表面粗糙度对薄膜透射率的影响,当膜层表面太粗糙时,引起的光的漫反射降低了膜层的透射率。图3给出了膜层表面的原子力显微镜照片,从图3(a)可以看出,未改性的膜层C表面疏松,由许多形状不规则的二氧化硅团簇组成,均方根粗糙度为 $7.9\text{ nm}$ ,FAS-17处理后的膜层CF表面出现孔洞(图3(b)),粗糙度为 $5.4\text{ nm}$ 。主要是因为FAS-17气相处理过程中薄膜的硅羟基与FAS-17发生反应及自身缩聚导致。HMDS处理后膜层CFH的粗糙度进一步减小为 $3.9\text{ nm}$ ,这与Liu等<sup>[8]</sup>的结果一致,原因是HMDS分子很小,容易与膜层表面及内部残余的硅羟基反应。综上所述,改性前后薄膜表面粗糙度较小,对光造成的漫反射可以忽略。

易与残余的羟基反应,从而使表面的疏水角增大。膜层对液体的接触角与膜层的化学性质和表面粗糙度相关,FAS-17及HMDS处理后膜层的表面粗糙度减小,因此膜层对水的接触角增大主要归因于改性后膜层的化学性质,即改性后的薄膜表面含有长碳氟链及大量的硅甲基,这些非极性基团的加入最终导致膜层疏水性能的提高。图4(d)~(f)给出了多孔氧化硅薄膜对二甲基硅油的接触角,未处理薄膜C对二甲基硅油的接触角仅为 $15^\circ$ (图4(d)),而经过FAS-17气相处理后的膜层CF对二甲基硅油的接触角增大为 $78^\circ$ (图4(e)),因为FAS-17含有17个氟原子,氟原子表面自由能低,具有疏水疏

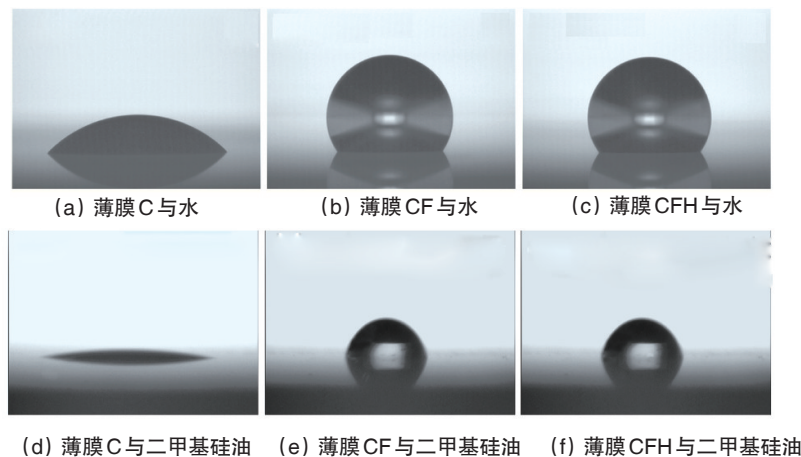


图4 薄膜分别与水、二甲基硅油的接触角照片

Fig. 4 Contact angles of three coatings with water and polydimethylsiloxane

油的性质,因此氟硅烷嫁接后多孔氧化硅薄膜的疏油性增加。HMDS处理后,薄膜与二甲基硅油的接触角几乎不变(图4(f))。

### 2.5 薄膜的真空环境稳定性

在含有水和二甲基硅油混合蒸气的真空系统中 $10^{-3}$  Pa环境下保持2个月,改性前后多孔氧化硅减反膜光学透射率变化见图5。未处理的膜层C在1053 nm处光学透射率从99.67%减小到98.36%(图5(a)),下降值约为1.31%,这是因为薄膜表面及膜层内部存在大量的硅羟基,极易与环境中的蒸气反应从而使透射率显著降低。在同样污染条件下,氟硅烷改性的薄膜CF的透射率从99.72%减小到99.53%(图5

(b)),下降值仅为0.19%,主要是因为氟硅烷气相后嫁接改性过程中,长链的氟硅烷分子与氧化硅薄膜表面及内部的硅羟基反应,从而使长链的含氟基团嫁接在薄膜上,而含氟基团本身具有疏水疏油性质,因此氟硅烷改性的多孔氧化硅减反膜的抗污染能力有很大提高。在HMDS处理后的膜层CFH透射率下降值仅为0.03%(图5(c)),这是因为氟硅烷含有较长的碳链,由于空间位阻不易与全部的硅羟基反应,而HMDS分子相对较小,容易与薄膜表面及内部残余的硅羟基反应,因此HMDS改性后进一步提高了薄膜的真空环境稳定性。

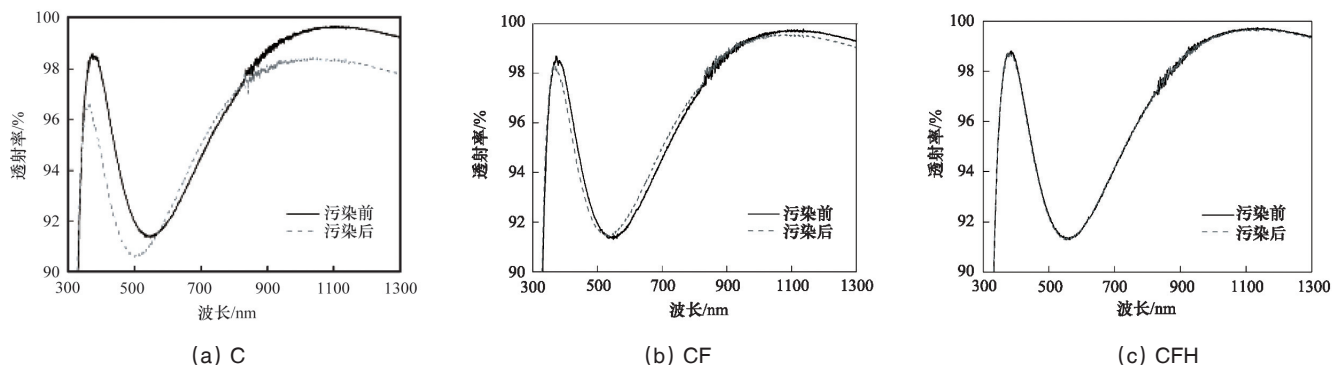


图5 3种减反膜及其在真空条件下污染2个月后的透射光谱

Fig. 5 Transmission spectra of three antireflective coatings before and after exposure for two months under vacuum condition

### 3 结论

通过溶胶凝胶法结合FAS-17及HMDS后改性处理制备了疏水疏油的多孔氧化硅减反膜。FAS-17后嫁接处理将长碳氟链引入多孔氧化硅薄膜,从而降低了膜层对水和油的亲和性, HMDS处理进一步将残余的硅羟基甲基化。结果表明:多孔氧化硅薄膜改性前后光学性能变化较小。改性后膜层的粗糙度减小,而膜层对水的接触角从改性前的 $46^\circ$ 增大到 $125^\circ$ ,膜层对二甲基硅油的接触角从改性前的 $15^\circ$ 增大到 $78^\circ$ 。在2个月的抗污染测试后,未改性的薄膜透射率降低很大,而FAS-17后嫁接的薄膜透射率降低, FAS-17及HMDS共同处理后膜层的透射率几乎没有降低,说明薄膜具有很好的环境稳定性。

#### 参考文献(References)

[1] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse Silica spheres in the micron size range[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(1): 62-69.  
[2] Vicente G S, Bayón R, Germán N, et al. Surface modification of porous antireflective coatings for solar glass covers[J]. Solar Energy, 2011, 85 (4): 676-680.  
[3] Hensch G, Mös A, Deubener J, et al. Thermal resistance of nanoporous antireflective coatings on silica glass for solar tower receivers[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94(12): 2191-2196.  
[4] Xu Y, Zhang L, Wu D, et al. Durable sol-gel antireflective coatings with high laser-induced damage thresholds for inertial confinement fusion

[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2005, 22(9): 905-912.  
[5] Matheron M, Bourgeois A, Gacoin T, et al. Mesoporous 3D-hexagonal organosilicate films: Post-synthesis grafting vs. direct synthesis[J]. Thin Solid films, 2006, 495(1): 175-179.  
[6] Bhushan B, Cichomski M. Nanotribological characterization of vapor phase deposited fluorosilane self-assembled monolayers deposited on polydimethylsiloxane surfaces for biomedical micro-/nanodevices[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2007, 25(4): 1285-1293.  
[7] Born M, Wolf E. Principles of optics[M]. Oxford: Pergamon Press, 1983: 87.  
[8] Liu Y, Shen J, Zhou B. Effect of hydrophobicity on the stability of sol-gel silica coatings in vacuum and their laser damage threshold[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2013, 68(1): 81-87.  
[9] Faustini M, Nicole L, Boissière C, et al. Hydrophobic, antireflective, self-cleaning, and antifogging sol-gel coating: An example of multifunctional nanostructured materials for photovoltaic cells[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(15): 4406-4413.  
[10] 晏良宏, 匙芳廷, 蒋晓东, 等. 疏水疏油二氧化硅增透膜的制备[J]. 无机材料学报, 2007, 22(6): 1247-1250.  
Yan Lianghong, Shi Fangting, Jiang Xiaodong, et al. Preparation of hydro-oleophobic silica antireflective coating[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(6): 1247-1250.  
[11] 张清华, 杨伟, 马红菊, 等. 含氟有机硅改性多孔二氧化硅减反膜[J]. 光学学报, 2009, 6(29): 1719-1723.  
Zhang Qinghua, Yang Wei, Ma Hongju, et al. Modification of porous silica antireflective coatings with fluorine-containing organosilicon[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 6(29): 1719-1723.

(责任编辑 王媛媛)