

文章编号: 1000-324X(2007)06-1247-04

疏水疏油二氧化硅增透膜的制备

晏良宏^{1,2}, 匙芳廷^{1,2}, 蒋晓东², 吕海兵², 袁晓东², 江 波¹

(1. 四川大学 化学学院, 成都 614004; 2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

摘 要: 以正硅酸乙酯为前驱体, 氨水为催化剂, 采用溶胶-凝胶法, 结合全氟辛基癸烷三甲氧基硅烷 (FAS) 自组装对膜层表面改性, 制备了疏水疏油二氧化硅增透膜. 采用红外光谱仪, 分光光度计, 扫描探针显微镜, 椭偏仪, 静滴接触角测量仪, 抗油污染能力测试等技术对膜层性质进行了分析. 结果表明: 疏水疏油增透膜的峰值透光率为 99.8%; 与水的接触角为 118.0°, 与二甲硅油的接触角达到 74.5°; 在抗油污染能力测试中, 疏水疏油增透膜的抗油污染能力较常规增透膜大大增强.

关 键 词: 溶胶-凝胶; 二氧化硅; 增透膜; 疏水疏油性

中图分类号: TN24 **文献标识码:** A

Preparation of Hydro-oleophobic Silica Antireflective Coating

YAN Liang-Hong^{1,2}, CHI Fang-Ting^{1,2}, JIANG Xiao-Dong², LÜ Hai-Bing², YUAN Xiao-Dong², JIANG Bo¹

(1. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 614004, China; 2. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physical, Mianyang 621900, China)

Abstract: Using tetraethoxysilane as precursor, ammonia as catalyst, the hydro-oleophobic antireflective coating was prepared by sol-gel process along with fluoroalkylsilane self-assembly. The properties of the coatings were characterized with spectrophotometer, scanning probe microscope, spectroscopic ellipsometry, contact angle measurement and oil-resistant test. The results indicate that the peak transmittance of the hydro-oleophobic coatings is 99.8%, water contact angle is 118.0°, and polydimethyl siloxane oil angle is 74.5°. The oil-resistant test shows that the oil-resistant ability of the hydro-oleophobic silica antireflective coating is considerably improved compared with that of the common silica antireflective coating.

Key words: sol-gel; silica; antireflective coating; hydro-oleophobicity

1 引言

增透膜有增加光学元件透光率的性能, 被广泛地用于光学设备^[1], 太阳能电池^[2]和激光系统^[3]等领域. 制备膜层的方法有物理气相沉积法, 化学气相沉积法和溶胶-凝胶法. 与物理气相沉积法和化学气相沉积法相比, 溶胶-凝胶法设备简单, 成本低, 受到人们的广泛关注^[4,5]. 但是, 该法制得的二氧化硅增透膜表面含有大量的极性羟基, 容易吸附环境中的水、有机物等污染物而导致透光率降低, 使用寿命短. 为了延长二氧化硅增透膜的使用寿命, 人们作了大量的工作, 主要集中于往胶体中

引入疏水基团硅甲基^[6-8]. 硅甲基的引入, 能大大地提高膜层的疏水性, 但是对膜层疏油性的提高没有帮助. 很少有人用后处理的方法来提高增透膜的疏水疏油性, 一般认为这样的处理会降低膜层的光学性能^[8]. 本工作采用溶胶-凝胶法, 结合全氟辛基癸烷三甲氧基硅烷 (FAS) 自组装改性, 制备了二氧化硅增透膜并分析了薄膜的性质.

2 试验

2.1 溶胶的配制

收稿日期: 2006-11-27, 收到修改稿日期: 2007-03-22

基金项目: 国家自然科学基金 (10476012)

作者简介: 晏良宏 (1982-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 江 波. E-mail: Jiangbo@china.com

采用氨水催化法制备二氧化硅溶胶体系:以正硅酸乙酯(分析纯),无水乙醇(优级纯),水(二次蒸馏)为原料,氨水(NH_3 含量 25.0%~28.0%)为催化剂,将乙醇分成两份,一份与正硅酸乙酯混合,搅拌 0.5h 得溶液 A;另一份与水、氨水混合,搅拌 0.5h 得溶液 B.然后将溶液 B 缓慢滴加至溶液 A 中,滴完后溶液中氨水:正硅酸乙酯:乙醇的摩尔比为 1.0: 1.1: 30.0.继续搅拌此溶液 6.0h 后密封陈化一周待用.

2.2 增透膜的制备

在百级清洁室中采用提拉法在 K9 玻璃上镀膜.首先将洁净的基片平稳地浸入配制好的溶胶中,停留 2min 使溶胶在基片表面完全浸润,然后以 100mm/min 的速度匀速提拉,湿膜镀好后在空气中自然干燥待用.

2.3 膜层的 FAS 自组装处理

将以上制备好的增透膜浸入 pH 值为 2(硝酸调节), 2wt% 的全氟辛基癸烷三甲氧基硅烷(FAS)乙醇溶液中密封浸泡一段时间后以 50mm/min 的速度提出溶液,然后放入红外烘箱中(80°C)热处理数小时.

2.4 性能测试

用红外光谱仪(NICOLET 5700 型)分析了膜层的成分;用紫外可见分光光度计(TU-1810 型)测量膜层的透光率;用椭偏仪(SE850 型)测量膜层的厚度和折射率;用扫描探针显微镜(XE-100)测量了膜层的表面形貌;用静滴接触角测量仪(JC2000X 型)测量了膜层对水(二次蒸馏水)和对油(二甲基硅油)的接触角.

抗油污染能力测试:将一定量的二甲基硅油置于 10^{-3}Pa 的真空系统中,硅油在真空中挥发形成含油气氛.然后将不同的增透膜置于该系统中保持一周,检测其透光率变化,变化大者,抗油污染能力差;反之,抗油污染能力强.

3 结果和讨论

3.1 红外光谱分析

图 1 为 FAS 自组装改性前后二氧化硅增透膜的红外光谱图.普通二氧化硅增透膜在波数为 3400cm^{-1} 处有很强的 $-\text{OH}$ 吸收峰,在 $1050\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 和 470cm^{-1} 处出现了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的振动吸收峰,在 950 和 1630cm^{-1} 处出现了 $\text{Si}-\text{OH}$ 的振动吸收峰,这与马建华等人的结果相同^[6].改性后膜层的红外光谱与改性前基本相似,但在 3400cm^{-1} 处 $-\text{OH}$ 吸收峰有所减弱,而在 1100cm^{-1} 处出现了

C-F 的振动吸收峰^[9],说明经 FAS 自组装处理后,膜层的 $-\text{OH}$ 有所减少,而引入了碳氟基团.

3.2 增透膜的光学性质

将陈化一段时间的溶胶在 K9 玻璃基片上双面镀膜,膜层的透光率曲线如图 2 所示.镀膜后膜层在 1053nm 附近和 371nm 附近的透光率大大高于基片的透光率.基片的透光率为 92.5%,镀膜后在 1053nm 处透光率为 99.8%,增加了 7.3%.常规增透膜和 FAS 改性增透膜的透光率曲线几乎完全重合,表明 FAS 自组装改性没有影响膜层的透光率.增透膜的透光率主要由膜层的厚度和折射率共同决定.实验用椭偏仪测量了膜层的厚度和折射率,常规增透膜的厚度和折射率分别为 275.3nm 和 1.187,氟化改性后为 277.1nm 和 1.187.可见自组装改性后膜层的厚度增加非常小,仅为 1.8nm ,由组装后碳氟硅烷分子层引起^[10];但是膜层折射率没有变化.可见 FAS 自组装处理基本上不改变膜层的厚度和折射率,这正是 FAS 自组装改性不影响膜层透光率的原因.

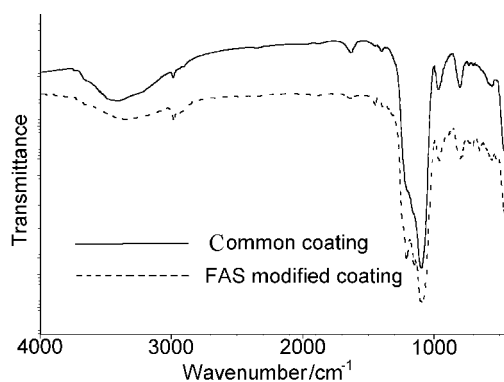


图 1 普通增透膜和 FAS 自组装改性增透膜的红外光谱
Fig. 1 FTIR spectra of the common antireflective coating and the FAS self-assembly modified antireflective coating

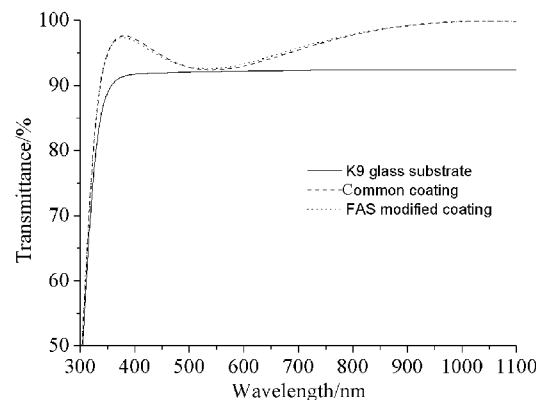


图 2 常规增透膜和改性增透膜的透光率曲线
Fig. 2 Transmittance spectra of common silica antireflective coating and FAS modified antireflective coating

3.3 增透膜的表面形貌

膜层的表面形貌对膜层的光学性能有一定的影响, 特别是粗糙度对增透膜透光率的影响. 当膜层表面太粗糙时, 容易造成光的漫反射而降低透光率. 图 2 给出了膜层表面的扫描探针显微镜照片. 从图中可以看出, 膜层表面疏松多孔, 由许多形状不规则的二氧化硅团簇组成, 颗粒大小不一, 一般峰高在 20nm 左右, 最大峰高接近 50nm. FAS 自组装处理前后两膜的表面形貌极为相似, 可见 FAS 自组装分子层非常薄, 对膜层的表面形貌影响不大. 通过扫描探针显微镜软件分析, FAS 处理前后膜层的表面粗糙度 R_a 分别为 4.7 和 4.8nm. 此粗糙度值大大小于光波的波长, 对光造成的漫反射可以忽略.

3.4 增透膜的接触角和抗油污能力

常规二氧化硅增透膜由于表面含有极性基团 $-OH$, 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光率下降. 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 3 给出了增透膜对水(去离子水)的接触角. 常规二氧化硅增透膜对水的接触角非常小, 仅为 28.5° , 与张晔等人^[7] 试验结果一致. 说明常规二氧化硅增透膜对水的亲和性很大. 而经过 FAS 自组装表面处理,

膜层对水的接触角增大为 118° , 膜层由亲水变为疏水; 同时, 膜层对二甲基硅油的接触角也从处理前的 13° 增大到 74.5° . 此疏水疏油性已经超过了聚四氟乙烯的疏水疏油能力^[11]. 膜层对液体的接触角与膜层的化学性质和粗糙度相关, 膜层的表面能越低, 粗糙度越大, 膜层对液体的接触角越大; 反之, 则小. 经扫描探针显微镜显示, FAS 自组装处理没有改变膜层的粗糙度, 所以膜层对水和油接触角的增大归因于 FAS 自组装处理改变了膜层的化学性质, 这从红外光谱上也得到了证明.

增透膜疏水角与膜层抗水污染力的关系前人做了研究, 结果显示膜层疏水角的增大能显著提高膜层抗水污染能力, 即膜层疏水角增大, 在潮湿环境中放置一段时间后膜层透光率的下降值减小^[12]. 但是增透膜疏油角与抗油污能力的关系还鲜见报道. 由于常规二氧化硅增透膜对油(二甲基硅油)的亲和性很大, 常规二氧化硅增透膜抗油污能力极差. 如图 6(a) 所示, 在含有二甲基硅油的真空系统中 (10^{-3}Pa) 保持 7d, 常规膜层 1051nm 处透光率从 99.8% 下降至 95.9%, 但是在同样污染条件下改性二氧化硅增透膜的透光率仅下降 0.2%, 改性后二氧化硅增透膜有很强的抗油污能力, 说明疏油角的增大提高了膜层抗油污能力.

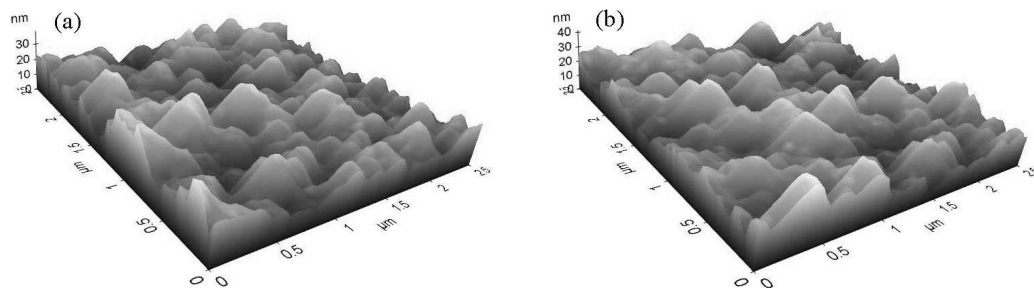


图 3 增透膜表面的探针显微镜照片

Fig. 3 Scanning probe microscope micrographs of the surface of antireflective coatings

(a) Common antireflective coating; (b) FAS self-assembly modified antireflective coating

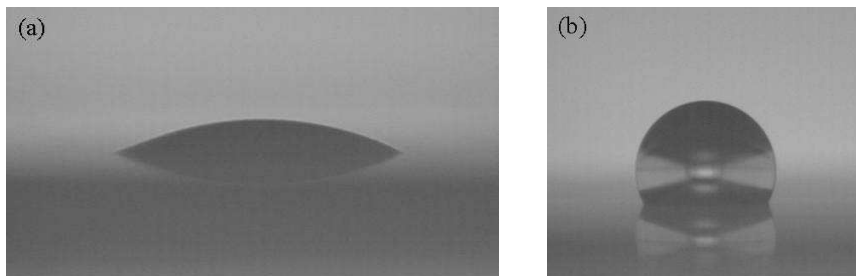


图 4 增透膜对水接触角的照片

Fig. 4 Contact angles of antireflective coating for water

(a) Common antireflective coating; (b) FAS modified antireflective coating

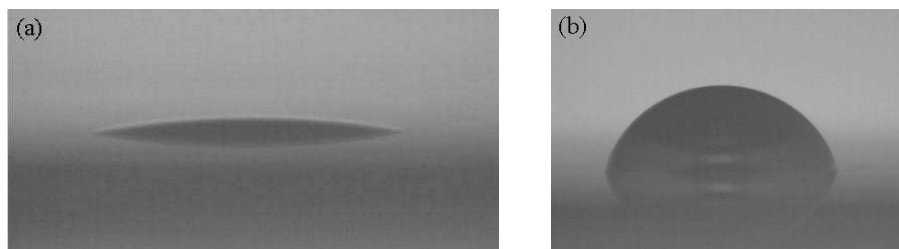


图 5 增透膜对二甲基硅油接触角的照片

Fig. 5 Contact angles of antireflective coatings for polydimethyl siloxane oil

(a) Common antireflective coating; (b) FAS modified antireflective coating

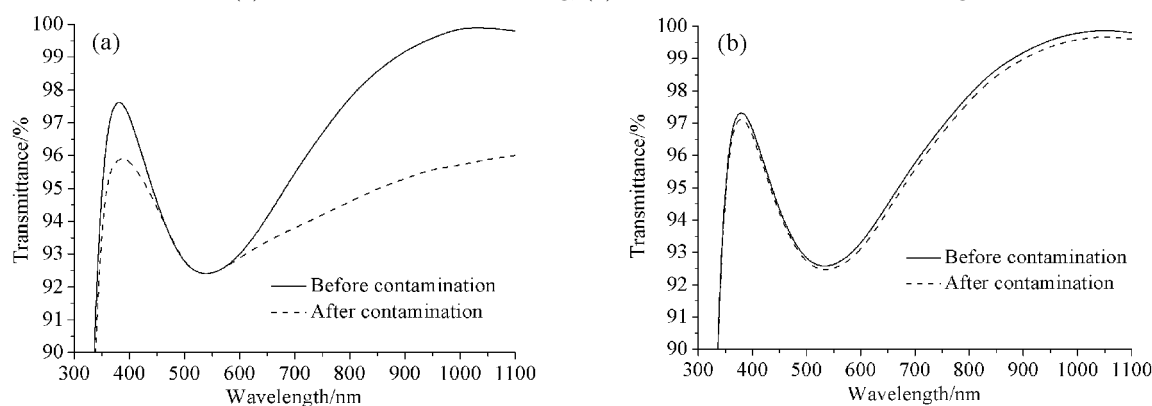


图 6 二氧化硅增透膜在含二甲基硅油的真空系统中透光率曲线的变化

Fig. 6 Change of transmittance spectra of silica antireflective coating in vacuum containing polydimethyl siloxane oil

(a) Common silica antireflective coating; (b) FAS modified silica coating

4 结论

通过溶胶-凝胶法, 结合全氟辛基癸烷三甲氧基硅烷 (FAS) 自组装, 制备了疏水疏油二氧化硅增透膜。FAS 自组装将碳氟基团引入二氧化硅增透膜, 由此降低了膜层对水和油的亲和性; 膜层对水的接触角从改性前的 28.5° 增大到 118.0° , 对二甲基硅油的接触角从改性前的 13.0° 增大到 74.5° ; 抗油污染能力测试显示改性后膜层抗油污染能力显著增大。自组装改性没有影响膜层的光学性能和表面形貌, 改性后增透膜的峰值透光率为 99.8%, 表面粗糙度 R_a 为 4.8nm, 与改性前没有区别。

参考文献

- [1] Khopin V F, Umnikov A A, Guryanov A N, *et al.* *Inorg. Mater.*, 2005, **41** (3): 303-307.
- [2] Ballif C, Dicker J, Borchert D, *et al.* *Sol. Energy mater. Sol. Cells*, 2004, **82**: 331-344.
- [3] Xu Y, Zhang B, Fan W H, *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, **440**: 180-183.
- [4] Prakash S S, Brinker C J, Hurd A J, *et al.* *Nature*, 1995, **374**: 439-440.
- [5] 周 耀, 陈永英, 迟玉兰 (ZHOU Yao, *et al.*). *无机材料学报* (Journal of Inorganic Materials), 1994, **9** (4): 429-435.
- [6] 马建华, 吴广明, 程银兵, 等. *物理化学学报*, 2001, **17** (12): 1112-1116.
- [7] 张 晔, 吴 东, 孙予罕, 等. *物理化学学报*, 2002, **18** (4): 355-358.
- [8] Xu Y, Wu D, Sun Y H, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, **351**: 258-266.
- [9] Jeong H J, Kim D K, Lee S B, *et al.* *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **235**: 130-134.
- [10] Almanza-Workman A M, Raghavan S, Petrovic S, *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, **423**: 77-87.
- [11] Kwork D Y, Neumanm A W. *Colloids Surf., A*, 2000, **161**: 49-62.
- [12] 李海元, 唐永兴. *中国激光*, 2006, **33** (1): 116-119.