

二氧化硅为基础的光学三防保护膜

林开华 程贤德

摘要: 本文采用了价格较便宜的石英石作为原材料, 用电子束蒸发淀积法, 研制成功了以二氧化硅为基础的光学三防保护膜。该薄膜能耐湿热25天, 耐盐雾14天。同时采用四乙氧基硅烷为原材料, 用旋转法也研制了以二氧化硅为基础的光学三防膜。

本文还讨论了 SiO_2 薄膜虽在热基底上凝聚, 其结构基本上是无晶形。但通过湿热、盐雾等环境试验以及加镀FS-46膜后的效应, 可以推断出 SiO_2 薄膜还是有针孔的显微结构, 该结果与H·K·Pulker等人采用水蒸气吸附法的结论相一致。

一、前言

固体二氧化硅是硅的正常氧化物, 熔点 1713°C , 沸点 2590°C 。在自然界有以下不同的形态存在: (1) 结晶型的二氧化硅: 如石英、鳞石英和方石英等; (2) 非晶型的二氧化硅如硅石和石英玻璃等。固体二氧化硅的化学性能相当稳定, 不溶于水, 只有氢氟酸是唯一的酸可以使它溶解, 它与矸只有在共熔时才能转化为硅酸盐。所以它不仅是从紫外到红外的光学材料, 而且还应该是近代光学仪器发展所要求的具有很好三防性能的光学材料。所以人们很早就开展了制备二氧化硅薄膜的研究。首先获得成功的是采用硅有机物水解制备成二氧化硅薄膜。随后G·Hass等人⁽¹⁾在1946年前后采用真空蒸发淀积法开展了制备二氧化硅薄膜光学材料的研究。1964年前后J·J·Cox等人⁽²⁾采用电子束蒸发淀积法初步制备成功 SiO_2 薄膜, 1969年G·Hass⁽³⁾用 CO_2 激光器蒸发 SiO_2 原材料也得到了 SiO_2 薄膜。随后W·Heitmann⁽⁴⁾在1971年报导了采用离子反应蒸发淀积法也获得了 SiO_2 薄膜。

但是上述研究者所研究成功的二氧化硅薄膜镀在化学性能较差的光学元件上其环境性能不好, 只能作为制备光学元件的膜系材料用, 还不能作为光学三防保护膜用。在1976年苏联Б. П. Крыжановский等人⁽⁵⁾采用电子束蒸发淀积法研究成功在化学性质较差的光学元件上镀制 SiO_2 膜和 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 薄膜(其被镀基底必须加热到 300°C)才能耐湿热试验25天, 1981年З. В. Широкина报导了以 $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 为基础的光学保护膜耐湿热25天左右。至于耐盐雾试验至今未见有报导。我们采用了价格较便宜的石英石作为原材料, 用电子束蒸发淀积法研究成功以二氧化硅为基础的光学三防保护膜, 它的基底只加热到 $50^\circ\text{—}150^\circ\text{C}$ 即可。该薄膜能耐湿热25天, 耐盐雾14天。同时我们采用四乙氧基硅烷为原材料用旋转法也研制了以二氧化硅为基础的光学三防保护膜。

二、试验结果

1. 真空蒸发淀积法: 我们所用的二氧化硅原材料是石英石(纯度为99.5%), 经过酸洗

和去离子水洗，最后在马福炉里灼烧 ($T = 800^{\circ}\text{C}$) 等处理后就可以。二氧化硅薄膜的制备参数是：真空度约 $(5-7) \times 10^{-6}$ 托，镀完 $\frac{\lambda}{4}$ 厚度约 1.5 分钟左右。其结果见图 1、图 2、及表 1。

表 1 $ZK_9\text{Si}\cdot\text{O}_2$ 的透射率

波 长 (毫微米)	420	460	500	540	580	620	660	700	740
T%	90.24	93.33	94.90	96.02	96.38	96.33	96.28	96.17	95.84

*此数据是由吉林省计量检定测试所测定。其红外吸收光谱见图 3 (a)。

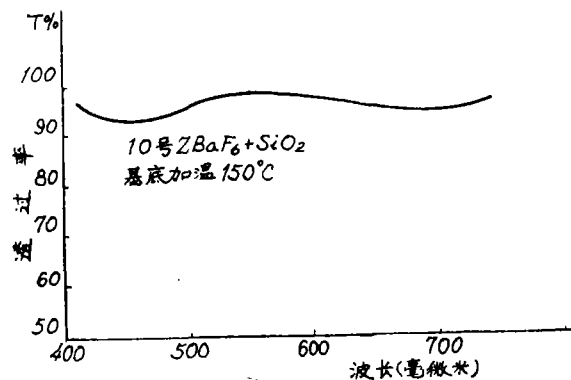


图 1 $Z\text{BaF}_6\cdot\text{SiO}_2$ 光谱曲线

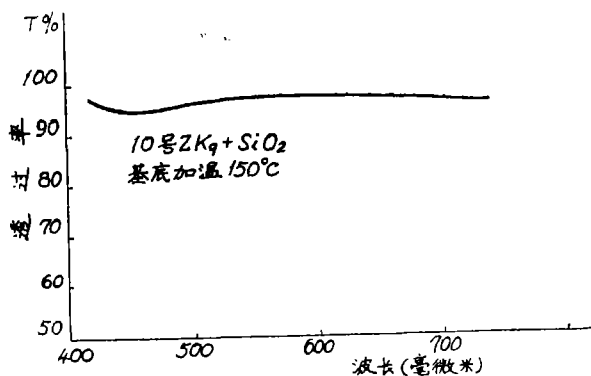


图 2 $ZK_9\cdot\text{SiO}_2$ 光谱曲线

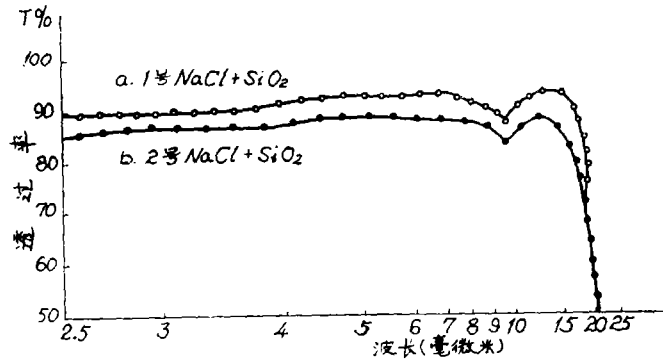


图3 红外光谱

其环境试验结果列表2、表3。

表2 ZBaF₆·SiO₂环境试验结果*

基底温度 (℃)	湿 热 25天—28天	盐 雾 14天
50	膜层完好, 玻璃腐蚀	膜层完好, 玻璃腐蚀比湿热重
100	膜层完好, 玻璃腐蚀比50℃轻。	膜层尚好, 玻璃腐蚀比湿热重
150	膜层完好, 玻璃腐蚀同上	膜层尚好, 玻璃腐蚀比湿热重

*表里的结果, 是五次环境试验的统计结果。

表3 ZK₉·SiO₂环境试验结果*

基底温度 (℃)	湿 热 25天—28天	盐 雾 14天
50	膜层有脱落现象玻璃腐蚀	膜层有脱落现象玻璃腐蚀比湿热重
100	膜层尚好, 玻璃有轻微腐蚀	膜层尚好, 玻璃腐蚀
150	同 上	同 上

*表里的结果, 是五次环境试验的统计结果。

2. 旋转法:

旋转机是用228厂自装的旋转机, 原材料是精制后的四乙氧基硅烷水解, 固化温度为120℃, 其红外吸收光谱见图3(b)。

3. 镀FS-46膜:

如果同锅镀SiO₂·FS-46时, 是在GDM-450BN型镀膜机上进行。如果分锅镀时是在自

装的306型镀膜机上进行。镀94#(乙基含氢硅油)薄膜是采用手涂法。以二氧化硅为基础的
光学薄膜其环境试验结果列表4—7。

表4 ZBaF₆·SiO₂·94#环境试验结果*

基底温度 (℃)	湿 热 25天—28天	盐 雾 14天
50	膜层完好, 玻璃腐蚀	膜层完好, 玻璃腐蚀比湿热重
100	膜层完好, 玻璃腐蚀比50℃轻	膜层尚好, 玻璃腐蚀比湿热重
150	膜层完好, 玻璃尚好, 有散射细点	膜层尚好, 玻璃腐蚀很轻

*表里的结果, 是五次环境试验的统计结果。每次试验, 每一温度每一项至少有二片试验片。

表5 ZK₆·SiO₂·94#环境试验结果*

基底温度 (℃)	湿 热 25天—28天	盐 雾 14天
50	玻璃腐蚀膜层有些脱落现象	玻璃腐蚀膜层有脱落现象
100	膜层完好, 玻璃细点腐蚀	膜层完好, 玻璃细点腐蚀比湿热重
150	膜层完好, 玻璃尚好有散射细点	膜层尚好, 玻璃有细点腐蚀

*表里的结果, 是五次环境试验的统计结果, 每次试验每一温度, 每一项至少有二片试验片。

表6 ZK₆·SiO₂·FS-46环境试验结果*

基底温度 (℃)	湿 热 25天—28天	盐 雾 14天
50	玻璃无腐蚀, 膜层有划道	玻璃无腐蚀, 膜层有划道
100	玻璃完好、膜层完好	膜层完好、玻璃有散射细点
150	玻璃完好、膜层完好	玻璃完好, 膜层一面有微细散射点, 光性不变

*表里的结果是四次环境试验的统计结果, 每次试验, 每一温度, 每一项目, 至少有二片试验片。

表7 ZBaF₆·SiO₂·FS-46盐雾试验结果*

基底温度 (°C)	真空蒸发沉积法	旋 转 法
50	玻璃膜层都完好, 细看有细麻点散射点	_____
150	玻璃膜层都完好, 有一面细看有散射细点, 光性不变	_____
固化温度 120°C	_____	玻璃无腐蚀, 膜层有干涉细点, 光性不变。

*表里的结果, 旋转是两次试验结果, 其余的与前表同。

上述试验的光性结果见图4—10。以上试验的膜层牢固度除基底温度为50°C的膜层有些通不过3000转外, 其他的都能通过3000—5000转。

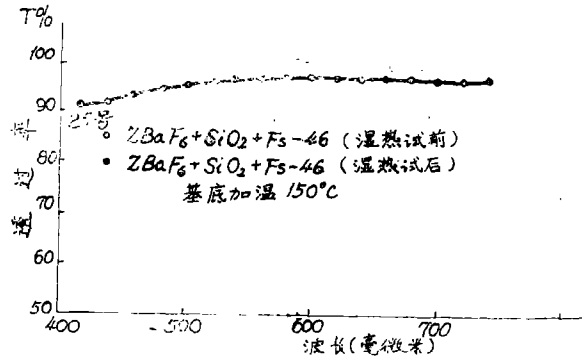


图4 ZBaF₆·SiO₂·FS-46光谱曲线

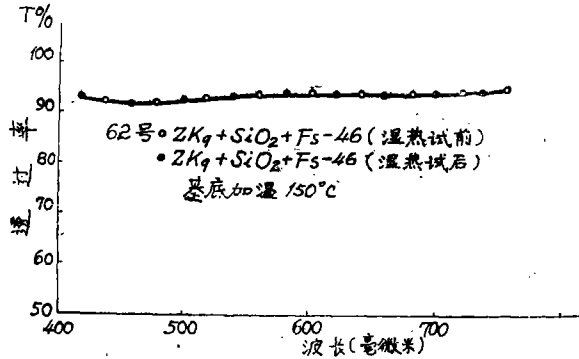


图5 ZK₉·SiO₂·FS-46光谱曲线

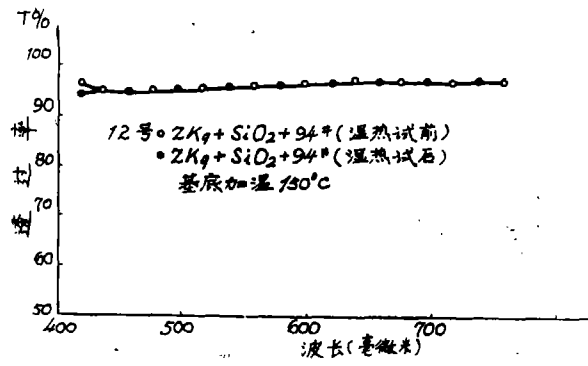


图6 $ZK_9 \cdot SiO_2 \cdot 94\%$ 光谱曲线

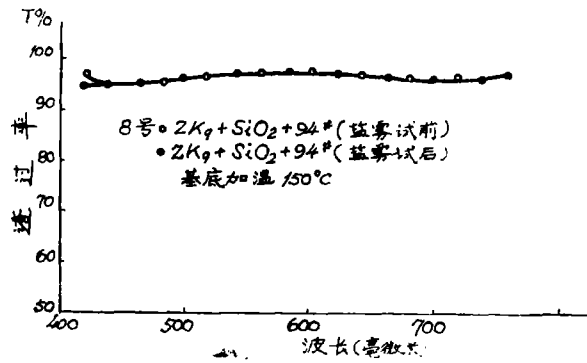


图7 $ZK_9 \cdot SiO_2 \cdot 94\%$ 光谱曲线

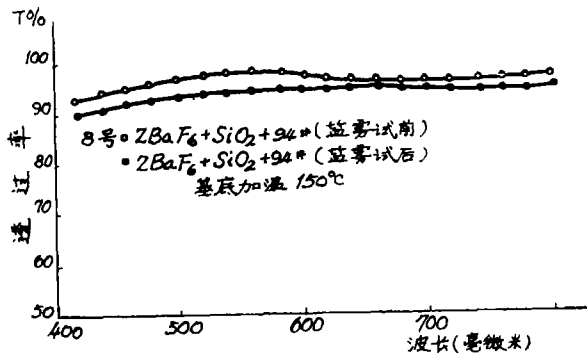


图8 $ZBaF_6 \cdot SiO_2 \cdot 94\%$ 光谱曲线

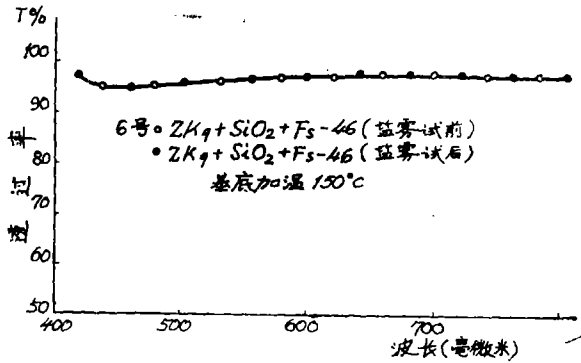


图9 $ZK_9 \cdot SiO_2 \cdot FS-46$ 光谱曲线

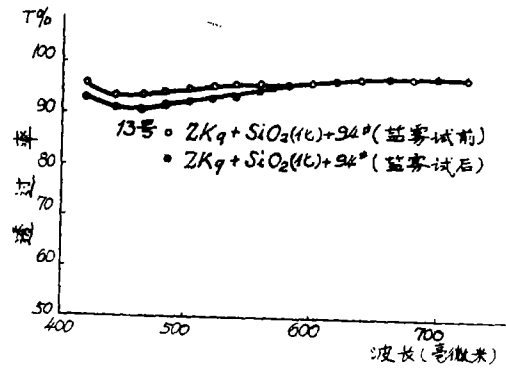


图10 $ZK_9 \cdot SiO_2 \cdot 94\#$ 光谱曲线

三、讨 论:

1. 国内外对光学薄膜的显微结构已经研究了不少年了,但是它还是有不足的地方。H.K.Pulker^[6]在1972年已经总结了这方面的工作,他们指出 SiO_2 在各种制备温度下,均有一种均匀的显微结构,特别是在热基底上凝聚的膜层,其显微结构表现得与熔融石英玻璃或硼酸盐玻璃的显微结构极为相近,用电子显微镜重幕法不再分辨出微孔。可是他们采用水蒸汽吸附作用方法的测量推断出还是有针孔的。我们采用易腐蚀的 ZK_9 、 $ZBaF$ 光学玻璃为基底,用真空法、旋转法在其表面制备一层 SiO_2 薄膜,然后进行湿热试验,盐雾试验,其结果是 SiO_2 膜层完好,但是玻璃产生细麻点腐蚀痕。再从另一方面来看,当在 SiO_2 膜上再镀上FS-46膜后,由于FS-46膜起了填孔与覆盖 SiO_2 膜的针孔,保护了易腐蚀玻璃受湿热,盐雾的侵蚀。故这些试验结果也推断出 SiO_2 薄膜虽在热基底上凝聚,但它还是有针孔的显微结构。这与H.K.Pulker等人的结论相一致。

2. 我们采用石英石为原材料,用电子束蒸发淀积所得到的 SiO_2 薄膜与采用旋转法以四乙氧基硅烷为原材料所得的 SiO_2 薄膜从其透过率和红外吸收光谱来看基本上是一致的。故可以推断我们用电子束蒸发淀积的 SiO_2 薄膜基本上是无定形的 SiO_2 薄膜。

3. 结论:

(1) 一般的供熔化光学玻璃用的石英石(纯度约99.5%)经过酸洗、去离子水洗、在 $800^\circ C$ 的温度下焙烧1小时左右,就可以作为镀膜原材料用。

(2) 真空电子束蒸发淀积法和旋转法所制成的 SiO_2 薄膜,由于水分子的吸附效应,只能作为膜系材料用,而不能起三防保护膜的作用。这结果与Balyas公司中心研究室的Pulker^[6]和苏联Б. П. Крыжановский^[5]等人的试验结果相一致。

(3) $ZK_9 \cdot SiO_2 \cdot 94\#$ 、 $ZBaF_9 \cdot SiO_2 \cdot 94\#$ 基本上可以通过25天的湿热考验,但通不过14天的盐雾考验。

(4) $ZBaF_9 \cdot SiO_2 \cdot FS-46$ 、 $ZK_9 \cdot SiO_2 \cdot FS-46$ 既能通过25天的湿热考验,亦能通过14天的盐雾考验。只是盐雾试验后有轻微的散射细点,但不影响其光性。

致谢: 用旋转法制备 SiO_2 薄膜过程中曾得到东北光学仪器厂“三防组”的全体同志的热情帮助与接待、在光性测试方面曾得到我室测试组、物理所光谱组、及省计量检定测试所等

帮助测试、王宝书同志曾参加了一些工作，在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] G.Hass, et al. *Z. Anorg. Chem.*, 1947, 254, 76.
- [2] J.Jcox et al., *Journal de Physique*, 1964, 25, 250.
- [3] G.Hass, *Applied Optics* 1969, 8 No. 6, 1115.
- [4] W.Heitmann, *Vakuum-Technik*, 1972, 21 No.1 1.
- [5] Б.П.Крыжановский, *О.М.П.*, 1976, No.7. 41.
- [6] H.K.Pulker et al., *Vakuum-Technik*, 1972, 21 No.8, 201.