

文章编号: 0258-7025(2003)07-0637-05

# 提高氧化物介质膜层损伤阈值的研究

刘 强<sup>1</sup>, 林理彬<sup>1</sup>, 蒋晓东<sup>2</sup>, 黄祖鑫<sup>2</sup>, 甘荣兵<sup>1</sup>, 唐方元<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 四川大学物理系, 四川 成都 610064; <sup>2</sup> 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

**摘要** 采用新清洗工艺对 K9 玻璃基片进行了清洗, 镀制了多种氧化物介质膜, 镀膜后的膜层损伤阈值比一般清洗要高出一倍多。用等离子体光法和相衬显微镜观察法相结合来判断损伤, 分别用 1-on-1 测试法和 R-on-1 测试法确定了膜层的激光损伤阈值。

**关键词** 薄膜物理学; 损伤阈值; 清洗; 镀膜

**中图分类号** O 484 **文献标识码** A

## Study on Improving Damage Threshold of Dielectric Films

LIU Qiang<sup>1</sup>, LIN Li-bin<sup>1</sup>, JIANG Xiao-dong<sup>2</sup>,

HUANG Zu-xing<sup>2</sup>, GAN Rong-bing<sup>1</sup>, TANG Fang-yuan<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Department of Physics, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China

(<sup>2</sup> National Key Laboratory of Laser Fusion, CAEP, Mianyang, Sichuan 621900, China)

**Abstract** K9 glass substrates were cleaned by using a new cleaning technology, and some single-layer and multi-layer coatings were prepared with the various oxide materials and different film thickness by the electron-beam evaporation technique. Comparison between the new cleaning technology and the ordinary cleaning was made in the experiments, and it were found that the new cleaning technology improved the surface roughness and the damage threshold of the new cleaning procedure showed twice as large as that of the ordinary cleaning procedure. Two methods of plasma spark and micrograph were used to detect the laser damage. Laser damage thresholds were obtained by using 1-on-1 test and R-on-1 test.

**Key words** thin film physics; damage threshold; cleaning; coating; recontamination

## 1 引言

光学薄膜元件抗激光损伤的能力是提高激光功率的关键因素之一。在强激光装置中, 评判光学元件质量优劣的一个十分重要的指标就是元件的抗激光损伤阈值, 而影响薄膜激光损伤阈值的因素有<sup>[1]</sup>: 1) 所用的基体、镀膜材料及膜层组合, 2) 所用的沉积工艺及镀膜前后的基片处理, 3) 所用的强激光参数。因此, 对不同基体、不同薄膜成分、不同膜系结构、不同沉积工艺、不同激光参数及预处理方法等对损伤阈值影响的研究, 尽管有了许多成果<sup>[2~7]</sup>, 但在实验上和理论上仍有许多工作要做。比如, 有关 K9 玻璃基片的清洗工艺方面研究的报道就少得

多<sup>[1,8~10]</sup>; 对高折射率混合膜料, 如掺 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 HfO<sub>2</sub>, 掺 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 ZrO<sub>2</sub>, 掺 ZrO<sub>2</sub> 的 HfO<sub>2</sub> 等<sup>[2]</sup>, 研究得也相对较少。尽管这三类因素的相互作用关系是复杂的, 但是阈值大小却是所有这些因素最直接的综合反映。

研究了 K9 玻璃基片的清洗, 筛选出一个最佳的清洗参数。同时对不同膜料进行了镀膜实验。用等离子体闪光和相衬显微镜观察相结合的方法, 来判断激光损伤的发生。测定了膜层的激光损伤阈值。

## 2 实验及结果

### 2.1 玻璃基片清洗及粗糙度检测

收稿日期: 2002-08-12; 收到修改稿日期: 2002-12-19

作者简介: 刘强(1961.11—), 男, 四川大学物理系在读博士生, 主要从事核技术及应用的研究。E-mail: liuqiang8174@sina.com

基片清洗的目的是为了获得尽可能大的激光损伤阈值,但由于强激光系统对元件 K9 玻璃基片表面提出了超光滑的特殊要求,对其清洗过程也相应地提出了特殊要求。因此,基片清洗过程中要做到:1) 采用适当工艺保证基片表面污物的有效去除,获得洁净表面,保证清洗效果的均匀性。清洗后尽快镀膜,防止二次污染。2) 保证在清洗过程中不对基片表面产生新的损伤(包括物理损伤和化学损伤)。

根据抛光过程,基片表面可能有的污物为有机物、抛光粉以及金属离子等,特别是重金属离子。对此采用了几种清洗工艺。经实验最佳工艺为:1) 正己烷溶剂超声洗→2) 丙酮超声洗→3) 乙醇超声洗→4) 去离子水超声洗→5)  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  酸性溶剂超声洗→6) 去离子水超声洗→7) 异丙醇超声脱水→8) 异丙醇超声脱水→9) 干燥。该新工艺中,1)~4)步是去除有机物,5)~6)步是去除  $\text{CeO}_2$  抛光粉等重金属离子,7)~9)步是脱水干燥。清洗后用聚光灯观察,基片上无亮点,无灰尘,无污斑,无新增划痕与裂纹等存在。

为了检测清洗过程是否对基片表面粗糙度状况有影响,在光学表面疵病检测仪上进行了粗糙度检测。该仪器的纵向分辨率为 0.1 nm,横向分辨率为 0.5  $\mu\text{m}$ 。清洗前后每一基片均测 5 点,其平均值分

别代表了清洗前后的表面粗糙度状况。表 1 为 4 个样品用 4 种不同工艺清洗前后的粗糙度平均值的比较,表中相关参数为:平均值  $R_a$ ,均方根值  $R_q$ ,峰谷值  $R_y$ ,十点不平度值  $R_z$ 。由表 1 可知,不同清洗条件对表面粗糙度的各个参数值的影响不同。其中 1# 样品用最佳工艺清洗,结果对  $R_a, R_q, R_y, R_z$  4 个参数值均有改善。另外 3 个样品用其他方法(抛光粉擦洗、酸性溶剂洗和碱性溶剂洗)清洗后,2# 样品的 4 个参数值均变大,不可取;3# 样品的  $R_a$  值约为变大,而  $R_q, R_y, R_z$  值均有改善;4# 样品的  $R_a, R_q$  值减小, $R_y, R_z$  值增大。显然按最佳工艺清洗的 1# 样品的粗糙度值没有变坏。强激光系统对 K9 基片的表面抛光要求很高,其表面粗糙度(一般 RMS 值小于 1 nm)要达到很高要求。因此在清洗中不能破坏了基片表面的精度要求,这是 K9 玻璃基片清洗的特殊性所在。

由表 1 可知,1# 样品用最佳工艺清洗,结果对  $R_a, R_q, R_y, R_z$  4 个参数值均有改善,而采用其他工艺清洗的 2#, 3# 和 4# 样品的粗糙度都比清洗前发生了不同程度的损害。显然按最佳工艺清洗基片后,能有效去除污物,同时对其表面平整度没有产生负面影响,且工艺的重复性较好。

表 1 4 种工艺清洗前后的粗糙度平均值的比较

Table 1 Comparison of roughness before and after different cleaning technology (unit: nm)

Run	Roughness							
	Mean-values before cleaning				Mean-values after cleaning			
	$R_a$	$R_q$	$R_y$	$R_z$	$R_a$	$R_q$	$R_y$	$R_z$
1#	2.703	3.247	12.36	10.82	2.294	2.812	11.35	9.750
2#	2.619	3.072	11.00	9.881	3.881	4.781	19.41	16.87
3#	2.387	2.830	11.07	9.347	2.418	2.823	10.19	9.050
4#	3.947	4.662	12.42	10.91	2.843	3.487	15.05	12.37

## 2.2 镀膜实验

基片清洗后应立即镀膜。样品是在 KD-650 型电子束蒸发镀膜机上进行镀制的。镀膜条件为:工作真空  $p = 5.0 \times 10^{-3}$  Pa,基片温度 200 $^{\circ}\text{C}$ ,束流 150~200 mA(对不同膜料),加速电压 5 kV,沉积速率约为 0.10 nm/s,镀膜前膜料预熔除气。

5#, 6# 和 7# 样品为相同清洗工艺清洗和相同电子束镀膜条件镀膜,其中 3 个样品均为中心波长  $\lambda_0 = 1064$  nm 的  $0^{\circ}$  反射膜系 Sub/LH(LH) $^{\circ}$ LH2L/A。其中 L 代表  $\lambda/4$  光学厚度的低折射率材料  $\text{SiO}_2$ , H 代表  $\lambda/4$  光学厚度的高折射率材料  $\text{HfO}_2$ ,

Sub 表示衬底, A 表示空气。最外面一层是  $\lambda/2$  光学厚度的低折射率材料  $\text{SiO}_2$  保护层。

8# 和 9# 为不同清洗工艺清洗和相同电子束镀膜条件镀膜,两个样品均为中心波长  $\lambda_0 = 1315$  nm 的  $\lambda/4$  光学厚度的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  单层膜。

10#, 11#, 12# 和 13# 样品采用最佳工艺清洗,并且镀膜条件相同,均为  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  单层膜。中心波长  $\lambda_0 = 1064$  nm,膜厚不尽相同。用 WJZ 型椭圆偏仪测量,4 个样品折射率实际测量值均为 1.960。10#~13# 样品的膜厚分别为 337 nm, 466 nm, 475 nm, 471 nm。

### 2.3 阈值测试

用于薄膜损伤检测的宏观检测方法主要有: 等离子体闪光法、散射光测量法、光热偏折法、透射反射法等。由于实验条件, 我们采用等离子体闪光法<sup>[11]</sup>和相衬显微镜观察法相结合来判断损伤。阈值测试中, 使用的是法国 SAGA-Nd:YAG 激光系统, 单横单纵模调 Q 激光器, 输出激光为 1064 nm 近高斯光束, 输出单脉冲能量最大 800 mJ, 光斑直径约为 8 mm。用焦距  $f = 800$  mm 的透镜将光束聚焦到靶面, 样品置于二维扫描平台上。采用 Applo 微能量卡计对激光能量实时监测, 用快光电系统[TDS644 数字示波器+快光电管(响应时间 250 ps)]测量脉冲宽度, 分别用感光胶片和 CCD 记录激光在靶面及近焦处的光斑直径和能量的空间分布。

采用 1-on-1 测试法和 R-on-1 测试法进行阈值测试。目前, 常用两种不同的激光损伤阈值定义法: 一个为 50% 几率阈值, 是取不造成元件破坏的最大能量密度值  $F_{\max}(ND)$  与造成损伤的最小能量密度值  $F_{\min}(D)$  的平均值  $F_{th}$  作为损伤阈值

$$F_{th} = [F_{\max}(ND) + F_{\min}(D)]/2 \quad (1)$$

另一个为零几率阈值, 是用同一能量的单脉冲, 照射  $m$  个点 ( $m \geq 10$ ), 记下损伤的次数  $n$ , 得出这一能量下的损伤频率为  $n/m$ 。改变能量, 又测出该能量下的损伤频率。要求测出多个能量点的损伤频率, 包含损伤频率为零和损伤频率为 100% 的能量点。以激光能量为横轴, 以损伤频率为纵轴, 得出损伤频率与激光能量点的分布, 再用直线拟合并外推到零损伤频率(即零损伤几率), 所对应的激光能量值即为损伤阈值(1-on-1 测试法)。这种方法是目前国际上采用的标准的损伤阈值测试方法。

图 1 中的 a, b, c 分别是 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>, 7<sup>#</sup> 3 个样品经过相同清洗工艺清洗和相同电子束镀膜工艺镀膜后的 1-on-1 损伤阈值测试(靶面光斑面积 0.637 mm<sup>2</sup>, 1064 nm, 8.5 ns)结果。其中 3 个样品的线性外推零几率阈值很接近, 分别为 13.7 J/cm<sup>2</sup>, 15.0 J/cm<sup>2</sup>, 13.8 J/cm<sup>2</sup>。当阈值测试和镀膜条件相同时, 阈值的一致说明最佳清洗工艺的重复性好, 基片的清洗效果一致。图 1 中的 d, e 分别是 8<sup>#</sup> 和 9<sup>#</sup> 样品经过不同清洗工艺清洗和相同电子束镀膜工艺镀膜后的 1-on-1 损伤阈值测试(靶面光斑面积 0.637 mm<sup>2</sup>, 1064 nm, 8.5 ns)结果。其中, 9<sup>#</sup> 样品用最佳工艺清洗, 8<sup>#</sup> 样品用一般清洗。从图 1 看出, 经过不同工艺清洗后, 9<sup>#</sup> 样品的线性外推零几率阈值

33.1 J/cm<sup>2</sup> 比 8<sup>#</sup> 样品的阈值 15.8 J/cm<sup>2</sup> 要高一倍多。

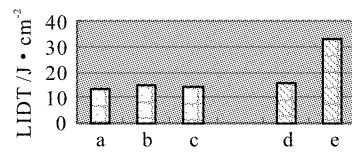


图 1 激光损伤阈值与清洗工艺的关系  
Fig. 1 Dependence of damage threshold on cleaning procedures

考虑到一些样品口径较小, 故采用 R-on-1 测试法。R-on-1 测试法是针对光学元件上同一个点, 用小幅递增的激光能量重复照射, 直到产生损伤为止。该法要求初始辐照的激光能量要远小于光学元件薄膜的损伤阈值。记录下造成损伤的脉冲激光能量, 即认为是该点的损伤阈值。测出同一样品上多个点的损伤阈值, 求出平均值即为薄膜的损伤阈值。该法的主要好处是可以得到测试样品上各个小区域的损伤阈值, 因此可以确定损伤阈值的不同参数(如最小值、最大值、平均值和标准方差), 以及空间参数(如薄膜阈值的均匀性)。需要注意的是, 在测试过程中由于要求每个测试点都达到损伤为止, 因此测试点发生激光损伤时, 可能溅射出膜料物质。这对下一测试点可能产生污染, 也有可能由于热或应力的影响, 导致下一测试点的损伤。对此需要增加测试点间的距离。

R-on-1 测试得到的阈值  $E_i$  可表示为

$$E_i = \frac{1}{n}(E_1 + E_2 + \dots + E_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_i \quad (2)$$

式中  $E_1, E_2, \dots, E_n$  分别表示每个测试点 1, 2,  $\dots, n$  处的损伤阈值, 其值是最大不损伤能量和最小损伤能量的平均值,  $E_i$  为第  $i$  个测试点的损伤阈值。标准偏差  $\sigma$  为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_i - E_i)^2}{n-1}} \quad (3)$$

总共  $n$  个测试点的  $n$  次测量的平均相对偏差  $\Delta$  为

$$\Delta = \frac{1}{n} \left( \left| \frac{E_1 - E_i}{E_i} \right| + \left| \frac{E_2 - E_i}{E_i} \right| + \dots + \left| \frac{E_n - E_i}{E_i} \right| \right) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{E_i - E_i}{E_i} \right| \quad (4)$$

图 2 是 10<sup>#</sup> ~ 13<sup>#</sup> 样品 R-on-1 测试得到的不同点处的原始损伤阈值分布, 由此可以得出其平均阈值及偏差, 如表 2 所示。

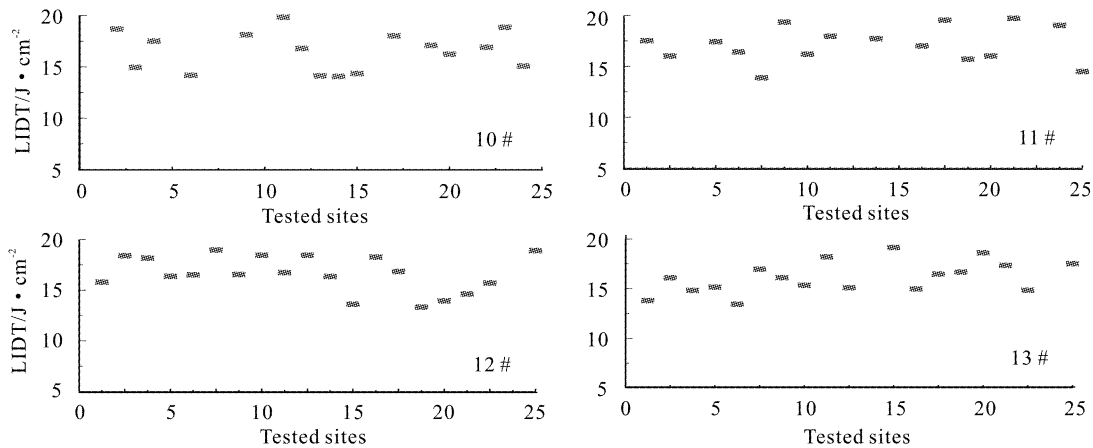


图 2 样品的激光损伤阈值(LIDT)分布散点图

Fig. 2 Distribution of LIDT of samples

表 2 样品的激光损伤阈值和平均偏差(1064 nm, 3 ns)

Table 2 Damage threshold and deviation (1064 nm, 3 ns)

Run	Size of beam spot/mm <sup>2</sup>	Coating materials	Film layer	Threshold /J · cm <sup>-2</sup>	Mean square deviation/J · cm <sup>-2</sup>	Relative deviation
10#	1.114	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	Single-layer	18.8	4.13	0.17
11#	1.114	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	Single-layer	19.2	3.53	0.15
12#	1.114	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	Single-layer	17.1	2.59	0.12
13#	1.114	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	Single-layer	16.9	2.45	0.11

### 3 讨 论

1) 进一步实验表明,采用最佳工艺清洗基片后,其表面粗糙度的改变状况没有改变,且工艺的重复性较好。

2) 薄膜激光损伤先以实验过程中明显的等离子体闪光来判断,在 1-on-1 测试中的损伤以相衬显微镜观察为准。

3) 由图 1 看出,9# 样品零几率损伤阈值比 8# 的要高出一倍多。由于测试过程完全一样,所以这个差别在于基片的清洗工艺不同,9# 样品的基片采用了最佳清洗工艺,8# 样品基片只是采用了一般清洗。经最佳工艺清洗后镀制的膜层与衬底结合更紧密,膜层中引入的缺陷较少,因此抗激光损伤能力强。所以,基片清洗是提高损伤阈值的一种有效步骤。

4) 由图 2 和表 2 可知:10# ~ 13# 样品均采用最佳工艺清洗和相同镀膜条件,4 个样品的 R-on-1 阈值测试结果比较一致,重复性好。相对而言,12# 和 13# 样品阈值分布要均匀一些。4 个样品唯一的差异就是 12# 和 13# 样品在清洗后立即镀膜,10# 和 11# 样品在清洗后放置了 24 h 才镀膜。10# 和 11#

样品的标准偏差大,原因是其衬底表面在放置时间内再次受到了污染,镀膜后将在薄膜中产生较多缺陷,而缺陷处损伤阈值将小于完好处的损伤阈值,最终造成膜层缺陷分布的不均匀性,因此产生了较大的阈值波动。

5) 10# ~ 13# 样品均是镀有掺 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 ZrO<sub>2</sub> 混合单层膜,但它们的膜厚不尽相同,其激光损伤阈值比较一致,说明阈值与膜层的厚度没有直接关系。我们认为只要膜层内的缺陷较少,膜层与衬底间的结合比较牢固,阈值就与膜层厚度无关。

6) R-on-1 测试法的优点是可以根据各个点损伤阈值的分布,获得样品损伤阈值均匀性的有关信息。这种方法得到的损伤阈值不是零几率损伤阈值,但是能反映出薄膜的均匀性,因此具有优越性。同时 R-on-1 测试法可以反映出薄膜元件抗激光损伤的潜在能力。由于样品上每个点都进行了多次照射,激光预处理效应不可忽视,因此难以得到准确的损伤阈值。

1-on-1 测试法能够得到较准确的损伤阈值,但是反映不出损伤阈值的分布状况。同时 1-on-1 测试法要求被测元件要有足够大的可测试面积,以便

提供足够的测试点。小口径元件难以满足该条件。相比较而言, R-on-1 测试法要求的测试点要少得多。

7) J. O. Porteus 等提出了缺陷诱导激光损伤, 分析了缺陷与损伤阈值的关系<sup>[12]</sup>, 因此要提高薄膜的损伤阈值, 还应尽量减少膜层中各种缺陷的产生。

#### 4 总 结

本文所总结的 K9 玻璃基片清洗是最佳清洗工艺, 它对基片表面粗糙度状况没有造成坏的影响, 镀膜后的膜层损伤阈值比一般清洗要高出一倍多, 而且重复性较好。实验发现清洗后的二次污染会影响到膜层阈值的均匀性。因此为了提高膜层阈值均匀性, 清洗后应尽快镀膜。用 1-on-1 法和 R-on-1 法确定了膜层的激光损伤阈值是有效的, 可以得到一致的结果。

#### 参 考 文 献

- 1 Erich Hacker, Hans Lauth, Peter WeiBbrodt. Review of structural influences on the laser damage threshold of oxide coatings [C]. *SPIE*, 1996, **2714**:316~330
- 2 Hu Jianping, Ma Zi, Li Wei *et al.*. 1064 nm pulse laser damage of oxide coatings [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2000, **20**(2):262~266 (in Chinese)
- 3 M. Di Giulio, M. Alvisi, M. R. Perrone *et al.*. Laser damage testing of SiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> thin films [C]. *SPIE*, 1999, **3738**:337~346
- 4 Wang Zhe-hui, Lin Li-bin, Lu Tie-cheng. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin film used as anti-reflective coating for 1.3 μm laser diode prepared with electron beam evaporator [J]. *Chinese Journal of Semiconductors* (半导体学报), 1999, **20**(11):971~975 (in Chinese)
- 5 Zheng-Xin Fan, Qiang Zhao, Hong Qiu *et al.*. Laser-induced damage in optical coating and laser condition technology [C]. *SPIE*, 1998, **3244**:469~474
- 6 Robert Chow, Steve Falabella, Gary E. Loomis *et al.*. Reactive evaporation of low-defect density hafnia [J]. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(28):5567~5574
- 7 C. Fournet, B. Pinot, F. Geenen *et al.*. High damage threshold mirror and polarizers in the ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> dielectrics systems [C]. *SPIE*, 1991, **1624**:282~293
- 8 Irving F. Stowers. Optical cleanliness specifications and cleanliness verification [R]. Research Report at LLNL, Contract No. W-7405-ENG-48
- 9 Ma Ping, Chai Lin, Qiu Fu-ming *et al.*. Influence of preparation process on laser induced damage threshold of HfO<sub>2</sub> films [J]. *High Power Laser and Particle Beams* (强激光与粒子束), 2001, **13**(1):31~33 (in Chinese)
- 10 Liu Xiu-xi. Principle and Application of Semiconductor Chemical Cleaning [M]. 1st edition, Shandong: Shandong Press of Science and Technology, 1985. 222~231 (in Chinese)
- 11 Ni Xiao-wu, Lu Jian, He An-zhi *et al.*. Study of laser-induced plasma on dielectric thin-films [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1990, **10**(4):322~327 (in Chinese)
- 12 J. O. Porteus, S. C. Seitel. Absolute onset of optical surface damage using distributed defect ensembles [J]. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(21):3796~3805