

文章编号: 0258-7025(2004)12-1473-05

# 定向离子清洗对基片表面性质的影响

张大伟, 张东平, 范树海, 邵建达, 王英剑, 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜研究与发展中心, 上海 201800)

**摘要** 为提高高功率激光薄膜的抗激光损伤能力,研究了定向离子清洗对玻璃基片表面性质的影响。用 End-Hall 型离子源在不同清洗参数下对 K9 玻璃基片进行了清洗,用光学显微镜验证了基片的二次污染和离子的清洗效果,用静滴接触角仪测量了基片在离子清洗前后对水滴的接触角,用原子力显微镜和轮廓仪分别观测了不同参数的离子清洗前后的基片表面形貌和粗糙度,分析了基片清洗后表面性质如清洁、表面能、接触角、表面粗糙度、表面形貌的变化机理。研究表明定向离子清洗可有效去除二次污染、增加基片表面能、控制基片表面粗糙度和表面形貌,是一种有效改善基片表面性质的处理方法。

**关键词** 薄膜;离子清洗;离子源;粗糙度

**中图分类号** O 484 **文献标识码** A

## Study on the Effects of Directional Ion Cleaning on the Characteristics of Substrate Surface

ZHANG Da-wei, ZHANG Dong-ping, FAN Shu-hai,

SHAO Jian-da, WANG Ying-jian, FAN Zheng-xiu

(Research and Development Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract** To improve the laser induced damage thresholds of high power laser films, the effects of directional ion cleaning on the characteristics of substrate surface were investigated. Using End-Hall ion source, K9 glass substrates were cleaned under different cleaning parameters. The re-contaminated phenomenon and ion cleaning effect were verified by optical microscope. The contact angles of substrates before and after ion cleaning were measured using a contact angle analyzer. Atomic force microscopy (AFM) and profile meter were used to measure the substrate pattern and roughness before and after ion cleaning with different parameters, respectively. After ion cleaning, the mechanisms of substrate surface characteristics modification e. g. cleanness, surface energy, contact angle, surface roughness and surface topography were analysed. The investigation shows that directional ion cleaning can remove the re-contaminated impurity, increase the surface energy, control the roughness and pattern of surface, and it is an efficient substrate surface processing method to improve the characteristics of substrate.

**Key words** thin films; ion cleaning; ion source; roughness

## 1 引 言

随着大能量、大功率激光系统的发展,光学元件清洁表面的获得与保持变得越来越重要<sup>[1~3]</sup>。在使用纯水、各类配方的有机溶剂等清洗液的同时,人们采用了如手工擦洗、超声波清洗、溶剂蒸浴、高纯氮

气等对表面的处理方法。随着对光学薄膜元器件性能要求的提高,特别是损伤阈值要求的提高,在上述处理光学元件表面的方法中,仍然存在可以造成薄膜的附着力下降、缺陷增加从而影响薄膜的机械强度特性与物理特性的因素。尤其在强激光薄膜的应用中,对高精度要求的光学元件表面的不当处理,会

收稿日期:2003-09-17;收到修改稿日期:2003-11-04

作者简介:张大伟(1977—),男,山东人,中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生,主要从事离子技术在薄膜中的应用的研究。E-mail:dwzhang@opfilm.com

破坏超精表面、残留的表面吸附物造成薄膜的吸收、散射增大,最终结果将导致光学薄膜元件在强激光环境下的激光损伤阈值降低。事实上,一种良好特性的光学薄膜的获得,不但与其自身的沉积工艺相关,同时也与基片的抛光水平以及基片镀膜前的最终处理技术密切相关。从实际使用情况来看,国内提供的激光薄膜的损伤阈值仍然与国际先进水平有相当大的距离,对基底表面的清洁技术研究的不够深入应是造成差距的一个主要因素。国内很少见这方面的深入研究报告,但国外对这方面的工艺研究一直没有停止过,而且已经作为薄膜抗激光损伤强度提高措施中的一个有机组成部分。

现有的清洗技术有化学清洗、超声波清洗和离子清洗等。化学清洗和超声波清洗都使用了化学溶剂,属于湿法清洗。清洗后的基片容易残余和吸附清洗试剂的化学分子。另外超声波清洗方法中使用的氮气吹干工序中,如果氮气的质量不高,也会在基片上留有污物。因此,化学清洗和超声波清洗后的基片在放入真空室后有必要在镀膜之前再用离子清洗以达到清洁的目的。

离子清洗技术已经广泛应用于电子工艺清洗中,和其他电子工艺清洗方法相比,它属于干洗清洗方法,有着不污染环境和清洗能力强等优点<sup>[4]</sup>。真空镀膜中的离子清洗技术是在基片镀膜前对基片进行的最后一道处理。它是在真空室里,基片在镀膜之前用一定参数的离子对基片清洗一定时间。这一技术在真空镀膜中已得到一定应用<sup>[5,6]</sup>,但它的清洗机制、清洗效果、清洗中离子参数的选择、清洗前后基片表面性质的变化等都未见深入的研究。另外文献中报道的多是利用整个真空室内辉光放电产生离子进行离子清洗的方式,这种清洗容易把真空室壁上吸附的污物解吸附,这些污物有重新被基片吸附的可能。我们在上述离子清洗工作的基础上,采用了离子源发射离子束的定向离子清洗方式,可避免辉光放电方式的缺点。

## 2 实 验

清洗实验是在 ZZSX-800F 高真空镀膜机上进行的,设备的高真空机组采用机械泵+罗茨泵+分子泵,实验的本底真空度为  $1 \times 10^{-3}$  Pa。离子清洗的离子源采用 H 型 End-Hall 型离子源<sup>[7,8]</sup>。离子入射角小于  $30^\circ$ 。实验中离子能量固定不变,离子束流密度由法拉第筒加负偏压的方法测定。装置见图 1。离子源工作气体采用纯度大于 99.999% 的  $O_2$ 。基片采用  $\phi 30$  mm 的 K9 玻璃,烘烤到  $250^\circ\text{C}$ 。

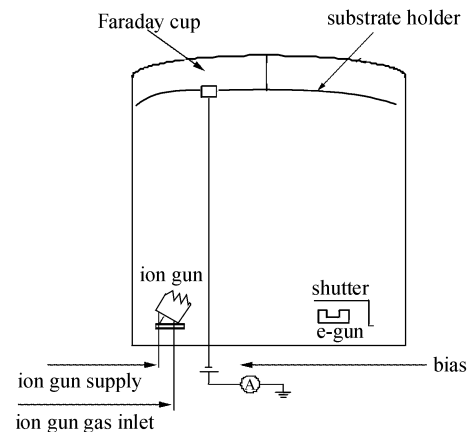


图 1 离子源在真空室的简图

Fig. 1 Schematic of ion source in evaporation chamber for ion cleaning

为验证真空室里的二次污染和离子的清洗效果,将擦拭的几片基片放入真空室后取出,用光学显微镜观察拍摄,然后对二次污染的基片进行离子清洗,清洗后再用光学显微镜观察拍摄。为研究离子清洗对基片表面接触角和表面粗糙度以及表面形貌的影响,将基片进行定向离子清洗,清洗参数见表 1,用 JC2000A 静滴接触角/界面张力仪和 Zygo Maxim 3D 5700 表面轮廓仪分别测量清洗前后基片表面对水滴的接触角和基片表面的均方根(RMS)粗糙度。用 PSIA XE-100 型原子力显微镜(AFM)进行了清洗后的表面形貌图横截面的观察。

表 1 在不同的离子清洗参数下基片表面的粗糙度

Table 1 Substrate surface roughness with different ion cleaning parameters

Substrate	Ion current density / ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Roughness before ion cleaning / nm	Cleaning time / min	Roughness after ion cleaning / nm	Modified amount / nm
A	100	1.131	5	1.0895	-0.0415
B	160	1.071	5	1.432	0.361
C	160	1.091	10	1.019	-0.072
D	160	1.019	5	0.992	-0.027

### 3 实验结果

#### 3.1 基片在真空过程的二次污染和离子清洗作用

图 2(a)是被二次污染的基片吸附杂质的照片。对该片在真空室里进行离子清洗,离子能量为 100 eV,离子束流密度为  $130 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,清洗 5 min 后再到光学显微镜下观察和拍摄,如图 2(b)。为了对比清洗效果,在图 2(a)中对污染的表面进行了标记(见箭头所示),把两个图对应的位置相对照,可以发现离子清洗把二次污染的污点消除了。这说明基片在装载以及在真空室抽取真空的过程中存在着被二次污染的可能,而离子清洗可去除二次污染物。

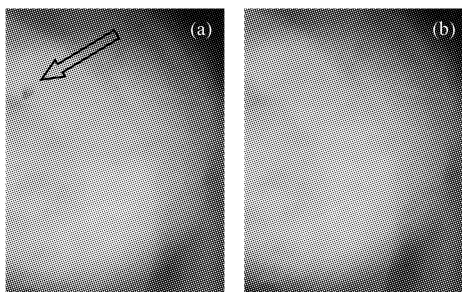


图 2 二次污染的基片在离子清洗前(a)后(b)的光学显微镜照片

Fig. 2 Optical microscope images of re-contaminated substrate before (a) and after (b) ion cleaning

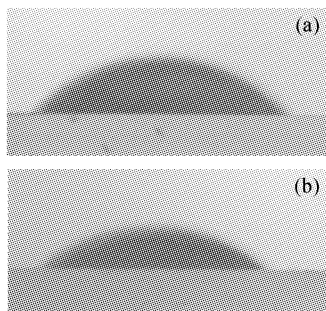


图 3 基片 C 在离子清洗前(a)后(b)对水的接触角  
Fig. 3 Contact angle images of sample C's surface before (a) and after (b) ion cleaning

#### 3.2 离子清洗对基片表面接触角的影响

用 JC2000A 静滴接触角/界面张力仪测量基离子清洗前后片表面对纯净水水滴的接触角,发现离子清洗后接触角减小。基片 A,B,C 分别从清洗前的  $66^\circ, 52.5^\circ, 52.5^\circ$  改变为  $50^\circ, 42.5^\circ, 38.7^\circ$ 。图 3 给出了基片 C 清洗前后表面对纯净水水滴的润湿情况。

#### 3.3 离子清洗对表面粗糙度的影响

表 1 给出了离子源工作参数、基片清洗前后表

面粗糙度以及粗糙度改变数值,测量时每一基片测量两个点,表中的数值是平均值。Zygo Maxim 3D 5700 表面轮廓仪测量粗糙度时的扫描面积是  $240 \mu\text{m} \times 240 \mu\text{m}$ 。图 4 是基片在离子清洗前后表面粗糙度的直观比较图。图中同一编号(例如 A)的左右两个柱状高度分别代表基片清洗前后的均方根粗糙度。由图 4 可以看出不同清洗参数的离子清洗后,基片的粗糙度发生了改变。结合表 1 也可以看出,不同的束流密度和清洗时间对基片表面粗糙度的影响是不同的。

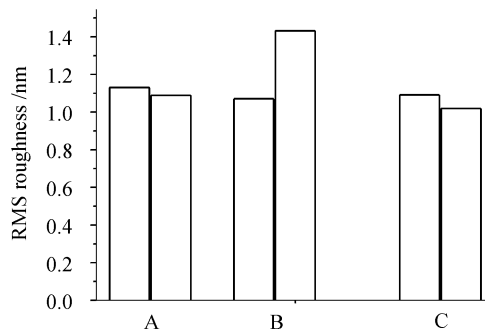


图 4 基片在离子清洗前后的表面均方根粗糙度  
Fig. 4 Root-mean-square (RMS) roughness of substrates before and after ion cleaning

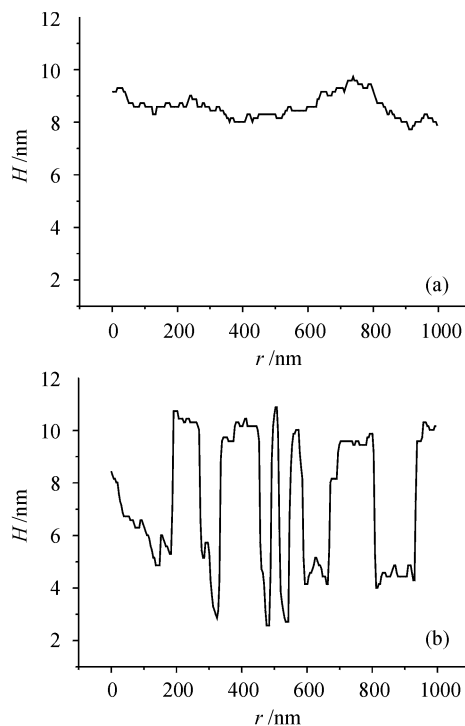


图 5 基片 B 离子清洗前(a)后(b)表面形貌图横截面高度曲线

Fig. 5 1-D cross section scan of B substrate surface profile before (a) and after (b) ion cleaning

图 5 给出了用原子力显微镜得出的 B 基片清洗前后表面形貌图横截面的高度曲线。横坐标是扫描尺度,范围是  $1\ \mu\text{m}$ ,纵坐标是高度数值。由图可以看出:1) 清洗前后,表面形貌横截面高度曲线都是在大尺度的高度起伏上有着细微的结构,具有分形的特征;2) 与离子清洗前相比,清洗后 B 基片表面细微的结构减少,大尺度的高度起伏增加;3) 清洗前后高度峰值没有大的变化。这里的高度峰值是以基片表面某点高度为参考平面,是相对值。

## 4 分 析

根据能量的不同,离子可以分为五类:热能( $<1\ \text{eV}$ )、高能( $1\sim 500\ \text{eV}$ )、低能量( $0.5\sim 10\ \text{keV}$ )、中能量( $10\sim 500\ \text{keV}$ )、高能量( $>0.5\ \text{MeV}$ )。不同能量的离子对基片的作用是不同的<sup>[9]</sup>,适合作离子清洗的是高能离子。离子源有 Kaufman, hollow cathode, End-Hall 等多种。End-Hall 型离子源的特点是低能量和高束流,离子的能量在高能范围之内,较其他类型更适合离子清洗。且该离子源发射的离子可被阴极(钨丝)发射的电子中和,离子束中的离子是等离子体<sup>[5]</sup>,避免了离子清洗中基片上电荷的积累。因此采用了该型离子源。

### 4.1 清洁作用

实验表明真空镀膜时,在基片放入真空室和在真空室抽取真空的过程中,基片都有被二次污染的可能性。离子清洗可以消除二次污染,保证基片在镀膜前的真正清洁,如图 2。这是定向离子清洗优于其他清洗方式的特点。

离子清洁的机理之一是离子与基片上污物的碰撞作用,经过碰撞,吸附或黏附在基片上的污物被溅射离开基片。二是离子与污物的化学作用,高能氧离子会很容易氧化污物分子,使其易于被离子碰撞离开基片。这也是清洗的离子源工作气体选用高纯氧的优点。

### 4.2 表面能增加作用

设球冠形状的水滴的曲率半径为  $r$ ,与基片的接触角为  $\theta$ ,水滴与真空之间的表面自由能为  $\sigma_0$ ,与基片之间的表面自由能为  $\sigma_1$ ,基片与真空之间的表面自由能为  $\sigma_2$ 。根据杨氏公式<sup>[2]</sup>,有

$$\sigma_2 = \sigma_1 + \sigma_0 \cos\theta$$

离子清洗后, $\sigma_0, \sigma_1$  不变, $\theta$  减小, $\cos\theta$  增加,因此表面能增加。

表面能的增加是由于离子清洗过程中发生了两

个作用:1) 离子对吸附的污物、气体分子或原子的碰撞产生的解吸附作用。被基片吸附的分子或原子并不是固定不动的,而是在基片表面作以平衡位置为中心的不停振动。高能离子碰撞基片吸附的分子或原子,使它们获得较大动能脱离基片,这就是离子对气体分子的解吸附作用。吸附是使表面能降低的过程,而解吸附则使表面重新恢复大量不饱和键,从而使表面能增加。2) 不饱和键增加作用。离子对基片材料的物理碰撞和化学作用使基片表面更多的原子或分子的键断开,也就是增加了不饱和键的数量,提高了表面能。

### 4.3 表面粗糙度以及表面形貌改变作用

基片表面的微观轮廓特征即均方根粗糙度的大小对光学薄膜元件的光学特性与物理特性如反射率、散射损耗、薄膜形成以及薄膜的破坏损伤阈值都有重要的影响<sup>[10]</sup>。控制基片的表面粗糙度也有着重要的意义<sup>[11]</sup>。

对表 1 中的实验结果分析可以对离子清洗影响表面粗糙度的过程有较清楚的认识。离子源在阳极电压  $100\ \text{V}$ (离子能量  $60\ \text{eV}$ ),离子束流为  $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的工作参数时,清洗  $5\ \text{min}$ ,表面粗糙度减小。而增加离子束流密度为  $160\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,清洗时间不变可以发现表面粗糙度增加。如果保持离子束流密度为  $160\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,清洗时间增加至  $10\ \text{min}$  或  $15\ \text{min}$ (D 是基片 C 经离子清洗  $10\ \text{min}$  后的基片),则基片表面粗糙度又减小。这可以解释如下:束流为  $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的离子对基片清洗  $5\ \text{min}$  去掉了基片表面吸附的污物,从而使表面粗糙度减小。如果用  $160\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的离子对基片清洗  $5\ \text{min}$ ,则由于离子束流密度的增加,使离子清洗的能力增加。嵌在基片表面的抛光粉被离子碰撞后离开基片,留下坑穴,从而使基片的粗糙度增加。文献[12]中提出的基片表面存在抛光粉微粒以及图 5 中 B 基片在清洗后,表面形貌图横截面曲线的高度峰值没发生变化的现象也支持了这一观点。而  $160\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的离子对基片清洗  $10$  或  $15\ \text{min}$  则使基片表面分子如  $\text{SiO}_2$  等发生移位,填充抛光粉留下的坑穴,或发生优先溅射,削平高的突起。这两种作用都会使基片的表面粗糙度减小。

离子清洗中发生的优先溅射作用不仅可改变基片形貌,还可以起到改变基片成分的作用。K9 基片  $60\%\sim 70\%$  为  $\text{SiO}_2$ ,其余则由  $\text{CaO}_2$  等多种物质混合。高能 O 离子作用到基片上时和各组份原子如 O, Si, Ca 发生能量传递。当获得的能量达到一定程

度后,基片各组份就有脱离束缚离开基片的可能。获得能量大的原子可优先脱离基片。这种现象称为优先溅射。定义能量传递系数<sup>[13]</sup>

$$\gamma = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2$$

根据上式,O原子与Si原子,Ca原子的能量传递系数分别为: $\{\gamma_{O-O}\}:1.00, \{\gamma_{O-Si}\}:0.615, \{\gamma_{O-Ca}\}:0.816$ 。相同情况下,基片上的各组份中O原子获得较大的能量传递系数,具有优先溅射权。因此,在与高能O离子作用时,基片中的O原子首先脱离基片,Ca原子先于Si原子脱离基片。在离子轰击后,基片表面的成分与结构都会发生相应的变化。由于缺氧的基片会使基片的光学吸收增加,不适合在光学镀膜中使用,因此需要在离子清洗时用高能氧离子补充基片里的氧含量。所以离子清洗的工作气体应该选用高纯O<sub>2</sub>。

## 5 结 论

定向的离子清洗是去除基片上污物特别是二次污染的有效方法,也是基片在沉积薄膜之前最后一道清洁工序的有效方法。初步实验结果与分析表明,离子清洗可使基片的表面能增加,造成薄膜在其上成核时的接触角减小,有利于薄膜的二维形态的生长;离子清洗表面的均方根粗糙度随离子束流密度和清洗时间的不同而发生变化,我们认为离子清洗条件下表面粗糙度变化的原因是去嵌合物作用和优先溅射作用;分析表明离子清洗光学基片应使用高纯氧。

**致谢** 感谢同济大学玻尔固体物理研究所在原子力测量方面给予的帮助;感谢中国科学院上海光学精密机械研究所高功率联合室在静滴接触角测量和Zygo轮廓仪测量表面粗糙度方面给予的帮助。

## 参 考 文 献

- 1 Gu Zhengtian, Liang Peihui, Zhang Weiqing. Influence of chemical cleaning on glass surface optical performance [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(3):367~370
- 2 Liu Qiang, Lin Libin, Jiang Xiaodong *et al.*. Study on improving damage threshold of dielectric films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(7):637~641
- 3 Li Zhongya, Li Chengfu, Gong Hui. Effect of laser treatment on laser induced damage of optical thin-film and laser glass [J]. *Acta Optica Sinica*, 1994, **14**(3):281~286
- 4 Zhang Guozhu, Du Haiwen, Liu Liqin. Plasma cleaning technology [J]. *Electromechanical Components*, 2001, **21**(4):31~34
- 5 Gu Peifu. Thin Films Technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1990. 76, 182
- 6 D. Ochs, J. Schroeder, B. Cord *et al.*. Glass substrate cleaning using a low energy ion source [J]. *Surface Coatings Technology*, 2001, **142-144**:767~770
- 7 Harold R. Kaufman, Raymond S. Robinson, Richard Ian Seddon. End-Hall ion source [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1987, **5**(4):2081~2084
- 8 You Dawei, Wang Xiaogang, Wu Jianjun. The hall accelerator for assisted deposition [J]. *Optical Instruments*, 2001, **23**(5-6):58~62
- 9 Luke Hanley, Susan B. Sinnott. The growth and modification of materials via ion - surface processing [J]. *Surface Science*, 2002, **500**:500~522
- 10 Shao Jianda, Fan Zhengxiu, Yi Kui *et al.*. The roughness of the very thin Si films [J]. *Chinese J. Lasers*, 1996, **A23**(9):801~805
- 11 G. Rasigni, F. Varnier, J. P. Palmari *et al.*. Study of surface roughness for thin films of CaF<sub>2</sub> deposition on glass substrates [J]. *Opt. Commun.*, 1983, **46**(5-6):294~299
- 12 Hu Jianping, Ma Ping, Xu Qiao *et al.*. Laser damage properties of polarizers coatings at 1064 nm [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(Supplement):477~479
- 13 S. Mohan, M. Ghanashyam Krishna. A review of ion beam assisted deposition of optical thin films [J]. *Vacuum*, 1995, **46**(7):645~659