

文章编号: 0258-7025(2007)07-0988-04

# 真空室内金属杂质污染对光学薄膜性能的影响

凌 波, 刘世杰, 袁 磊, 贺洪波, 范正修, 邵建达

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要** 真空室内金属粒子污染是降低激光薄膜性能的一个重要因素。采用高真空残余气体分析仪, 对薄膜沉积过程中的气氛进行分析。发现由黄铜制作的加热灯架在工作时会分解出 Zn, 在这种条件下沉积薄膜, 会使薄膜中掺入金属杂质, 导致薄膜激光破坏阈值降低。采用表面分析技术对薄膜的组分进行分析, 证实薄膜中锌杂质的存在。激光破坏实验证明, 含有锌杂质的薄膜的破坏阈值明显降低。

**关键词** 薄膜; 真空材料; 杂质污染; 激光损伤阈值

**中图分类号** O 484.4 **文献标识码** A

## Influence of Metal Contamination in Vacuum Chamber on Properties of Optical Thin Films

LING Bo, LIU Shi-jie, YUAN Lei, HE Hong-bo, FAN Zheng-xiu, SHAO Jian-da  
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract** During the coating process, the metal contamination in the vacuum chamber is one of the significant factors to reduce the optical properties of thin films. The gas composition during coating process was tested by high-vacuum residual gas analyser. It is found that when applying brass pedestal in the vacuum chamber, zinc will sublime from the pedestal under high temperature and deposit in the thin film, thus reducing its laser-induced damage threshold (LIDT). The composition of the coatings was studied by surface analysis technology which proved the zinc impurity in the coatings. And the laser-induced damage experiment also showed that its LIDT was distinctly reduced.

**Key words** thin films; vacuum materials; impurity contamination; laser-induced damage threshold

### 1 引 言

评价激光薄膜的性能主要有两大指标: 光学性能和激光损伤阈值(LIDT)。在现有的镀膜技术下, 激光薄膜的光学性能往往能达到要求, 而激光损伤阈值一直是激光向高能量、高功率方向发展的主要限制因素<sup>[1]</sup>。大量实验表明, 薄膜的杂质缺陷与薄膜的抗激光损伤能力有着密切的关系<sup>[2~5]</sup>, 往往成为激光损伤的源头。薄膜中的杂质缺陷通常来自各种污染源, 包括基底加工、清洗、处理过程, 膜材料本身, 镀膜时的工作气体以及真空室内部结构材料

等。在薄膜蒸镀过程中膜料本身的分解和喷溅以及真空系统中结构材料引入不当而引起的喷溅, 是造成光学薄膜性能降低的主要因素。

使用现有的电子束蒸发镀膜设备镀制  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  多层介质膜<sup>[6,7]</sup>时, 监测到真空气氛中总是含有 Zn 粒子。本文对真空室进行了改造, 发现用不锈钢材料 1Cr18Ni9Ti 更换了烘烤灯架的局部材料(黄铜 H62)以后, 真空室内 Zn 粒子消失。同时制备出  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  多层膜缺陷密度下降, 激光损伤阈值也相应提高。通过对比发现, 黄铜和不锈钢这两种在真空镀膜室中常用的材料<sup>[8,9]</sup>, 对所制备的薄

收稿日期: 2007-01-11; 收到修改稿日期: 2007-04-03

作者简介: 凌 波(1982—), 女, 上海人, 硕士研究生, 主要从事光学镀膜过程中的缺陷污染的研究。

E-mail: lingbo@siom.ac.cn

导师简介: 贺洪波(1971—), 男, 研究员, 主要从事光学薄膜的制备工艺和测试技术的研究。E-mail: hbhe@siom.ac.cn

膜的缺陷以及薄膜的抗激光损伤能力均有不同程度的影响。

## 2 实 验

### 2.1 薄膜制备

实验所用基底材料为 $\phi 30\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的 K9 玻璃基片。镀膜前均采用手工有机溶剂清洗。 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  多层介质膜在北京真空仪器厂生产的 ZZSX-1800 真空镀膜机上制备,采用电子束加热蒸发技术及光电极值监控手段沉积薄膜,沉积温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ ,本底真空为 $2.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ ,工作气体是纯度为 $99.99\%$ 的  $\text{O}_2$ ,工作气压为 $2.0 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 。镀制  $\text{HfO}_2$  膜层时电子枪束流为 $160 \sim 170\text{ mA}$ ,镀制  $\text{SiO}_2$  膜层时电子枪束流为 $100\text{ mA}$ 。

为了监控真空室内残余气氛对薄膜性能的影响,用北京中科科仪技术发展有限责任公司生产的 ZQA-402 型残余气体分析质谱仪对过程中的气氛进行分析。仪器质量范围为 $2 \sim 100\text{ amu}$ ,灵敏度为 $2 \times 10^{-6}\text{ A/Pa}(\text{N}_2)$ ,分辨率 $\Delta M \leq 1\text{ amu}(\text{N}_2)$ ( $\Delta M$ 表示在峰高 $10\%$ 处的峰宽)。

### 2.2 薄膜性能测试

采用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 分光光度计(仪器透射率测量精度 $\pm 0.08\%$ )测量样品的透射谱。采用德国 Leica 公司生产的 Leica DMRXE 多功能光学显微镜观测了镀制样品的表面缺陷。采用英国 VG Scientific 公司生产的 ESCALab220I-XL 型 XPS 分析仪分析薄膜的表面成分。采用 Nd:YAG 脉冲激光器对样品进行损伤阈值的测试<sup>[10]</sup>。

## 3 结果分析

### 3.1 气氛分析

在镀制  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  反射膜的过程中,利用 ZQA-402 型残余气体分析四极质谱仪对其真空室内的气氛进行了监测,如图 1 所示。观察图 1(a)发现,真空气氛中除了存在常见的一些气体,如  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  外,在原子量( $\text{amu}$ )= $64 \sim 65$  附近发现有峰出现。查找粒子质量数表发现,其对应的是 Zn 粒子的峰,相对体积气氛占到了约 $1\%$ 。这一异常峰的出现与先前多次真空气氛谱图的实验结果不符。通过研究真空中各种材料分析锌粒子可能的污染源,发现由黄铜合金(H62)制成的烘烤灯架极有

可能是污染源。因为烘烤灯架直接毗邻高温烘烤源,但在高真空和长时间高温烘烤下极易发生升华,黄铜合金中 Zn 粒子在高温下蒸气压远大于 Cu 而喷溅出来。虽然烘烤灯架体积不大,但在高真空下微量的 Zn 杂质可能对激光损伤阈值有很大的影响。

基于上述分析,将灯架材料更换为奥氏体无磁不锈钢(1Cr18Ni9Ti)后进行对比实验,发现图 1(b)中除真空室中常见的气体外没有出现 Zn 的峰,也没有其他异常峰。说明不锈钢在镀膜条件下的高真空和高温下是稳定的,没有发生升华现象。

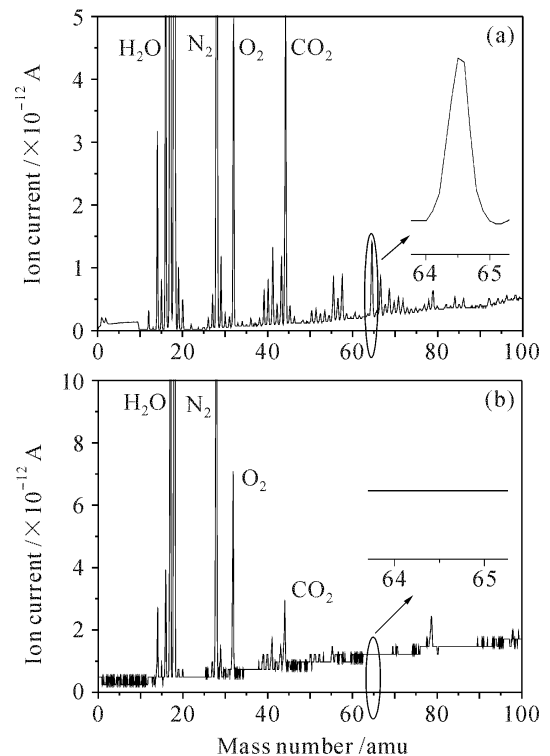


图 1 分别采用(a)黄铜和(b)不锈钢烘烤灯架时的真空气氛质谱图

Fig. 1 Mass spectrographs of vacuum atmosphere during coating process when applying brass (a) and stainless steel (b) to the pedestal of baking heater

### 3.2 表面成分分析

为了检测镀制的薄膜样品中是否含有 Zn 粒子,用 VG Scientific 公司生产的 ESCALab220I-XL 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析仪对两次实验的样品进行成分测试,谱图结果如图 2 所示。从图 2 (a)可以看出,在结合能为 $1019.9\text{ eV}$ 处出现了特征峰,对应  $\text{Zn}(2p)$  峰。在结合能为 $1013 \sim 977\text{ eV}$  范围中出现的三个峰则分别是由 X 射线所激发出来的 O 的三个俄歇电子峰。而图 2(b)谱图中没有出现  $\text{Zn}(2p)$  的特征峰。可见,使用黄铜烘烤灯架时,

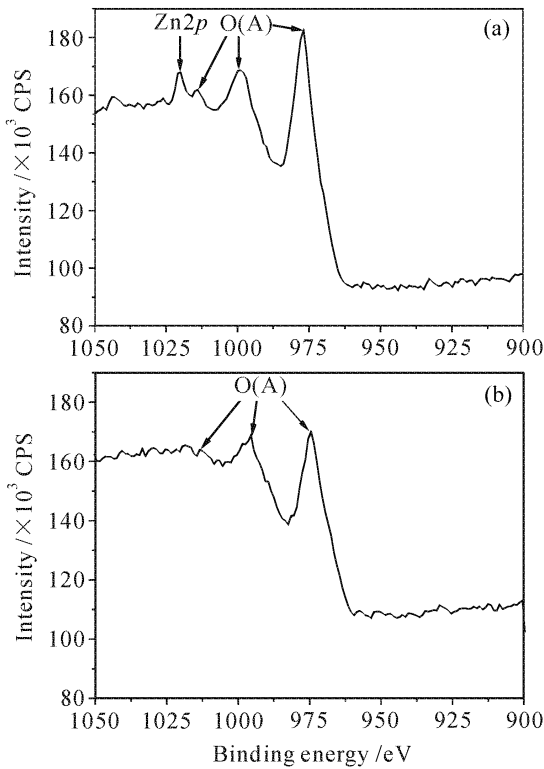


图 2 不同烘烤灯架下镀制  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  薄膜的 X 射线光电子能谱图

(a) 黄铜烘烤灯架; (b) 不锈钢烘烤灯架

Fig. 2 XPS spectra of  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  coatings under different pedestals of baking heater

(a) brass pedestal; (b) stainless steel pedestal

黄铜中喷溅出来的 Zn 粒子会污染真空室,会随着膜料沉积到薄膜表面和内部。而采用不锈钢烘烤灯架就可以避免出现 Zn 粒子对薄膜的污染。

### 3.3 膜层缺陷密度对比

用 Leica DMRXE 多功能光学显微镜对两种条件下的样品表面的 20 个区域的微缺陷数量进行了统计。其中横坐标为在样品表面随机取的 20 个不重合的点,缺陷的尺寸为微米量级。图 3(a)是在采用黄铜烘烤灯架下镀制的反射膜表面缺陷密度分布图,其平均表面缺陷密度为  $18.4 \text{ mm}^{-2}$ ;而图 3(b)中所示为采用了不锈钢烘烤灯架后镀制的反射膜表面缺陷密度分布图,其平均表面缺陷密度下降了 31%,为  $12.7 \text{ mm}^{-2}$ ,膜层表面相对较清洁。对照真空室气氛及薄膜表面成分分析结果可知,这是由于黄铜合金烘烤灯架处局部受热导致喷溅出的 Zn 粒子污染了所镀的膜层,从而造成了薄膜样品的缺陷密度增大。

### 3.4 激光损伤阈值分析

薄膜的激光损伤阈值的测试按照 ISO 11254-1.2 的测试标准,即采用 1-on-1 的测试方法,在样品

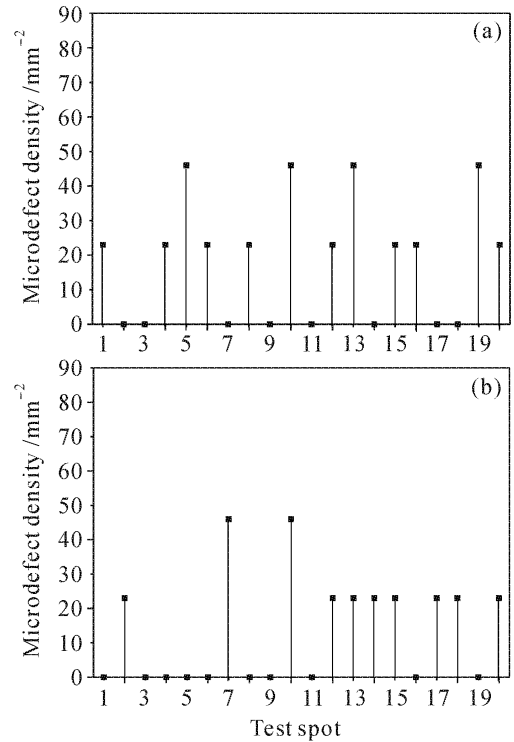


图 3 不同烘烤灯架时的样品的表面缺陷密度 (a) 黄铜烘烤灯架; (b) 不锈钢烘烤灯架

Fig. 3 Surface defect concentrations of  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  coatings

(a) brass pedestal; (b) stainless steel pedestal

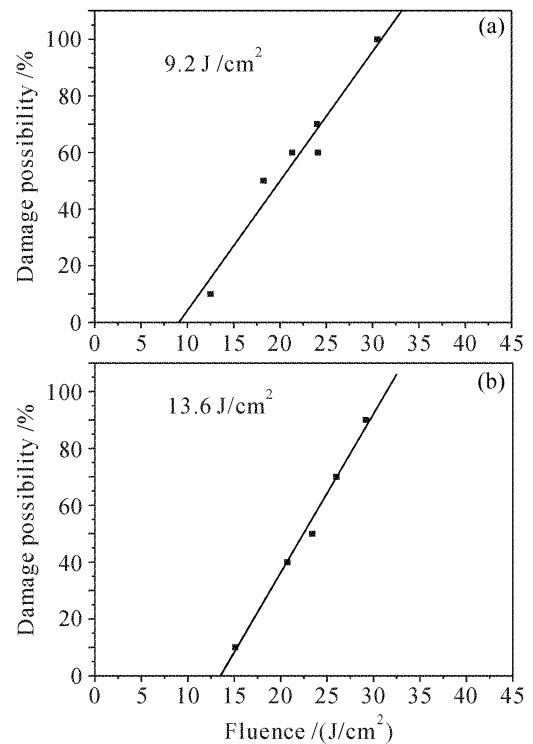


图 4 激光损伤阈值测试结果

(a) 黄铜烘烤灯架; (b) 不锈钢烘烤灯架

Fig. 4 LIDT testing results when employing

(a) brass pedestal; (b) stainless steel pedestal

上每点激光只作用一次,实验结果如图 4 所示。对

比两份样品的激光损伤阈值结果可以发现,用黄铜烘烤灯架的真空室中所镀得的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  反射膜的阈值,比采用不锈钢烘烤灯架的真空室中所镀的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  反射膜的阈值低 32%。主要原因是在镀膜过程中从黄铜板上喷溅出的 Zn 粒子沉积到了薄膜中,成为金属杂质颗粒。在激光辐照的情况下,杂质吸收入射激光能量而迅速升温至临界温度,形成源自金属杂质颗粒的膜层损伤。这种破坏可能是金属杂质颗粒本身的热熔融或喷发,也可能是将多余的能量传递给晶格,产生晶格热。当周围膜层温度达到临界温度如熔点时,或者应力变化突破膜层的力学强度时,造成热熔融破坏或热力耦合破坏。

### 3.5 光谱性能分析

分别对两种情况下所镀制的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  反射膜进行了透射率光谱曲线的测试,发现两组透射率曲线差别并不大。说明在镀膜时,真空气氛中监测到的 Zn 粒子并没有对薄膜的光谱性能造成明显的影响。

## 4 结 论

实验对比发现,1Cr18Ni9Ti 材料比 H62 更适于作真空材料。在镀制  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  反射膜时,黄铜中的锌粒子会由于高温作用发生升华,其相对体积占到了整个真空气氛的 1%,并最终沉积到薄膜中。而 1Cr18Ni9Ti 可以有效避免 Zn 粒子对薄膜的污染,降低薄膜缺陷密度并有效提高薄膜的激光损伤阈值。

为了获得无污染、低缺陷密度和高激光损伤阈值的光学薄膜,必须避免各种可能的污染来源。除

了选择高性能的真空泵组,高纯度的膜料和洁净的基底外,还应该选择在高温低压下性能稳定的真空结构材料(例如:1Cr18Ni9Ti),避免使用黄铜合金。

### 参 考 文 献

- 1 Dawei Zhang, Shuhai Fan, Weidong Gao *et al.*. Study on absorbance and laser damage threshold of  $\text{HfO}_2$  films prepared by ion-assisted reaction deposition [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(5):305~307
- 2 M. R. Kozlowski, M. Staggs, M. Balooch *et al.*. The surface morphology of as-deposited and laser damaged dielectric mirror coatings studied in-situ by atomic force microscopy [C]. *SPIE*, 1992, **1556**:68~78
- 3 B. Andre, L. Poupinet, G. Ravel. Evaporation and ion assisted deposited of  $\text{HfO}_2$  coatings; some key points for high power laser applications [J]. *Journal Vacuum Science & Technology A*, 2000, **18**(5):2372~2377
- 4 L. G. DeShazer, B. E. Newnam, K. M. Leung. Role of coating defects in laser induced damage to dielectric thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1973, **23**(11):607~609
- 5 J. Dijon, T. Poiroux, C. Desrumaux. Nano absorbing centers: A key point in laser damage of thin films [C]. *SPIE*, 1997, **2966**:315~325
- 6 C. Fournet, B. Pinot, B. Green *et al.*. High-damage threshold mirrors and polarizers in the  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  and  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  dielectric systems [C]. *SPIE*, 1992, **1624**:282~293
- 7 Muamer Zukic, Douglas G. Torr, James F. Spann *et al.*. Vacuum ultraviolet thin films. 1: optical constants of  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ , and  $\text{SiO}_2$  [J]. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(28):4284~4292
- 8 B. S. Halliday. An introduction to materials for use in vacuum [J]. *Vacuum*, 1987, **37**(8-9):583~585
- 9 Zhang Yichen. Lesson eleven: Vacuum Materials [J]. *Vacuum*, 2002, (1):48~52  
张以忱. 第十一讲:真空材料[J]. *真空*, 2002, (1):48~52
- 10 Ma Xiaofeng, Zhang Dongping, Wang Yingjian *et al.*. Fabrication and properties study of harmonic beam splitter at 1064 nm [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(6):835~838  
马小凤,张东平,王英剑等. 1064 nm 倍频波长分离膜的制备与性能研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(6):835~838