

激光与光电子学进展

湿法刻蚀处理熔石英光学元件研究进展

李雨菡¹, 肖华攀², 王海容^{1*}, 梁晓雅¹, 李昌朋³, 叶鑫^{3**}, 蒋晓东³, 苗心向³, 姚彩珍³, 孙来喜³

¹西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 陕西 西安 710049;

²重庆大学机械工程学院, 重庆 400044;

³中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900

摘要 熔石英光学元件经过精密加工后亚表面存在大量缺陷, 这些缺陷在强激光辐照下易引发激光诱导损伤, 威胁熔石英元件在紫外激光(351 nm/355 nm)辐照下的正常运行。在湿法刻蚀工艺中, 刻蚀液与熔石英材料发生化学反应, 钝化亚表面结构裂纹, 去除污染杂质, 从而降低缺陷对损伤的影响, 提高元件抗激光损伤性能。分析了熔石英光学元件的损伤机理, 介绍了强酸沥滤、氢氟酸基刻蚀技术及其他湿法刻蚀技术的进展情况, 比较了湿法刻蚀中不同刻蚀参数对元件抗激光损伤阈值的影响, 总结了该领域的研究现状并对今后的发展趋势进行了展望。

关键词 材料; 熔石英; 光学元件; 湿法刻蚀; 抗激光损伤性能

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516026

Review on Wet Etching Technique of Fused Silica Optical Elements

Li Yuhan¹, Xiao Huapan², Wang Hairong^{1*}, Liang Xiaoya¹, Li Changpeng³, Ye Xin^{3**},
Jiang Xiaodong³, Miao Xinxiang³, Yao Caizhen³, Sun Laixi³

¹State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University,
Xi'an, Shaanxi 710049, China;

²College of Mechanical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

³Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang,
Sichuan 621900, China

Abstract A large amount of defects are created on the subsurface of fused silica optical elements after precision finishing, which can easily cause laser-induced damage, threatening the normal work of optical elements under an ultra-violet (351 nm/ 355 nm) laser. In the process of wet etching, the etching solution reacts with fused silica to passivate structural cracks, remove contaminative impurities in the subsurface layer, thus alleviate defects to a great extent and improve the damage resistance performance of elements. The damage mechanism of fused silica optical elements is analyzed, the technical processes of mineral acid leaching, hydrofluoric acid-based etching and other wet etching are introduced. The influence of etching parameters on the laser-induced damage threshold of elements is investigated. The present research status of this field is summarized and the future development trend is prospected.

Key words materials; fused silica; optical elements; wet etching; laser-induced damage resistance performance

OCIS codes 160.4670; 240.6700; 140.3330

收稿日期: 2020-12-17; 修回日期: 2021-01-27; 录用日期: 2021-02-04

基金项目: 自然科学基金(61705204, 61705206)、中国工程物理研究院创新发展基金(CX20200021)、中物院激光聚变研究中心青年人才基金攀登基金(LFRC-PD011)

通信作者: *whairong@xjtu.edu.cn; **yehanwin@mail.ustc.edu.cn

1 引言

熔石英是一种宽带隙光学材料,在高功率激光装置中主要用作聚焦透镜和衍射光学元件的基体^[1-3]。理想的熔石英材料如果仅发生“多光子电离-碰撞电离-雪崩电离”的本体损伤,其损伤阈值(LIDT)可高达 100 J/cm^2 ^[2, 4-5],但在加工、运输、工作等过程中,熔石英元件亚表面不可避免地残留吸收性杂质和亚表面损伤(Subsurface Defects, SSD)^[6-11]。这些缺陷通常被称为损伤前驱^[5, 12],可以强烈吸收亚带隙光^[13],导致元件在远低于本体阈值的通量下发生损伤,限制激光器功率的进一步提升^[14]。

湿法腐蚀是一种广泛应用于高功率激光装置的后处理工艺^[15-16],可有效钝化亚表面缺陷并溶解有害杂质微粒^[17-18],减少其对激光能量的吸收与调制^[19-21],大幅提升元件抗激光损伤性能。与其他后处理方法相比,湿法刻蚀工艺简单,并且可以对基片进行全局处理,材料去除速率较高^[22]。1997年,美国利弗莫尔实验室(LLNL)开始从事氢氟酸(HF)刻蚀后处理的相关研究;2010年,LLNL采用优化的先进延缓(Advanced Mitigation Process 2, AMP2)工艺对熔石英进行后处理,发现在 10 J/cm^2 左右的三倍频(355 nm/351 nm)激光通量照射下,损伤密度可以下降四个数量级;最新的 AMP3 工艺在 AMP2 的基础上进一步显著提高了熔石英光学元件的抗激光损伤性能^[23]。中国工程物理研究院也对 HF 后处理工艺展开了大量研究,提出动态化学刻蚀工艺(Dynamic Chemical Etching, DCE)和干法刻蚀结合的复合工艺,复合刻蚀后的熔石英表面可获得较好的表面质量和较高的损伤阈值。此外,法国原子能委员会(CEA)提出碱性刻蚀方法(Potassium hydroxide),并认为碱性刻蚀较酸法刻蚀可以获得更优越的表面质量^[12, 24-25]。本文对光诱

导损伤机理进行了分析,介绍了强酸沥滤、HF 基刻蚀技术及其他湿法刻蚀技术的进展情况,并总结了该领域的研究现状,对今后发展趋势进行了展望。

2 损伤前驱分布及激光诱导损伤机理

经化学-机械抛光加工后,熔石英元件表面/亚表面分布着不同类型的损伤前驱。元件表面是抛光粉与材料表面相互作用形成的再沉积改性层(Beilby layer),其下分别是亚表面缺陷层(SSD layer)、加工工艺压力所引起的致密层(Densification layer)、无缺陷材料本体(Defect-free bulk),杂质通常分布在再沉积层中或亚表面缺陷内。此外,研究人员发现,残余抛光化合物和缺陷层主要在低通量($<10 \text{ J/cm}^2$)激光下诱导损伤,优化的湿法刻蚀工艺处理可减缓此类损伤;而经过清洗、刻蚀和漂洗后的元件表面会沉淀小尺寸、高密度的高通量损伤前驱($>10 \text{ J/cm}^2$),这导致光学元件在较高通量激光下容易发生损伤^[26]。

杂质和结构性缺陷是熔石英材料中两类主要的损伤前驱。激光能量较低时,杂质强烈吸收激光能量后,局部温度骤然上升从而熔化汽化,杂质周围的光学材料产生很大的局部张应力,当应力超过材料的抗张强度时,光学元件产生损伤;而在激光能量较高的情况下,污染物强烈吸收激光能量,瞬间形成的高温高能等离子体冲击波对熔石英表面造成冲击破坏。结构性缺陷如划痕、凹坑的存在不仅会降低材料表面的力学强度^[27-29],而且光束在缺陷边缘会发生折射、全反射进而相互干涉引发局部光强迅速增大^[30-33]。缺陷内残留的杂质微粒在激光辐照下可形成热吸收中心,快速升温引发爆炸喷溅^[20]。火山坑型损伤是熔石英在高通量紫外激光照射下的主要损伤起始形态,损伤形貌包括中间的高温熔融区和四周的裂纹区^[2]。划痕边缘引发的损伤及火山坑型损伤形貌如图 1 所示。

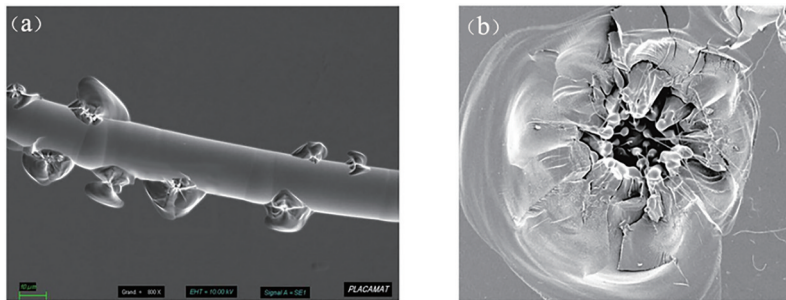


图 1 熔石英表面损伤形貌。(a) 划痕边缘损伤^[20]; (b) 损伤起始点形态^[23]

Fig. 1 Damage morphologies on fused silica surface. (a) Damage at scratch edge^[20]; (b) morphology of damage initiation site^[23]

3 强酸沥滤

对元件进行刻蚀前,使用硝酸(HNO₃)、盐酸(HCl)、氯酸(HClO₄)、硫酸(H₂SO₄)、磷酸(H₃PO₄)溶液中的一种或几种恒温浸泡元件,可以去除抛光层中的可溶光敏杂质。在强酸中加入双氧水可以提高沥滤效率,同时在沥滤过程中引入超声波有利于防止杂质元素再沉积^[33]。沥滤溶液具有非常强的酸性、氧化性和络合性,可以将有些金属颗粒直接溶解成离子去除,不能直接溶解的金属杂质会被氧化或络合化成可

溶解的反应产物,但强氧化性溶液并不能钝化缓解亚表面结构性缺陷^[18]。使用盐酸和双氧水沥滤,可以去除元件亚表面的大部分杂质元素。Ye等^[5]采用光热共路干涉仪在强酸沥滤前后对熔石英元件的热吸收进行测量,发现强酸处理后熔石英热吸收从百万分之六量级降低至百万分之一量级,说明样品表面的光敏杂质含量下降。化学沥滤前后的元件抗激光损伤性能如图2所示,相较沥滤前,沥滤后的元件损伤概率和损伤密度曲线右移,即在相同通量下沥滤后的元件具有更低的损伤概率和损伤密度。

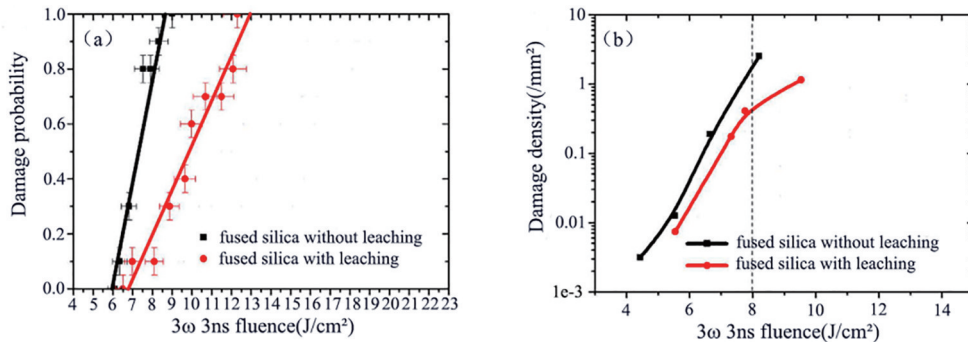


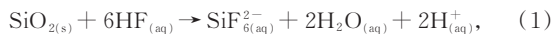
图2 熔石英沥滤前后的抗激光损伤性能^[5]。(a)损伤概率;(b)损伤密度

Fig. 2 Laser-induced damage resistance performances before and after fused silica leaching^[5]. (a) Damage probability; (b) damage density

4 基于HF的刻蚀技术

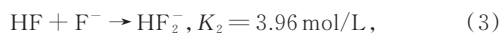
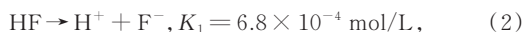
4.1 反应原理

HF与熔石英发生化学反应,从而去除元件表面的缺陷。酸性刻蚀液既可以是纯HF酸水溶液,也可以是由不同比例的HF和NH₄F组成的缓冲氧化物蚀刻液(BOE)。BOE中的NH₄F可以有效补充挥发掉的F⁻离子,比纯HF腐蚀速度更快且反应相对稳定^[16]。熔石英在HF溶液中发生的一系列复杂化学反应过程可以简化为



式中:s表示固体;aq表示液体。

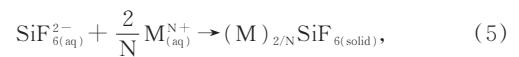
HF是弱酸,溶解在水中不能完全电离,溶液中的电离平衡反应^[34]为



式中:K₁、K₂、K₃为25℃下的电离平衡常数。在熔石英刻蚀过程中,HF₂⁻、(HF)₂、HF主要与SiO₂发生反应,H⁺起催化作用,F⁻(如NH₄F溶液)并不能刻蚀SiO₂,但其浓度增加使反应正向移动,可加快反

应速率^[22, 34-35]。

HF刻蚀过程会发生其他副反应,反应产物SiF₆²⁻可与刻蚀溶液中微量杂质阳离子M^{N+}反应,形成六氟硅酸盐:



式中:M是阳离子种类,N是阳离子电荷状态。SiF₆²⁻离子会与NH₄⁺或Na⁺、K⁺等阳离子反应,生成混合物如(NH₄)₂SiF₆、Na₂SiF₆、K₂SiF₆等^[36-38]。

4.2 声波辅助刻蚀

在湿法刻蚀中,反应产物六氟硅酸盐及其他杂质粒子再沉积附着在元件表面,若不及时移除,会使表面质量恶化且降低元件损伤阈值。针对此问题,美国LLNL和中国工程物理研究院分别提出兆声波辅助的AMP技术及超声波辅助的DCE工艺。声波的引入可以降低反应前端表面的声学边界层厚度,更高的超声频率有利于纳米尺度沉积物向溶液中扩散^[22]。兆声波相对超声波频率更高,更能有效去除附着在样品表面的微颗粒^[36],但高频率振动会导致热效应较强、振板容易损坏、反应不易控制等问题。相比之下,超声波辅助刻蚀稳定性更好,价格低廉,但对小尺度颗粒的去除效果较弱。

赵东峰等^[14]发现,超声波场的强度均匀性和频率稳定性会影响光学元件的透过波前值和表面粗糙度。王志强等^[37]发现,兆声辅助的动态刻蚀在刻蚀速率、样品表面质量、光学性能和损伤阈值等方面均优于静态刻蚀,这与Suratwala等^[36]的实验结果一致。

4.3 表面形貌演化

熔石英在研磨、抛光等加工过程中引入的凹坑、划痕及内部的微裂纹会部分或完全隐藏在Beilby层之下。为了研究结构缺陷在刻蚀过程中的形貌演化,一些学者使用微型压头产生不同类型的压痕或划痕并对其进行刻蚀。人造压痕、划痕初始形貌复杂,表面及亚表面包含塑性变形区、碎片和微裂纹。随着刻蚀的进行,碎片和塑性变形区被移除,微裂纹逐渐转化为粗糙的表面,压痕尺寸变大,初始粗糙的表面也逐渐变圆滑,相邻的凹坑甚至彼此混合[图3(a)]。一方面,由于湿法刻蚀具有各向同性刻蚀的性质,凹坑边缘等与反应液接触面积较大的部位较凹坑底部刻蚀更快;另一方面,反应产物在凹坑底部的沉积在一定程度上阻碍了刻蚀的

进行,并且反应前端的刻蚀物浓度不断被消耗,受浓度扩散的影响难以得到及时补充,导致凹坑底部的刻蚀速率低于其他表面^[39],因此随着刻蚀的进行,凹坑逐渐平滑。Wong等^[17]研究了固结磨粒加工后表面的刻蚀演化过程,如图3(b)所示,小的凹坑被放大且逐渐合并,形成更平滑的表面。Cheng等^[40]对氧化铈抛光样品进行刻蚀,测得了不同时间下表面的粗糙度,并将粗糙度的演化分为三个阶段:第一阶段中再沉积层被逐渐刻蚀掉后,亚表面微裂纹逐渐显现,导致初始表面粗糙度急剧增大;第二阶段随着刻蚀深度的加大,暴露的亚表面缺陷逐渐钝化并合并,表面粗糙度下降;第三阶段随着刻蚀的继续进行,刻蚀中生成的六氟硅酸盐化合物附着在元件局部表面,阻止元件和HF酸发生进一步反应,而没有生成物覆盖的地方继续与HF反应,使得熔石英表面粗糙度变得越来越大。实际刻蚀过程中缺陷的钝化与反应产物的沉积同时发生,刻蚀后样品表面粗糙度受实验条件与实验时间的影响较大。

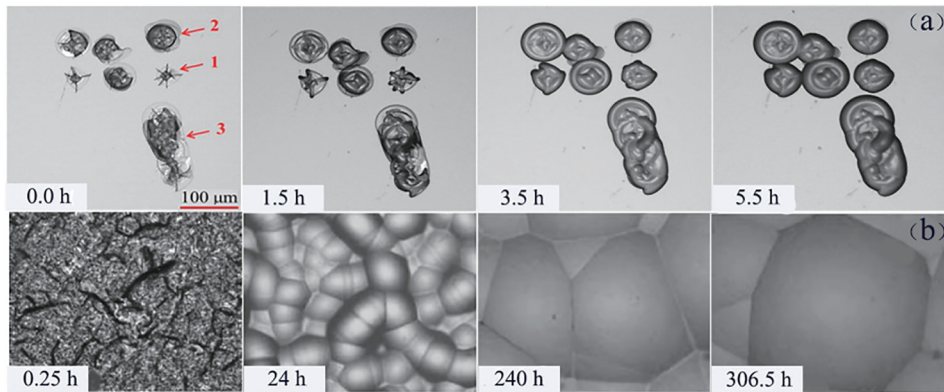


图3 刻蚀过程的形貌演化。(a)人造压痕^[41];(b)磨光表面^[17]

Fig. 3 Morphological evolution during etching. (a) Indented pits^[41]; (b) ground surface^[17]

HF刻蚀还可用于缓解激光损伤点。Liu等^[41]对损伤点进行刻蚀,发现HF基刻蚀能打开并钝化损伤部位周围隐藏的微裂纹,减小损伤点下方材料的致密程度,从而抑制激光损伤点在光学元件表面的生长,是修复激光损伤光学元件的一种有效方法;刻蚀后的损伤点具有尺寸效应,即刻蚀后损伤点的尺寸越大,损伤越容易增长。图4(a)所示两个较大损伤点在激光辐照后明显增长,损伤点的内部及边界分散许多小损伤坑,而图4(b)所示较小的刻蚀损伤点没有发生增长现象。这是由于对于损伤严重的部位,在相同刻蚀时间下刻蚀难以有效缓解其周围的损伤缺陷,但较小的损伤点内部缺陷更易

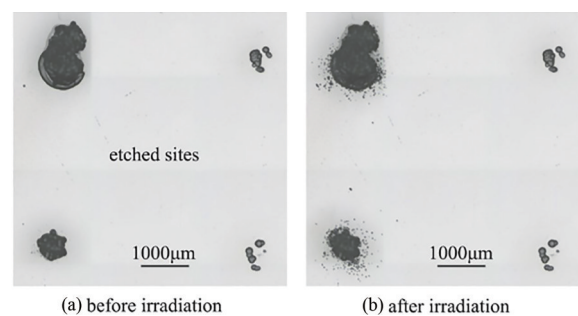


图4 不同尺寸刻蚀损伤点在激光辐照后的增长情况^[41]。

(a)辐照前;(b)辐照后

Fig. 4 Laser damage growth of HF-etched laser damage sites with different sizes after laser irradiation^[41]. (a) Before irradiation; (b) after irradiation

被消除,因此湿法刻蚀后较大的激光损伤点更易出现损伤增长现象。

4.4 HF刻蚀对元件抗激光损伤性能的提升

实验一般采用 R-on-1 和 1-on-1 两种损伤测试模式,通过测得的损伤阈值、损伤概率和损伤密度综合评价元件的抗激光损伤性能。R-on-1 测试时激光通量逐渐递增对元件有预处理效应^[2, 42],因此其测得的阈值较 1-on-1 更高。光热弱吸收测试是一种间接表征元件抗损伤性能的方法,光学亚表层的热吸收是对吸收激光能量的所有微观缺陷的综合宏观表征。通过光热弱吸收测试仪,可以得到元件表面损伤前驱对传输光的吸收能力^[18, 21]。通过飞行时间次级离子质谱仪(TOF-SIMS)测量刻蚀中的不同杂质含量变化,利用光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM)及原子力显微镜(AFM)观察缺陷的钝化形态,使用有限差分算法模拟划痕形貌对光强的调制能力,通过光在元件表面的透射率表征样品表

面质量的优劣^[43]。这些间接表征方式可从不同角度获得刻蚀工艺对元件质量的影响。

Bude 等^[26]研究发现,光活性杂质和划痕是低通量激光损伤的前驱,通常可以使用强氧化性溶液对元件表面进行处理以溶解抛光层的杂质,继而采用 HF 水溶液刻蚀钝化亚表面缺陷层并去除其中嵌入的杂质元素。Liu 等^[18]使用 TOF-SIMS 研究元件亚表层的杂质元素分布,发现强酸沥滤后杂质元素含量显著下降,但刻蚀一定深度后杂质元素的种类和数量反而上升(图 5),同时反应产物会不断沉积在元件表面,呈颗粒状离散分布。即使采用去离子水进行超声清洗,杂质和反应产物仍会沉积或吸附在熔石英表面,静态刻蚀下的熔石英表面杂质沉积现象更为明显^[18]。再沉积现象会导致元件表面质量恶化、光透射性能下降,研究发现,位于光学元件后表面的沉积物对元件抗激光损伤性能的影响更大^[44]。

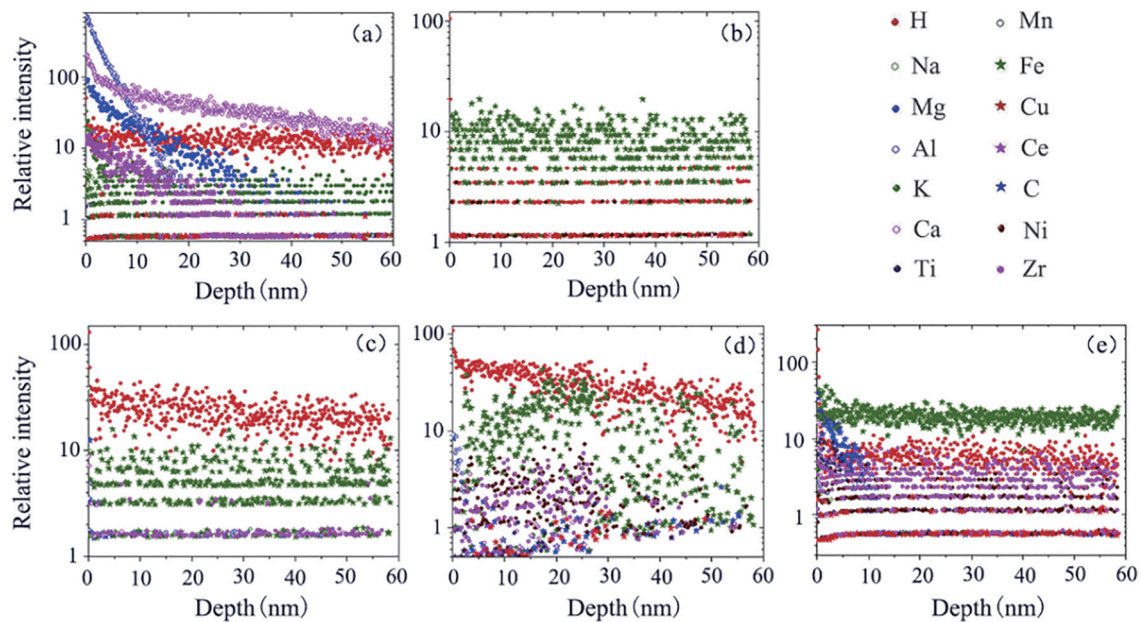


图 5 TOF-SIMS 测得的熔石英在不同处理阶段的表面杂质分布情况^[18]。(a)未处理;(b)强酸沥滤后;(c) HF 刻蚀 1 μm 后;(d) HF 刻蚀 10 μm 后;(e) HF 刻蚀 50 μm 后

Fig. 5 Surface impurity distributions of fused silica measured by TOF-SIMS at different process stages^[18]. (a) Before leaching; (b) after $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ leaching; (c) after HF etching 1 μm ; (d) after HF etching 10 μm ; (e) after HF etching 50 μm

划痕微裂纹以及其中夹杂的杂质可对入射激光进行调制,导致元件局部光场增强并引发损伤。吸收性杂质还会强烈吸收入射激光,导致材料局部温度升高、熔融甚至炸裂。湿法刻蚀后,微裂纹得以有效钝化缓解,吸收性杂质溶解去除,元件局部光场增强现象得以减弱。王凤蕊等^[21]采用时域

有限差分算法对刻蚀前后划痕附近的光场分布进行模拟,发现不含氧化锆颗粒的划痕对入射光的调制能力是含氧化锆划痕的 59%,而对含有杂质的颗粒划痕进行刻蚀后,其光场调制能力仅为未刻蚀的 36%。Huang 等^[19]模拟了三角形划痕内部光场增强与空间纵向频率的关系,结果表明,在

HF 刻蚀中,随着纵向空间频率的降低,场增强因子降低了 31%。Fernandes 等^[20]模拟了真实划痕的两个垂直剖面在刻蚀前后对光强的调制(图 6),发现刻蚀后 xy 截面处的最大光强值从 7.4 下降到 2.0, yz 截面处的最大光强值从 3.6 降低至

2.0。划痕引发的电场增强最大点通常位于划痕边缘,尤其是后表面划痕的边缘处。Suratwala 等^[36]发现,再沉积物在处理后的表面的划痕/凹坑边缘处优先沉积,这可以解释划痕边缘损伤现象^[45]。

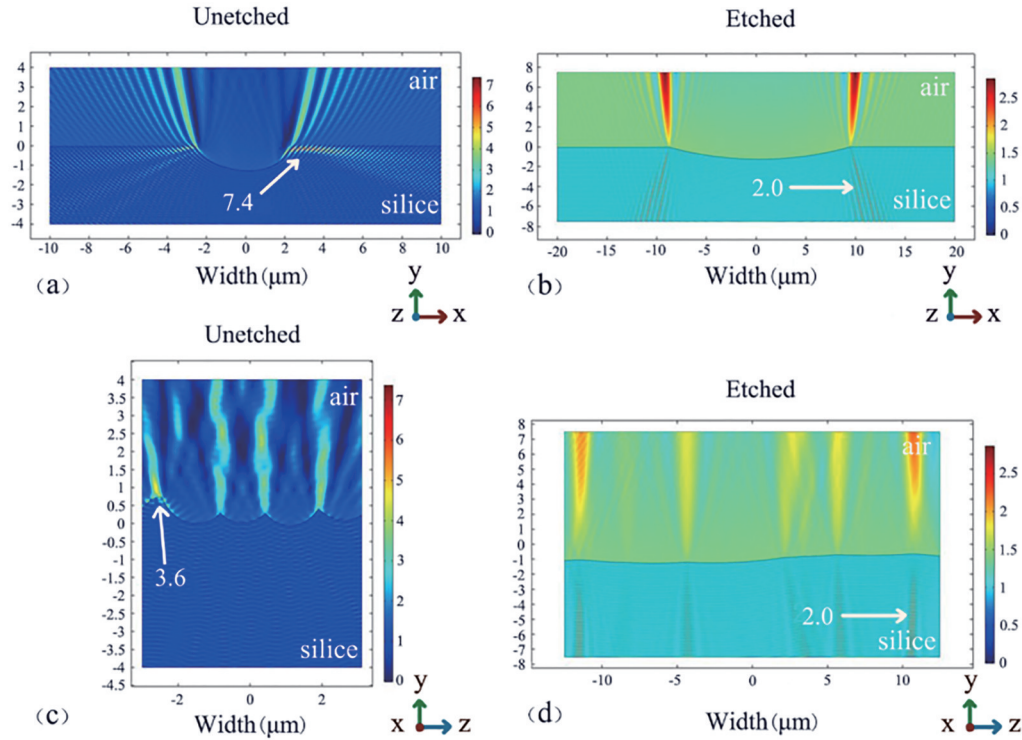


图 6 刻蚀前后元件截面光强分布演化^[20]。(a)(b)垂直于划痕;(c)(d)与划痕中心平行

Fig. 6 Evolution of light intensity distribution on cross-section of optical elements before and after etching^[20].

(a) (b) Perpendicular to scratch; (c) (d) parallel to scratch

HF 处理后的熔石英阈值显著提升,表 1 总结了近年来的熔石英提升效果,其中阈值提升幅度为刻蚀后的阈值提升值与未刻蚀元件阈值之比。对于不同研究的刻蚀对象和实验条件,阈值的提升幅度也会有差异,如熔石英样品在 BOE 中的抗损伤性能下降比 HF 酸中的更严重^[46],引入超声波可获得更好的元件质量等^[36-37]。刻蚀中阈值总体的变化趋势

为:对元件进行初始刻蚀时,阈值短暂下降,刻蚀一段时间后阈值明显升高,若进一步刻蚀,阈值逐渐下降,甚至低于未刻蚀元件的阈值^[42]。阈值的变化趋势可以解释为:刻蚀初期,表面的水解层被去除,元件 SSD 逐渐暴露,元件表面对光的调制增强,阈值出现下降[图 7(a)];浅刻蚀到一定深度时,SSD 发生钝化,元件对光的吸收、调制能力减弱,阈值逐

表 1 不同刻蚀条件下熔石英损伤阈值的提升

Table 1 LIDT improvement of fused silica under different etching conditions

Sample	Composition (mass fraction)	Agitation frequency /kHz	LIDT before etching /($J \cdot cm^{-2}$)	LIDT after etching /($J \cdot cm^{-2}$)	LIDT improvement /%	Ref.
Polished surface	HF (2%) + NH ₄ F (5%)	40-270	18.15	28.96	59.6	[34]
Polished surface	HF (2.4%) + NH ₄ F (12%)	—	~17	~22	~30.0	[37]
Polished surface	HF (2.4%) + NH ₄ F (12%)	1300	~20	~36	~80	[37]
Polished surface	HF (1.7%)	40-270	22.1	25.7	16.3	[38]
Polished surface	HF (0.4%) + NH ₄ F (12%)	40-270	21.3	26.6	24.9	[38]
Polished surface	HF (12%)	—	16.2	30.6	~89	[48]

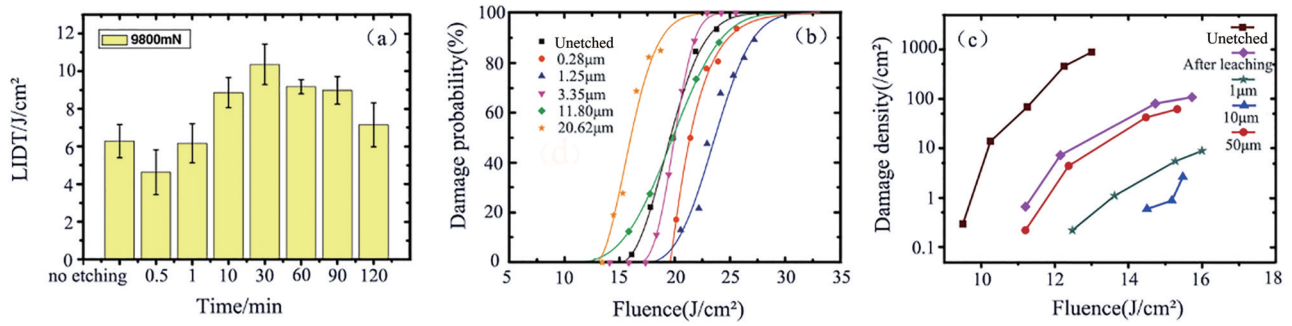


图 7 刻蚀中元件抗激光损伤性能的演化。(a) 损伤阈值^[49]; (b) 损伤概率^[42]; (c) 损伤密度^[18]

Fig. 7 Evolution of damage resistance performance of elements during etching. (a) LIDT^[49]; (b) damage probability^[42]; (c) damage density^[18]

渐增大,但不同损伤前驱的消除并不是同步的,并且在损伤前驱去除的过程中,新的杂质与反应产物不断积累,元件质量恶化。当以上因素的综合影响处于动态平衡的最优效果时,阈值达到峰值。若继续刻蚀,反应产物及刻蚀液中的金属杂质再沉积量逐渐变大,表面粗糙度增加^[47],元件质量进一步恶化,阈值呈下降趋势。如果刻蚀深度较大,就会引入足够多的新杂质和沉积物,这会导致阈值低于未刻蚀状态,因此存在一个最佳刻蚀深度。使用损伤概率、损伤阈值、损伤密度表征元件在刻蚀中的抗损伤性能变化(图 7),可见不同的表征方式下元件损伤性能具有相同的演化趋势。

4.5 AMP3 工艺

在 AMP 工艺提出之前,元件在加工、制造中形成的内在前驱是诱导激光损伤的主要原因;AMP2 通过刻蚀掉裂纹中的残留抛光化合物和电子缺陷表面,减少了低通量下诱导损伤的前驱体,并且针对深刻蚀后存在的副产物沉积问题进行了刻蚀、漂洗工艺的优化;尽管经 AMP2 工艺处理之后熔石英光学元件的抗激光损伤性能得到显著提高(损伤阈值提升幅度可达 440%^[36]),但在高通量激光辐照下仍会出现高密度损伤点,这是由于元件表面存在均匀分布的高密度损伤前驱,并且尺寸较小无法通过光学显微镜或 SEM 观察到。LLNL 的研究人员认为,这种高通量损伤前驱可能源于超纯水中的微量有机和无机杂质,在清洗和漂洗过程中产生。研究表明,即使是纳米级的超纯水薄水层也会沉积高密度的纳米级损伤前驱,与是否经过 AMP 处理无关。另外,研究人员发现,相较于杂质元素,再沉积杂质的形成方式对激光损伤的影响更加显著。清洗液中溶解的溶质在干燥过程中快速成核,形成了有缺陷的结构,可以吸收小于杂质本体带隙宽度的入射

激光。AMP3 工艺处理过程均在百级洁净室中进行,使用新的离子交换柱制备的高纯去离子水,并且严格控制元件的清洗、漂洗及干燥过程,抑制元件表面无机杂质残留^[50];随后使用氧等离子或高温热处理,使元件表面微量有机杂质氧化分解。经过 AMP3 工艺处理后,光学元件表面高通量损伤前驱的密度从 10^5 cm^{-2} 左右降低至 50 cm^{-2} 左右(约 2000 倍)^[51]。AMP3 工艺减少了纳米级高通量外源前驱对光学元件损伤性能的影响,在 AMP2 的基础上进一步显著提高了熔石英的抗激光损伤能力,但元件阈值与熔石英材料的本征阈值仍存在较大差距。图 8 为 AMP2 工艺与 AMP3 工艺处理后的元件损伤密度对比示意图,相较于 AMP2 工艺,AMP3 工艺处理后的总体损伤密度大幅下降,且损伤密度曲线向右移动至更高通量处。AMP3 工艺已将元件质量提升到较高水平,美国 LLNL 自 2014 年后无关于 AMP3 工艺的具体研究报告。

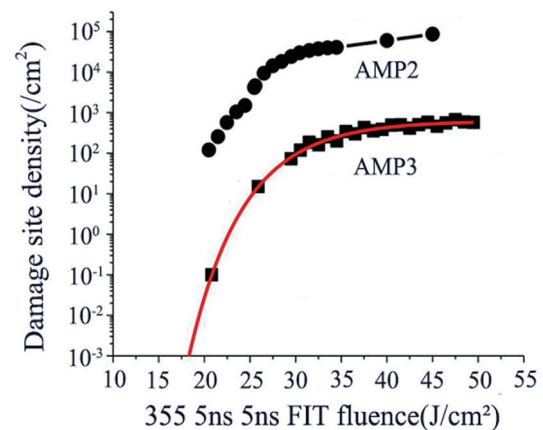


图 8 AMP3 与 AMP2 工艺处理后的损伤密度对比^[50]

Fig. 8 Damage density comparison after AMP2 and AMP3 processing^[50]

5 其他湿法刻蚀技术

5.1 KOH 基刻蚀技术

Pfiffer 等^[24-25, 52-53]用 HF/HNO₃ 和 KOH 分别进行了 12 μm 深刻蚀,发现 KOH 可以实现与 HF 刻蚀相同的划痕钝化效果,但 HF 刻蚀元件表面质量严重恶化,样品表面产生雾状散射,而 KOH 进行深度刻蚀既不改变表面形貌,也不改变表面粗糙度。尽管实验发现 HF/HNO₃ 与 KOH 刻蚀液处理后的元件表面质量有明显区别,但这可能是酸刻蚀与碱刻蚀的实验条件不同造成的。另外,通过 X 射线电子能谱(XPS)分析发现,KOH 刻蚀表面比 HF 刻蚀表面具有更高的表面自由能。较高的表面自由能促进表面与液体之间的相互作用,这使得碱性处理比酸性处理具有更高的效率。Sun 等^[54]研究了 KOH 浅刻蚀元件质量的变化,发现浅刻蚀后元件表面粗糙度无显著变化,杂质元素浓度下降了两个量级,熔石英损伤阈值得到了大幅改善。但增加刻蚀深度后抛光元件的表面粗糙度变大,激光损伤阈值下降。反应产物 K₂SiO₃ 等含钾盐的沉积导致粗糙度和吸收性物质增加,这可能是阈值难以进一步提升的原因。他们还研究了在 KOH 中添加 KF 溶液对元件质量产生的影响:



结果表明,KF 的加入可以使刻蚀稳定可控,并且使得激光损伤产生的喷射物更少。在实际生产过程中,KOH 刻蚀需在高温强碱环境下进行,操作具有危险性,并且只可用聚四氟乙烯(PTFE)盛放 KOH 刻蚀液。

5.2 干法湿法复合刻蚀技术

HF 刻蚀可以快速有效去除水解层及杂质污

染,深度刻蚀可以去除 SSD 层。除了可能造成反应产物的沉积外^[55],各向同性刻蚀也会在样品表面留下痕迹,使样品表面质量恶化,降低激光光束质量。干法刻蚀具有高度各向异性特点,可以去除 SSD,获得较好的表面质量,但刻蚀效率不及 HF 刻蚀及弹性磁流变抛光(Magnetorheological Finishing, MRF);另外,刻蚀过程中元件表面易引入金属污染(来自刻蚀腔体等的溅射),离子轰击导致元件在一定深度内出现晶格错位、空位,形成化学结构缺陷,甚至造成离子注入,产生刻蚀损伤等^[56-58]。因此,干法与湿法刻蚀结合的复合工艺可以使不同刻蚀技术之间的优势互补,从而获得高质量的熔石英元件。复合刻蚀可获得较好的元件面型并进一步提升元件的抗激光损伤阈值。

Shao 等^[59]和 Sun 等^[60-62]将反应离子刻蚀(Reaction Ion Etching, RIE)或反应离子束刻蚀(Reaction Ion Beam Etching, RIBE)与 DCE 相结合,对元件表面进行了处理。首先采用 RIBE/RIE 将熔石英元件刻蚀到一定深度,减少元件加工后残留的亚表面微裂纹,然后使用优化的 DCE 工艺去除干法刻蚀引入的缺陷并钝化熔石英表面。研究发现,在适当的刻蚀条件下,元件可以获得更高的损伤阈值。MRF 可获得具有较少亚表面缺陷的低粗糙度元件表面,Shi 等^[63]将 MRF 与 HF 刻蚀技术相结合,获得了较高的元件抗激光损伤性能,同时缩短了元件的处理时间。Xu 等^[64]发现,离子溅射(Ion Beam Sputtering, IBS)可去除 HF 刻蚀形成的羟基化层,从而降低元件表面对光的吸收强度,但 IBS 刻蚀后对元件进行湿法处理,熔石英表面在 IBS 刻蚀中形成的活性原子会与水分子反应,形成羟基化层及光敏杂质,使元件的抗损伤性能下降。表 2 总结

表 2 复合工艺对熔石英损伤阈值的提升

Table 2 LIDT improvement of fused silica processed by composite technique

Sample	Composite technique	LIDT before etching / (J·cm ⁻²)	LIDT after etching / (J·cm ⁻²)	LIDT improvement / %	Ref.
Polished surface	RIE(etching depth of 1 μm) + DCE(etching depth of 3 μm)	25	66	164	[59]
Polished surface	RIE(etching depth of 1 μm) + DCE(etching depth of 3 μm)	20.9	50.8	143	[60]
Polished surface	RIE(etching depth of 5 μm) + DCE(etching depth of 3 μm)	22.7	61.1	169	[61]
Polished surface	RIE(etching depth of 1.5 μm) + DCE(etching depth of 3 μm)	23.2	52.5	126	[62]
Scratch	MRF+HF(etching time of 60 min)	7.8	17.8	128	[63]

了复合刻蚀工艺对阈值的提升效果,可以看出,相较于 HF 单独处理(表 1),复合工艺处理后的元件阈值的提升更显著。

6 结束语与展望

总结了近几年研究学者在湿法刻蚀处理熔石英方面取得的主要成果,得到如下结论:强酸过滤可以消除再沉积层中的大部分杂质,是进行湿法刻蚀前很有必要的清洗过程;湿法处理过程始终存在反应产物及痕量杂质的再沉积问题,美国采用的 AMP 工艺及我国提出的复合刻蚀工艺从不同角度缓解了这一问题;与 HF 基刻蚀相比较, KOH 基刻蚀可能获得更好的元件表面质量,但由于刻蚀中会出现再沉积,深度刻蚀阈值也会下降。

通过分析,对今后的发展趋势作如下展望。

1) 目前国内外关于 KOH 刻蚀熔石英的研究较少。就目前的研究结果可知, KOH 浅刻蚀后的元件可以维持较好的面型质量,因此可将 KOH 刻蚀作为复合刻蚀技术中的一步。后续可进一步研究碱性刻蚀的机理并优化工艺,验证 KOH 在提升元件质量方面较 HF 更具优势。

2) 将湿法刻蚀与干法刻蚀或其他可获得高面型质量的加工工艺相结合,分别对熔石英元件进行刻蚀,可以获得具有高阈值的低粗糙度近完美光学元件表面。复合刻蚀的本质是通过后续的刻蚀消除前面刻蚀工艺引入的缺陷,从而获得更高的元件质量,这是未来熔石英元件后处理工艺的主要发展趋势。

参 考 文 献

- [1] Bude J, Carr C W, Miller P E, et al. Particle damage sources for fused silica optics and their mitigation on high energy laser systems[J]. *Optics Express*, 2017, 25(10): 11414-11435.
- [2] Zheng W G, Zu X T, Yuan X D. Damage resistance and physical problems of high power laser facilities [M]. Beijing: Science Press, 2014: 19-23.
郑万国, 祖小涛, 袁晓东. 高功率激光装置的负载能力及其相关物理问题[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 19-23.
- [3] Shi F, Shu Y, Song C, et al. Advances in shape controllable and property controllable manufacturing technology for ultraviolet fused silica components with high precision and few defects[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2020, 32(3): 032002.
- [4] 石峰, 舒勇, 宋辞, 等. 紫外熔石英元件高精度低缺陷控形制造技术研究进展[J]. *强激光与粒子束*, 2020, 32(3): 032002.
- [5] Ye X, Huang J, Wang F R, et al. Laser damage precursors in fused silica and mitigation process[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2013, 25(12): 3220-3224.
叶鑫, 黄进, 王凤蕊, 等. 熔石英光学元件的损伤先驱及其抑制技术[J]. *强激光与粒子束*, 2013, 25(12): 3220-3224.
- [5] Ye X, Huang J, Liu H, et al. Advanced mitigation process (AMP) for improving laser damage threshold of fused silica optics[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 31111.
- [6] Bercegol H, Grua P. Fracture related initiation and growth of surface laser damage in fused silica[J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 7132: 71321B.
- [7] Li Y G, Zheng N, Li H B, et al. Morphology and distribution of subsurface damage in optical fused silica parts: bound-abrasive grinding[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6): 2066-2073.
- [8] Stevens-Kalceff M A, Stesmans A, Wong J. Defects induced in fused silica by high fluence ultraviolet laser pulses at 355 nm[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(5): 758-760.
- [9] Wang J, Li Y G, Han J H, et al. Evaluating subsurface damage in optical glasses[J]. *Journal of European Optical Society-Rapid Publications*, 2011, 6(6): 11001.
- [10] Wang J, Li Y G, Yuan Z G, et al. Producing fused silica optics with high UV-damage resistance to nanosecond pulsed lasers[J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9532: 95320H.
- [11] Genin F Y, Michlitsch K, Furr J, et al. Laser-induced damage of fused silica at 355 and 1064 nm initiated at aluminum contamination particles on the surface[J]. *Proceedings of SPIE*, 1997, 2966: 126-138.
- [12] Ye H, Li Y G, Zhang Q H, et al. Post-processing of fused silica and its effects on damage resistance to nanosecond pulsed UV lasers[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(11): 3017-3025.
- [13] Miller P E, Bude J D, Suratwala T I, et al. Fracture-induced subbandgap absorption as a precursor to optical damage on fused silica surfaces[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(16): 2702-2704.
- [14] Zhao D F, Wu R, Lin Z Q, et al. Acid etching combined with ultrasonic for improving laser damage

- threshold of fused silica[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2015, 27(1): 012001.
- 赵东峰, 邬融, 林尊琪, 等. 超声波辅助酸蚀提高熔石英损伤阈值[J]. *强激光与粒子束*, 2015, 27(1): 012001.
- [15] Zheng Z. Study of HF etching on fused silica[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2011: 7-14.
- 郑直. HF 酸刻蚀熔石英材料研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2011: 7-14.
- [16] Yan X. Study on the effect of ultrasonic-assisted HF etching technique on the manufacture of defect-free optic surface[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013: 8-9.
- 闫续. 超声辅助 HF 酸处理技术在光学表面零缺陷制造中作用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013: 8-9.
- [17] Wong L, Suratwala T, Feit M D, et al. The effect of HF/NH₄F etching on the morphology of surface fractures on fused silica[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355(13): 797-810.
- [18] Liu H J, Ye X, Zhou X D, et al. Subsurface defects characterization and laser damage performance of fused silica optics during HF-etched process[J]. *Optical Materials*, 2014, 36(5): 855-860.
- [19] Huang J, Zhou X D, Liu H J, et al. Influence of subsurface defects on damage performance of fused silica in ultraviolet laser[J]. *Optical Engineering*, 2013, 52(2): 024203.
- [20] da Costa Fernandes B, Pfiffer M, Cormont P, et al. Understanding the effect of wet etching on damage resistance of surface scratches[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 1337.
- [21] Wang F R, Zheng Z, Liu H J, et al. Mechanisms of HF solution improving damage properties of fused silica subsurface cracks[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, 41(3): 253-257.
- 王凤蕊, 郑直, 刘红婕, 等. HF 酸刻蚀提升熔石英亚表面划痕抗损伤性能的机理[J]. *光子学报*, 2012, 41(3): 253-257.
- [22] Jiang X L. Investigation on processing of fused silica substrate used in high power laser system[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015: 13-31.
- 蒋晓龙. 强激光系统熔石英基底的处理技术研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015: 13-31.
- [23] Manes K R, Spaeth M L, Adams J J, et al. Damage mechanisms avoided or managed for NIF large optics [J]. *Fusion Science and Technology*, 2016, 69(1): 146-249.
- [24] Pfiffer M, Cormont P, Néauport J, et al. Effects of chemical etching on the surface quality and the laser induced damage threshold of fused silica optics[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 10014: 1001405.
- [25] Pfiffer M, Cormont P, Fargin E, et al. Effects of deep wet etching in HF/HNO₃ and KOH solutions on the laser damage resistance and surface quality of fused silica optics at 351 nm[J]. *Optics Express*, 2017, 25(5): 4607-4620.
- [26] Bude J, Miller P E, Shen N, et al. Silica laser damage mechanisms, precursors, and their mitigation [J]. *Proceedings of SPIE*, 2014, 9237: 92370S.
- [27] Zhang J P, Sun H Y, Wang S L, et al. Three-dimensional reconstruction technology of subsurface defects in fused silica optical components[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(2): 0216001.
- 张健浦, 孙焕宇, 王狮凌, 等. 熔融石英光学元件亚表面缺陷三维重构技术[J]. *光学学报*, 2020, 40(2): 0216001.
- [28] Li H L, Liu H J, Jiang X D, et al. Subsurface defects in fused silica elements detected by fluorescence imaging technology[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(1): 011004.
- 李洪路, 刘红婕, 蒋晓东, 等. 荧光成像技术探测熔石英元件亚表面缺陷[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(1): 011004.
- [29] Tang W L, Liang S J, Jiao X, et al. Formation and control of scratches on surfaces of optical components during polishing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(12): 1202009.
- 汤文龙, 梁尚娟, 焦翔, 等. 抛光过程中光学元件表面划痕的形成和控制[J]. *中国激光*, 2019, 46(12): 1202009.
- [30] Wang H R, Chen Z, Xiao H P, et al. Combined modulation to incident laser by subsurface crack and contaminant on fused silica[J]. *Proceedings of SPIE*, 2018, 10713: 1071312.
- [31] Chen Z, Xiao H P, Li Z B, et al. Laser modulation simulation of micro-crack morphology evolution during chemical etching[J]. *Proceedings of SPIE*, 11063: 110631H.
- [32] Zhang L, Chen W, Hu L L. Systematic investigation on light intensification by typical subsurface cracks on optical glass surfaces[J]. *Applied Optics*, 2013, 52(5): 980-989.
- [33] Xu J F. Study on the post-processing technique of fused silica[D]. Beijing: University of Chinese

- Academy of Sciences, 2015: 13-16.
- 许家锋. 熔石英后处理技术研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015: 13-16.
- [34] Cheng J, Wang J H, Zhang P Y, et al. Experimental study on HF etching of fused silica[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2017, 29(11): 111001.
- 程健, 王景贺, 张培月, 等. 熔石英元件 HF 刻蚀的实验研究[J]. 强激光与粒子束, 2017, 29(11): 111001.
- [35] Shu Y. Study on etching process of fused silica with concentrated HF[J]. Optik, 2019, 178: 544-549.
- [36] Surawala T I, Miller P E, Bude J D, et al. HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(2): 416-428.
- [37] Wang Z Q, Yang K, Li Y, et al. Effect of static/dynamic etching on surface quality and laser-induced damage of fused silica[J]. Journal of Applied Optics, 2017, 38(5): 837-843.
- 王志强, 杨科, 李源, 等. 静/动态刻蚀对熔石英表面质量和激光损伤的影响[J]. 应用光学, 2017, 38(5): 837-843.
- [38] Yuan Z G, Li Y G, Chen X H, et al. Effect of chemical modification technology laser damage threshold of fused silica optical elements[J]. Optics and Precision Engineering, 2016, 24(12): 2956-2961.
- 袁志刚, 李亚国, 陈贤华, 等. 光学元件改性处理对激光损伤阈值的影响[J]. 光学精密工程, 2016, 24(12): 2956-2961.
- [39] Xiao H P, Wang H R, Fu G L, et al. Surface roughness and morphology evolution of optical glass with micro-cracks during chemical etching[J]. Applied Optics, 2017, 56(3): 702-711.
- [40] Cheng J, Wang J H, Hou J, et al. Effect of polishing-induced subsurface impurity defects on laser damage resistance of fused silica optics and their removal with HF acid etching[J]. Applied Sciences, 2017, 7(8): 838.
- [41] Liu T X, Yang K, Zhang Z, et al. Hydrofluoric acid-based etching effect on surface pit, crack, and scratch and laser damage site of fused silica optics[J]. Optics Express, 2019, 27(8): 10705-10728.
- [42] Ye H, Li Y G, Yuan Z G, et al. Laser induced damage characteristics of fused silica optics treated by wet chemical processes[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 498-505.
- [43] Yin Y C. Study on the formation mechanism of the redeposit in the acid etching on fused silica[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016: 35-39.
- 殷玉春. 酸蚀刻熔石英过程中再沉积物形成机理研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016: 35-39.
- [44] Wang Z Q, Yan H W, Yuan X D, et al. Formation of redeposit in chemical etching process of fused silica and its effect on laser-induced damage[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2017, 29(4): 5-10.
- 王志强, 严鸿维, 袁晓东, 等. 化学刻蚀过程中熔石英表面沉积物的形成及其对激光损伤的影响[J]. 强激光与粒子束, 2017, 29(4): 5-10.
- [45] Ye H, Li Y G, Xu Q, et al. Effects of wet chemical etching on scratch morphology and laser damage resistance of fused silica[J]. Silicon, 2020, 12(2): 425-432.
- [46] Ye H, Li Y G, Yuan Z G, et al. Improving UV laser damage threshold of fused silica optics by wet chemical etching technique[J]. Proceedings of SPIE, 2015, 9532: 953221.
- [47] Wang H X, Shen L, Li C F, et al. Analysis and experimental investigation of laser induced damage of optics[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(3): 0302006.
- 王洪祥, 沈璐, 李成福, 等. 光学元件激光诱导损伤分析及实验研究[J]. 中国激光, 2017, 44(3): 0302006.
- [48] Ye H, Li Y G, Jiang C, et al. Processing fused silica with wet chemical technology[J]. Optics and Precision Engineering, 2020, 28(2): 382-389.
- 叶卉, 李亚国, 姜晨, 等. 湿法化学刻蚀技术处理抛光熔石英元件[J]. 光学精密工程, 2020, 28(2): 382-389.
- [49] Ma B, Lu M L, Zhan G D, et al. Effect of etching morphology of artificial defect on laser-induced damage properties under 355 nm laser irradiation[J]. Applied Optics, 2015, 54(11): 3365-3371.
- [50] Bude J, Miller P, Baxamusa S, et al. High fluence laser damage precursors and their mitigation in fused silica[J]. Optics Express, 2014, 22(5): 5839-5851.
- [51] Baxamusa S, Miller P E, Wong L, et al. Mitigation of organic laser damage precursors from chemical processing of fused silica[J]. Optics Express, 2014, 22(24): 29568-29577.
- [52] Li Y, Yan H W, Yang K, et al. Improvement of laser damage thresholds of fused silica by ultrasonic-assisted hydrofluoric acid etching[J]. Chinese Physics B, 2017, 26(11): 118104.

- [53] Cormont P, Pfiffer M, Fargin E, et al. Wet chemical etching with KOH solutions for fused silica optics manufacturing[C]//Optical Fabrication and Testing 2017, July 9-13, 2017, Denver, Colorado, United States. Washington D. C.: OSA, 2017: OTu1B.3.
- [54] Sun L X, Shao T, Zhou X D, et al. KOH-based shallow etching for exposing subsurface damage and increasing laser damage resistance of fused silica optical surface[J]. *Optical Materials*, 2020, 108: 110249.
- [55] Li Y. Improvement of laser damage resistance of fused silica optics by hydrofluoric acid etching[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018: 53-55.
李源. 氢氟酸刻蚀增强熔石英光学元件激光损伤抗性[D]. 北京: 北京科技大学, 2018: 53-55.
- [56] Shi F, Zhong Y Y, Dai Y F, et al. Investigation of surface damage precursor evolutions and laser-induced damage threshold improvement mechanism during ion beam etching of fused silica[J]. *Optics Express*, 2016, 24(18): 20842-20854.
- [57] Zhong Y Y, Dai Y F, Shi F, et al. Effects of ion beam etching on the nanoscale damage precursor evolution of fused silica[J]. *Materials*, 2020, 13(6): 1294-1306.
- [58] Sun L X, Liu H J, Huang J, et al. Reaction ion etching process for improving laser damage resistance of fused silica optical surface[J]. *Optics Express*, 2016, 24(1): 199-211.
- [59] Shao T, Sun L X, Li W H, et al. Understanding the role of fluorine-containing plasma on optical properties of fused silica optics during the combined process of RIE and DCE[J]. *Optics Express*, 2019, 27(16): 23307-23320.
- [60] Sun L X, Huang J, Liu H J, et al. Combination of reaction ion etching and dynamic chemical etching for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(19): 4464-4467.
- [61] Sun L X, Huang J, Shao T, et al. Effects of combined process of reactive ion etching and dynamic chemical etching on UV laser damage resistance and surface quality of fused silica optics[J]. *Optics Express*, 2018, 26(14): 18006-18018.
- [62] Sun L X, Shao T, Xu J F, et al. Traceless mitigation of laser damage precursors on a fused silica surface by combining reactive ion beam etching with dynamic chemical etching[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(57): 32417-32422.
- [63] Shi F, Tian Y, Peng X Q, et al. Combined technique of elastic magnetorheological finishing and HF etching for high-efficiency improving of the laser-induced damage threshold of fused silica optics[J]. *Applied Optics*, 2014, 53(4): 598-604.
- [64] Xu M J, Shi F, Zhou L, et al. Investigation of laser-induced damage threshold improvement mechanism during ion beam sputtering of fused silica[J]. *Optics Express*, 2017, 25(23): 29260-29271.