反应等离子体修饰熔石英光学元件表面研究

王 锋 吴卫东* 蒋晓东 唐永建

(中国工程物理研究院激光聚变研究中心,四川 绵阳 621900)

摘要 反应等离子体去除表面 2.5 μm 后,元件表面面形保持平整光滑,大尺度均方根粗糙度小于 1.45 nm(测量范围为0.9 mm×1.2 mm),表面 Fe,Ce 等杂质元素含量逐渐减少,划痕等物理缺陷的密度与尺寸变小。修饰之后的非晶熔石英元件表面出现具有周期性的多晶结构,该多晶结构可增强元件透射率,有效抑制损伤增长,提高元件损伤阈值。随修饰深度增加,元件的损伤概率进一步下降。研究表明通过提高等离子体密度、加大激励源功率等方法改进工艺路线,反应等离子体修饰有望实现熔石英元件的快速、无损、大面积和批量化处理。 关键词 熔石英光学元件;反应等离子修饰;透射率;损伤阈值 中图分类号 O539; O531; O783 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0522003

Study of Surface Modification of Fused Silica Optical Component by Reactive Plasma

Wang Feng Wu Weidong Jiang Xiaodong Tang Yongjian

(Centre of Laser Fusion Research, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China)

Abstract After top layer of 2.5 μ m being removed, surface of optical component becomes smooth and flat, and rms roughness is less than 1.45 nm in the range of 0.9 mm \times 1.2 mm. Content of impurity element (Fe, Ce ect.) is reduced and the size of sub-surface defect is decreased. Periodic polycrystal structure appears at surface of fused silica after being modificated resulting in the increment of transmittance from 400 to 1100 nm, damage is restrained and damage threshold raises. With increasing of modification depth, damage probability of optical component reduces further. Results indicate that reactive plasma modification will be a hopeful method for rapid and nondestructive processing of large surface fused silica optical component.

Key words fused silica optical component; reactive plasma modification; transmittance; damage threshold **OCIS codes** 220.4241; 240.5450; 240.6700

1 引 言

随着大型高功率激光系统的建立与发展,对大 面积、高品质、高负载能力熔石英光学元件的需求大 大增加。以美国国家点火装置(NIF)^[1]为例,NIF 需要大面积、高品质熔石英光学元件多达 1922 片 (**Φ**434 mm×46 mm 以上)。我国惯性约束聚变 (ICF)事业的星光、神光、原型以及正在建造的神光 Ⅲ等大型光学系统同样需要大量高寿命的熔石英光 学元件。熔石英光学元件在前期加工时(切割、研磨 和抛光等),表面不可避免出现再沉积杂质层与亚表 面损伤层^[2~10]。再沉积层含有大量杂质元素(如 Al,Ce等)^[7,8];而亚表面损伤层则存在裂缝、空洞 等^[9~11];此外,前期加工的力学作用,将导致元件表 面存在较大的残余应力^[12]。这些因素将导致现有 熔石英光学元件难以满足高功率激光系统对光学元 件高负载能力以及长寿命的要求。因此,光学元件 在短波激光下的负载能力已成为制约高功率激光科 学发展最大的瓶颈之一,提高熔石英光学元件品质 已成为高功率激光科学领域的研究重点之一。

对熔石英光学元件精细加工,消除杂质元素,修

收稿日期: 2010-08-25; 收到修改稿日期: 2011-01-05

基金项目:国家自然科学基金(20903083)和中国工程物理研究院科学技术发展基金(2010B0401056)资助课题。

作者简介: 王 锋(1980—),男,博士,副教授,主要从事高功率光学器件表面改性方面的研究。

E-mail: wfbgc@yahoo.com.cn

^{*} 通信联系人。E-mail: wuweidongdin@163.com

报

复或去除亚表面缺陷是提高熔石英光学元件品质的 必经之路。从现有的研究结果来看,光学元件的精 细加工主要有以下五种方式:红外激光处理[13~16]、 HF 处理^[10,17,18](一种液体腐蚀的方法,属于湿法腐 蚀)、磁流变技术处理[19~22]、金刚石车床加工处理和 反应等离子体处理[23,24](属于一种干法腐蚀技术)。 前四种处理方法取得了不错的成果,但是这些方法 还存在着一定的不足之处。激光处理在一定程度上 可以消除裂缝与空洞等,但被激光辐照的区域存在 巨大的残余应力。较长时间的 HF 腐蚀容易导致表 面粗糙度与起伏增加,并且 HF 腐蚀过程中对较大 物理结构缺陷(裂缝等),只能进行表面复制,而去除 效果较差。磁流变技术能够获得更优的表面平整度, 能从根本上减少了亚表面缺陷,但该工艺却引入大量 Fe离子杂质。金刚石车床对硬质、脆性材料以及非 平面元件(如球面镜、离轴抛物镜等)的加工有相当大 的难度,且存在加工残留条纹。此外,金刚石车床十 分昂贵,加工成本非常高。然而,在反应等离子体技 术中,CF₄等含F气体在等离子体作用下形成活性基 团(如 CF_3^* , F^* , CF_3^- 和 F^- 等)^[10, 23, 24], 容易与 SiO₂, SiC 等硅基材料快速反应,并生成气体排走。从而实 现对熔石英材料表面的"柔性"处理,有利于快速、无 损地剥离亚表面层,并且尽可能降低了二次污染的机 率、避免了力学作用。

本文通过开展反应等离子体对熔石英光学元件 表面修饰的研究,实现了较大幅度提高熔石英光学 元件的负载能力与使用寿命,开辟了一条提升熔石 英光学元件负载能力的新途径,为熔石英光学元件 在大型激光光学系统上的应用提供理论支持与工程 指导。反应等离子体技术应用可以最大程度上避免 激光预处理等方法的不足之处,有望成为成本低、处 理面积大、效率高以及效果好的新型且行之有效的 提高熔石英光学元件品质的表面改性技术。

2 实 验

为了消除熔石英光学元件表面的杂质层与亚表 面损伤层(如图1所示),开展了反应等离子体修饰 光学元件表面的工作。

图 2 为反应等离子体工作示意图,设备等离子体 均匀区约 2~3 inch(1 inch=2.54 cm)。CF₄, Ar, O₂ 按一定比例与流量通入工作腔内,在微波与磁场的作 用下,生成含 F 活性基团(CF₃^{*}, F^{*}, CF₃⁻ 和 F⁻等)。 控制直流偏压以及样品所在的空间位置,含F活性基 团对熔石英样品表面进行充分修饰并改性,最终达到







图 2 反应等离子体装置示意图

Fig. 2 Schematic map of reactive plasma equipment 去除再沉积杂质层、亚表面损伤层,提高熔石英光学 元件品质的目的。本工作在优化气体流量、比例、工 作温度和微波功率等参数的条件下,处理美国康宁公 司熔石英片(40 mm×40 mm×4 mm),处理时间分别 是为 0,2,4,6 和 8 h。反应等离子体修饰的同一批样 品,再经过质量分数1%的 HF 浸泡 3 min,比较 HF 腐蚀前后熔石英光学元件光学性能。

采用白光干涉仪(测量范围为 0.9 mm×1.2 mm), 光学显微镜观察不同处理时间的样品表面形貌、粗糙 度与反应刻蚀深度等;采用原子力显微镜(AFM,测量 范围为1 µm×1 µm)测试表面微观结构;采用紫外分光 光度计测试元件对不同波长激光的透射率;采用高分 辨透射电子显微镜表征元件亚表面的截面情况。此 外,在基本表征之后,对元件进行性能测试。采用 R-on-1方法测试元件对 355 nm 激光的负载能力与 激光损伤概率。测试波长为 355 nm,元件后表面激 光光斑面积约为1 mm²。

结果与讨论 3

图 3 为不同修饰时间条件下的刻蚀深度。从图 中可以清楚的发现,刻蚀深度与时间呈线性增加,一 方面表明样品材质均匀,另一方面更说明反应等离 子体对熔石英的刻蚀速率非常稳定,有利于控制修 饰深度并最终形成稳定的工艺。图4为反应等离子 体刻蚀之后,熔石英表面暴露出来的各种物理结构 缺陷(赫兹型划痕,断裂型划痕与塑性压痕)。可以 发现,反应等离子体刻蚀后,样品表面十分光滑、平 整、干净,没有任何碎屑吸附在表面。随着处理时间 的增加,影响熔石英元件光学性质的亚表面划痕逐 渐暴露,结合图3,可以判断亚表面损伤层应该嵌埋 在表面以下100~200 nm的位置,这与美国圣地亚 实验室的结论相符。随时间进一步增加,各种划痕 的深度与宽度的几何尺寸逐渐减小,表明反应等离 子体刻蚀很大程度上避免甚至消除了 HF 腐蚀带来 的表面复制效应,有利于提高元件表面的纯净程度 与元件的光学性能。



图 3 刻蚀深度随处理时间的变化



图 4 不同处理时间后样品表面暴露出的不同类型的物理 结构缺陷。(a)赫兹型划痕,(b)断裂型划痕,(c)塑性压痕 Fig. 4 Different structural defect of sub-surface after different etching time. (a) Hertz type, (b) fracture type, (c) impress type

在宏观尺度的条件下,采用白光干涉仪测试修 饰前后熔石英元件面形与表面均方根(RMS)粗糙 度(测试范围为 0.9 mm×1.2 mm)。如图 5 所示, 在反应等离子体修饰前后,元件表面均保持十分平整的面形,没有较大尺度的起伏出现。从图 6 可以看出,反应等离子体修饰后,表面均方根粗糙度略有增加,从 0.6 nm增加到约 1.5 nm,并且 HF 浸泡并未对元件粗糙度与面形造成明显影响。由此可以判断,反应等离子体修饰不会明显降低熔石英光学元件的表面质量。



图 5 典型的光学元件大尺度表面形貌图片 Fig. 5 Typical morphological large-size surface image of optical component by white light interferometer



图 6 样品表面粗糙度随处理时间的变化 Fig. 6 Rms roughness of surface as a function of etching time

通过聚集离子束(FIB)切片制样的高分辨透射电 子显微镜(HRTEM)与原子力显微镜(AFM)观察,我 们得到了更清晰的表面与截面的显微结构[图7(a), (b)]。从亚表面的高分辨透射电镜图片可以清晰的 发现,经过反应等离子体修饰后,非晶熔石英亚表面 出现了结晶现象,呈类似多晶网络结构,晶粒大小约 5 nm。而通过 AFM 图片,可以观察到在微观尺度 上,表面的晶粒具有规则的几何形状,并且有一定的 取向性,晶粒之间的间隙在纳米级尺度上具有一定 周期性。由于存在多晶结构,非晶熔石英表面生长 出一层多晶薄膜。多晶结构各晶粒之间存在晶界, 导致多晶薄膜相对于致密的非晶熔石英更加疏松,



- 图 7 修饰后元件表面层高分辨透射电子显微镜图片与 表面原子力显微镜图片。(a)高分辨透射电镜, (b)原子力显微镜
- Fig. 7 HRTEM and AFM image of component surface after modification. (a) HRTEM, (b) AFM

膨胀能力更强,不容易在热效应作用下脱落。这种 新结构将对元件的光学性能有重大影响。

图 8 为反应等离子体修饰后,熔石英光学元件 对不同波长激光的透射率。如图 8 所示,在 400~ 1100 nm 的波长范围内,修饰对熔石英能起到增透 0.5%的作用;对 355 nm 激光的透射率,维持在 92.5%,没有明显变化。出现这种结果的原因主要 有两个方面:1)等离子体修饰通过反应的方式去除 了元件表面原有的再沉积杂质层;2)修饰后,熔石英 元件表面出现纳米级周期结构[图 7(b)]。再沉积 杂质层内含有大量 Al,Ce 等颗粒,杂质颗粒对入射 激光有强烈的吸收作用。而修饰后,再沉积层消失, 降低了激光被杂质所吸收的可能性。其次,通过光 场耦合模拟(图 9),可以发现,周期性结构对光场能 起到调制作用,使得激光透射率有一定程度的提高。



图 8 修饰后熔石英元件对不同波长激光的透射率 Fig. 8 Transmittance of fused silica optical component versus laser wavelength after modification

图 10,11 为不同修饰时间熔石英元件 355 nm 的 R-on-1 损伤测试结果。修饰后,元件分别进行了 HF 浸泡与不浸泡后的损伤测试。我们惊奇的发 现,HF 处理前后,激光对元件作用点的影响截然不 同。当元件通过反应等离子体处理,而不经 HF 浸



图 9 周期性结构对光场的调制作用

Fig. 9 Modulation effect of periodic structure on laser field 泡,激光作用点出现一个微小凸起,但并不炸裂的奇 异点如图 10(a) 所示。测试表明, 随测试激光能量 密度不断增加,在奇异点不出现损伤增长,直到极大 的能量密度,才出现炸裂型损伤(把出现炸裂型损伤 所需的激光能量密度定义为损伤阈值)。而经过 HF处理后,激光作用点在未损伤时,不出现凸起, 当达到损伤阈值时,直接出现炸裂型损伤斑,并且有 强烈的损伤增长如图 10(b)所示。样品受到热效应 的时候,首先是膨胀,当膨胀超过样品所能随的范围 时,样品后表面即出现炸裂。由于多晶疏松结构的 存在,样品受到激光作用时,后面会出现奇异点。可 以判断,在奇异点处,激光能量必然存在一定损失, 但这种结构不会出现炸裂所产生的碎屑,可以保证 光学元件表面的清洁程度,降低损伤增长。虽然 HF 处理可以保证光学元件表面不存在奇异点,但 元件一旦出现损伤,损伤点将迅速增长,并且较大面 积污染元件表面,导致元件在短时间内大面积损伤。



- 图 10 反应等离子体修饰后的两种不同的损伤形貌。 (a)表面凸起型损伤,(b)炸裂型损伤
- Fig. 10 Different damage shapes of laser action spot after reactive plasma etching. (a) raised damage, (b) explosive damage

未做任何处理的熔石英元件的损伤阈值为 5.03 J/cm²,随修饰深度增加,熔石英的负载能力不断 提高,损伤阈值呈近线性增加[图 11(a)]。当修饰深度 超过 2 μm 时,元件损伤阈值达到 10.27 J/cm²。熔石 英元件直接经过 HF 浸泡,损伤阈值为 5.32 J/cm²,而 反应修饰去除 2 μm 后,再经过 HF 浸泡,阈值低于未 浸泡前的阈值,但也能达到 9.31 J/cm²。图 11(b) 为不同处理条件下,熔石英元件负载能力相对于未 处理条件下负载能力的增加量。不经过 HF 处理, 阈值增加可达到 104%;而 HF 处理后,阈值增加最 高达 85%。熔石英元件总修饰深度较浅,并经 HF 处理后,元件的损伤阈值略有增加;修饰深度继续增 加,HF 处理后的元件抗损能力值则低于未经 HF 处理的元件,其主要原因有以下三个方面:

1)反应等离子修饰时间较短,尚未完全去除元件表面的再沉积杂质层,HF的腐蚀在一定程度上还可以进一步去除再沉积杂质层,从而提高损伤阈值。

2) 当反应等离子体完全去除再沉积层后,HF 对亚表面损伤层的处理能力不足,还有可能使划痕 等物理结构缺陷更一步加宽,从而导致抗损伤能力 下降。

3) HF 浸泡会去除修饰所产生的多晶结构。 从图 7(a)可以看出,亚表面产生的类似于网状的多晶结构比较疏松,在膨胀性能方面优于致密的非晶 结构。在受到强激光作用时,热效应导致的表面膨胀在疏松结构所能承受的范围之内,并不引起炸裂; 而对于致密的非晶表面,热效应迅速引表面强烈膨胀,远大于非晶表面所能承受的膨胀系数,导致表面 炸裂,并在极短时间内引起显著的损伤增长。



图 11 R on 1 元件阈值与阈值增加量



图 12 为不同修饰深度条件下,熔石英元件的损 伤概率统计。由图可知,随着入射激光能量密度增加,元件的损伤概率呈近似线性增加。而随着修饰 去除的深度增加,相同激光能量密度的损伤概率在 不断降低。由前文的结论可以得到,随着修饰的深 度增加,再沉积杂质层被完全消除,并且,亚表面损 伤层的物理结构缺陷的尺寸在不断减小。这两方面 的原因从根本上降低了元件被激光损伤的机率,从 而得到了如图 12 所示的损伤概率统计结果。



图 12 元件不同修饰深度的损伤概率统计 Fig. 12 Damage probability of samples with different etching depth

4 结 论

我们开展反应等离子体对熔石英光学元件表面 修饰的研究,较大幅度提高熔石英光学元件的负载 能力与使用寿命,开辟了一条提升熔石英光学元件 负载能力的新途径,为熔石英光学元件在大型激光 光学系统上的应用提供理论支持与工程指导。

反应等离子体修饰后,熔石英光学元件表面保 持良好的表面面形与较小均方根粗糙度。随修饰时 间增加,反应等离子体可以完全消除再沉积杂质层, 并且亚表面层内各种划痕的深度与宽度的几何尺寸 逐渐减小,很大程度上避免甚至消除了 HF 腐蚀带 来的表面复制效应,有利于提高元件表面的纯净程 度与元件的光学性能。反应等离子体修饰可以使非 晶熔石英元件新的表面出现多晶网络结构,这种结 构导致了元件在 400~1100 nm 波段内增透 0.5%, 并且损伤阈值提高 104%。此外,表面修饰也有效 的降低了熔石英元件的损伤概率。所以反应等离子 体修饰能大幅提高熔石英元件的光学性能,是一条 提升熔石英光学元件光学性能的新途径。

致谢 感谢崔旭东研究员与廖棱博士给予的帮助。 同时感谢黄进、周信达、王海军、王凤蕊以及郑直与 李春洪等同志对本文测试工作的大力支持。

参考文献

¹ J. H. Campbell, R. A. Hawley-Fedder, C. J. Stolz *et al.*. NIF optical materials and fabrication technologies: an overview [C]. *SPIE*, 2004, **5341**: 84~101

- 2 F. Y. Genin, C. J. Stolz, M. R. Kozlowski. Growth of laserinduced damage during repetitive illumination of HfO₂-SiO₂ multilayer mirror [C]. SPIE, 1997, 2966: 273~282
- 3 F. F. Kim, A. C. Larry, J. E. Gregory *et al.*. Microstructural size effects on the dielectric response of inhomogeneous media [C]. SPIE, 1998, **3244**: 142~148
- 4 F. Y. Genin, C. J. Stolz. Morphologies of laser-induced damage in hafnia — silica multilayer mirror and polarizer coatings [C]. SPIE, 1996, 2870: 439~448
- 5 M. R. Kozlowski, R. J. Tench, R. Chow *et al.*. Influence of defect shape on laser-induced damage in multilayer coatings [C]. *SPIE*, 1994, **2253**: 743~750
- 6 R. J. Trnch, M. R. Kozlowski, R. Chow. Investigation of the microstructure of coatings for high-power lasers by nonoptical techniques [C]. SPIE, 1994, 2253: 596~602
- 7 M. R. Kozlowski, J. Carr, I. D Hutcheon *et al.*. Depth profiling of polishing-induced contamination on fused silica surfaces [C]. SPIE, 1998, **3244**: 365~375
- 8 Miao Xinxiang, Yuan Xiaodong, Wang Chengcheng et al.. Laser induced damage in fused silica contaminated by Al film [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2009, 22(7): 1653~1656 苗心向, 袁晓东, 王成程等. 表面 Al 膜污染物诱导熔石英表面 损伤特性[J]. 强激光与粒子束, 2009, 22(7): 1653~1656
- 9 R. M. Brusasco, B. M. Penetrante, J. E. Peterson *et al.*. UVlaser conditioning for reduction of 351-nm damage initiation in fused silica [C]. SPIE, 2002, 4679: 48~55
- 10 W. C. Jeffrey, F. Evelyn, J. S. Leslie *et al.*. Subsurface structure in polished fused silica and diamond turned single crystal silicon [C]. American Ceramic Society 101st Annual Meeting, Indianapolis, IN (US), 04/25/1999-04/28/1999
- 11 Liu Hongjie, Zhou Xingda, Huang Jing *et al.*. Ultraviolet-damage mechanism of fused-quartz optics in high-power laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(s2): 10~14
 刘红婕,周信达,黄 进等.大口径熔石英光学元件紫外损伤机 制 [J]. 光学学报, 2009, **29**(s2): 10~14
- 12 C. Fanara, P. Shore, J. R. Nicholls *et al.*. A new reactive atom plasma technology (RAPT) for precision machining: the etching of ULE surfaces [J]. *Adv. Engng. Mater.*, 2006, 8: 933~939
- 13 Huan Jin, Lü Haibing, Ye Lin *et al.*. Damage threshold improvement of fused silica chip by CO₂ laser pretreatment [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(5): 723~727 黄 进,吕海兵,叶 琳等.利用 CO₂ 激光预处理提高熔石英 基片的损伤阈值 [J]. 中国激光,2007, **34**(5): 723~727
- 14 B. Brauns, D. Schafer, R. Wolfe. Effect of the substrate preparation with CO₂ laser radiation on the laser resistance of optical layers [J]. *Thin Solid Films*, 1986, **138**(2): 157~162

15 Lü Haibao, Shen Tingzheng, Zhou Weihong et al.. Research of the technology for edge checkout using laser half-focus [J]. J. National University of Defense Technology, 1997, 19 (4): 81~86

吕海宝, 谌廷政, 周卫红等.激光半焦斑边缘检出技术研究 [J]. 国防科技大学学报, 1997, 19(4): 81~86

- 16 Li Xibing, Lü Haibing, Xiang Xia et al.. Small size damage mitigation on fused silica surface with CO₂ laser [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2009, 22(9): 2209~2213 李熙斌, 吕海兵,向 霞等. CO₂ 激光对熔石英表面小尺寸损伤的修复[J]. 强激光与粒子束, 2009, 22(9): 2209~2213
- 17 Chen Ning, Zhang Qinghua, Shi Kaiqi *et al.*. Laser damage threshold expression & discussion of fused silica by hydrogen fluoride acid etching [J]. *Laser Journal*, 2006, 27(2): 71~72 陈 宁,张清华,石琦凯等. 熔石英在 HF 酸腐蚀下的阈值表征 [J]. 激光杂志, 2006, 27(2): 71~72
- 18 S. Xu, H. Lü, X. Yuan *et al.*. Effect of vacuum on fused silica UV damage [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2008, **25**(1): 223~226
- 19 D. Golini, W. I. Kordonski, P. Dumas *et al.*. Magnetorheological finishing (MRF) in commercial precision optics manufacturing [C]. SPIE, 1999, 3782: 80~91
- 20 D. Golini. Precision optics manufacturing using magnetorheological finishing (MRF) [C]. SPIE, 1999, 3739: 78~85
- 21 A. B Shorey, S. D. Jacobs, W. I. Kordonski *et al.*. Experiments and observations regarding the mechanisms of glass removal in magnetorheological finishing [J]. *Appl. Opt.*, 2001, 40(1): 20~33
- 22 J. E. DeGroote, A. E. Marino, J. P. Wilson *et al.*. Removal rate model for magnetorheological finishing of glass [J]. *Appl. Opt.*, 2007, 46(32): 7927~7941
- 23 Wang Bo, Zhang Jufan, Dong Shen. Application of atomic emission spectroscopy analysis in the atmospheric pressure plasma polishing process study [J]. Spectrosc. & Spect. Anal., 2008, 28(7): 1641~1644

王 波,张巨帆,董 申.原子发射光谱分析技术在大气等离子 体抛光工艺研究中的应用[J].光谱学与光谱分析,2008,28(7): 1641~1644

24 Zhang Jufan, Wang Bo, Dong Shen. Design of the atmospheric pressure low temperature plasma polishing system for machining of ultra-smooth surfaces [J]. Nanotechnology and Precision Engineering, 2008, 6(5): 222~226

张巨帆,王 波,董 申.用于超光滑表面加工的常压低温等离子体抛光系统设计 [J]. 纳米技术与精密工程,2008,6(5):
 222~226