

doi:10.3788/gzxb20124103.0253

HF 酸刻蚀提升熔石英亚表面划痕抗损伤性能的机理

王凤蕊, 郑直, 刘红婕, 黄进, 周信达, 蒋晓东, 吴卫东, 郑万国

(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要:用 HF 酸刻蚀熔石英元件, 研究刻蚀对元件后表面划痕的形貌结构及损伤性能的影响, 探索损伤阈值提升的原因. 时域有限差分算法理论计算结果表明: 对于含有 50 nm 直径氧化锆颗粒的划痕, 对入射光调制引发场增强的最大值是入射光强的 6.1 倍, 且最强点位于划痕内部氧化锆颗粒附近, 而结构相同但不含杂质的划痕引发的最大场增强为入射光强的 3.6 倍, 最强区位于划痕外围; HF 酸刻蚀能够有效去除划痕中的杂质, 改变划痕结构, 增加其宽深比值, 经刻蚀的划痕对入射光调制引发场增强降低到入射光强的 2.2 倍. 实验结果表明, 经过深度刻蚀的划痕初始损伤阈值较刻蚀之前提高一倍多; 光热弱吸收测试仪测试刻蚀后划痕对 1 064 nm 激光的吸收最大值仅为 230 ppm. HF 酸刻蚀同时可以提升元件整体损伤阈值, 由于元件上无缺陷区域损伤阈值随刻蚀的深入先增加后降低, 因此 HF 酸刻蚀应进行到元件损伤阈值提升到最大值为止.

关键词: HF 酸刻蚀; 熔石英; 亚表面划痕; 损伤特性

中图分类号: O348.11; O437

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)03-0253-5

0 引言

在惯性约束聚变(Inertial Confinement Fusion, ICF)激光装置中, 引发熔石英材料表面损伤的因素包括划痕、坑洞、杂质以及结构微缺等^[1-2], 其中, 划痕是诱导激光破坏的主要因素^[3]. 划痕诱导损伤的主要原因包括其对光电场进行调制引起的场增强、划痕中残留微粒形成的热吸收中心以及表面断裂过程中产生的微裂结构导致材料机械强度弱化等^[4], 且后表面划痕较前表面划痕损伤阈值更低^[2]. 利用 HF 酸的侵蚀作用, 可以有效去除划痕中的残留微粒, 改变划痕结构参量, 提高划痕损伤阈值^[5]. 研究 HF 酸作用下熔石英元件表面划痕的演变趋势及损伤行为, 对于确定对损伤造成重大影响的关键参量, 从而为表面加工及后处理工艺提供技术参考, 具有重要意义.

文献[5-6]通过刻蚀, 得到加工缺陷层及损伤位置的信息, 文献[7-8]通过刻蚀提高熔石英元件损伤阈值, 但未对 HF 酸提升熔石英损伤阈值的有关机理进行深入的探讨. 本文采用实验与理论相结合的方法, 用光学显微镜及原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)记录熔石英亚表面划痕形貌结构在 HF 酸刻蚀前后的变化情况, 损伤测试表明, 经

HF 酸深度刻蚀后划痕的损伤阈值有大幅提高. 结合时域有限差分算法理论模拟结果及刻蚀后划痕的热吸收特性, 给出深度刻蚀后划痕抗损伤性能提升的原因. 结果表明, 划痕中填埋的抛光残留颗粒, 尤其是高折射率杂质的存在, 以及杂质和划痕结构本身对入射光调制引发的场增强是造成其初始损伤阈值偏低的两个主要因素. 经过 HF 酸深度刻蚀后划痕对光的吸收几乎为零, 同时划痕形状转变为和缓的类余弦结构, 对入射光调制引发的场增强大大降低.

1 损伤测试实验装置

损伤测试采用的光源是输出波长 355 nm 的 SAGA 激光器, 激光脉冲宽度 6.5 ns, 焦斑呈近高斯分布, 面积 0.45 mm², 以 R:1 的方式对 HF 酸刻蚀后的划痕进行损伤测试, 实验装置见图 1. 实验中用能量卡计和示波器对激光能量和输出波形进行

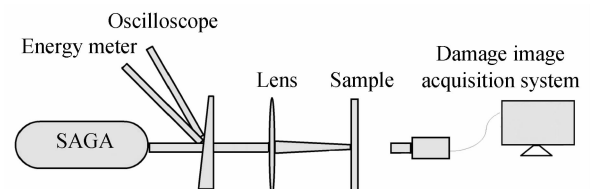


图 1 损伤测试光路

Fig. 1 Schematic of the damage test system

基金项目:国家自然科学基金(61078075, 60908023)资助

第一作者:王凤蕊(1979-), 女, 助理研究员, 硕士研究生, 主要研究方向为高功率激光材料损伤. Email: wfr2000@163.com

导师(通讯作者):蒋晓东(1970-), 男, 研究员, 主要研究方向为新型材料及强激光领域. Email: jiangxdong@163.com

收稿日期: 2011-09-14; **修回日期:** 2011-11-02

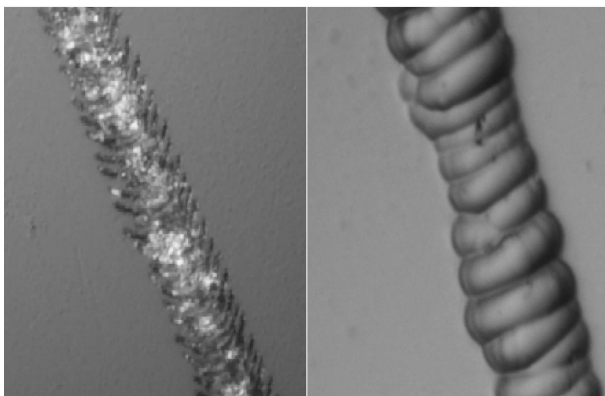
监测,损伤图像采集系统用于对激光作用点状态进行实时监测采集.

2 实验结果

2.1 刻蚀对划痕形貌的改变

熔石英亚表面划痕的产生主要来自于加工过程中外加的载荷^[9],划痕内填充有大量抛光过程引入的残留微粒,主要成分为玻璃碎屑和抛光粉(氧化锆、氧化铈)、以及少量的金属碎屑、有机物等.其中,金属碎屑和有机物会吸热,而透明杂质的存在可能影响划痕对入射光的调制能力,这是导致划痕损伤的两个主要因素.实际工作中,通常采用化学刻蚀的方法清除划痕内的杂质,但在杂质被清除的同时,划痕结构在化学试剂的作用下也会发生改变.

实验中选取一条划痕,采用 HF 酸对其进行刻蚀.如图 2 所示,这是一条赫兹型的划痕,由间断的微细结构组成,经初步刻蚀后,可看到划痕深度较浅,其间填充有大量抛光残留物,对其进行深度刻蚀后,划痕形貌发生了很大变化,内部残留微粒被完全去除,由于 HF 的腐蚀钝化作用,赫兹结构的宽度、深度增大,连接在一起,最终形成了一整条内部较为光滑的划痕.



(a) Etched slightly (b) Etched deeply

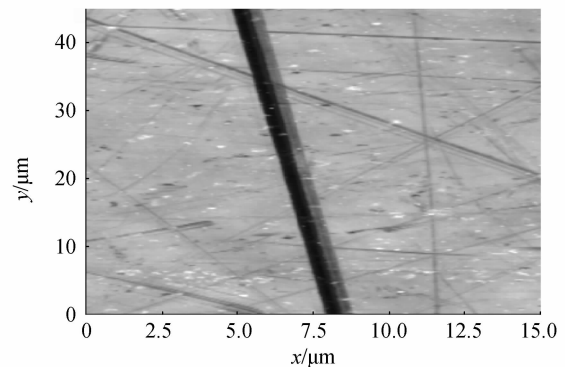
图 2 光学显微镜下划痕形貌

Fig. 2 Images of crack taken by microscope

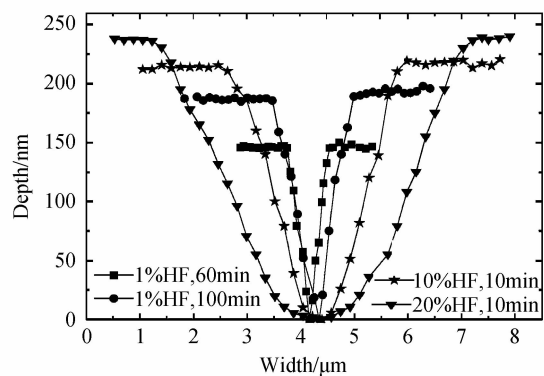
2.2 划痕尺度随 HF 酸刻蚀的变化

为了便于使用原子力显微镜测量划痕的结构参数,本文在一片经过轻度刻蚀的样片上选取了一条结构单一、内容物较少的划痕(图 3(a))进行研究,划痕的初始深度 142 nm,宽度 790 nm.刻蚀过程中,划痕形状的变化过程见图 3(b).由图 3(b)可知,用低浓度(1%)HF 酸溶液对划痕进行刻蚀,划痕深度明显增加,但开口宽度没有明显变化;在此基础上,继续采用浓度为 10% 的 HF 酸进行刻蚀,划痕深度继续增加的同时,伴随着划痕向横向扩展;继续增加 HF 酸浓度至 20% 刻蚀 10 min 后,划痕深度增

长变缓,但横向尺度增加迅速,划痕的最终宽度增加至 6.2 μm .因此, HF 酸刻蚀对划痕结构的影响过程可以描述为:开始时,在 HF 酸的作用下划痕内容物逐渐减少, HF 酸沿玻璃的碎裂结构渗透,主要表现为划痕沿深度方向的迅速增长;当杂质及碎裂结构几乎被清除干净后,划痕尺度沿深度方向增速变缓,由于元件表层为抛光的再沉积层,含有较多的杂质、空洞等,越靠近表层的材料越易被刻蚀掉,因此在这一阶段,划痕的开口宽度迅速增加.经过深度刻蚀之后,划痕的剖面结构由最初尖锐的三角形变成了和缓的近余弦结构^[12].比较图 2 结果可知,那些尺度更大、结构更为复杂的划痕,也有着相同的变化规律.



(a) AFM image of the crack



(b) Cross section evolution as HF etching

图 3 划痕原子力形貌及其剖面结构随刻蚀时间、HF 浓度的变化

Fig. 3 AFM image of the crack and its cross section evolution as the concentration of HF solution and corresponding etching time

2.3 HF 酸刻蚀对划痕损伤特性的影响

对图 2 所示两种状态用 Ron1 方法进行初始损伤测试.经过初步刻蚀的划痕,抗损伤能力很差,约 2.95 J/cm^2 .经过深度刻蚀后,划痕内残留物被完全清除,虽然划痕尺度增大很多,但其初始损伤阈值增至 7.3 J/cm^2 ,比前者增加了近 1.5 倍.

上述实验结果说明, HF 酸刻蚀能够大幅提升熔石英元件划痕损伤阈值,改善元件抗激光损伤性能.

3 分析

3.1 理论模拟

实验结果表明, HF 酸刻蚀能够大幅提高划痕的初始损伤阈值. 实验中忽略划痕中吸收杂质的影响, 仅考虑划痕及透明颗粒对光的调制, 采用时域有限差分算法^[10-11]模拟刻蚀前后划痕附近光场分布, 探讨 HF 酸刻蚀提升划痕损伤阈值的机理.

刻蚀之前, 假定划痕剖面是一个三角形, 经 HF 酸刻蚀后内部杂质被清除, 划痕剖面结构变为深度 470 nm, 开口宽度 4.8 μm 的余弦结构. 入射光波长 355 nm, 入射光强度为 1, 图 4 中箭头所示为光的传输方向.

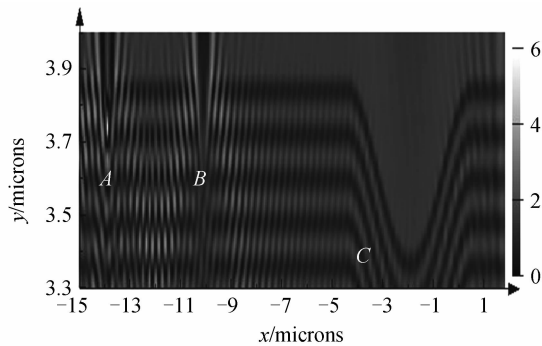


图 4 划痕附近光场分布

Fig. 4 Light intensification in the vicinity of crack

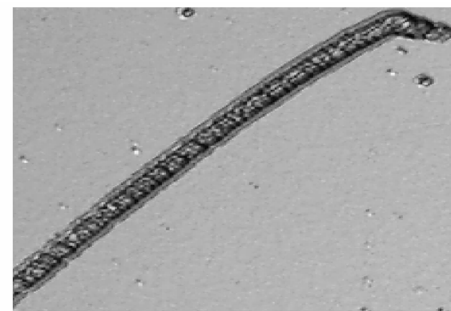
如图 4 所示, 本文将三个结构(图中标示为 A、B、C)放在一起进行模拟. 其中, A 是内含直径 50 nm 的氧化锆球状颗粒的剖面呈等边三角形的划痕, 划痕深度 300 nm, 开口宽度 600 nm; B 是结构、尺度与 A 相同, 但内部无杂质的划痕; C 是 A 经过刻蚀后得到的余弦形状划痕, 深度 470 nm, 开口宽度 4.8 μm . 由图可知, 虽然 A、B 划痕尺度一样, 由于 A 的内部有杂质颗粒, 导致其对光的调制能力远高于 B, A 划痕光场干涉的最强点位于划痕内部杂质颗粒附近, 是入射光强的 6.1 倍, B 划痕引发的干涉强区位于划痕的两侧, 最大干涉强度是入射光强的 3.6 倍; 经过 HF 酸的刻蚀, 划痕内杂质被清除干净, 划痕结构在 HF 酸的作用下变成了类余弦结构^[12], 划痕对光的调制明显变弱, 最大干涉强度仅为入射光强的 2.2 倍.

结构完全相同的三角形划痕 A 和 B, 只是因为 A 中有氧化锆颗粒, 引发的最大光场干涉强度是 B 的 1.7 倍. 刻蚀后的划痕对入射光的调制能力较有氧化锆内容物的三角划痕降低了 1.7 倍, 较无内容物的三角划痕低了 0.6 倍. 此处的理论计算值比前面实验中有内容物划痕的初始损伤阈值增加幅度要高一些, 这是因为我们假设划痕内容物为氧化锆, 它的折射率是常见透明杂质颗粒中最高的, 而透明颗

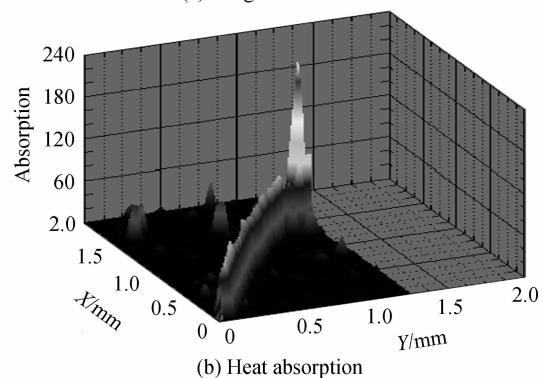
粒对光的调制能力与其折射率成正比, 折射率越高对光的调制能力也越强^[13], 而实际划痕内部杂质是多种透明材料的混合, 因此理论计算值比实际情况要高一些.

3.2 热吸收测试

实验中用光热弱吸收测试仪对划痕的热吸收能力进行测试, 通过光热弱吸收测试仪可以得到元件对传输光的吸收能力. 众所周知, 抛光残留的氧化锆、氧化锆、金属碎屑及大部分有机物对光的吸收能力都非常强, 当划痕内部被上述物质填满的时候, 划痕对入射光具有非常强的吸收能力^[14]. 由于划痕内部杂质对入射光的强散射作用对测试结果有影响, 这里只对深度刻蚀后、内部干净的划痕的吸收能力进行了测试, 测试波长 1064 nm. 被测划痕如图 5(a) 所示, 该划痕左侧大部分结构都较为均匀, 仅右上角“弯折处”深度明显深一些. 图 5(b) 给出了热吸收测试结果.



(a) Image of the tested crack



(b) Heat absorption

图 5 被测划痕形貌及相应的热吸收测试结果

Fig. 5 Image of the tested crack and heat absorption test result

划痕结构均匀部分对 1064 nm 激光的吸收能力很接近, 测试结果近乎为一条直线, 平均约 68 ppm, “弯折处”吸收明显大得多, 最大值为 230 ppm. 由热吸收测试结果可得, 虽然划痕的吸收与结构有关, 但经深度刻蚀的划痕对入射光的吸收比率很小, 可以忽略, 也就是说, 深度刻蚀后划痕的热吸收能力对激光损伤的发生几乎没有贡献.

3.3 最佳刻蚀条件的确定

经 HF 酸刻蚀后, 划痕剖面近似呈余弦结构, 且

损伤阈值随宽深比的增加而增加^[12]. 根据 2.2 节的结果, 划痕的宽深比值随刻蚀力度 (HF 酸浓度及相应刻蚀时间) 增加而增大, 仅从这点看, 可以得出刻蚀力度越大, 划痕损伤阈值增加越多. 事实上, 刻蚀时整个元件都浸入酸液中, 因此无划痕的部分同样受到 HF 酸的侵蚀, 随着刻蚀的深入, 本文观察到无划痕区域损伤阈值并非会稳定在某一值^[8], 而是经历了先增加后降低的过程, 见表 1. 这可能是由于元件表面有一层厚度约几十纳米到几百纳米的抛光缺陷层, 含有大量抛光过程引入的缺陷和吸收性杂质^[15], 随着这些缺陷被移除, 元件损伤阈值逐渐增加, 但随着刻蚀的深入, 熔石英材料原本的结构遭到破坏, 导致形成了新的结构缺陷, 因此损伤阈值出现下降.

表 1 元件损伤阈值随刻蚀时间的变化
Table 1 Damage threshold as etching process goes on

Etching time/min	0	10	30	90	180
Damage threshold (J/cm ²)	5.87	7.58	8.03	7.55	5.85

因此, 熔石英元件的刻蚀时间应以元件上无划痕区域损伤阈值达到极大值为佳. 但由于熔石英材料牌号众多, 且不同厂家的加工工艺也不尽相同, 由此造成的抛光缺陷层厚度也就不同, 因此具体的刻蚀力度应根据实际情况确定.

模拟和测试结果表明, 由于划痕中内容物的存在, 导致划痕对光具有很强的调制及吸收能力. 是划痕损伤阈值低的主要原因. 高折射率的杂质, 比划痕结构本身对其损伤阈值的影响更大. 最佳刻蚀力度应以无划痕区域损伤阈值达到最大为准.

4 结论

本文研究了 HF 酸刻蚀后熔石英元件后表面划痕的损伤特性, 结果表明, 划痕中填埋的抛光残留颗粒, 尤其是高折射率杂质的存在, 以及杂质和划痕结构本身对入射光调制引发的场增强是造成其初始损伤阈值偏低的主要两个因素. HF 酸刻蚀能够有效将杂质颗粒去除, 深度刻蚀后, 划痕对光的吸收可以忽略; 在 HF 酸作用下, 划痕形状转变为和缓的类余弦结构, 对入射光调制引发的场增强大大降低, 因此经过刻蚀后的划痕损伤阈值得到了极大的提高. 由于无划痕区域损伤阈值随刻蚀的深入呈现增加后减小的趋势, 最佳刻蚀力度应以无划痕区域损伤阈值达到最大为准.

参考文献

[1] 孙承伟, 陆启生, 范正修. 激光辐照效应[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 280-286.

- [2] BLOENBERGEN N. Role of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surfaces of transparent dielectrics[J]. *Applied Optics*, 1973, **12**(4): 661-664.
- [3] GÉNIN F Y, SALLEO A, PISTOR T V, *et al.* Role of light intensification by cracks in optical breakdown on surfaces[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 2001, **18**(10): 2607-2616.
- [4] 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**(80): 758-760.
- [5] NEAUPORT J, LAMAIGNERE L, BERCEGO L H, *et al.* Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm[J]. *Optics Express*, 2005, **13**(25): 10163-10171.
- [6] NEAUPORT J, AMBARD C, CORMONT P, *et al.* Subsurface damage measurement of ground fused silica parts by HF etching techniques[J]. *Optics Express*, 2009, **17**(22): 20448-20456.
- [7] XU Shi-zhen, JIANG Xiao-dong, ZHENG Wan-guo, *et al.* Effects of pre-conditioning on 355 nm laser-induced damage growth of fused silica[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(7): 1436-1440.
徐世珍, 蒋晓东, 郑万国, 等. 预处理对 355 nm 激光作用下熔石英损伤增长的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2010, **22**(7): 1436-1440.
- [8] XU Shi-zhen, LÜ Hai-bing, TIAN Dong-bin, *et al.* Effects of acid etching depth on 355 nm laser induced damage threshold of fused silica[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, **20**(5): 760-764.
徐世珍, 吕海兵, 田东斌, 等. 酸蚀深度对熔石英三倍频激光损伤阈值的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2008, **20**(5): 760-764.
- [9] SURATWALA T I, WONG L L, MILLER P E, *et al.* Sub-surface mechanical damage distributions during grinding of fused silica[J]. *Journal of Non-crystalline Solid*, 2006, **352**(52-54): 5601-5617.
- [10] ZHU Zhi-hong, YE Wei-min, JI Jia-rong, *et al.* Transmission properties research of photonic crystal slab W3 waveguide with the use of the parallel 3D FDTD algorithm[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(6): 815-818.
朱志宏, 叶卫民, 季家榕, 等. 用三维并行时域有限差分算法研究光子晶体薄板 W3 波导传输特性[J]. *光子学报*, 2006, **35**(6): 815-818.
- [11] SHENTU Wei-jin, CAI Chun, DAI Jing-cao, *et al.* Boundary condition and initial condition in the time-domain beam propagation methods applied to study planar waveguides[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(4): 337-341.
申屠伟进, 蔡纯, 戴劲草, 等. 平面光波导器件时域有限差分束传输法分析中边界和初始条件的处理[J]. *光子学报*, 2005, **34**(4): 337-341.
- [12] WANG Feng-rui, HUANG Jin, LIU Hong-jie, *et al.* Laser induced rear-surface-crack damage properties of fused silica etched with HF solution[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, **59**(7): 5122-5127.
王凤蕊, 黄进, 刘红婕, 等. 激光诱导 HF 酸刻蚀后熔石英后表面划痕的损伤行为研究[J]. *物理学报*, 2010, **59**(7): 5122-5127.
- [13] WANG Feng-rui, LIU Hong-jie, HUANG Jin, *et al.* Simulation of light intensification induced by defects of polished fused silica[J]. *Chinese Physics Letter*, 2011, **28**(1): 014206.

- [14] HAMZA A V, SIEKHAUS W J, RUBENCHIK A M, *et al.* Engineered defects for investigation of laser-induced damage of fused silica at 355 nm[C]. *SPIE*, 2002, **4679**: 96-107. Subsurface damage and polishing compound affect the 355 nm laser damage threshold of fused silica surfaces[C]. *SPIE*, 1998, **3244**: 356-364.
- [15] CAMP D W, KOZLOWSKI M, SHCEHAN L M, *et al.*

Mechanisms of HF Solution Improving Damage Properties of Fused Silica Subsurface Cracks

WANG Feng-rui, ZHENG Zhi, LIU Hong-jie, HUANG Jin, ZHOU Xin-da,
JIANG Xiao-dong, WU Wei-dong, ZHENG Wan-guo

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

Abstract: Fused silica optic was etched by HF solution, the morphology and damage properties of micro subsurface cracks were studied, and factors increased crack damage properties were explored. Finite difference time domain algorithm was used to calculate light intensification in the vicinity of cracks. Calculation results show that light intensification caused by crack contained with ZrO_2 particle (diameter 50 nm) is 6.1 times of the incident light, and the maximum intensity lies inside the crack and close to the particle. However the light intensification caused by crack with the same structure and without particles inside is 3.6 times of the incident light, and the maximum intensity lies outside the crack. By HF etching, contaminations in crack are eliminated, breath depth ratio of the crack is increased, and light intensification caused by the etched crack is only 2.2 times the incident light. Experimental results also indicate that damage threshold of deeply etched crack is increased by one time, and 1 064 nm absorption of it is only 230 ppm. Damage performance of crack free area is also improved by HF etching, but damage threshold of the crack free area does not increase as long as etching process goes on. It begins to decrease after reaching a maximum value, thus etching process will terminate till damage threshold of the crack free area reaches its maximum value.

Key words: HF etching; Fused silica; Subsurface crack; Damage properties