

文章编号: 1001- 2486(2009) 02- 0107- 05

光学材料抛光亚表面损伤检测及材料去除机理*

王 卓¹, 吴宇列¹, 戴一帆¹, 李圣怡¹, 鲁德凤², 徐惠贇²

(1. 国防科技大学 机电工程与自动化学院, 湖南 长沙 410073;

2. 东莞新科技术研究开发有限公司, 广东 东莞 523000)

摘要: 抛光后光学元件仍然存在亚表面损伤, 它降低光学元件的抗激光损伤能力和光学性能, 为去除抛光亚表面损伤以提升光学元件使用性能, 需要对其进行准确检测和表征。首先, 采用恒定化学蚀刻速率法和二次离子质谱法分别检测水解层深度和抛光杂质的嵌入深度。然后, 使用原子力显微镜检测亚表面塑性划痕的几何尺寸。通过分析表面粗糙度沿深度的演变规律, 研究浅表面流动层、水解层和亚表面塑性划痕间的依存关系。最后, 建立抛光亚表面损伤模型, 并在此基础上探讨抛光材料去除机理。研究表明: 水解层内包括浅表面流动层、塑性划痕和抛光过程嵌入的抛光杂质; 石英玻璃水解层深度介于 76 和 105nm 之间; 抛光过程是水解反应、机械去除和塑性流动共同作用的结果。

关键词: 亚表面损伤; 抛光; 水解层; 材料去除机理**中图分类号:** TG580. 692; TN244 **文献标识码:** A

Detection of Subsurface Damage and Material Removal Mechanism in Optical Polishing Process

WANG Zhuo¹, WU Yu-lie¹, DAI Yi-fan¹, LI Sheng-yi¹, LU De-feng², XU Hui-yun²

(1. College of Mechatronics Engineering and Automation, National Univ. of Defence Technology, Changsha 410073, China;

2. SAE Technologies Development Co., Ltd., Dongguan 523000, China)

Abstract: Subsurface damage (SSD) may still exist in polished elements, which influences laser induced damage threshold and optical performance. Therefore, SSD must be reduced and finally removed from the polished surface to improve the service performance of optical elements. Hence it is required to make the accurate detection and characterization of the polishing SSD. In the current approach, firstly, the depth of hydrolyzed layer and embedded polishing contaminants were detected with constancy chemical etch rate technique and secondary ion mass spectrography, respectively. Then, dimension of subsurface plastic scratches was measured with atomic force microscope. Furthermore, the development of surface roughness with depth was analyzed, in order to discuss the correlation among superficial flow layer, hydrolyzed layer, and subsurface plastic scratches. Finally, the SSD model in polishing process was established, and, material removal mechanism was proposed on the basis of the model. The results show that hydrolyzed layer contains superficial flow layer, plastic scratches, and polishing contaminants. The depth of hydrolyzed layer on polished fused silica surface ranges from 76nm to 105nm. Optical polishing process is responsible for the corporate effects of hydrolyzed action, mechanical removal, and plastic flow.

Key words: subsurface damage; polishing; hydrolyzed layer; material removal mechanism

抛光作为光学元件最终加工工序, 其目的是获得理想的面形精度、降低表面粗糙度及表面疵病并去除研磨产生的损伤层, 从而获得光滑、无损伤的加工表面。相对于抛光表面质量研究, 抛光亚表面损伤还未引起足够重视。美国劳伦斯·利弗莫尔实验室的研究表明, 抛光后光学元件仍然存在亚表面损伤, 该损伤层由水解反应产生的水解层和亚表面缺陷层组成, 其中亚表面缺陷层部分或全部隐藏在水解层下^[1]。

水解层中嵌入的抛光颗粒对激光能量的吸收与缺陷层中裂纹和划痕对激光电磁场的调制引发的热效应, 导致光学表面的激光损伤阈值远低于基体介电击穿阈值, 其中抛光颗粒对激光损伤阈值的影响最

* 收稿日期: 2008- 08- 17

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50535020); 新世纪优秀人才支持计划项目(NCET)

作者简介: 王卓(1979-), 男, 博士生。

为显著^[2-3]。除了降低基体材料的抗激光损伤阈值,抛光杂质还通过诱发减反膜与基体间的界面损伤降低减反膜的抗激光损伤能力^[4]。此外,水解层的存在会影响元件的折射系数^[5]。

为了提高光学元件的使用性能,必须通过优化抛光工艺或引入新的抛光技术减小并最终去除抛光亚表面损伤,其前提是抛光亚表面损伤的准确检测和表征。抛光亚表面损伤层非常薄,并且损伤特征不明显,必须开发合适的检测方法。恒定化学蚀刻速率法能够检测出水解层和亚表面缺陷层的深度,而二次离子质谱法是目前检测痕量杂质嵌入深度的唯一可行方法。迄今为止,对抛光亚表面损伤的研究集中在损伤深度的检测,缺乏对损伤产生机理的探讨,因此,无法建立一个全面的亚表面损伤模型。随着强激光、高聚能和高分辨率光学系统对光学元件使用性能要求的日益提高,需要对抛光亚表面损伤进行系统深入的研究。

1 实验

1.1 试件制备

试件材料是石英玻璃(JGS₂,上海新沪)。抛光液由CEROXTM1663氧化铈抛光粉(粒度1~2 μm)与水按质量比1:15配置而成。试件使用聚氨酯抛光膜(KSP90,南京利生)在JM030.2型研抛机(南京利生)上进行抛光。抛光压力为2.8kPa,抛光膜与试件间的相对速度为2m/s,抛光时间为8h。

1.2 水解层深度检测

采用恒定化学蚀刻速率法测量石英玻璃水解层深度。具体实验步骤如下:

选取一组试件,在试件表面使用光刻胶覆盖一半面积,以此作为测量蚀刻深度时的参考平面,利用抛光表面蚀刻前后的高度差确定蚀刻深度。配置5%HF+15%NH₄F混合溶液作为缓冲蚀刻液。将一组试件同时放入盛有蚀刻液的烧杯,蚀刻液温度为12℃。反应完成后取出试件充分清洗,去除光刻胶后即可进行深度测量。利用Zygo New View 200型三维表面形貌轮廓仪的台阶高度测量功能,以蚀刻线为分界线,测量分界线两侧的抛光表面和蚀刻后表面间的相对高度,即为蚀刻深度。将蚀刻深度除以对应的蚀刻时间即可获得蚀刻速率。当蚀刻速率基本保持恒定时,对应的蚀刻深度即为水解层深度。

1.3 抛光杂质嵌入深度检测

采用二次离子质谱法检测抛光杂质的嵌入深度。使用二次离子质谱仪(PHI Trift II TOF-SIMS)对抛光后石英玻璃试件表层进行深度剖析,获得试件表层Ce元素浓度沿深度的分布曲线。由于使用的是静态二次离子质谱仪,无法获得痕量元素的绝对浓度,因此,通过Ce元素二次离子溅射产额的相对变化表征其浓度沿深度分布情况。当Ce元素浓度基本保持恒定时,对应的溅射深度即为Ce元素的嵌入深度。

1.4 亚表面塑性划痕检测

使用Solver P47-PRO型原子力显微镜,采用轻敲模式检测抛光石英玻璃亚表面塑性划痕的几何尺寸。并利用Zygo New View 200型三维表面形貌轮廓仪检测各蚀刻深度处的表面粗糙度(50X镜头)。

2 结果及讨论

2.1 水解层

2.1.1 表现形式及产生机理

石英玻璃试件抛光2h后即能够获得无缺陷的光滑表面,见图1(a)。采用HF缓冲蚀刻液对抛光表面腐蚀约100nm后观测到研磨过程残留的脆性划痕,见图1(b)。也就是说,研磨损伤并没有被完全去除,而是被水解层覆盖无法从表面观测。因此,仅仅从抛光表面评价抛光质量是不完整的,亚表面损伤也是抛光质量的一个重要评价指标。

石英玻璃的抛光过程是化学-机械过程,抛光液中的水分与玻璃表面发生水解反应,在玻璃表面形成硅酸凝胶薄膜(Si-OH),该硅酸凝胶薄膜即构成水解层。通常硅酸凝胶层能保护玻璃表面,缓解侵蚀速度。但在抛光颗粒作用下,胶层不断被刮去,露出新的表面又被水解,并且抛光过程中的摩擦热和应力会进一步促进玻璃水解,如此往复循环,构成抛光过程。Mansurov^[5]根据深紫外和红外光谱检测

结果,以 $\text{SiO}_2(\text{OH})_y$ 的形式描述水解层的物理化学成分。在玻璃表面 z 的取值介于 1 和 1.5 之间,随着深度的增加, z 和 y 的取值分别趋近 2 和 0。说明由水分扩散决定的水解反应生成的硅酸凝胶沿深度呈现浓度梯度,即水解层浓度沿深度呈递减趋势直至到达玻璃基体。

2.1.2 水解层深度

根据恒定化学蚀刻速率法的测量结果绘制抛光石英玻璃表层蚀刻速率沿深度的演变规律曲线,见图 2。可以看出蚀刻速率随着蚀刻深度的增加而急剧下降,当蚀刻深度达到 90.7nm 后蚀刻速率基本恒定 ($18.0 \pm 0.3 \text{ nm/min}$),可以认为此时水解层被完全去除,蚀刻到达缺陷层。因此,石英玻璃水解层的深度介于 76.4 和 90.7nm 之间。水解层比缺陷层蚀刻速率高的原因是水解反应导致该层的疏松度较高,增大了与蚀刻液的接触面积,并且抛光盘施加的法向载荷使得水解层处于压应力状态,提高了化学反应活性,此外,水解反应生成的硅酸凝胶相对于缺陷层中的二氧化硅更易于与蚀刻液反应,从而提高了蚀刻速率。注意到水解层内的蚀刻速率并不恒定,而是呈现递减趋势,这一现象可以用水解层浓度沿深度的递减趋势解释。将抛光压力从 2.8kPa 增至 22.3kPa(其它抛光参数同 1.1 节),采用恒定化学蚀刻速率法检测出水解层深度介于 93.9 和 105.2nm 之间。说明水解层深度随着抛光压力的增加而增大。

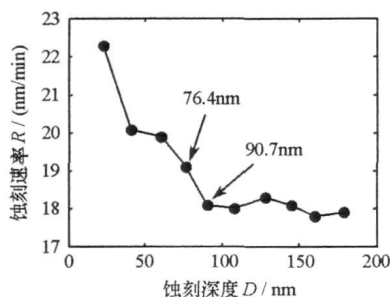


图 2 抛光石英玻璃表层蚀刻速率沿深度演变规律

Fig. 2 Development of etching rate with depth on polished fused silica

2.1.3 抛光杂质嵌入深度

使用二次离子质谱法获得试件表层 Ce 元素浓度沿深度的分布曲线,见图 3。可以看出 Ce 元素浓度随着深度的增加急剧下降,当深度达到 76.5nm 后 Ce 元素浓度基本保持恒定;随着深度的进一步增加,在距离表面 97.3nm 处 Ce 元素的二次离子溅射产额降至最低值并保持恒定。此外,试件表面吸附状态和本体状态不同造成离子产额不稳定,该现象导致表面至 6.9nm 深度处 Ce 元素二次离子溅射产额呈现递增趋势。

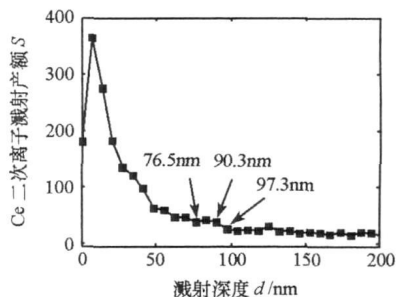


图 3 抛光石英玻璃表层 Ce 元素浓度沿深度的分布曲线

Fig. 3 Distribution of Ce contaminant on polished fused silica

可以从水解层的角度解释图 3 所示的 Ce 元素浓度沿深度的分布规律:(1)水解层浓度沿深度的递减趋势使得抛光颗粒难以嵌入石英玻璃深层,导致抛光杂质浓度随着深度的增加快速下降;(2)在进入水解层和缺陷层的过渡区后,抛光杂质浓度降低到较低的水平,并基本保持恒定;(3)当水解层被完全去除后,抛光杂质也随之消失。根据上面的分析得到 Ce 元素的嵌入深度介于 90.3 和 97.3nm 之间,与水解层深度基本相同,表明抛光杂质处于水解层内。因此,二次离子质谱法在准确获得抛光杂质嵌入深度及其浓度沿深度分布的同时,还能够间接检测出水解层深度,且检测精度要优于恒定化学蚀刻速率法。

2.2 亚表面塑性划痕

2.2.1 表现形式及产生机理

在使用轮廓仪检测各蚀刻深度处表面粗糙度的同时记录抛光石英玻璃蚀刻不同深度后的表面质量。可以看出抛光表面由于水解层的存在呈现无缺陷的光滑表面,见图 4(a);蚀刻 22.3nm 后出现小尺度的塑性划痕,见图 4(b);进一步增大蚀刻深度至 90.7nm(水解层深度),暴露出缺陷层上的塑性划痕,见图 4(c);最后,当蚀刻深度达到 178.9nm 时,缺陷层上的塑性划痕在蚀刻液作用下向下复制而变深,并

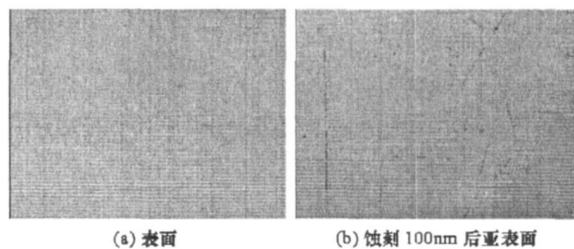


图 1 石英玻璃抛光表面/亚表面显微图像(1400X)

Fig. 1 Micrograph of surface/subsurface of polished fused silica(1400X)

且由于边缘钝化而逐步展宽,见图4(d)。特别值得注意的是:在距离表面22.3nm处即可以观测到抛光亚表面损伤,该深度远小于水解层深度。而通常认为抛光亚表面损伤为水解层所覆盖,必须将其完全去除后才能观测到抛光亚表面缺陷。产生这一现象的原因是水解层并不是整体在缺陷层上流动,而是其接近表面区域在抛光膜与玻璃表面间的摩擦力和摩擦热作用下塑性流动,我们将该近表面水解层称为浅表面流动层。与水解层类似,浅表面流动层的厚度并不均匀,取决于玻璃和抛光膜的表面粗糙度、抛光压力和抛光速度等。

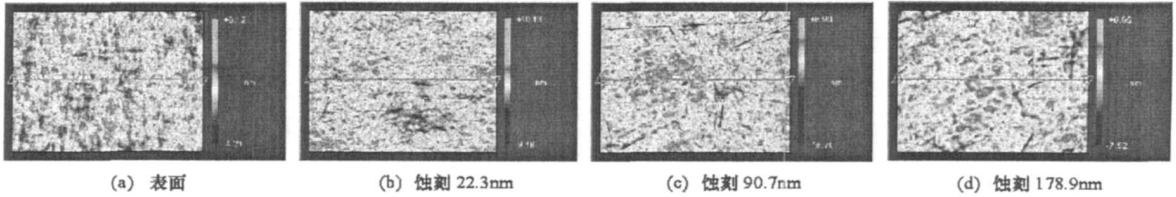


图4 抛光石英玻璃蚀刻不同深度后的表面质量

Fig. 4 Surface quality of different depth into polished fused silica

图5所示为抛光石英玻璃表面粗糙度沿深度的演变规律曲线。可以明显看出表面粗糙度沿深度的演变过程分为三个阶段:(1)距表面59.6nm范围内表面粗糙度由抛光表面的1.04nm急剧递增至1.65nm;(2)随着蚀刻深度由59.6nm增至90.7nm(水解层深度),表面粗糙度从1.65nm迅速递减至1.42nm;(3)当蚀刻深度超过90.7nm后,表面粗糙度逐步增大,但是增加幅度较小,178.9nm深度处的表面粗糙度升至1.51nm。

抛光过程在石英玻璃表面产生的浅表面流动层和水解层是产生上述表面粗糙度沿深度递增-递减-再递增规律的根本原因。石英玻璃浸入蚀刻液后,首先,浅表面流动层被逐步蚀刻去除,亚表面塑性划痕被逐步暴露出来,此外,蚀刻液与水解层的化学反应也会降低表面质量,上述原因导致初始阶段表面粗糙度急剧增大。当浅表面流动层被完全去除后,所有的塑性划痕也被完全暴露出来,此时表面粗糙度达到最大值。接着,蚀刻液进入水解层和缺陷层间的过渡区,较浅的水解层被蚀刻去除,其上的塑性划痕随之消失,此时表面粗糙度转为下降趋势。当水解层被完全去除后,处于水解层上的塑性划痕随之消失,此时只残留抛光颗粒刻划至缺陷层所产生的塑性划痕,中间阶段表面粗糙度达到最小值。最后,塑性划痕在蚀刻液作用下尺度的增大以及缺陷层在蚀刻液作用下的质量下降使得表面粗糙度逐步增大。

抛光亚表面塑性划痕的产生可以用机械磨削理论解释。该理论认为抛光是研磨的继续,它们的本质是相同的,都是尖硬的磨料颗粒对玻璃表面进行微小切削作用的结果。由于抛光是用较细颗粒的抛光剂和较软的抛光膜,所以微小切削作用可以在分子大小范围内进行,并在抛光表面残留塑性划痕(被水解层覆盖)。

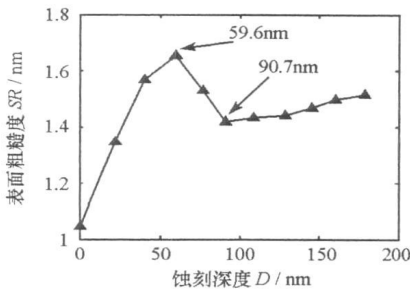


图5 抛光石英玻璃表面粗糙度沿深度演变规律

Fig. 5 Development of surface roughness with depth on polished fused silica

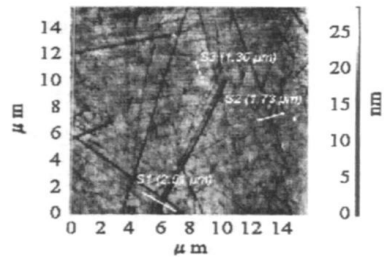


图6 抛光石英玻璃去除水解层后亚表面质量

Fig. 6 Subsurface quality of polished fused silica under the hydrolyzed layer

2.2.2 亚表面塑性划痕深度

利用HF缓冲蚀刻液去除水解层后(蚀刻90.7nm),使用原子力显微镜检测抛光石英玻璃亚表面塑性划痕,见图6。由于水解层被去除,图6所示为石英玻璃缺陷层上的塑性划痕,根据划痕的深度将其分为大尺度划痕、中等尺度划痕和小尺度划痕。S1截面处的大尺度划痕的深度和宽度分别为18nm和

0.57 μm ; S2 截面处的中等尺度划痕的深度和宽度分别为 8.5nm 和 0.25 μm ; S3 截面处的小尺度划痕的深度和宽度分别为 2nm 和 0.2 μm 。亚表面塑性划痕深度的不均匀性可以归结为氧化铈抛光颗粒粒度分布的不均匀性及抛光颗粒的团聚现象。

2.3 抛光亚表面损伤模型及材料去除机理

从上面的分析可知, 抛光后石英玻璃表层残留的亚表面损伤包括水解层和亚表面缺陷层, 其中, 水解层内包括浅表面流动层、塑性划痕和抛光过程嵌入的浓度沿深度递减的抛光杂质, 根据我们的抛光条件检测出石英玻璃水解层深度在 76 至 105nm 范围内; 亚表面缺陷层包括研磨过程残留的亚表面裂纹、脆性划痕和残余应力及抛光过程引入的塑性划痕。需要明确的是: 缺陷层内研磨过程残留的亚表面裂纹、脆性划痕和残余应力可以通过优化研磨工艺和增加抛光时间逐步消除。图 7 所示为石英玻璃传统抛光亚表面损伤模型。

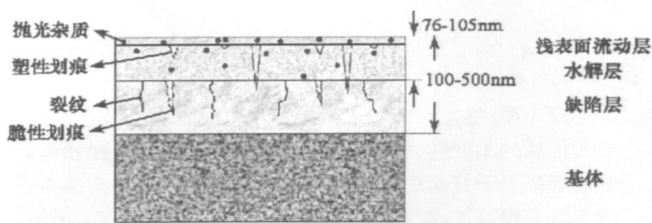


图 7 石英玻璃抛光亚表面损伤模型

Fig. 7 Subsurface damage model of polished fused silica

石英玻璃抛光过程中的材料去除是水解反应、机械去除和塑性流动共同作用的结果。伴随着材料的去除会在抛光后表面残留亚表面损伤, 建立抛光亚表面损伤模型有助于揭示其材料去除机理。首先, 石英玻璃的水解作用打破了其固有网络结构, 并在表面生成硅酸凝胶, 导致玻璃表面致密度的降低, 具体表现为表面硬度降低。接着, 嵌入抛光膜中的大尺度抛光颗粒在软质的水解层上通过两体磨损方式去除材料, 并产生塑性划痕, 承担较大法向载荷的抛光颗粒能够穿透水解层磨损缺陷层材料; 而小尺度抛光颗粒在抛光膜和玻璃表面间翻滚运动, 通过粘着方式去除材料或嵌入水解层中。随着抛光的进行, 抛光膜与玻璃表面摩擦产生的温度升高和摩擦表面微凸起的瞬间高温、研磨过程残留的结构缺陷, 以及抛光过程施加的应力等会促进石英玻璃的水解和水解层的软化, 抛光膜与玻璃表面间的摩擦力推动浅表面流动层进行塑性流动, 该流动层能够迅速覆盖抛光过程暴露出来的研磨损伤和抛光引入的塑性划痕, 保证表面的光滑。

3 结论

本文采用一套有效的检测手段, 实现了光学材料抛光亚表面损伤的准确检测, 为抛光亚表面损伤的最终去除提供了依据。(1) 抛光后光学材料表层残留的亚表面损伤由水解层和亚表面缺陷层组成, 其中, 水解层内包括浅表面流动层、塑性划痕和抛光过程嵌入的浓度沿深度递减的抛光杂质; 亚表面缺陷层包括研磨过程残留的亚表面裂纹、脆性划痕和残余应力及抛光过程引入的塑性划痕;(2) 采用恒定化学蚀刻速率方法检测出石英玻璃水解层深度在 76~105nm 范围内。采用二次离子质谱法检测出石英玻璃表层抛光杂质的嵌入深度, 测量结果表明抛光杂质处于水解层内;(3) 浅表面流动层和水解层的存在, 使得抛光石英玻璃表面粗糙度沿深度呈现递增-递减-再递增的趋势;(4) 抛光颗粒能够穿透水解层磨损缺陷层, 使用原子力显微镜检测出抛光石英玻璃缺陷层上的塑性划痕最大深度为 18nm;(5) 光学材料抛光过程中的材料去除是水解反应、机械去除和塑性流动共同作用的结果。在抛光膜与试件表面摩擦力作用下, 浅表面流动层通过塑性流动能够迅速覆盖抛光过程暴露出来的研磨损伤和抛光引入的塑性划痕, 产生光滑表面。

参考文献:

- [1] Camp D W, Kozlowski M R, Sheehan L M, et al. Subsurface damage and polishing compound affect the 355-nm laser damage threshold of fused silica surfaces[C]//Proceedings of SPIE, 1998, 3244: 356-364.
- [2] Feit M D, Rubendik A M. Influence of Subsurface Cracks on Laser Induced Surface Damage[C]//Proceedings of SPIE, 2004, 5273: 264-272.
- [3] Kamimura T, Akamatsu S, Yamamoto M, et al. Enhancement of Surface-damage Resistance by Removing a Subsurface Damage in Fused Silica[C]//Proceedings of SPIE, 2004, 5273: 244-249.
- [4] Stolz C J, Merajpae J A, Shaffers K I, et al. Laser Damage Initiation and Growth of Antireflection Coated S-FAP Crystal Surfaces Prepared by Pitch Lap and Magnetorheological Finishing[C]//Proceedings of SPIE, 2005, 5991: 449-455.
- [5] Mansurov G M, Mamedov R K, Sudanushkin A S, et al. Study of The Nature of A Polished Quartz glass Surface by Ellipsometric and Spectroscopic Methods[J]. Optical Spectroscopy, 1982, 52(5): 509-513.