

镀膜元件面形变化的时间效应和湿度效应*

祝 沛, 沈卫星, 陈卫华, 张 伟

(中国科学院 上海光学精密机械研究所 高功率激光物理联合实验室, 上海 201800)

摘 要: 对镀制强激光薄膜的光学元件在外界环境中时, 表面面形发生的变化进行了研究。理论分析了表面面形的变化机制, 明确水致应力具有物理和化学两种形成机制, 是改变镀膜元件面形的主要因素; 实验研究了镀制激光高反膜的 K9 材料元件存放过程中面形变化趋势, 发现这种趋势变化具有时间效应和湿度效应。

关键词: 薄膜; 水致应力; 面形; 时间效应; 湿度效应

中图分类号: O484 **文献标志码:** A

面形是表征光学元件质量和决定光束质量的重要参数。在强激光装置中, 为了提高光学元件性能, 通常需要在元件表面镀制薄膜。长期的工艺实验表明: $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 膜料最适合用来镀制强激光薄膜^[1], 真空电子束蒸发镀膜技术是光学薄膜常用的镀制工艺。然而, 我们在神光装置镀膜元件的存放过程中发现, 元件面形随存放时间和存放环境的变化会发生相应的改变^[2-3], 主要表现为两种特征: 一种是时间效应, 镀膜后面形检验合格的光学元件, 在存放一段时间后使用时, 会出现比较明显的波像差; 另一种是湿度效应, 在同一个时间点前后, 一种环境湿度下检验合格的元件, 在另一种湿度下进行复检时表现出明显的面形差。这种状况在膜层较厚的高反膜和偏振膜中尤为明显。这表明, 在镀膜结束后, 薄膜应力并不稳定, 会随各种环境因素的变化而改变。本文通过一系列跟踪实验, 观察了镀制激光薄膜的 K9 材料光学元件在存放过程中面形变化的时间效应和湿度效应, 总结其变化规律以达到对镀膜工艺进行反馈控制的目的。

1 理论分析

空气中的水分子通过薄膜微结构中的空隙进入薄膜内部后, 吸附在柱状体表面, 水分子之间的偶极子相互作用使薄膜产生膨胀或收缩的趋势, 从而引发水致应力^[4-7]。水致薄膜应力改变了薄膜原有的残余应力分布, 从而对元件面形施加影响。水致应力具有两种形成机制: 物理机制和化学机制。下面分别对这两种机制进行分析。

1.1 水致应力物理机制

对 SiO_2 薄膜的研究表明, 由于气孔壁上水分子的 OH^- 偶极子相互排斥, 使薄膜有膨胀的趋势, 从而引起压应力^[8-13]。J. F. Anzellotti 等人基于 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 复合膜的实验表明, 复合膜的水致应力特性与 SiO_2 薄膜的性质一致^[14]。E. H. Hirsch 建立模型对水致应力幅度与薄膜结构参数的关系进行分析^[8], 得出

$$\sigma = \frac{6\beta^2 I}{10\pi\epsilon a^2} \quad (1)$$

式中: σ 为水分子的 OH^- 偶极子相互排斥引起的水致应力; ϵ 为真空中的介电常数; a 为微孔直径; β 为等效偶极子层单位面积的力矩; I 为相互作用力的积分。由式(1)可以看出, 水致压应力与微孔尺寸的平方成反比。因此, 疏松度较大的薄膜吸水引发的应力很小, 而尺寸很精细的微孔受限于所能容纳的吸附物数量, 同样不会引起大的水致应力。研究表明, 尺寸在 1~10 nm 的气孔对水致应力的产生有明显的贡献^[8]。

1.2 水致应力化学机制

对于真空蒸镀的大部分介质薄膜, 都存在由上述物理机制引起的水致应力。但对于激光薄膜中的 SiO_2 薄膜组分, 还存在着另一种特定的水致应力诱发机制, 即 SiO_2 吸水后发生的水合作用。

H. Leplan 等人采用弹性反冲探测分析及 IR 频谱分析研究了 SiO_2 薄膜化学成分的变化^[15], 发现在存放于外界环境的过程中, SiO_2 和水蒸气分子发生了化学反应, 产生各种形态的硅酸。由于水合作用, SiO_2 的点阵

* 收稿日期: 2008-06-26; 修订日期: 2009-01-04

作者简介: 祝 沛(1982—), 男, 河南南阳人, 硕士, 从事光学检测及工艺研究工作; zhpsiom@yahoo.com.cn。

发生收缩,使薄膜产生收缩趋势从而产生张应力或缓解原有的压应力。同时,随着水合作用的进行,所形成的硅酸中的 HO—Si—OH 基团产生永久电偶极矩,偶极子之间的静电相互作用力将导致张应力。因此,水合作用对 SiO₂ 薄膜的残余应力的影响是:压应力逐渐减小,并向张应力变迁,这是一个进行性、不可逆的过程。

2 实验目的及方法

为了能够在湿度恒定的环境下,观察镀膜光学元件面形变化的时间效应,观察镀膜元件在不同湿度环境下切换时,镀膜光学元件面形变化的湿度效应,以及观察保存在不同湿度环境下,元件面形的变化量,明确镀膜光学元件存放过程中时间效应和湿度的关系,选取 6 片 $\phi 45\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的一级 K9 玻璃作为基底(玻璃材料自身残余应力可忽略),用真空电子束蒸发方法制备介质高反膜。薄膜采用 SiO₂/HfO₂ 层叠构成,沉积温度 200 °C,沉积 HfO₂ 及 SiO₂ 时的氧分压分别为 $1.33 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 及 $6.65 \times 10^{-3}\text{ Pa}$;技术指标为 1 053 nm,45°入射,对 p 分量偏振光高反,反射率 $R > 99\%$ 。这是神光装置基频光束传输反射元件规定的指标要求。

实验样品在制备后立即进行面形测试(检测环境湿度 RH 为 70%),将该数据作为此后比较的基准。然后将样品分别放置于温度恒定 20 °C(与光学检测恒温室温度一致)、湿度可调(RH 调节范围在 15%~95%)的防潮柜中,防潮柜内湿度可通过电子数显湿度计读出。其中 1#,2# 样品放置在湿度恒定为 70%的环境中;3#,6# 样品分别存放在湿度 20%的干燥环境和湿度 90%的潮湿环境中,保存 10 d 后同时转移至湿度为 70%的检测室环境测量;4#,5# 样品一起在湿度 20%的低湿度和湿度 90%的高湿度环境下切换存放。

样品面形采用 ZYGO Mark-GPI 干涉仪进行测试,在此用 p 表征光学元件的面形,其值用 P 表示,对应于该球波面的矢高,且有正负之分,正值代表元件表面凹陷,负值表示表面凸起,其单位一般以波长 λ 表示($1\lambda = 0.6328\text{ }\mu\text{m}$)。以镀膜后初次检验的 P 值作为面形基准,此后每隔一定时间进行跟踪测试,定义 ΔP 为每次测试的 P 值与初次检验的 P 值之间的差值,以此表征存放过程中面形的变化量。

3 实验结果及讨论

3.1 面形变化的时间效应

图 1 表示了 1#,2# 样品在湿度恒定为 70%的环境下,面形随存放时间的变化趋势及变化量。图 1 中,横坐标表示存放时间,纵坐标表示面形变化量。可以看出,在存放过程中, P 值逐渐变大,这表明样品面形向凹陷方向持续变化。从面形变化的趋势和特征来看,这种变化来自于水致应力的化学机制:SiO₂ 薄膜的水合作用,变化量达到了 $\lambda/3$ 以上。这种变化表征了镀膜光学元件面形变化的时间效应。

在存放过程中发现,最初样品面形变化的速度很快,大约 5 d 之后,变化速度明显减缓。面形变化幅度与存放时间近似呈对数关系增长。这种特征是由于随着水合作用的进行,薄膜微孔中水分子附着表面的 Si...O—Si 基团中的 Si 和 O—Si 逐渐被消耗,使得水合作用进行的速率指数衰减。根据我们大量跟踪实验所得的经验,一般在存放 1~3 个月后镀膜元件面形趋于稳定。我们把这个时间段称为镀膜元件的时效力。

3.2 面形变化的湿度效应

图 2 表示了 4#,5# 样品在湿度 20%的低湿度和湿度 90%的高湿度环境下交替切换存放,面形随存放时间的变化趋势和变化量。由图 2 可以看出,在该过程中,4#,5# 样品面形的变化包含了两种趋势:向凹陷方向转变的整体趋势和随湿度变化的振荡,两种趋势分别代表了水致应力的两种机制:水合作用的化学机制使面形向凹陷方向进行性转化(如图 2 中拟合的虚线所示),是一个不可逆的过程;而水分子之间偶极子排斥作用的物理机制与环境湿度密切相关,湿度增大,薄膜微孔中吸附的水分子增多,产生更大的压应力,使镀膜面形产生凸起趋势改变;湿度降低,薄膜微孔对水分子进行解附,水致压应力减小,使面形向凹陷方向变化,这个过程随湿度的变化是可逆的。

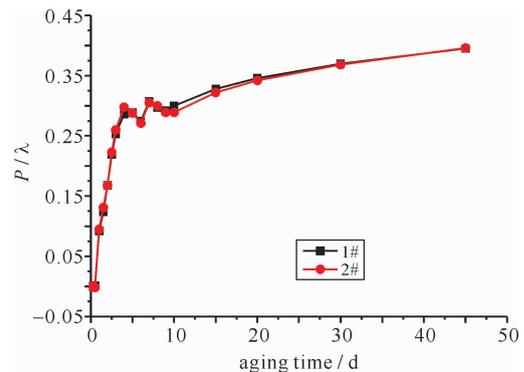


Fig. 1 Variation of 1# and 2# samples' power with aging time

图 1 1#,2# 样品面形随存放时间的变化

3.3 时间效应随湿度的差异

将 3#、6# 样品分别存放在湿度为 20% 和 90% 的环境下, 保存 10 d 后同时转移至湿度为 70% 的检测室环境。图 3 列出了该过程中面形随存放时间的变化量, C_3 和 C_6 分别为 3# 样品和 6# 样品的形变量。

当样品分别保存于湿度 20% 的低湿度环境和湿度 90% 的高湿度环境时, 由图 3 可以看出: 一方面, 由于 SiO_2 薄膜水合作用的进行, 薄膜应力由压应力向张应力变迁, 这种应力变化使元件发生持续性凹陷形变; 另一方面, 存放于高湿度环境的 3# 样品变化量较小, 这是由于 3# 样品吸附的水蒸气数量高于低湿度环境的 6# 样品, 由物理机制引起的压应力抵消了小部分水合作用引起的张应力。在存放 10 d 后, 将两样品同时转移至 70% 的湿度环境。在相同的湿度环境下, 由物理机制引起的水致应力近似相同, 此时剩余的形变量差异则表征了两个样品水合作用进行的程度不同。可以看出, 此时 3# 样品的形变量 C_3 (0.273λ) 小于 6# 样品形变量 C_6 (0.324λ), 表明 3# 样品的水合作用进行的程度小于 6# 样品。该结果表明: 水合作用的推进速率与存放环境的湿度成正比, 在高湿度环境下存放的样品, 其薄膜的水合作用进行的速度较快; 而低湿度环境下存放的样品, 其水合作用速度较慢。

4 结 论

本文通过一系列跟踪实验观察了镀制介质高反膜的 K9 材料光学元件存放过程中的面形变化趋势, 得出以下几点重要结论: 在湿度恒定的存放环境中, 随存放时间的推移, 镀膜元件面形向凹陷方向持续变化, 初期变化速度较快, 在一周后明显减缓, 一般在 1~3 个月后趋于稳定。这种变化趋势是不可逆的。就本实验所选取的样品而言, 这种变化量在 $\lambda/3$ 以上; 镀膜元件的面形具有湿度敏感性, 随湿度增大, 面形向凸起方向变化, 反之亦然。该过程是可逆的; 镀膜元件面形变化的时间效应和湿度效应也存在关联, 在高湿度环境下存放的样品, 其薄膜的水合作用进行的速度较快, 面形变化的时间效应被加速; 反之亦然。这些结论在神光装置中常用的 K9 材料高反光学元件中得到了验证, 强激光装置中的其它膜系、基底材料的镀膜元件也存在类似的特性, 其具体表现需要进一步实验来明确。

参考文献:

- [1] 胡建平, 邱服民, 马平, 等. $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 高反膜、增透膜和偏振膜的 1 064 nm 激光损伤特性[J]. 光学技术, 2001, **27**(6):507-511. (Hu Jianping, Qiu Fumin, Ma Ping, et al. 1 064 nm pulse laser damage of hafnia-silica multilayer coatings. *Optical Technique*, 2001, **27**(6):507-511)
- [2] 范瑞瑛, 范正修. 薄膜应力分析及一些测量结果[J]. 光学仪器, 2001, **23**(5-6):84-91. (Fan Ruiying, Fan Zhengxiu. Stress analysis of thin films and some testing results. *Optical Instruments*, 2001, **23**(5-6):84-91)
- [3] 邵淑英, 范正修, 范瑞瑛, 等. ZrO_2 薄膜残余应力实验研究[J]. 光学学报, 2004, **24**(4):437-441. (Shao Shuying, Fan Zhengxiu, Fan Ruiying, et al. Study of residual stress in ZrO_2 thin films. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(4):437-441)
- [4] Macleod H A. Structure-related optical properties of thin films[J]. *J Vac Sci Technol A*, 1986, **4**(3):418-422.
- [5] Karl H G. Microstructure of vapor-deposited optical coatings[J]. *Appl Opt*, 1984, **23**(21):3806-3816.
- [6] Tang Q, Kazuo K, Shigetaro O, et al. Mechanism of columnar microstructure growth in titanium oxide thin films deposited by ion-beam assisted deposition[J]. *J Vac Sci Technol A*, 1999, **17**(6):3379-3384.
- [7] Seth L, Jyhmin C. Model for columnar microstructure of thin solid films[J]. *Phys Rev Lett*, 1986, **56**(13):1396-1399.
- [8] Hirsch E H. Stress in porous thin films through adsorption of polar molecules[J]. *Appl Phys*, 1980, **13**(11):2081-2094.

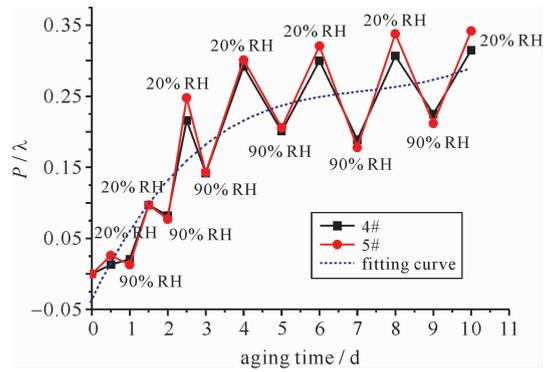


Fig. 2 Variation of 4# and 5# samples' power with aging time and humidity

图 2 4#, 5# 样品面形随存放时间和湿度变换的变化

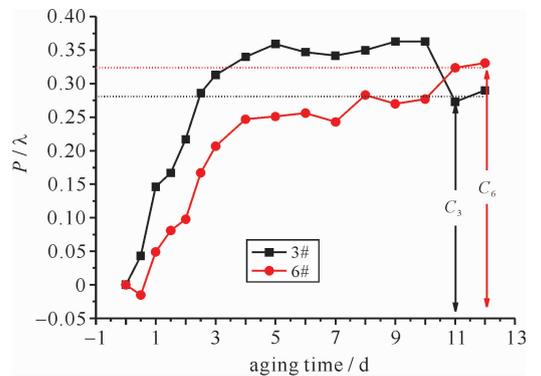


Fig. 3 Variation of 3# and 6# samples' power with aging time

图 3 3#, 6# 样品面形随存放时间的变化

- [9] Leplan H, Geenen B. Residual stress in evaporated silicon dioxide thin films; Correlation with deposition parameters and aging behavior[J]. *J Appl Phys*, 1995, **78**(2):962-968.
- [10] Blech I, Cohen U. Effects of humidity on stress in thin silicon dioxide films[J]. *J Appl Phys*, 1982, **53**(6):4202-4207.
- [11] Park Y, Lee J K, Jung I, et al. Evolution of residual stress in plasma-enhanced chemical-vapor-deposited silicon dioxide film exposed to room air[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, **75**(24):3811-3813.
- [12] Brunet-Bruneau A, Rivory J, Rafin B. Infrared ellipsometry study of evaporated SiO₂ films; Matrix densification, porosity, water sorption [J]. *J Appl Phys*, 1997, **82**(2):1330-1335.
- [13] Sankur H, Gunning W. Sorbed water and intrinsic stress in composite TiO₂-SiO₂ films[J]. *J Appl Phys*, 1989, **66**(2):807-812.
- [14] Anzellotti J F, Smith D J, Sezupak R J, et al. Stress and environmental shift characteristics of HfO₂/SiO₂ multilayer coating[C]// Proc of SPIE. 1997, **2966**:258-264.
- [15] Leplan H, Robic J Y, Pauleau Y. Kinetics of residual stress evolution in evaporated silicon dioxide films exposed to room air[J]. *J Appl Phys*, 1996, **79**(9):6926-6931.

Aging and humidity effects of optical surface deformation after deposition

Zhu Pei, Shen Weixing, Chen Weihua, Zhang Wei

(Joint Laboratory of High Power Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 800-211, Shanghai 201800, China)

Abstract: To study the deformation of optical surface when optical components deposited with high power laser films are exposed to room air, theoretical analysis was carried out to make clear that water-induced stress is and it is the main reason to cause such optical surface deformation including two formation mechanism; physical mechanism and chemical mechanism. A series of experiments were designed to investigate the transformation tendency of film stress, and the deformation was found with aging effect and humidity effect during storage. Which corresponding to the chemical mechanism and physical mechanism respectively.

Key words: film; water-induced stress; surface; aging effect; humidity effect