

多层介质膜脉宽压缩光栅清洗方法研究

邹溪^{1,2,3,4}, 晋云霞^{1,2}, 孔钒宇^{1,2}, 王勇禄^{1,2}, 张益彬^{1,2}, 邵建达^{1,2}

(1. 中国科学院 上海光学精密机械研究所, 薄膜光学实验室, 上海 201800; 2. 中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800; 3. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049; 4. 上海科技大学 物质科学与技术学院, 上海 201210)

摘要: 采用 SPM(Sulfuric-Peroxide Mixtures, 98wt% H_2SO_4 +30wt% H_2O_2)+兆声(方法 1)和氧等离子体+HPM(Hydrochloric/Peroxide Mixture, 37wt% HCl +30wt% H_2O_2 + DIH_2O)+兆声(方法 2)两种清洗方法对多层介质膜脉宽压缩光栅进行清洗, 并对清洗前后样品的表面元素含量、衍射效率、表面粗糙度、表面温升以及激光损伤阈值等参数进行测量以评估两种清洗方法清洗效果。在入射角 70° , 脉宽 12 ns, s 偏振, 波长 1064 nm 的激光辐照下, 经过清洗方法 1 清洗后的光栅样品单脉冲激光损伤阈值为 7.55 J/cm^2 , 而方法 2 清洗后的样品损伤阈值为 5.32 J/cm^2 。另外, 虽然经过方法 2 清洗后样品表面杂质含量更低, 但是在衍射效率、表面粗糙度和表面温升都劣于经方法 1 清洗后的样品, 进一步分析发现方法 2 中氧等离子体清洗过程引入的 Fe 元素影响了其样品损伤性能和温升性能。因此, SPM 清洗方法可以作为多层介质膜脉宽压缩光栅提升抗激光损伤性能的优化清洗方案。

关键词: 多层介质膜; 脉宽压缩光栅; 氧等离子体; SPM; HPM

中图分类号: TH745 文献标识码: A

Cleaning Methods for Multilayer Dielectric Pulse Compression Gratings

ZOU Xi^{1,2,3,4}, JIN Yun-Xia^{1,2}, KONG Fan-Yu^{1,2}, WANG Yong-Lu^{1,2}, ZHANG Yi-Bin^{1,2}, SHAO Jian-Da^{1,2}

(1. Laboratory of Thin Film Optics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China)

Abstract: Two cleaning methods for multilayer dielectric pulse compression gratings (MDG) were studied. The first method is SPM (Sulfuric-Peroxide Mixtures, 98wt% H_2SO_4 +30wt% H_2O_2) + megasonic, and the second method is Oxygen plasma + HPM (Hydrochloric/Peroxide Mixture, 37wt% HCl +30wt% H_2O_2 + DIH_2O) + megasonic. To compare the cleaning effectiveness, the element content of sample surface, diffraction efficiency, surface roughness, temperature rising and laser damage induced threshold (LIDT) were measured. The 1-on-1 LIDT of samples cleaned by the first and the second methods are 7.55 and 5.32 J/cm^2 respectively, with 1064 nm laser pulse (12 ns, s-polarized) at incidence angle of 70° . In addition, the sample cleaned by the second method has lower surface contamination content, but the sample cleaned by the first method has better performance in diffraction efficiency, surface roughness and temperature rising. By further analyzing, we find that element Fe brought by oxygen plasma cleaning process in the second method is the factor that affects the damage performance and temperature rising. Therefore, the cleaning

收稿日期: 2019-01-28; 收到修改稿日期: 2019-03-08

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(11604352, 61875212); 上海市科学技术委员会(16JC1420600)

National Natural Science Foundation of China (11604352, 61875212); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (16JC1420600)

作者简介: 邹溪(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: zouxi@siom.ac.cn

通讯作者: 邵建达, 研究员. E-mail: jdshao@siom.ac.cn

method based on the first one, the SPM + megasonic is better for improving the laser damage performance of MDG.

Key words: multilayer dielectric; pulse compression grating; oxygen plasma; SPM; HPM

随着基于啁啾放大技术(CPA, Chirped Pulse Amplification)的高功率激光系统的发展^[1-7], 脉宽压缩光栅作为关键元件,其性能要求越来越高,尤其是激光损伤阈值和衍射效率^[8]。对于用于高功率激光系统中的光栅而言,制备过程中带来的表面杂质污染将导致强烈的激光吸收以致光栅损伤^[9-10],因此清洗掉光栅的表面污染对光栅的抗激光损伤性能提升有着举足轻重的意义。国内外有许多学者曾做过相关实验, Ashe 等^[10-11]第一次提出 SPM (98wt% H_2SO_4 +30wt% H_2O_2)的清洗方法,经清洗后的多层介质光栅在 61° 入射角, 10 ns 脉宽, s 偏振, 1053 nm 波长激光辐照下的激光损伤阈值为 2.95 J/cm^2 。陈上碧等^[12]通过氧等离子体清洗去除光刻胶和碳氟化合物,并结合 HPM 溶液(37wt% HCl +30wt% H_2O_2 + DIH_2O)清洗去除金属元素得到了较好的清洗效果,清洗后的多层介质脉宽压缩光栅在 66.4° 入射角、s 偏振激光下-1 级衍射效率大于 95%, 在 10 ns 脉宽, 1053 nm 波长激光辐照下激光损伤阈值为 1.6 J/cm^2 , 并且他认为 C-F 键是影响光栅损伤阈值的关键。他^[13]通过 SPM 清洗方法有效去除了多层介质膜脉宽压缩光栅表面的污染得到了很好的光栅表面清洁度。Howard 等^[14]通过结合 SPM、等离子清洗方法、HPM、DHF 等得到一种低温化学清洗,清洗后的多层介质膜脉宽压缩光栅在入射角 61° 、波长 1054 nm、10 ps 脉宽下的激光损伤阈值为 4.01 J/cm^2 , 平均衍射效率超过 97.6%, 但是此清洗过程较为复杂,容易引入其他不定影响因素。经过前期反复试验,发现了 SPM+兆声清洗和氧等离子体+HPM+兆声清洗

两种清洗方法都有提升多层介质脉宽压缩光栅表面清洁度和光栅抗激光损伤性能的潜力,并且简单易实现,为了追求更好的多层介质脉宽压缩光栅清洗方案,必须对此两种清洗方法做出评估。

本研究系统对比了 SPM+兆声清洗和氧等离子体+HPM+兆声清洗两种清洗方法对实验室制备的多层介质脉宽压缩光栅的清洗效果,通过 X 射线光电子能谱(XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)测试,衍射效率(DE, Diffraction Efficiency)测试,原子力显微镜(AFM, Atomic Force Microscope),表面温升测量,激光损伤测试评估这两种清洗方法的优劣。

1 实验方法

本实验样品采用的多层介质膜脉宽压缩光栅,其制备流程如图 1 所示,首先采用电子束蒸发在石英基底镀制 HfO_2 和 SiO_2 高低折射率多层膜,膜系结构为 $(\text{H2L})^9\text{H3L0.056H}$,然后在顶层涂布光刻胶,后经曝光,显影,反应离子束刻蚀,以及最后的清洗得到光栅。根据光栅制备工艺,制备过程中产生的光刻胶、刻蚀气体是光栅表面杂质的主要来源,因此采用刻蚀后的样品作为清洗实验的研究对象。

两种清洗方法的清洗过程如图 2 所示。清洗方法 1 中,首先采用 98wt% H_2SO_4 、30wt% H_2O_2 按体积比 4 : 1 配比的 SPM 溶液,并借助 90°C 水浴环境对样品清洗 30 min,接着用去离子水冲洗样品 5 min,最后再用 600 W 兆声以去离子水为媒介清洗 5 min

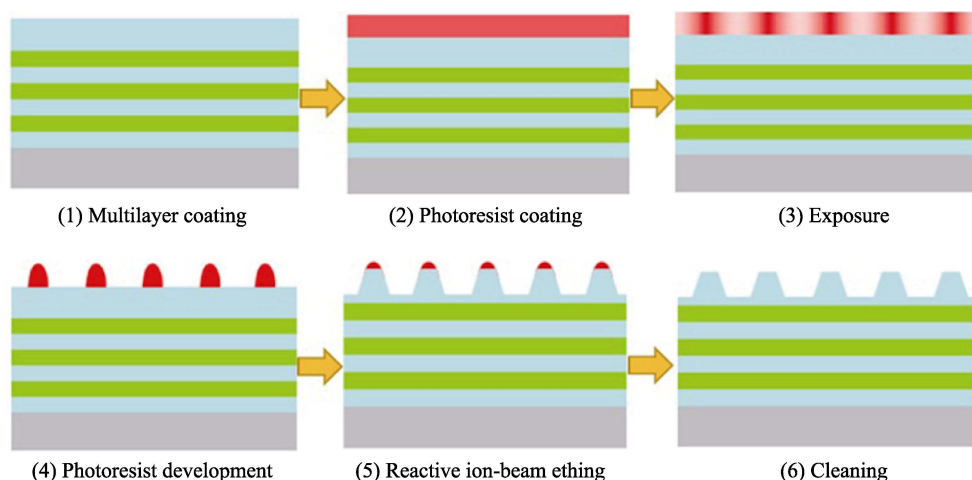


图 1 多层介质膜脉宽压缩光栅的制备流程

Fig. 1 Fabrication process of multilayer dielectric pulse compression grating

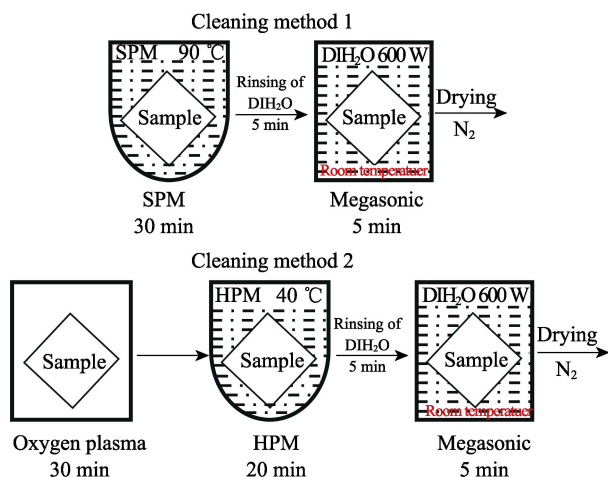


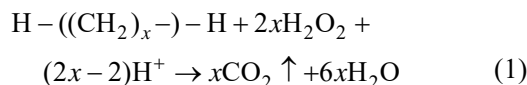
图 2 两种清洗方法的清洗流程

Fig. 2 Cleaning processes of two cleaning methods

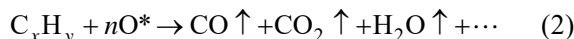
后用 N₂ 吹干出样。清洗方法 2 中, 首先采用氧等离子体清洗在 600 W 下处理 30 min (采用北京创世威纳科技有限公司的 RIE-300 型等离子体灰化机), 再用 37wt%HCl、30wt%H₂O₂、去离子水(DIH₂O)按体积比 1:1:7 配比的 HPM 溶液借助 40 °C 水浴环境对样品清洗 20 min, 接着用去离子水冲洗样品 5 min, 最后再用 600 W 兆声辅助清洗 5 min 后用 N₂ 吹干出样。对上述两种清洗方法清洗前后的样品的元素含量, 衍射效率, 表面形貌, 表面温升和激光损伤阈值进行了测量。

2 结果与讨论

方法 1 中, SPM 通过浓硫酸碳化除去光刻胶等有机物, 并通过 H₂O₂ 迅速氧化生成挥发性气体, 浓硫酸也能与金属离子反应去除金属离子^[15], 反应过程如下:



方法 2 中, 氧等离子体清洗主要针对光刻胶等有机物, 清洗机理为光刻胶中的主要成份 C、H 会与氧等离子体产生的 O 自由基结合生成气体被抽走, 此过程可以表示如下^[16]:



而 HPM 通过 HCL 的氢离子与金属离子生成金属阳离子, 并与氯离子结合被冲洗掉。

兆声清洗通过加速溶液分子连续高速冲击样品表面^[17], 使得表面附着的微小颗粒被强制去除并进入清洗液中。

2.1 XPS 测试

采用 Thermo Scientific 公司生产的型号为 K-Alpha

的 X 射线光电子能谱仪测试样品表面元素含量, 对每个样品测试多个不同的点并取平均值以消除测量误差, 测试结果如图 3 所示。可以看到清洗前的样品表面主要杂质为 C、F, 以及少量的 Mo, 主要来源于光刻胶和刻蚀气体 CHF₃, 将除 O、Si、Hf 元素以外所有元素含量之和定义为表面杂质(Surface Contaminants, SC)含量, 未清洗的样品表面杂质含量非常高, 达到了 50%, 清洗后的样品杂质含量都有了大幅降低。经方法 1 中清洗后的样品表面杂质有只有 C、F 两种元素, 杂质含量为 7.42%, 而方法 2 清洗后的样品杂质含量为 5.3%。虽然方法 2 清洗后的杂质含量低于方法 1, 但是发现了 2.15% 的 Fe 杂质元素。

2.2 DE 测试

采用实验室自行设计搭建的衍射效率测试平台^[18]对未清洗和两种方法清洗后的样品进行了-1 级衍射效率测试, 测试激光波长在 1000~1100 nm 范围内, 测试角度为 70°, s 偏振, 测试结果如图 4 所示。

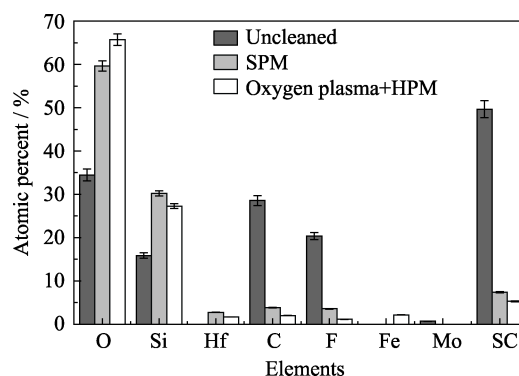


图 3 未清洗的样品和两种清洗方法清洗后样品的元素含量以及表面杂质(Surface Contaminants, SC)含量

Fig. 3 Element contents and surface contaminants (SC) contents of uncleaned sample and cleaned samples by two cleaning methods

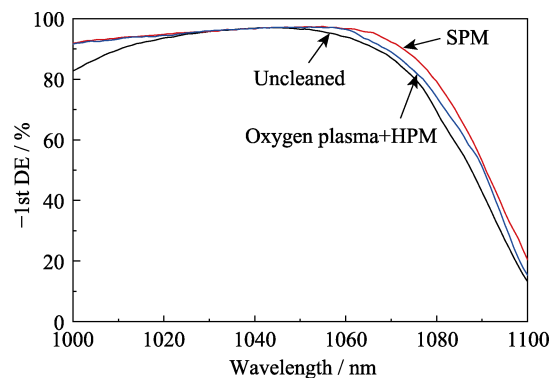


图 4 未清洗样品和两种清洗方法清洗后样品的-1 级衍射效率

Fig. 4 The -1st diffraction efficiencies (DE) of uncleaned sample and cleaned samples by two cleaning methods

两种清洗方法对比未清洗的样品衍射效率有小幅提升,在光栅使用波长 1053 nm 处,未清洗的样品-1 级衍射效率为 96.16%。经过方法 1 清洗后的样品在 1053 nm 处-1 级衍射效率为 97.24%,衍射效率大于 95%的波长范围为 1021~1066 nm;经过方法 2 清洗后的样品在 1053 nm 处的衍射效率 97.10%,衍射效率大于 95%的波长范围为 1025~1062nm。由此可以发现经过方法 1 清洗后的样品衍射效率性能略好于方法 2 清洗后的样品。

2.3 AFM 测试

采用 Veeco 公司的 Dimensison-3100 型号原子力显微镜,对未清洗的样品以及两种清洗方法清洗后的样品表面进行了测试,得到的结果如图 5 所示。从图中可以看到未清洗样品表面有大量的残留光刻胶等杂刺,而经过清洗的样品表面光刻胶残留显著降低。经过方法 1 清洗的光栅槽顶和槽底都较为平整,因此认为方法 1 清除光刻胶比较彻底;而经过方法 2 清洗后的光栅槽顶还可以看到明显的残留杂刺,这说明方法 2 对于光刻胶残留的去除能力相比方法 1 较差。根据测试结果,方法 1 和方法 2 的清洗后的光栅样品槽顶表面粗糙度分别为 4.122 和 26.611 nm,方法 1 清洗后光栅样品表面粗糙度明显优于方法 2 清洗后样品。

2.4 表面温升实验

在不同功率连续激光辐照下,对未清洗以及两种方法清洗后的样品表面温升变化进行了测试,激光波长为 1064 nm,入射角度为 70°,采用红外热像仪读取样品表面温度,测试结果如图 6。可以看到未清洗的样品表面随着激光功率增大温度升高很快,在最大功率为 419 W 下表面温度达到了 122 °C,可见光栅表面污染对激光吸收之强烈,而经过两种方法清洗的样品表面温升速率明显降低。相比之下,经过方法 1 清洗后的样品表面温升速率要低于方法 2 清洗的样品,且方法 1 清洗样品在 419 W 辐照功率下表面温度只有 30 °C,而方法 2 清洗样品在 419 W

辐照功率下表面温度达到 41 °C,两者差距明显。

2.5 激光损伤测试

采用自行搭建的激光损伤测试系统对两种清洗方法清洗后的样品抗激光损伤阈值进行了测试,光路如图 7 所示^[19],测试条件为波长 1064 nm, s 偏振,脉宽 12 ns,入射角 70°。通过 1/2 玻片和偏振片组成能量调节系统调节激光的能量密度,随后的 1/2 玻片用来调节激光偏振态。采用 1-on-1 激光损伤测试标准对样品进行测试,损伤阈值结果如表 1 所示。经过方法 1 清洗后的样品损伤阈值(LIDT)为 7.55 J/cm²,经过方法 2 清洗后的样品损伤阈值为 5.32 J/cm²。可以看到,方法 1 清洗后的光栅激光损伤阈值有较大优势,与以上温升实验结果相一致。

从以上测试结果我们看到,采用方法 1 清洗后的样品在抗激光损伤性能、连续激光表面温升、表面粗糙平整度和衍射效率方面都优于采用方法 2 清洗后的样品,究其原因,方法 2 清洗后的样品表面金属元素和未清洗完全的杂刺对激光能量吸收较大是导致其抗激光损伤性能下降的原因。

为了找到方法 2 中何时引入的 Fe 元素,对方法 2 进行了细化测试,即对氧等离子体清洗后和 HPM 清洗后的样品表面元素含量进行了测试,结果如表 2 所示。从表中可以看到,由于氧等离子体清洗过程带来了 Fe 元素,在后续的 HPM 清洗后 Fe 含量有所降低,但还是有 2%左右,但这足以影响样品的抗激光损伤性能。

3 结论

本文详细研究了多层介质膜脉宽压缩光栅的两种常用清洗方法,即 SPM (98wt%H₂SO₄+30wt%H₂O₂)+兆声(方法 1)和氧等离子体+HPM (37wt%HCl+30wt%H₂O₂+DIH₂O)+兆声(方法 2)。通过测试清洗前后表面元素含量变化、衍射效率、表面粗糙度、连续激光表面温升以及激光损伤阈值,可以发

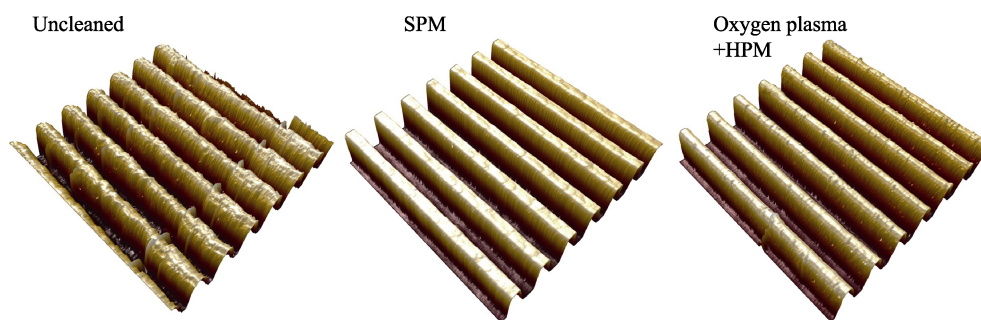


图 5 原子力显微镜测试的未清洗样品和两种清洗方法清洗后样品的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of uncleaned sample and cleaned samples by two cleaning methods measured by AFM

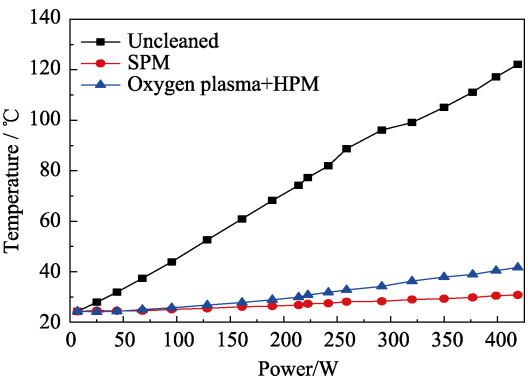


图 6 未清洗样品和两种清洗方法清洗后样品表面温度随激光功率的变化

Fig. 6 Surface temperature of the uncleaned samples and cleaned samples by two cleaning methods changed with the laser power

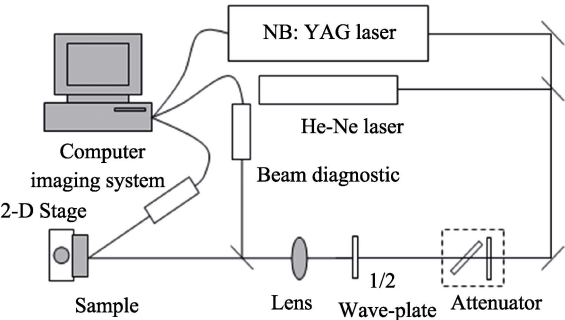


图 7 激光损伤测试系统

Fig. 7 The laser damage testing system

表 1 两种方法清洗后样品的损伤阈值
Table 1 Laser damage threshold of samples cleaned by two cleaning methods

Cleaning method	SPM (method 1)	Oxygen plasma + HPM (method 2)
LIDT/(J·cm ⁻²)	7.55	5.32

表 2 方法 2 单步清洗后 Fe 元素含量
Table 2 Content of Fe element after the single step in cleaning method

Cleaning process	Post-oxygen plasma	Post-HPM
Fe/at%	7.55	2.1

现经过方法 1 清洗后样品的抗激光损伤性能、表面温升、表面粗糙度和衍射效率优于方法 2 清洗后的样品。虽然方法 2 清洗后样品表面具有更低的杂质含量,但是氧等离子体灰化去胶过程中所引入的 Fe 元素是降低光栅抗激光性能的关键因素。因此,对于多层介质膜脉宽压缩光栅,SPM (98wt% H_2SO_4 +30wt% H_2O_2)+兆声的清洗方法能够在保证光栅样品表面洁净度和衍射效率的前提下更能提升其抗激光损伤性能,是一种比氧等离子体+HPM (37wt% HCl +30wt% H_2O_2 + DIH_2O)+兆声清洗方法更简便更有效的清洗方案。

参考文献:

[1] MAINE P, STRICKLAND D, BADO P, *et al.* Generation of ultra-high peak power pulses by chirped pulse amplification. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1988, **24**(2): 398–403.

[2] CLAUSNITZER T, LIMPET J, ZOLLNER K, *et al.* Highly efficient transmission grating in fused silica for chirped-pulse amplification systems. *Applied Optical*, 2003, **42**(34): 6934–6938.

[3] WANG X L, LU X M, GUO X Y, *et al.* Experimental investigation on pulse-contrast degradation caused by surface reflection in optical parametric chirped-pulse amplification. *Chinese Optics Letters*, 2018, **16**(5): 053201.

[4] GAN Z B, LIANG X Y, YU L H, *et al.* Comparison of high-energy multi-pass Ti: sapphire amplifiers with a different Ti-dopant concentration. *Chinese Optics Letters*, 2017, **15**(9): 091401.

[5] HU D X, TAO Y D, MA J G, *et al.* Analysis and evaluation of idler absorption for quasi-parametric chirped-pulse amplification. *Chinese Optics Letters*, 2018, **16**(12): 121901.

[6] ZHU J Q, XIE X L, SUN M Z, *et al.* Analysis and construction status of SG-II 5PW laser facility. *High Power Laser Science and Engineering*, 2018, **6**(2): e29.

[7] LIANG X, XIE X L, KANG J, *et al.* Design and experimental demonstration of a high conversion efficiency OPCPA pre-amplifier for petawatt laser facility. *High Power Laser Science and Engineering*, 2018, **6**(4): e58.

[8] WANG J P, JIN Y X, SHAO J D, *et al.* Optimization design of an ultrabroadband, high-efficiency, all-dielectric grating. *Optical Letters*, 2010, **35**(2): 187–189.

[9] MA P, PAN F, CHEN S L. Contamination process and laser-induced damage of $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ coatings in vacuum. *Chinese Optics Letters*, 2009, **7**(7): 643–645.

[10] ASHE B, GIACOFEI C, MYHRE G, *et al.* Optimizing a cleaning process for multilayer-dielectric(MLD) diffraction grating. *Proc. of SPIE*, 2007, **6720**: 67200N.

[11] ASHE B, MARSHALL K L, GIACOFEI C, *et al.* Evaluation of cleaning methods for multilayer diffraction gratings. *Proc. of SPIE*, 2007, **6403**: 64030O.

[12] CHEN S B, SHENG B, QIU K Q, *et al.* Cleaning method for improving laser induced damage threshold of multilayer dielectric pulse compressor grating. *High Power Laser and Particle Beams*, 2012, **24**(11): 2631–2636.

[13] CHEN S B, SHENG B, XU X D, *et al.* Wet-cleaning of contaminants on the surface of multilayer dielectric pulse compressor gratings by the piranha solution. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2010, **7655**: 765522.

[14] HOWARD H P, AIELLO A F, DRESSLER J G, *et al.* Improving the performance of high-laser-damage threshold, multilayer dielectric pulse-compression gratings through low-temperature chemical cleaning. *Applied Optical*, 2013, **52**(8): 1682–1692.

[15] KNOTTER M, STEWART N, SHARP I, *et al.* Performing selective etch of Si_3N_4 and SiO_2 using a single-wafer wet-etch technology. *Micro-Santa Monica*, 2005, **23**(1): 47–52.

[16] TANAKA K, HAMAMOTO K, SAKAYA N, *et al.* Cleaning characteristics of contaminated imaging optics using 172 nm radiation. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, **46**(9B): 6150–6154.

[17] KIM W, KIM T H, CHOI J, *et al.* Mechanism of particle removal by megasonic wave. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(8): 081908.

[18] HE K, WANG J, HOU Y, *et al.* High-spectral-resolution characterization of broadband high-efficiency reflection gratings. *Applied Optics*, 2013, **52**(4): 653–658.

[19] 李大伟. 光学薄膜的长脉冲激光损伤机制及其测试研究. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所博士学位论文, 2008.