

中国科学院上海光学精密机械研究所

## 硕士研究生毕业论文摘要

论文题目 真空蒸镀光学元件面形变化  
机制研究

专 业 光学工程

研究生姓名 祝沛

导师姓名 朱健强

研究生入学时间 2005.9

2008 年 5 月 30 日

## 独创性声明

本人声明所呈的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院上海光学精密机械研究所或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究工作所做的任何贡献，均已在论文中做了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 祝沛

签字日期：2008年 6月 16日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解中国科学院上海光学精密机械研究所有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子文件，允许论文被查阅和借阅。本人授权中国科学院上海光学精密机械研究所可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 祝沛

签字日期：2008年 6月 16日

指导教师签名： 牛

签字日期：2008年 6月 16日

学位论文作者毕业去向： 中科院上海光机所

工作单位： 中科院上海光机所

电话： 13774298096

通信地址： 上海嘉定区清河路370号

邮编： 201800

电子邮件地址： zhpsiom@yahoo.com.cn

## 真空蒸镀光学元件面形变化机制研究

祝 沛

导师：朱健强 研究员

### 摘 要

在惯性约束聚变（ICF）装置中，为了提高激光驱动系统的输出光束质量，需要对光学元件的面形进行严格控制。为了提高光学元件性能，元件表面需要镀制激光薄膜。然而镀膜后元件面形会发生改变。目前针对薄膜应力造成的形变的研究工作较多，通过调整沉积参数来减小薄膜应力，控制光学元件的面形变化。在实际的工艺研究中发现两个问题：首先，在真空蒸发镀膜之后，部分光学元件发生了与薄膜应力作用不符的无规则形变，面形难以控制；其次，在镀膜元件的存放过程中，面形受各种环境因素影响较大，其中的规律尚未得到明确。本文将结合这些难点，分别开展一系列基础性研究工作。

首先，对真空蒸镀过程中，基底自身应力的分布状态变化进行了分析。通过建模分析表明，由装夹产生的基底自重应力和温度梯度形成的热应力对镀膜元件的面形影响很小，可忽略不计。通过实验证明，基底在材料熔制和研磨加工中形成的残余应力是无规则形变的来源，并验证了在光学加工流程中加入精密退火工序，可有效消除基底残余应力，有效降低蒸镀热过程中基底的无规则形变。

针对镀膜后变形最严重的高反射光学元件，分析了激光高反膜的应力性质。实验结果表明激光高反膜应力通常表现出压应力，致使镀膜元件面形趋于突起。

研究了镀膜元件在存放过程中面形的变化机制，明确  $\text{SiO}_2$  薄膜多孔的微结构吸附环境中水分子形成水致应力，使薄膜残余应力发生变迁。水致应力源于：水分子偶极矩相互排斥的物理机制和水合作的化学机制。一系列跟踪实验被设置用于研究薄膜应力的变化趋势，结果表明随存放时间的延长，薄膜应力由压应力向张应力转变，镀膜元件面形向凹陷方向变化；随环境湿度的升高，水致压应力将增大，元件形变趋于凸起，反之亦然。

关键词：面形，基底应力，薄膜应力，水致应力，光学加工

# **Research on mechanism of optical surface deformation in vacuum evaporating deposition**

Pei Zhu

Directed by: Prof. Jianqiang Zhu

## **Abstract**

In order to improve output beam quality in ICF device, the optical element figure must be controlled strictly. Laser films should be deposited on optical element surface to improve optical performance. However, the figure will be changed after deposition. Presently the deformation induced by film stress is investigated, and people attempt to reduce film stress by adjust deposition parameter to control optical element figure variation. However, two problems were found in technics research: firstly, irregular deformation was occurred on part optical element which is without film stress effect. Meanwhile, optical figure would be changed with environmental factor alternation during storing time, the regularity is under definition. we have carried out the fundamental research in the following respects:

Substrate stress redistribution is analyzed in vacuum evaporating deposition, A model was built to confirm that the gravitational stress formed by sustain and thermal stress induced by temperature gradient influence little to optical element figure after deposition. The experimental results show that the irregular deformation of the substrate is caused by the residual stress and can be eliminated by fine annealing the substrate before polished.

The stress nature of high-reflection film is analyzed, and the experimental results show that the compressive stress in high-reflection film will made optical element convex.

The deformation mechanism during storing time is investigated, which shows that film stress is changed by water-induced stress formed by the adsorption of water vapor molecules on the porous  $\text{SiO}_2$  film. The water-induced stress is formed by two mechanism: electrostatic dipole interactions between the adsorbed water molecules and hydration of silica. A series of experiment is designed to investigate the transition tendency of film stress, and the results show that a compressive-tensile

stress transition is observed during the storing time which made the figure concave progressively; and the water induced compressive stress will be changed with humidity with the same tendency.

Key word: figure, substrate stress, film stress, water-induced stress, optical fabrication

# 目 录

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 1 综述 .....                  | 1  |
| 1.1 课题的背景和意义 .....          | 1  |
| 1.2 国内外研究现状和存在的问题 .....     | 5  |
| 1.2.1 镀膜元件形变原因 .....        | 5  |
| 1.2.2 薄膜应力与基底应变的关系 .....    | 5  |
| 1.2.3 面形控制中遇到的难题 .....      | 6  |
| 1.3 本文的主要研究目的和内容 .....      | 7  |
| 2 基底应力的影响 .....             | 8  |
| 2.1 引言 .....                | 8  |
| 2.2 基底应力的形成机制 .....         | 8  |
| 2.2.1 自重应力 .....            | 9  |
| 2.2.2 热应力 .....             | 9  |
| 2.2.3 玻璃熔制过程中残余应力 .....     | 11 |
| 2.2.4 研磨加工应力 .....          | 12 |
| 2.3 暂时应力引起的形变 .....         | 15 |
| 2.3.1 自重应力和热应力引起的预形变量 ..... | 16 |
| 2.3.2 暂时应力撤除后基底剩余形变量 .....  | 18 |
| 2.4 残余应力引起的形变 .....         | 21 |
| 2.4.1 残余应力作用的定性分析 .....     | 21 |
| 2.4.2 残余应力影响的实验观察 .....     | 22 |
| 2.5 控制手段探讨 .....            | 25 |
| 3 薄膜应力的影响 .....             | 27 |
| 3.1 引言 .....                | 27 |
| 3.2 薄膜应力的类别和形成机制 .....      | 27 |
| 3.2.1 本征应力 .....            | 28 |
| 3.2.2 热应力 .....             | 30 |
| 3.2.3 外致应力 .....            | 32 |
| 3.3 薄膜应力与基底面形的关系 .....      | 33 |
| 3.4 激光高反膜的应力状态 .....        | 34 |

|       |                                |    |
|-------|--------------------------------|----|
| 3.4.1 | SiO <sub>2</sub> 膜残余应力分析 ..... | 34 |
| 3.4.2 | HfO <sub>2</sub> 膜残余应力分析 ..... | 36 |
| 3.4.3 | 复合膜的总体残余应力 .....               | 37 |
| 3.5   | 控制手段探讨 .....                   | 38 |
| 4     | 水致薄膜应力的影响 .....                | 40 |
| 4.1   | 引言 .....                       | 40 |
| 4.2   | 水致应力形成机制及特征 .....              | 41 |
| 4.2.1 | 真空蒸镀薄膜微结构分析 .....              | 41 |
| 4.2.2 | 水致应力物理机制 .....                 | 42 |
| 4.2.3 | 水致应力化学机制 .....                 | 47 |
| 4.3   | 镀膜元件存放期面形变化特性 .....            | 52 |
| 4.3.1 | 实验目的及方法 .....                  | 52 |
| 4.3.2 | 实验结果及讨论 .....                  | 53 |
| 4.4   | 镀膜元件时效期后追踪实验 .....             | 60 |
| 4.5   | 实验结果总结及讨论 .....                | 62 |
| 4.6   | 控制手段探讨 .....                   | 64 |
| 5     | 总结与展望 .....                    | 66 |
| 5.1   | 主要工作 .....                     | 66 |
| 5.2   | 创新点 .....                      | 67 |
| 5.3   | 后续工作建议 .....                   | 67 |
|       | 参考文献 .....                     | 68 |
|       | 祝沛硕士期间发表的论文 .....              | 72 |
|       | 祝沛个人简历 .....                   | 73 |
|       | 致谢 .....                       | 74 |

## 附图索引

|                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 图 1-1 ZYGO GPI 平面干涉仪光路原理图 .....                                                                   | 3  |
| 图 1-2 真空电子束蒸发镀膜装置示意图 .....                                                                        | 4  |
| 图 1-3 薄膜应力成因模型图 .....                                                                             | 5  |
| 图 1-4 薄膜压应力和张应力使基底变形示意图 .....                                                                     | 6  |
| 图 2-1 夹具支撑方式 .....                                                                                | 9  |
| 图 2-2 基底热应力产生机制 .....                                                                             | 10 |
| 图 2-3 玻璃中永久应力产生示意图 .....                                                                          | 12 |
| 图 2-4 亚表面损伤形成过程示意图 .....                                                                          | 13 |
| 图 2-5 压痕实验产生的塑性形变区、径向裂纹和横向裂纹 .....                                                                | 14 |
| 图 2-6 样品后表面研磨处理前后参考面面形 .....                                                                      | 15 |
| 图 2-7 基底自重变形示意图 .....                                                                             | 16 |
| 图 2-8 基底热应力变形示意图 .....                                                                            | 17 |
| 图 2-9 暂时应力状态变化对薄膜/基底系统的影响 .....                                                                   | 18 |
| 图 2-10 残余应力作用下各个状态形变示意图 .....                                                                     | 21 |
| 图 2-11 1#(a)、2#(b)样品热烘烤前后面形（左边为热烘烤前，右边为热烘烤后） .....                                                | 23 |
| 图 2-12 多次烘烤过程中样品面形 .....                                                                          | 24 |
| 图 2-13 1#样品（已精密退火）热烘烤前后面形（左边为热烘烤前，右边为热烘烤后） .....                                                  | 26 |
| 图 3-1 薄膜热应力形成机制 .....                                                                             | 31 |
| 图 3-2 矢高 Power 和曲率半径 R 的关系 .....                                                                  | 33 |
| 图 3-3 不同沉积温度下 SiO <sub>2</sub> 薄膜中残余应力变化曲线 .....                                                  | 35 |
| 图 3-4 不同氧分压下 SiO <sub>2</sub> 薄膜中残余应力变化曲线 .....                                                   | 36 |
| 图 3-5 不同沉积温度下 HfO <sub>2</sub> 薄膜残余应力变化曲线 .....                                                   | 37 |
| 图 4-1 三种主要的薄膜柱状结构(a)圆柱体形态, p=0.9,(b)收缩柱体形态, p<0.9,(c)扩展柱体形态, p>0.9 .....                          | 41 |
| 图 4-2 模型几何图: 圆柱状气孔中的两个相互作用的偶极子 .....                                                              | 44 |
| 图 4-3 (a)SiO <sub>2</sub> 薄膜存放时间分别为 15 分钟、3 小时、3 天、4 天时 IR 光谱曲线 (b)(a)图中 10~12um 波段 IR 光谱曲线 ..... | 48 |
| 图 4-4 硅酸分子结构 .....                                                                                | 49 |
| 图 4-5 水分子与 SiO <sub>2</sub> 化学反应示意图 .....                                                         | 49 |
| 图 4-6 1#、2#样品面形随存放时间的变化 .....                                                                     | 54 |
| 图 4-7 1#样品在镀膜前后各个时间点面形轮廓图 .....                                                                   | 55 |

|        |                               |    |
|--------|-------------------------------|----|
| 图 4-8  | 1#、2#样品面形变化量与存放时间的对数的关系 ..... | 56 |
| 图 4-9  | 3#、6#样品面形随存放时间的变化 .....       | 58 |
| 图 4-10 | 4#、5#样品面形随存放时间（湿度变换）的变化 ..... | 60 |
| 图 4-11 | 各个湿度点样品面形 .....               | 61 |
| 图 4-12 | 各个时间点样品面形（在不同湿度环境切换） .....    | 62 |
| 图 4-13 | 水致应力的各部分随存放时间的变化趋势 .....      | 63 |
| 图 4-14 | 存放过程中残余应力相对变化量与薄膜密度的关系 .....  | 64 |

# 1 综述

## 1.1 课题的背景和意义

随着能源危机越来越严峻，惯性约束聚变（ICF）作为低原料、高产出的能量供给方式而被全世界广泛重视。我国激光核聚变原理是由王淦昌院士提出，而大型激光聚变装置则由邓锡铭院士筹备组建。随着国内外激光核聚变研究的发展，美国、俄罗斯、法国、日本和中国等相继提出设计建造了用于惯性约束核聚变的高功率固体激光驱动装置，表 1-1 列出了世界上主要的高功率固体激光系统：

表 1-1 世界主要高功率固体激光驱动装置

| 装置名称      | 实验室及国家       | 能量/波长             | 束数  |
|-----------|--------------|-------------------|-----|
| GEKKO-XII | 大阪大学 ILE（日本） | 15kJ/3 $\omega$   | 12  |
| PHEBUS    | 里梅尔（法国）      | 10kJ/3 $\omega$   | 2   |
| VULCAN    | 卢瑟福实验室（英国）   | 2 kJ/3 $\omega$   | 8   |
| NOVA      | LLNL（美国）     | 45 kJ/3 $\omega$  | 10  |
| OMEGA     | 罗切斯特大学（美国）   | 40 kJ/3 $\omega$  | 60  |
| Beamlet   | LLNL（美国）     | 6.4 kJ/3 $\omega$ | 1   |
| SG-II     | 上海光机所（中国）    | 6 kJ/1 $\omega$   | 8   |
| NIF（在建）   | LLNL（美国）     | 1.8MJ/3 $\omega$  | 192 |
| LMJ（在建）   | 核武器所（法国）     | 2.4 MJ/3 $\omega$ | 240 |

当前世界上最先进的激光核聚变驱动装置当属美国 LLNL 实验室在建的国家点火装置（NIF）<sup>[1]</sup>，共有 192 路光束。NIF 是相当庞大的激光工程，主光路分为六个部分：主激光系统、光束控制系统、激光注入系统、光脉冲发生系统、光开关区域以及终端光束会聚系统。激光驱动系统中用于全口径（0.5~1m）光束的光学元件超过 7000 多件，还有 15000~20000 件较小的光学元件。在大口径光学元件中，主要有平板玻璃、KDP 晶体、熔石英玻璃等光学元件，它们以高精度面形、超光滑表面、大口径以及大批量为特征。元件的类型、数量、

尺寸统计如表 1-2 所示:

表 1-2 NIF 大口径光学元件统计

| 光学元件名  | 材料       | 光学尺寸(mm)      | 数量   |
|--------|----------|---------------|------|
| 放大片    | ND Glass | 800×456×41    | 3072 |
| 透镜     | 熔石英      | 434×434×46    | 962  |
| 可变形镜   | BK7      | 450×434×10    | 792  |
| 腔镜     | BK7      | 412×412×80    | 792  |
| 肘形镜    | BK7      | 417×740×80    | 792  |
| 传输镜    | BK7      | 440~690 厚度 80 | 816  |
| 偏振片    | BK7      | 417×807×90    | 792  |
| 晶体     | KDP/KD*P | 410×410×10/9  | 576  |
| 防溅射片   | 熔石英      | 440×420×10    | 192  |
| 开关窗口透镜 | 熔石英      | 430×430×30    | 384  |
| 真空窗口   | 熔石英      | 440×440×43    | 192  |
| 衍射光学元件 | 熔石英      | 40×420×10     | 192  |
| 总计     |          |               | 7152 |

为了获得高聚焦能密度, 需要严格控制高功率激光驱动系统的输出光束质量。而影响光束质量的主要因素有材料和面形引起的静态波像差, 非线性效应引起的非线性波像差以及小尺度自聚焦、全光束自聚焦、受激散射效应等<sup>[3]</sup>。其中, 对元件面形引起的静态波像差的控制, 是保证光束质量的最根本、最重要的要求。

衡量光学元件面形的指标有反射或透过波前的 PV、rms、Power 等。

PV 指波前的峰谷值 (peak-to-valley), 可以表示为:

$$PV = h_{\max} - h_{\min} \quad (1.1)$$

其中,  $h_{\max}$  和  $h_{\min}$  分别为波前的最大波峰值和最大波谷值。PV 是一个绝对值, 任何小区域的局部形变都会对面形的 PV 值产生影响。

均方差值 rms (root-mean-square) 表示为:

$$rms = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (h_i - h_{avg})^2} \quad (1.2)$$

式中,  $n$  为采样点的数量,  $h_i$  为每个采样点的波面高度,  $h_{avg}$  为各采样点的平均值, rms 反映了波前的高频信息。

Power 值可用来表征元件表面的宏观形变量，是根据波前形状选定一个最佳拟合参考球面波来表征元件表面的弯曲程度，Power 的数值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。

采用 ZYGO GPI 12" 和 24" 平面干涉仪测量平面元件面形参数，干涉仪的光路结构原理如图 1-1 所示，测量口径分别为  $\Phi 300\text{mm}$  和  $\Phi 600\text{mm}$ 。

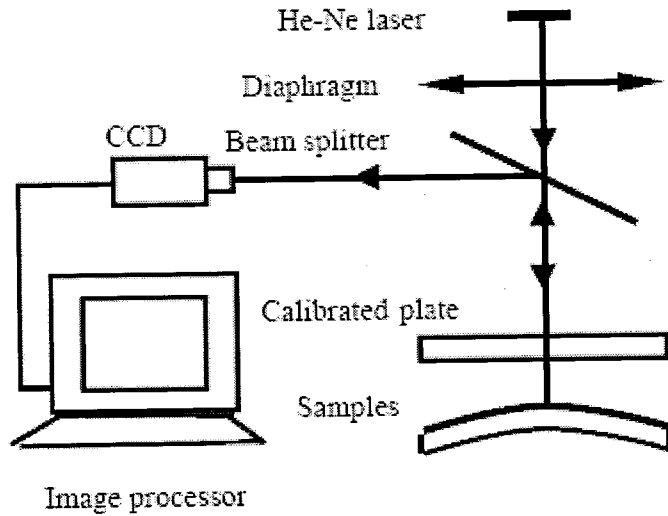


图 1-1 ZYGO GPI 平面干涉仪光路原理图

ICF 装置中，通常用 PV 来评定光学元件的指标要求。参照 NIF 的有关资料，并结合对光束质量的要求，给神光 II 升级工程中的大口径元件面形 PV 值提出了  $\lambda/4$  ( $\lambda=632.8\text{nm}$ ) 的指标要求，而一些小口径元件的面形则要求达到了  $\lambda/10$ 。按照目前国内的加工能力，基本可以满足该指标要求。

然而，在 ICF 装置中，为了提高光学元件的性能，一般都需要在元件表面镀制薄膜。目前常用的镀膜技术为真空电子束蒸发镀膜。镀膜装置如图 1-2 所示：

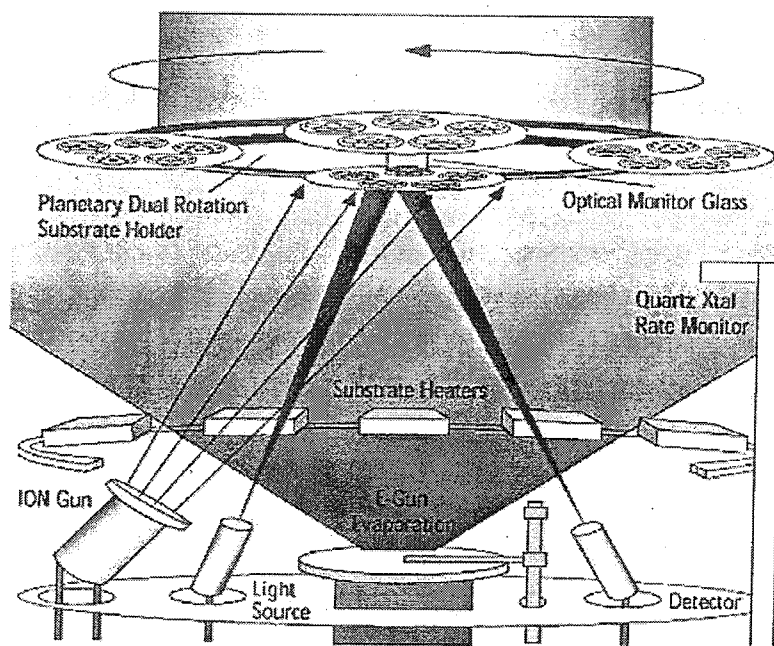


图 1-2 真空电子束蒸发镀膜装置示意图

激光薄膜通常由高、低折射率薄膜层叠构成。根据此前大量的工程实验研究成果，选取具有优良物理化学性能的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  膜料来镀制强激光薄膜<sup>[4]</sup>。常用的镀膜规格及指标要求如表 1-3 所示：

表 1-3 常用激光薄膜指标

| 薄膜类型                 | 技术指标                       |
|----------------------|----------------------------|
| 1.053um 高反膜          | 反射率：~99.5%                 |
| 0.53um 高反膜           | 反射率：~99.5%                 |
| 0.35um 高反膜           | 反射率：~99%                   |
| 1.053um 增透膜          | 剩余反射：~0.1%                 |
| 双频增透膜（1.06um,0.53um） | 剩余反射：<0.3%                 |
| 双频增透膜（1.06um,0.35um） | 剩余反射：<0.3%                 |
| 偏振膜                  | $T_p > 97\%$ , $T_s < 2\%$ |

光学元件在镀制薄膜，特别是高反膜后，面形会发生一定程度的变化，当这种变化量超过一定的程度时，元件的静态波像差将严重影响光束质量。由镀膜造成的大幅度变形，将使此前基片的高精度加工努力失效。因此，研究真空蒸镀过程中光学元件面形的变化机制，并探寻有效的控制手段，对 ICF 装置光束质量的保障具有重要意义。

## 1.2 国内外研究现状和存在的问题

### 1.2.1 镀膜元件形变原因

目前普遍认为，镀膜元件的形变源自薄膜应力。薄膜一般是厚度介于单原子层至数微米之间的固体薄层。薄膜由它所附着的基底支撑，其结构和性能主要受到基底材料影响，因此，薄膜与基底之间构成相互联系、相互作用的统一体。这种作用宏观上以两种形式表现出来<sup>[5]</sup>：一是表征薄膜与基底接触界面间结合强度的附着力；一是反映薄膜单位截面所承受的来自基底约束的作用力，也就是薄膜应力。薄膜应力反作用于基底，将引起基底的形变。

薄膜应力的成因，来自薄膜-基底系统中两者的相互约束。S.P.Baker 用下面的模型来阐述该过程<sup>[6]</sup>：假定在沉积过程中，无应力薄膜附着在基底上，两者有相同的尺寸。当外界因素改变，在不考虑相互约束的情况下，原有的尺寸平衡将被打破，薄膜相对于基底发生尺寸变化（伸长或缩短）。受基底的约束作用，薄膜将被压缩或拉伸来达到新的尺寸平衡，这种相互作用导致了薄膜应力。

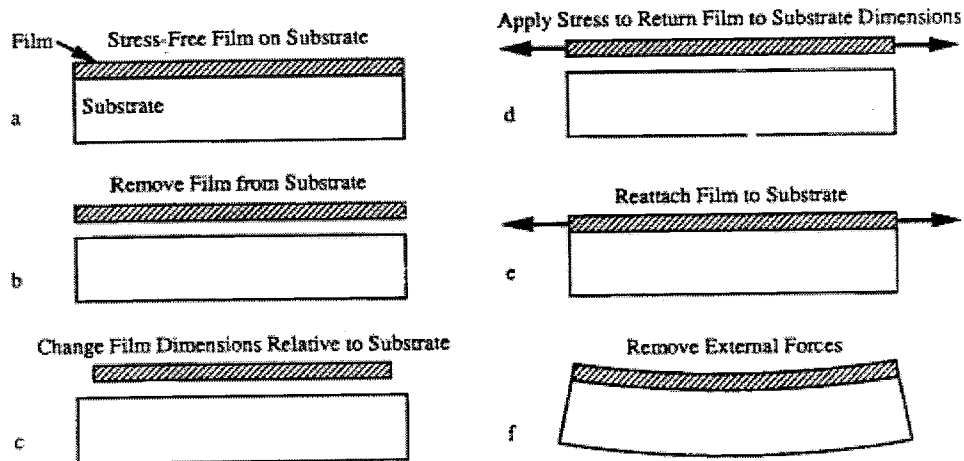


图 1-3 薄膜应力成因模型图

### 1.2.2 薄膜应力与基底应变的关系

薄膜应力按形成机制来分，包括薄膜与基底热膨胀系数不一致造成的热应

力，薄膜形成过程中与结构相关的本征应力，和外界环境因素（主要是薄膜结构中的气孔对水蒸气的吸附）引起的外致应力。

按照作用方向，薄膜应力有张应力和压应力之分。按照图 1-3 所示模型，若在各种因素作用下，薄膜具有沿膜面膨胀的趋势，基底约束薄膜的自由膨胀而产生压应力；相反，薄膜沿膜面的收缩趋势则产生张应力。压应力作用于基底，使基底凸起，张应力使基底凹陷，如图 1-4 所示。

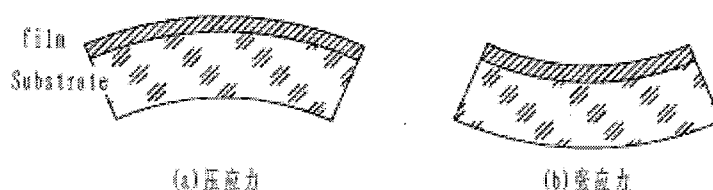


图 1-4 薄膜压应力和张应力使基底变形示意图

在基底材料为各向同性的情况下，薄膜应力与基底应变之间的关系可以用 Stoney 公式<sup>[7]</sup>表示：

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s) t_f} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (1.3)$$

其中  $t_s$  和  $t_f$  分别为基底和薄膜的厚度， $E_s$  和  $\nu_s$  分别为基底材料的弹性模量和泊松比， $R_1$  和  $R_2$  分别为镀膜前后基底的曲率半径。

因此，只要对薄膜应力进行有效控制，就可以对光学元件镀膜后的面形进行保障。国内上海光学精密机械研究所薄膜中心范瑞瑛、邵淑英等对  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等各种材料薄膜的应力进行了实验研究<sup>[8]~[12]</sup>，表明薄膜应力与沉积工艺中的沉积温度和氧分压密切相关。因此，从理论上来说，适当调整沉积温度和氧分压，可以将薄膜残余应力控制在很低的水平，使基片在镀膜后面形的变化可以忽略。

### 1.2.3 面形控制中遇到的难题

然而，在实际工程中发现，镀膜元件的面形控制中存在着两个严重的问题：

第一，由于薄膜应力的性质和水平仅取决于真空蒸镀工艺中的沉积温度和氧分压。因此，在相同的蒸镀工艺条件下，薄膜应力应当近似相等，各个基片

的形变趋势和形变量应当具有一致性。然而，在实际的工艺实验中发现，蒸镀工艺条件相同时，各基片形变趋势和形变量表现出相当的随机性。即使对沉积参数进行良好的控制，大部分光学元件依然产生了不可接受的形变量。很明显，这部分形变源自于薄膜应力之外的应力。

第二，在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。在镀膜后面形检验合格的光学元件，在存放一段时间后，表现出了较明显的波像差；即使在同一个时间点，在一种环境下检验合格的元件，换至另一种环境下复检时，面形差异明显。这表明，在镀膜结束后，薄膜应力不稳定，会随各种环境因素的变化而改变。

研究这两个问题的产生机制，并寻求有效的控制手段，对于有效制备神光 II 升级工程中大批量光学元件，具有重要的意义。

### 1.3 本文的主要研究目的和内容

本文将针对真空蒸镀过程中，光学元件面形的变化机制进行研究，探索对面形进行有效保障的手段。为了对镀膜元件各个环节的面形变化机制进行分解研究，主要内容有：

#### 1) 基底应力分析及控制

详细分析镀膜前后，基底自身应力状态的变化对面形的影响。结果表明，在材料熔制及研磨加工过程中形成的基底残余应力是导致元件无规则且难以控制的形变的主要因素。实验证明在光学加工工艺中加入精密退火处理，可以有效控制残余应力在蒸镀热过程中无规律重布造成的面形变化。

#### 2) 镀膜后薄膜残余应力分析及控制

分析了镀膜变形最明显的激光高反膜，明确在镀膜后薄膜的应力状态。

#### 3) 存放过程中薄膜应力变迁机制分析及控制

研究了镀膜元件在存放过程中面形的变化机制，明确  $\text{SiO}_2$  多孔结构吸附环境中的水分子形成水致应力，使薄膜残余应力发生变迁。实验证明了这种变迁的规律，建议对基底初始面形和沉积工艺进行反馈控制。

## 2 基底应力的影响

### 2.1 引言

国内外对薄膜应力的特性进行了大量的分析,认为在真空蒸镀过程中,薄膜应力与沉积参数之间存在规则的联系,可以通过调整沉积参数,如沉积温度、氧分压等来控制薄膜应力<sup>[8]~[12]</sup>。然而,在实际的工艺实验中发现,光学元件在真空蒸镀完成后,相当数量的元件面形会发生与沉积参数预判结果并不相符的无规则变化,这使得元件面形在蒸镀过程中难以控制。很明显,这部分形变并不来自薄膜应力的影响,因此,必须对基底本身的应力状态进行分析,明确引起这种无规则形变的机制,并施加控制。

### 2.2 基底应力的形成机制

在真空蒸镀前后,基底的应力分布状态发生变化,将会导致光学元件面形的改变。基底存在的应力可分为两种类型:在镀膜过程中产生、镀膜结束后即消除的暂时应力,及基底材料本身残余的永久应力,如表 2-1 所示:

表 2-1 基底应力类型

| 应力类型   | 产生原因       | 性质  |
|--------|------------|-----|
| 自重应力   | 镀膜过程夹具支撑   | 可逆  |
| 热应力    | 烘烤过程温度不均衡性 | 可逆  |
| 材料残余应力 | 材料熔制过程残留   | 不可逆 |
| 加工应力   | 研磨加工过程形成   | 不可逆 |

下面将对上表所述的几种基底应力进行详细论述。

### 2.2.1 自重应力

真空蒸镀过程中，基底在夹具的支撑作用下，会发生对应的装夹应力。

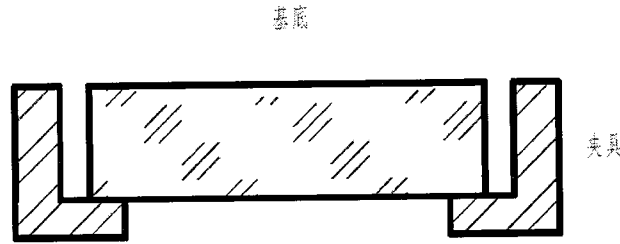


图 2-1 夹具支撑方式

在镀膜机真空腔中，由于受到烘烤、夹具旋转、薄膜沉积等工艺的限制，基底的支撑方式的选择和夹具材料的选择都要受到限制。通常，夹具材料为硬铝，对基底的支撑为刚性支撑。镀膜机的夹具分为平面夹具和球形夹具。在平面夹具上装夹的基底，其平面与水平面平行，重力作用方向垂直于基底上下表面；球形夹具上面装夹的基底，底面与水平面呈一定的倾角  $\alpha$ ，随着基底装夹位置离开夹具中心的增大， $\alpha$  逐渐增大。

激光装置中常用的镀膜基底为圆片和方片两种，对于圆形基底，常采用的支撑方式为轴向环状支撑；对于方形基底，则常采用两条长边支撑。支撑方式如图 2-1 所示。

在这种装夹方式下，基底并没有被卡紧在夹具内，因此在侧面不存在装夹的机械应力，基底仍然有径向方向的平动自由度。装夹应力主要表现为轴向的自重应力。

自重应力来自于夹具的装夹作用<sup>[13][14]</sup>。在真空蒸镀过程中，自重应力由夹具支撑而产生；在镀膜结束，去除夹具束缚后，自重应力将随之消失。

### 2.2.2 热应力

真空蒸镀伴随着一个热过程，即需要先将镀膜真空室升高到薄膜的沉积温度（通常为  $200^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ），然后在该沉积温度下，蒸汽状的薄膜沉积附着在基底表面，薄膜沉积完成后再逐渐冷却至室温。

镀膜机真空腔内的烘烤装置一般为电阻丝或卤素灯，通常位于镀膜机真空室的顶部或底部位置。加烘烤时，真空室内的真空度较高，一般可达到  $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ，因此真空室内的传热方式主要为热源对基底的直接辐射及基底边缘与夹具之间的热传导，前者是主要的传热方式。辐射传热过程中，由于夹具的遮

挡作用，造成真空腔内不可避免的温度不均匀性。根据实测结果，镀膜机腔内温度差可以达到几度以上。

热过程中，基底内部的温度梯度分布取决于热源在镀膜机的位置。对于热源在镀膜机顶部的状况，加热时热流辐射在基底上表面上，再由上表面向下表面传导。在恒温时间不能足够长时，基底内部会有从上至下的温度梯度分布；同理，当热源位于镀膜机底部时，基底内部会有自下而上的温度梯度分布；

对于热源在镀膜机顶端的情况，为了简化分析，可以认为基底上下表面有一个恒定的温度差，基底内部有均匀的轴向温度梯度。

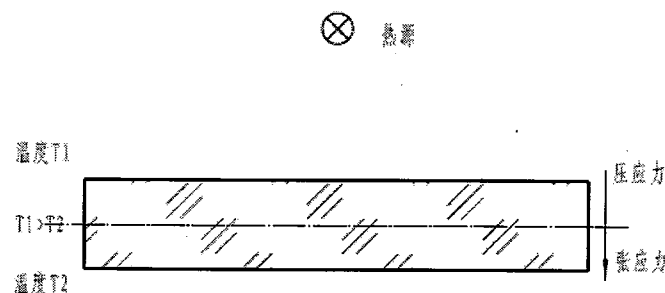


图 2-2 基底热应力产生机制

如图 2-2 所示，基底在加热过程中，上表面温度高于下表面，处于高温的上表面具有较大的热膨胀，但这种膨胀受到温度较低、膨胀较小的下表面牵制，不能自由膨胀到正常值而处于压缩状态，产生了压应力；而下表面则由于外层膨胀较大而处于拉伸状态，产生了张应力。这时在基底厚度方向的应力变化，是从最上层的最大压应力值连续的变化到最下层的最大张应力值。根据弹性力学原理可计算出基底内部任意点的热应力为：

$$\sigma = \frac{\alpha E}{1-\mu} (T_{avg} - T) \quad (2.1)$$

其中  $\sigma$  为热应力， $\alpha$  为基底的热膨胀系数， $E$  为杨氏模量， $\mu$  为泊松比， $T_{avg}$  为基底的平均温度，对于轴向温度梯度均匀的状况，表示基底中心面的温度， $T$  为基底中某位置的温度。 $\sigma$  为正值表现为张应力，负值表现为压应力。

由于真空蒸镀的加热过程中，最高温度一般在  $200^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$  之间，低于基底材料的应变点，因此，玻璃处于弹性变形温度范围内<sup>[15]</sup>，热应力与温度梯度共存。

### 2.2.3 玻璃熔制过程中残余应力

玻璃材料的残余应力包括残余热应力和结构应力。玻璃在熔制过程中，经受激烈、不均匀的温度变化，内外层产生温度梯度，硬化速度不同，引起玻璃体产生不规则的热应力<sup>[16][17]</sup>。与真空蒸镀热过程中形成的暂时热应力不同，熔制过程结束后残余的热应力是永久存在的。

用图 2-3 表示玻璃中产生残余热应力的原因及其形成过程<sup>[18]</sup>。将一块没有应力的玻璃板，加热到高于应变点以上的某一温度，经加热后的玻璃板，令其两面均匀自然冷却，经一定时间后玻璃中的温度分布呈抛物线形，形成温度差。玻璃外层温度低，收缩值大，在降温收缩过程中受内层阻碍，产生张应力。而内层温度高，收缩小，受外层收缩的压力作用，产生压应力。但由于玻璃的温度在应变点以上时具有黏弹性，质点的热运动能力较大，玻璃内部结构基团间可以产生位移和变形，使有温度梯度所产生的内应力得以消失，此过程称为应力松弛。这时玻璃内、外层虽然存在温度梯度，但不存在与之对应的热应力。但当玻璃在应变温度以上以一定速度冷却时，玻璃从黏性体逐渐转变为弹性体，内部结构基团之间的位移受到限制，由温度梯度产生的应力不能全部消失。当外表层冷却至室温时，玻璃存在的内应力为温度梯度所应当产生的对应应力  $P$  减去因基团位移被松弛的部分应力  $x$ ，即用  $(P-x)$  表示。当玻璃继续冷却至室温，加热后玻璃的表面层产生压应力，而内层产生张应力。所以，在玻璃的温度趋于同外界温度一致的过程中，玻璃内保留下来的热应力不能刚好抵消温度梯度消失所引起的反向应力。即玻璃冷却至室温，内、外层温度均衡后，玻璃中仍然存在应力，其应力的大小为  $(P-x) - P = -x$ 。

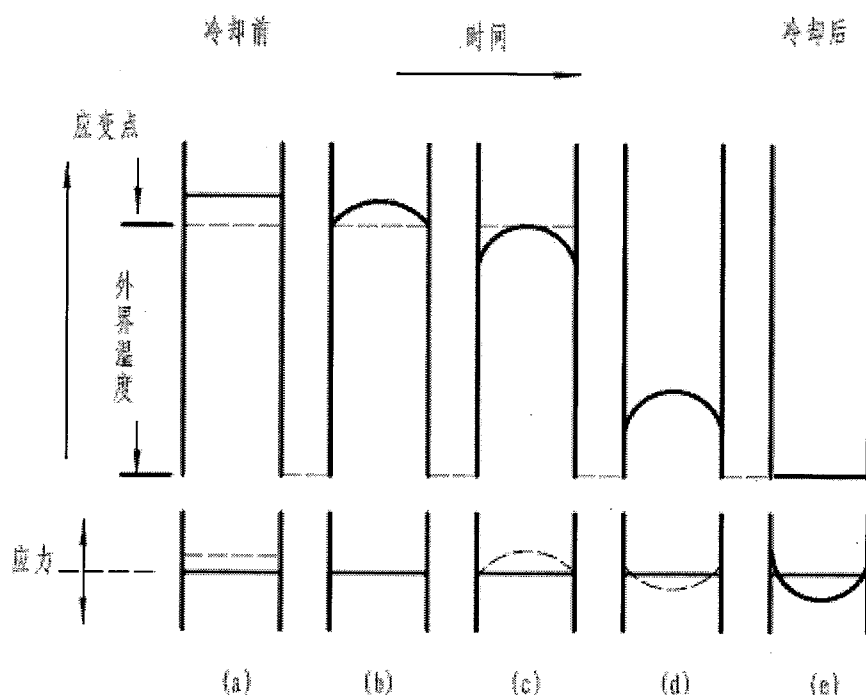


图 2-3 玻璃中永久应力产生示意图

综上所述,玻璃内残余热应力的产生是在应变温度点之上内应力松弛的结果,应力松弛的程度取决于在此温度范围内的冷却速度、玻璃的黏度、热膨胀系数及玻璃材料的厚度等。玻璃在熔制成型的工艺中都要进行退火处理,选择适当的退火温度和冷却速度,可以将残余应力值控制在允许的范围内。

玻璃中因化学组成不均匀导致结构不均匀而产生的应力,成为结构应力<sup>[19]</sup>。结构应力也是残余应力的一部分。在玻璃的熔制过程中由于熔制均化不良,使玻璃中产生条纹和结石等缺陷,这些缺陷的化学组成与主体玻璃不同,其热膨胀系数亦有差异。在温度达到常温后,由于不同热膨胀系数的相邻部分收缩不同,使玻璃产生应力。这种由于玻璃固有结构所造成的应力,不能通过退火的方法来消除。

#### 2.2.4 研磨加工应力

在光学元件的研磨过程中,磨料作用于材料表面实施材料去除后,会在工件表面形成残余加工应力。其产生机理如下:

在研磨加工过程中,材料去除机理一般可分为脆性断裂和塑性形变两类

<sup>[20]</sup>。通常情况下，脆性断裂的材料去除方式是通过空隙和裂纹的形成和扩展、剥落及碎裂的方式来完成。塑性变形去除方式与延性材料（金属）磨削中的切削成形过程相似，包括划擦、耕犁和切削成形，材料是以剪切切削的形势去除的。

玻璃作为脆性材料，在研磨过程中，当磨料颗粒较大时，通常以脆性断裂方式去除，磨料与工件的相互作用过程可看作小规模的压力现象<sup>[22]</sup>。

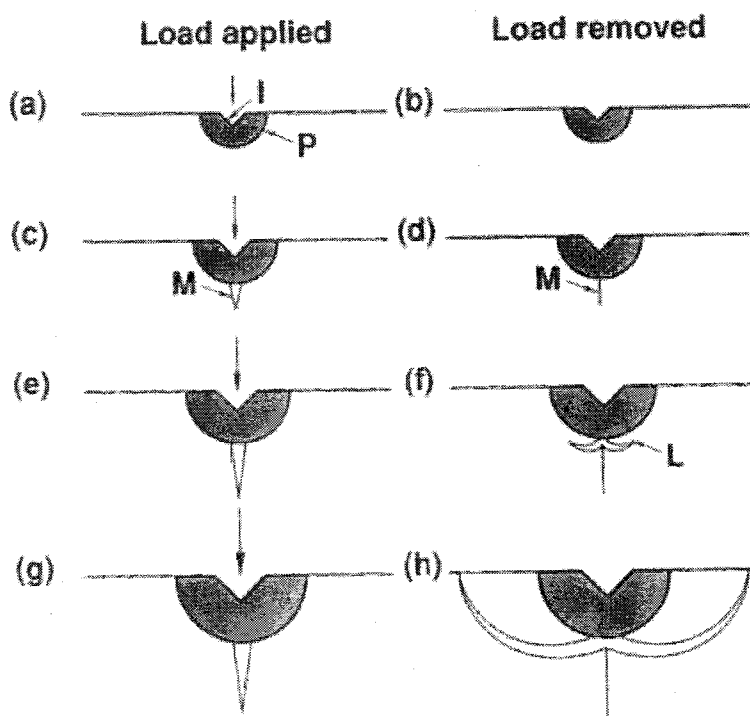


图 2-4 亚表面损伤形成过程示意图

磨料作用于脆性材料表面的过程如图 2-4 所示<sup>[22]</sup>，首先当磨料压入脆性材料时，如果载荷不大，压应力的作用使得磨料正下方的元件发生塑性形变  $P$ ，卸载后压痕  $I$  保留（图 2-4b），且无裂纹产生。当压力载荷  $P$  增大超过临界压载荷时候，脆性材料的塑性变形区域会进一步增大，并在塑性变形区域底部产生中央裂纹  $M$ （图 2-4c），卸载后中央裂纹闭合（图 2-4d）。当压力持续增大时，中央裂纹也随之增大（图 2-4e），并向下扩展。由于塑性形变的不一致，材料会出现残余应力。在这种残余应力的作用下，当加载停止刚刚开始卸载时，中央/径向裂纹  $M$  将继续向下方扩展一段，然后中央裂纹  $M$  开始闭合，与此同时，残余应力的作用使塑性变形区域底部产生了横向裂纹  $L$ （图 2-4 f）。当压力载荷持续增加时，横向裂纹  $L$  在与试件表面几乎平行的面上扩展（图 2-4f），

其向自由表面的偏移将导致材料的去除,留下凹坑和径向裂纹。图 2-5 给出了实际压痕实验产生的亚表面裂纹系统<sup>[21]</sup>。

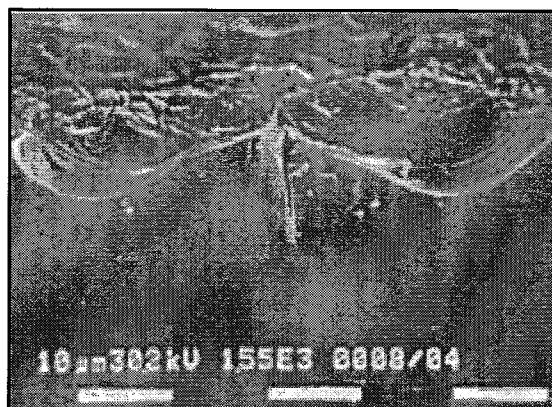
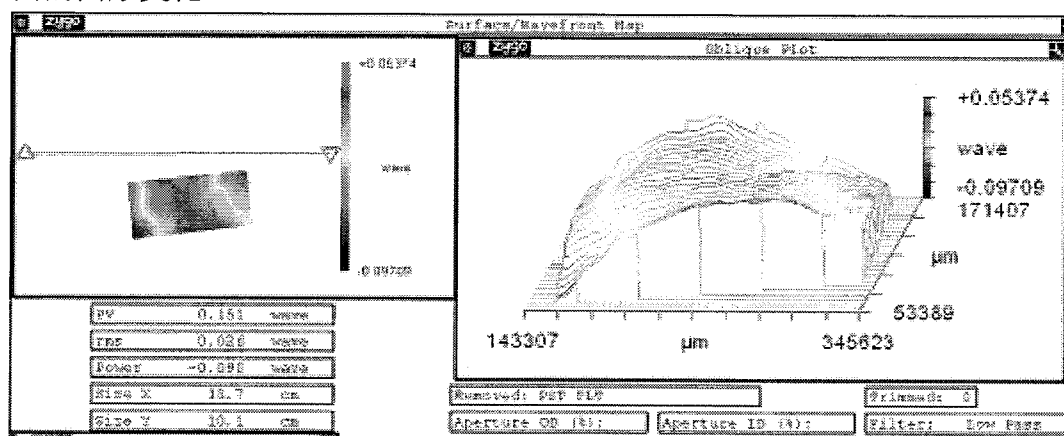


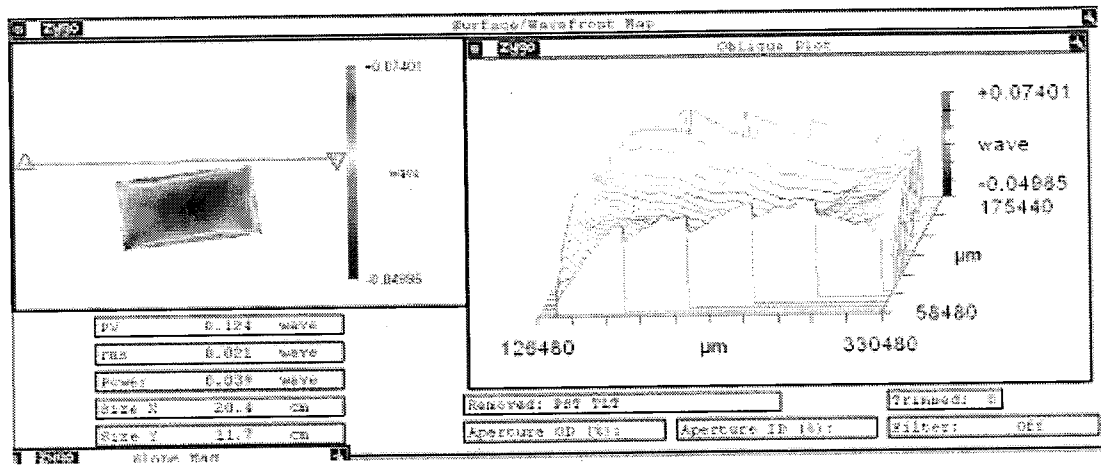
图 2-5 压痕实验产生的塑性形变区、径向裂纹和横向裂纹

目前关于残余应力的形成机制有几种不同的观点。Preston 认为,研磨表面之下大量伸展至玻璃内部的无规则分布的深裂纹是研磨所致残余应力的成因<sup>[24]</sup>,深裂纹的张口处由于玻璃或其他材料的细小碎片的堵塞而无法有效愈合,保持为张开状态,由此在裂纹附近引起应力。而近年来还有观点认为,在研磨的脆性断裂过程中,磨粒挤压作用使裂纹尖端产生显微塑性变形而形成残余应力。残余应力的分布状态在近表面表现为压应力,压应力随深度指数衰减<sup>[25]</sup>,在裂纹顶端表现为弱的张应力。研磨过程中亚表面层总的残余应力为压应力。

通过泰曼效应<sup>[24]</sup>,可以观察到这种研磨残余应力的存在:将预抛光薄的基片一面作为参照面,反面研磨,研磨产生的加工应力将使参照面向反方向弯曲。我们以经过预抛光的光栅基板作为实验样品,观察后表面进行研磨前后,前表面的面形变化。



a) 预抛光光栅基板的前表面初始面形



b) 后表面研磨处理后前表面面形

图 2-6 样品后表面研磨处理前后参考面面形

由图 2-6 可以看到,在对后表面进行研磨后,未处理的参考面发生凹陷形变,表明后表面经研磨后形成表面压应力。

光学加工流程中,在研磨后的抛光过程,通过对表面应力层的去除可以消除多数残余加工应力。传统抛光工艺能够将研磨残余应力减小到何种水平,有待通过具体的工艺实验结合高精度应力测试来明确。然而,在亚表面缺陷工艺实验中发现,抛光过程中亚表面裂纹<sup>[26][27]</sup>有向玻璃内部复制延伸的趋势,这将形成新的应力分布。因此,可推测基底在抛光完成后,基底亚表面层不可避免会残留加工应力。

## 2.3 暂时应力引起的形变

自重应力和温度梯度热应力属于暂时应力,自重应力随夹具支撑夹持产生,镀膜结束去除夹具束缚将消失;热应力随烘烤过程中温度的不均衡性产生,冷却后,随温度梯度的消失而消除。因此,自重应力和热应力的状态变化是简单的施加、再撤除的过程,它所引起的自重变形和热变形也是完全可逆的过程,在应力撤除后将向初始状态弹性恢复。

然而,由于薄膜是沉积在处于自重变形和热变形状态的基底上,镀膜完成,基底在弹性恢复过程中,会受到薄膜的牵制作用,使形变不能完全恢复,从而使镀膜后的基底面形发生改变。在此,需要对该形变量进行估算,以确定其影响。

### 2.3.1 自重应力和热应力引起的预形变量

目前真空蒸镀的装夹方式，通常采用平面夹具，基底倾角  $\alpha=0$ ，待镀膜面朝下放置。因此，受自重应力的影响，待镀膜面表现为凸起趋势形变。

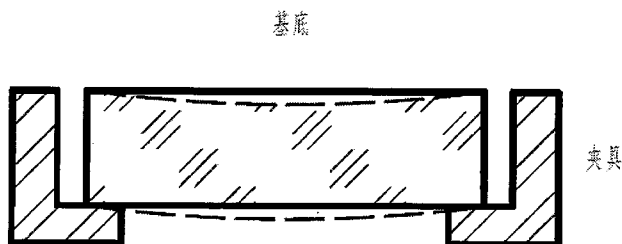


图 2-7 基底自重变形示意图

上海光学精密机械研究所薄膜中心孙荣阁通过有限元分析<sup>[13]</sup>，对不同工况的基底自重形变量进行了计算，认为自重形变量和基底的厚度及直径相关。表 2-2 所示，是以直径为 400mm 的基底为研究对象，当其厚度分别为 10mm、20mm、30mm、40mm、50mm、60mm 时对应的自重形变量：

表 2-2 不同厚度基底的自重形变量

| 厚度(mm)  | 10   | 20  | 30  | 40  | 50  | 60   |
|---------|------|-----|-----|-----|-----|------|
| 形变量(nm) | 1680 | 774 | 328 | 173 | 122 | 97.7 |

由表 2-2 可知，当基底很薄，厚度仅为 10mm 时，自重形变量非常显著。随厚度增加，形变量迅速减小。

表 2-3 所示，以直径厚度比为 10:1 的圆形基底为研究对象，当其直径分别为 100mm、200mm、300mm 和 400mm 时对应的自重形变量：

表 2-3 不同直径基底的自重形变量

| 直径(mm)  | 100  | 200  | 300  | 400 |
|---------|------|------|------|-----|
| 形变量(nm) | 5.77 | 26.3 | 78.5 | 173 |

由表 2-3 可见，对于直径厚度比为 10:1 的圆形镀膜基底，直径不超过 200mm 的情况下，自重形变量并不显著；直径超过 200mm 后，随尺寸的增大，自重形变量迅速增大。

综合上述结果可知，尺寸较小、厚度较大的基底自重形变量可以忽略，而尺寸大且薄的基底，在夹具支撑下具有显著的自重形变量。

热应力引起的形变趋势和形变量取决于基底上下表面的温差。对于热源在真空室底部的情况，基底下表面温度高于上表面，根据前一节的分析，基底沿厚度方向的应力变化，是从最下层的最大压应力值连续的变化到最上层的最大张应力值。因此，下表面中心向上凸起，上表面中心凹陷，形变趋势如图 2-8 所示：

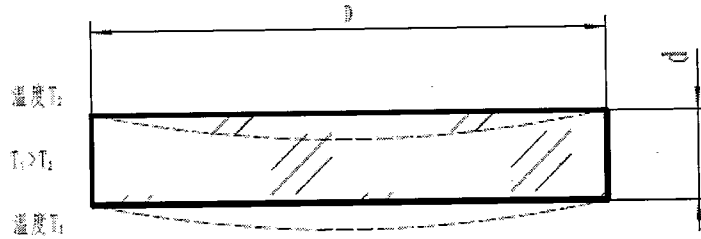


图 2-8 基底热应力变形示意图

假定在烘烤过程中，温度场分布为静态，即基底上下表面有恒定的温度差  $\Delta T$ ，基底内部有均匀的轴向温度梯度，则基底弯曲的曲率半径为<sup>[28]</sup>：

$$R = \frac{d}{\alpha \Delta T} \quad (2.2)$$

基底形变量，也即弯曲面的矢高为：

$$\Delta H = \frac{D^2 \alpha \Delta T}{8d} \quad (2.3)$$

其中， $D$  为基底直径， $d$  为厚度， $\alpha$  为基底材料的热膨胀系数。假设元件的直径为 200mm，厚度为 20mm，材料为 K9 玻璃，热膨胀系数为  $\alpha = 7.5 \times 10^{-6}$ ，则上下表面之间温差分别为 0.02℃、0.05℃、0.1℃、0.2℃、0.5℃，即温度梯度取 0.01℃/cm、0.025℃/cm、0.05℃/cm、0.1℃/cm、0.25℃/cm 时，表面形变量如表 2-4 所示：

表 2-4 不同温度梯度下基底的热变形

| 温度梯度 (°C/cm) | 0.01 | 0.025 | 0.05  | 0.1 | 0.25  |
|--------------|------|-------|-------|-----|-------|
| 形变量 (nm)     | 37.5 | 93.75 | 187.5 | 375 | 937.5 |

由表 2-4 可以看出, 很小的温度梯度就已经可以引起较大的表面形变, 在上下表面温差为  $0.5^{\circ}\text{C}$  时, 面形的变化量就已经达到了可观的  $1.5\lambda$  ( $\lambda=632.8\text{nm}$ )。

基底的自重应力和热应力引起的预形变总量, 是一个线性叠加的结果。

### 2.3.2 暂时应力撤除后基底剩余形变量

自重应力和热应力作为暂时应力, 在薄膜沉积前作用于基底, 使基底发生预形变; 在镀膜完成后撤除。基底材料在弹性恢复过程中, 受薄膜的牵制, 无法恢复至基底镀膜前的初始面形, 而保留一部分形变量。为了定性分析暂时应力在薄膜沉积前施加, 镀膜结束后撤除的状态变化对基底面形的影响, 我们建立了如下模型:

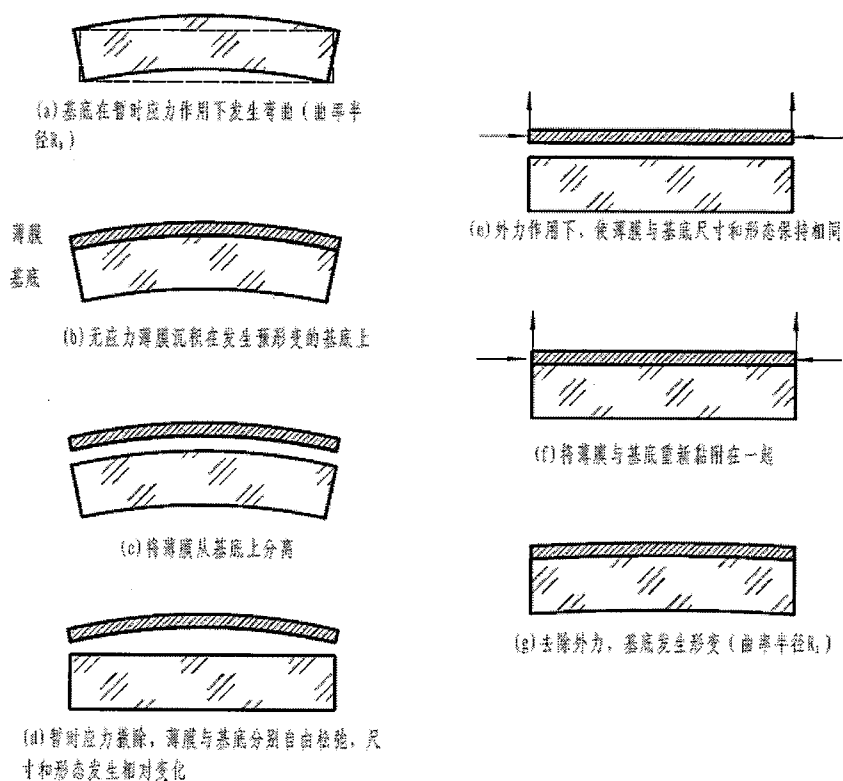


图 2-9 暂时应力状态变化对薄膜/基底系统的影响

如图 2-9 所示, 暂时应力施加及撤除, 基底与薄膜相互牵制过程: 首先, 暂时应力作用于假定为理想平面的基底引起预应变, 其形变曲率为  $R_0$ , 薄膜附

着在凸起的基底上，如图 2-9(a)、(b)所示；设定薄膜处于无应力状态，因此可将薄膜与基底分离而尺寸、形态不变，如图 2-9(c)所示；若基底、薄膜之间无相互束缚而自由松弛，基底暂时应力撤除将弹性恢复为原始状态，而薄膜由于不存在应力变化，尺寸和形态保持不变，如图 2-9(d)所示；但实际上，薄膜和基底黏附在一起，相互制约，薄膜发生相应的弹性应变，这导致薄膜产生沿界面切向的压应力（压应力的轴向分量使膜层展平以附和基底，水平分量限制薄膜的自由伸展），该应力反作用于基底，使得基底薄膜系统最终的结构如图 2-9(f)所示：基底不能完全恢复到镀膜之前的初始状态，而保留一部分形变量，曲率半径为  $R_1$ 。

根据该模型，在已获得的基底预形变量的基础上，可对基底的最终形变量进行预估。假定基底的暂时应力引起的预形变曲率半径为  $R_0$ ；基底尺寸为  $D_s$ ，基底和薄膜厚度分别为  $d_s$  和  $d_f$ 。根据图 2-9 (b)可知，覆盖在发生预形变的基底上的薄膜尺寸为：

$$D_f = \left( \frac{R_0 + \frac{d_f}{2}}{R_0 - \frac{d_s}{2}} \right) D_s \quad (2.4)$$

如图 2-9 (d)、(e)所示，镀膜过程结束后，暂时应力撤除，基底在弹性恢复过程中，使薄膜发生相应的弹性应变：

$$\varepsilon = \frac{\Delta D}{D_s} = \frac{d_f + d_s}{2R_0 - d_s} \quad (2.5)$$

根据胡克定律 (Hooker's law)，可计算出  $\varepsilon$  对应的弹性应力  $\sigma$ ，即薄膜由基底约束而产生的压应力大小为：

$$\sigma = \frac{E_f}{1 - \gamma_f} \varepsilon = \left( \frac{E_f}{1 - \gamma_f} \right) \left( \frac{d_f + d_s}{2R_0 - d_s} \right) \quad (2.6)$$

其中， $E_f$  和  $\gamma_f$  分别表示薄膜的弹性模量和泊松比。

该压应力作用于基底，引起基底的形变。设形变后基底的曲率半径为  $R_1$ ，则根据 Stoney 公式：

$$\sigma = \frac{1}{6R_1(d_f + d_s)d_f} \left( \frac{E_s}{1-\gamma_s} d_s^3 + \frac{E_f}{1-\gamma_f} d_f^3 \right) \quad (2.7)$$

将式 (2.6) 代入式 (2.7), 且  $d_s \gg d_f$ ,  $R_0 \gg d_s$ , 该压应力使基底的曲率半径变为:

$$R_1 \approx \frac{1-\gamma_f}{3} \frac{E_s}{1-\gamma_s} \frac{d_s}{E_f d_f} R_0 \quad (2.8)$$

其中,  $E_s$  和  $\gamma_s$  分别是基底的弹性模量和泊松比。

由式 (2.8) 可知, 自重应力撤除后, 由于薄膜对基底的牵制作用导致基底并没有恢复至初始面形(已假定为理想平面), 基底仍然具有一定的剩余形变(曲率半径  $R_1$ )。

由于基底形变量远小于基底尺寸, 形变量和曲率半径呈反比关系, 由薄膜与基底的相互作用导致基底的剩余形变量  $\Delta H_1$  和暂时应力引起的预形变量  $\Delta H_0$  的关系为:

$$\Delta H_1 = 3 \frac{1-\gamma_s}{1-\gamma_f} \frac{E_f}{E_s} \frac{d_f}{d_s} \Delta H_0 \quad (2.9)$$

常用的 K9 玻璃基底, 弹性模量  $E_s = 8.132 \times 10^{10} Pa$ , 泊松比  $\gamma_s = 0.209$ ; 高反膜通常由  $SiO_2$  (弹性模量  $E_s = 7.3 \times 10^{10} Pa$ , 泊松比  $\gamma_s = 0.162$ ) 和  $HfO_2$  (弹性模量  $E_s = 1.7 \times 10^{11} Pa$ , 泊松比  $\gamma_s = 0.280$ ) 层叠构成。薄膜的厚度可以通过 NKD7000 光学常数仪测得, 激光装置中光学元件所镀制的高反膜厚度一般为微米量级。

假定在 K9 基底上镀制  $SiO_2/HfO_2$  高反膜, 膜层厚度为  $6\mu m$ 。由式 (2.9) 可计算出, 应力撤除后的剩余形变量远小于预形变量, 最大不超过暂时应力产生的预形变量的 0.5%。因此, 基底的自重应力和热应力对镀膜后面形的影响可以忽略不计。

## 2.4 残余应力引起的形变

### 2.4.1 残余应力作用的定性分析

根据上一节的分析，残余应力是在基底熔制和加工过程中产生的不可逆性应力。基底在材料熔制过程中，受退火温度和冷却速度等工艺参数的限制，不可避免会遗留少量的残余热应力。此外，在抛光前的研磨加工中，磨料作用于基底表面，通过脆性断裂或塑性形变来去除材料，会形成延伸至玻璃内部的亚表面裂纹，裂纹将引起应力集中，在基底表面形成加工应力。

而真空蒸镀中伴随着一个热过程：基底在真空腔中先被加热至一定的温度，即沉积温度，然后在该温度下，蒸汽状的膜材料逐渐沉积在基底表面，待薄膜生长完成后基底逐渐冷却至室温。由于残余应力的存在，基底材料处于不稳定的高能态。在快速的升温 and 降温过程中，材料的热胀冷缩将破坏原有残余应力分布平衡，导致基底内残余应力发生重布。同时，由于沉积温度低于材料的应变点，残余应力难以通过结构基团位移来有效消除。

基底材料熔制、光学加工过程的复杂性导致基底内的残余应力分布具有不确定性。该残余应力在蒸镀过程中由于热作用又重新分布，导致基底的面形随机变化，难以预测。图 2-10 示意了残余应力重布导致的基底面形变化。图 2-10(a)为基底的初始面形，假定为理想平面，图 2-10(b)，图 2-10(c)分别表示的是真空蒸镀过程中和真空蒸镀冷却后基底可能出现的形变。由于初始状态各基底应力分布具有个体差异，且蒸镀温度变化导致应力重布也无规律可循，因此不同基底在相同蒸镀工艺条件下各个平衡态应力分布各不相同，应力重布形成的基底形变规律较难预估。

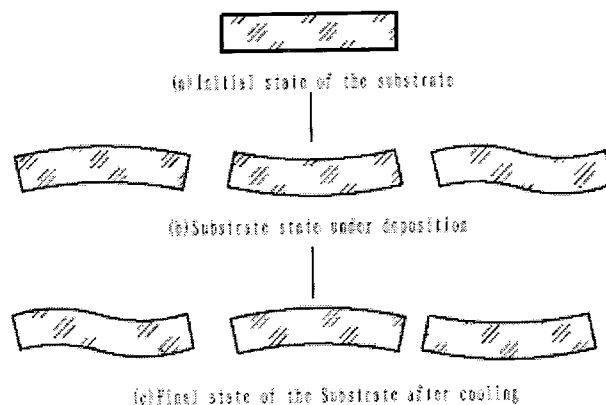


图 2-10 残余应力作用下各个状态形变示意图

## 2.4.2 残余应力影响的实验观察

由于残余应力引起的形变无法同自重应力和热应力一样，有确定的规律来进行定量计算，因此，需要通过具体实验来观察其影响。

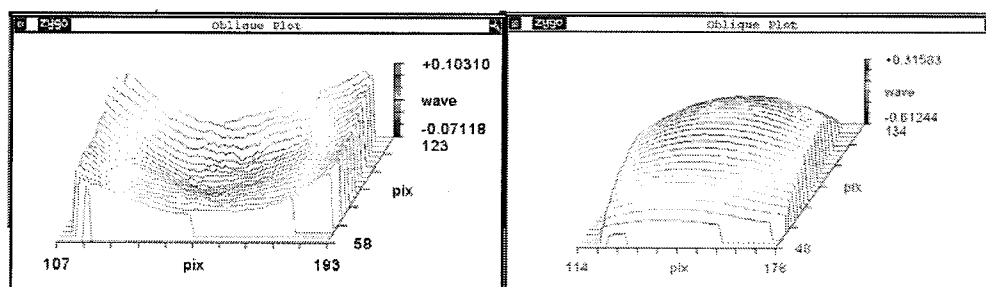
由于残余应力分布状态的变化取决于真空蒸镀的热过程，同时，理论分析证明了基底应力分布变化时，由薄膜牵制引起的基底形变量非常小，因此，实验方案设定为仅实施真空蒸镀的热过程，而不进行薄膜的沉积（避免薄膜应力对基底面形结果的干扰）。即采用与实际镀膜状态相同的装夹方式将基底置于镀膜真空腔内，关闭薄膜电子枪，进行升温，保持，再冷却的热过程，分析元件的面形在热烘烤前后的变化。

实验共分两部分内容。第一部分，观察不同的实验片在相同的热烘烤过程后面形变化趋势。为此制备 8 片实验片，实验材料为  $120\text{mm} \times 90\text{mm} \times 18\text{mm}$  的 K9 玻璃，表面抛光至  $PV < \lambda/4$  ( $\lambda = 632.8\text{nm}$ )。样品的面形采用 ZYGO GPI 12" 平面干涉仪进行测试，在各种面形参数中，Power 通常用来表征表面的弯曲程度，为此，我们以样品热烘烤前后 Power 值的变化（在此用  $\Delta\text{Power}$  表示）来表征表面的总形变量， $\Delta\text{Power}$  为正值时，表示面形变化趋势为向下凹陷，为负值时，表示向上凸起。 $\Delta\text{Power}$  的单位为  $\lambda$  ( $632.8\text{nm}$ )。实验结果如表 2-5 所示：

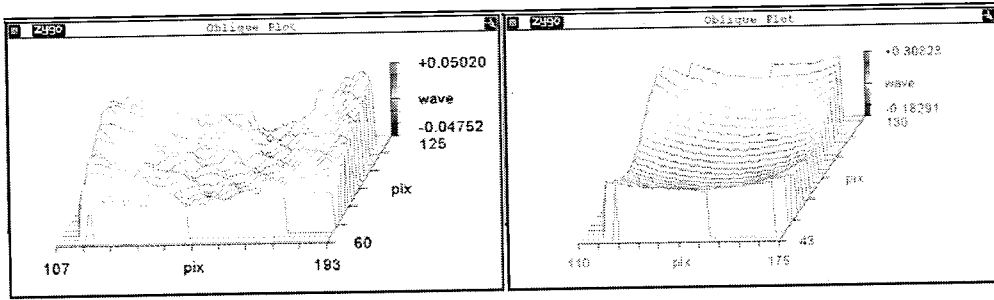
表 2-5 样品热烘烤前后 Power 值变化量

| Sample No.                    | 1#     | 2#    | 3#     | 4#    | 5#     | 6#     | 7#     | 8#     |
|-------------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| $\Delta\text{Power}(\lambda)$ | -0.971 | 0.599 | -0.282 | 0.440 | -0.401 | -1.097 | -0.080 | -0.992 |

表 2-5 中列出了样品在热烘烤前后 Power 的变化。如表所示，多数元件面形发生了较大变化，多在  $\lambda/4$  以上，个别甚至可以达到  $\lambda$ ，已经明显超出设计公差要求。



(a) 样品 1#



(b) 样品 2#

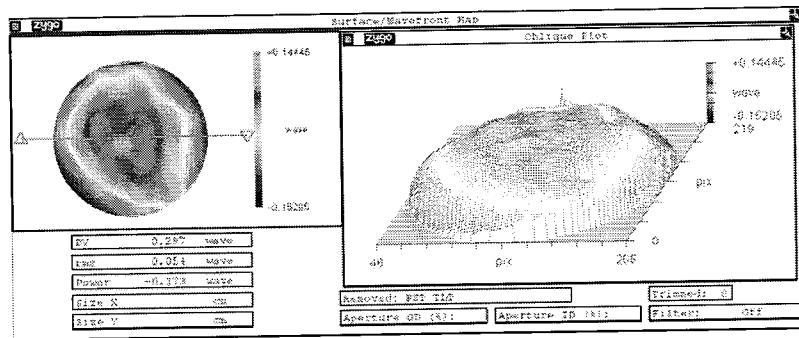
图 2-11 1#(a)、2#(b)样品热烘烤前后面形（左边为热烘烤前，右边为热烘烤后）

图 2-11 为 1#和 2#样品热烘烤前后面形的三维等高图。比较表 2-5 对应数据可得，初始面形相似的基底，热烘烤后的面形变化截然相反，变化量也存在较大差异。这表明基底材料在熔制及研磨加工过程中形成随机分布的残余应力，在热过程中温度梯度变化影响下发生应力重布，从而产生无规则形变。

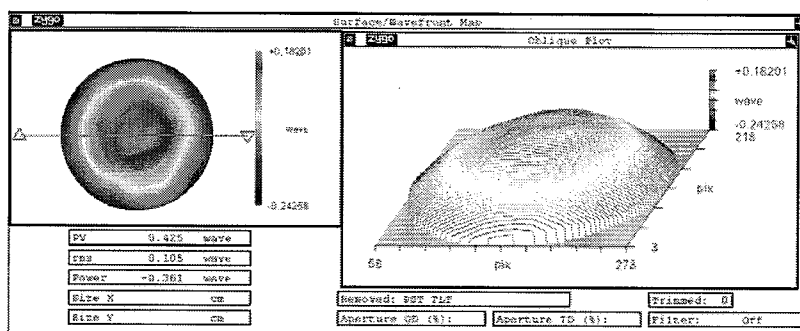
实验的第二部分，对同一片样品进行多次热烘烤过程，观察历次热烘烤后样品面形的变化。实验样品为激光装置中所使用的八角伺服镜。定义  $\Delta$ Power 来表示每一轮烘烤前后的 Power 变化量。多次烘烤前后的 Power 及  $\Delta$ Power 值如表 2-6 所示：

表 2-6 样品多次烘烤前后 Power 值的变化

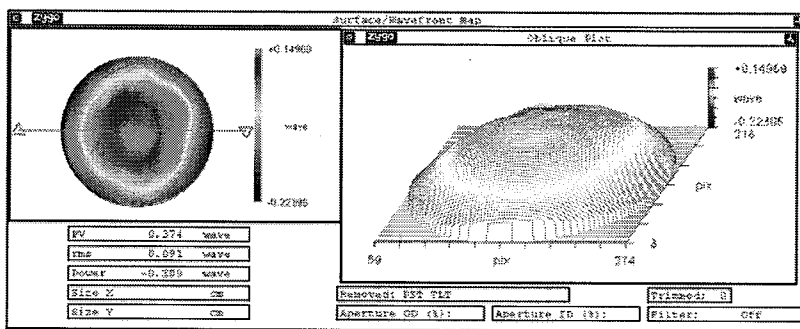
|                             | 烘烤前    | 第一次烘烤  | 第二次烘烤  | 第三次烘烤  |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Power( $\lambda$ )          | -0.173 | -0.361 | -0.309 | -0.411 |
| $\Delta$ Power( $\lambda$ ) |        | -0.188 | 0.052  | -0.102 |



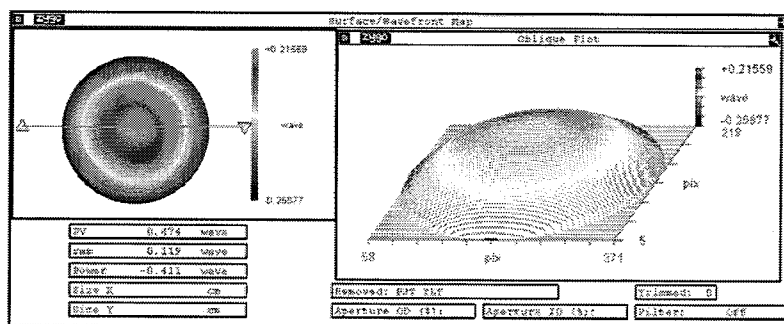
(a) 热烘烤前面形



(b) 第一轮烘烤后面形



(c) 第二轮烘烤后面形



(d) 第三轮烘烤后面形

图 2-12 多次烘烤过程中样品面形

由表 2-6 和图 2-12 可以看出, 第一轮烘烤后, 样品面形有凸起的趋势, 凸起的形变量为  $0.188\lambda$ ; 然后对样品进行第二轮烘烤, 面形变化表现为相反的趋势, 出现凹下的形变量  $0.052\lambda$ ; 第三轮烘烤后, 面形再次表现为凸起的趋势, 形变量为  $0.102\lambda$ 。三次烘烤过程中样品面形的变化趋势和变化量没有规律, 表明在热过程中残余应力的重布是随机的。

由这两部分实验可知, 由于基底残余应力的存在, 在经历真空蒸镀的热过程后, 面形会发生不可预知的随机变化, 这种变化正是实际真空蒸镀工艺中镀

膜元件面形难以控制的主要诱因。

## 2.5 控制手段探讨

由以上的理论分析和实验研究可知, 基底在真空蒸镀过程中的面形变化机制主要由两部分组成: 暂时应力(包括自重应力及温度梯度热应力)和残余应力(包括残余热应力和加工应力)。暂时应力施加和撤除引发的薄膜应力所造成的面形变化幅度很小, 且有规律可循, 无需施加控制。而基底残余应力, 分布复杂, 是影响真空蒸镀元件面形的主要因素, 需要进行有效控制。下面将对消除残余应力的种手段进行探讨。

精密退火是光学玻璃制造行业中消除材料应力的常用技术。而光学加工中研磨是加工应力的主要来源。我们将精密退火工艺应用于光学冷加工工艺过程中, 一方面可以消除材料熔制环节残余的少量热应力, 另一方面可以减少研磨过程中由磨料作用于基底材料形成的应力集中, 消除基底中的残余应力。

精密退火由两个过程组成: 一, 原有应力的减弱和消失; 二, 防止新应力的产生<sup>[15]</sup>。对于第一个过程, 需要将玻璃加热至低于转变温度  $T_g$  附近的某一温度进行保温均热, 使应力松弛。对于第二个过程, 需要严格控制玻璃的冷却速度, 避免在应变点之上由于温度梯度而引起新的残余热应力。在本实验中, 我们选取此前热烘烤变形较严重的 8 片  $120\text{mm} \times 88\text{mm} \times 18\text{mm}$  的 K9 玻璃, 在研磨之后, 抛光之前进行为期一个月的精密退火处理。

精密退火结束后, 将样品抛光至  $PV < \frac{\lambda}{4}$  ( $\lambda = 632.8\text{nm}$ ), 然后进行模拟真空蒸镀热过程的烘烤处理, 热烘烤前后样品面形结果如表 2-7 所示:

表 2-7 经过精密退火的样品热烘烤前后 Power 值变化量

| Sample No.                    | 1#     | 2#     | 3#    | 4#     | 5#     | 6#    | 7#     | 8#     |
|-------------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| $\Delta\text{Power}(\lambda)$ | -0.002 | -0.021 | 0.043 | -0.035 | -0.045 | 0.014 | -0.014 | -0.007 |

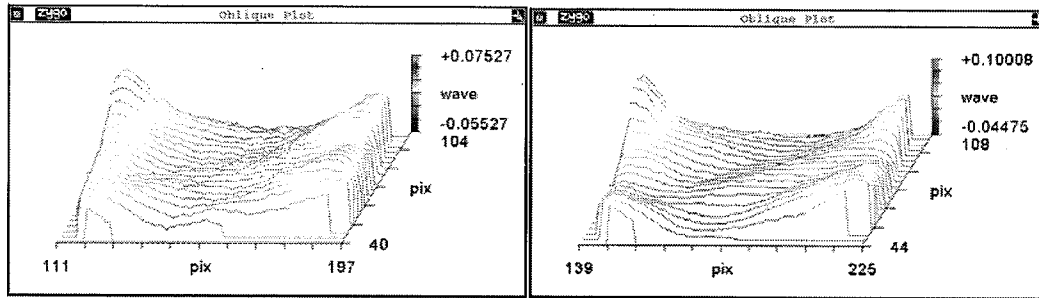


图 2-13 1#样品（已精密退火）热烘烤前后面形（左边为热烘烤前，右边为热烘烤后）

表 2-7 列出了抛光前经过精密退火处理的样品在热烘烤前后 Power 的变化。很明显可以看出，烘烤前后样品面形的变化很小，基本都在  $\lambda/20$  之内。图 2-13 给出了 1#样品烘烤前后的面形三维等高图，整体面形变化微小，面形轮廓和烘烤前几乎保持一致。这表明基底加工流程中，在抛光前加入精密退火工序，可以有效地消除基底中的残余应力，控制由残余应力复杂的重布过程而产生的无规则形变。

## 3 薄膜应力的影响

### 3.1 引言

由第二章的分析可知，在对基底的残余应力进行有效控制后，光学元件镀膜后面形的改变就主要来自于薄膜应力的影响。

不同类型的薄膜，其薄膜应力的性质和幅度都不相同。激光装置中的光学元件通常需要镀制介质高反膜、增透膜或偏振膜等。长期的工艺实验表明， $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  膜料由于优异的物理化学性能，最适合用来镀制强激光薄膜。增透膜很薄，薄膜应力对面形的影响非常小，不需要特别控制；而高反膜通常为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{HfO}_2$  层叠构成，根据反射率要求需要达到三、四十层以上，厚度可以达到微米量级，薄膜应力的影响不容忽略。在实际的工艺研究中也发现，镀制介质高反膜的光学元件都存在不同程度的面形改变。因此，介质高反膜的薄膜应力是我们的重点研究对象。

### 3.2 薄膜应力的类别和形成机制

薄膜应力是在生长过程中以及成膜后老化过程中逐渐形成和发展的，按其成因一般由三部分<sup>[30]</sup>组成：与薄膜生长过程相关的本征应力  $\sigma_i$ ，膜层与基底热膨胀系数失配而产生的热应力  $\sigma_{th}$ ，以及薄膜与外界环境相互作用形成的外致应力  $\sigma_e$ 。可用下式表示：

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{th} + \sigma_e \quad (3.1)$$

### 3.2.1 本征应力

薄膜的本征应力起源于薄膜生长过程中的某种结构不完整性（如杂质、空位、晶粒边界、位错和层错等）、表面能态的存在以及薄膜与基底界面间的晶格错配。这种由薄膜本身结构和缺陷所决定的应力又被称为内应力。目前对于内应力的成因的观点可以分为如下两大类：体积变化的模型和表面（或截面）效应模型。

体积变化的模型就是在薄膜的形成过程中，因各种因素作用引起薄膜体积变化而产生应力。该模型包括以下几种机制：

#### 1) 热收缩效应

热收缩产生应力的模型最早由 Wilman 和 Murbach 提出，这个模型是以蒸发沉积时，薄膜最上层温度会达到相当高为前提的。在薄膜形成过程中，沉积到基底上的蒸发气相原子具有较高的动能，从蒸发源产生的热辐射等使薄膜温度上升。当沉积过程结束，薄膜冷却到周围环境温度过程中，原子逐渐变成不可移动状态。薄膜内部的原子能否移动的临界标准是再结晶温度。在再结晶温度以下的热收缩是产生应力的原因。

#### 2) 相转移效应

在薄膜形成过程中发生的相转移是从气相到固相的转移。根据蒸发薄膜材料的不同，可细分为从气相经液相到固相的转移及从气相经液相再经过固相到别的固相的转移。在相转变时一般发生体积的变化，从而引起应力的变化。

由相转移而产生应力的模型首先是由 Horiloshi 等人在 Sb 薄膜中发现的。在常温下蒸发的 Sb 薄膜，当膜厚在某一临界厚度之前是非晶态的，而且内应力也非常小。但是，当膜厚增加而发生结晶时，内应力就会急剧增大。另一个明显的例子是 Cunther 和 Buclet 等人对 Ga 薄膜进行的实验。Ga 从液相转为固相时，它的相变温度约为 30℃，而且相变时它的体积发生了膨胀。他们从 Ga 薄膜的内应力变为压应力来说明内应力是由液相向固相转移而引起的。

#### 3) 晶格缺陷消除

在薄膜中经常都含有许多晶格缺陷。其中的空位和缺陷等缺陷经过热退火处理，原子在表面扩散时消除这些缺陷，可使体积发生收缩从而形成张应力性质的内应力。

由晶格缺陷消除而产生应力是由 Stoney 和 Hoffman 提出来的。这是在薄膜的形成过程中由于晶格缺陷消除而引起了体积的收缩，从而产生了内应力。现已知道薄膜中含有很多缺陷，特别是空穴。他们先把薄膜进行热处理，然后同时测量它的内应力和电阻，结果发现两者的变化形式对应的很好。电阻值随热处理的变化能很好的反映出空穴浓度的变化，因此，内应力与空穴消除有关的看法被认为是合理的。但是，为了能够说明实测的内应力值，就必须假定薄膜

中含有一定量的缺陷浓度(要比热平衡状态下的缺陷浓度大几个数量级),这种缺陷的缺点是只能说明张应力的形成机制。

#### 4)杂质效应

在薄膜形成过程中,环境气氛中的氧气、水蒸气、氮气等气体的存在会引起薄膜结构的变化,如杂质气体原子的吸附或残留于膜中形成间隙原子,造成点阵畸变。还可能在薄膜内扩散、迁移甚至发生晶界氧化等化学反应。残留气体作为一种杂质在薄膜中渗入越多则越易于形成大的压应力。此外由于晶粒间界扩散作用,即使在低温下也能产生杂质扩散从而形成压应力。

#### 5)原子、离子钉轧效应

在薄膜溅射沉积过程中,存在着工作气体原子的作用,而且溅射原子的能量相对较高,在低的工作气压或负偏压条件下,一般得到处于压应力状态的薄膜<sup>[34]</sup>。对此,Hoffman 和 Thornton 等提出了原子钉轧效应模型<sup>[35]</sup>,这种压应力一般是溅射薄膜中固有的应力。在阴极溅射过程中入射到薄膜上的溅射离子都具有一定的能量,它比真空蒸发时的能量大约大 1~2 个数量级。因此,在薄膜形成时可能形成空位或填隙原子等缺陷,使薄膜体积增大。另外,在溅射过程中的加速离子或加速中性原子常以很高的能量冲击薄膜。它们作为杂质被薄膜捕获之外,薄膜表面原子也向内部移动导致薄膜体积增大,在薄膜中形成了压应力。

#### 6)各向异性生长模型

当沉积原子斜入射到基底表面时,由于自屏蔽效应,晶粒沿入射方向择优生长,这种各向异性增长造成了各向异性应力。当入射角为  $45^\circ$  时蒸镀金属膜的应力差异可达 20%。

表面效应,是由于薄膜表面以及薄膜与基片的界面存在着与薄膜内部不同的层,这也被认为是产生内应力的原因之一。该模型包括以下几种机制:

##### 1)表面张力与晶粒间弛豫

为了说明 Fe 膜内应力的复杂状态,Finegan 和 Hoffman 提出了表面张力与晶界弛豫模型<sup>[31]</sup>。他们考虑了与薄膜形成过程各阶段相对应的模型,即在薄膜形成的最初级核生成和其成长阶段,由于小岛中的原子和小岛本身是容易移动的,故不能产生内应力。当岛增大时,它和基底之间的结合增强了,这时不但原子和小岛的运动受到抑制,而且由于表面张力,岛的结晶也受到了抑制,从而产生压应力。当小岛再进一步增大时,岛与岛之间的距离变近从而引力增大,产生了张应力。当岛与岛接近形成了晶界时,张应力达到最大。之后,如果晶界状态不变,那么,应力就保持一定。

##### 2)界面失配

当与基底晶格结构有较大差异的薄膜材料在这种基底上形成薄膜时,若两者之间相互作用较强,薄膜的晶格结构会受制约而产生变化,以配合基底的晶

格结构,使得薄膜内部产生大的畸变而形成内应力。若失配程度比较小,会产生均匀的弹性变形;如失配程度较大,则会产生界面位错以松弛薄膜中的大部分应变。这一模型一般用来解释单晶薄膜外延生长过程中应力的产生<sup>[32][33]</sup>。

表 3-1 归纳了以上各种应力模型的机制及应用范围。

表 3-1 各种薄膜应力起源模型机制及应用范围

| 应力模型      | 机制                    | 应用范围                    |
|-----------|-----------------------|-------------------------|
| 热收缩效应     | 沉积过程中膜面温度远高于基底温度产生热效应 | 一般薄膜, 定性                |
| 相转移       | 相变产生原子体积的变化           | 一般薄膜, 特别是金属薄膜的张应力, 定性   |
| 晶格缺陷消除    | 晶格缺陷(如空位)的消除引起体积收缩    | 金属薄膜的张应力, 定性            |
| 杂质效应      | 杂质原子在膜内残留或反应          | 一般薄膜在某一气氛下沉积时的压应力, 定性   |
| 原子、离子钉轧效应 | 溅射原子和反弹工作气体原子对生成膜面的轰击 | 溅射薄膜的压应力, 定性            |
| 各向异性生长    | 斜入射造成各向异性成核、生成        | 斜入射薄膜的各向异性, 定性          |
| 表面张力      | 膜面和界面的表面张力的共同作用       | 岛状结构薄膜, 定量              |
| 岛状晶界弛豫    | 晶粒间通过边界的势能相互作用        | 多晶薄膜(特别是金属)生长过程的张应力, 定量 |
| 界面失配      | 薄膜/基底间的点阵失配           | 外延生长单晶薄膜, 定量            |

本征应力的成因非常复杂,哪一种因素处于主导地位,目前仍无定论,因此很难用理论公式定量计算。此前的研究数据也表明,对于任何薄膜沉积工艺来说,薄膜的本征应力都是无法预测的。但薄膜本征应力与沉积的工艺参数密切相关,调整沉积温度或氧分压等参数,可以得到不同幅度的张应力或压应力。

### 3.2.2 热应力

热应力的产生,是由于薄膜沉积中和冷却后,温度的变化致使膜层与基底、膜层与膜层之间热膨胀系数的失配而产生的。下面通过图 3-1 来阐明薄膜热应力的产生机理<sup>[6]</sup>。

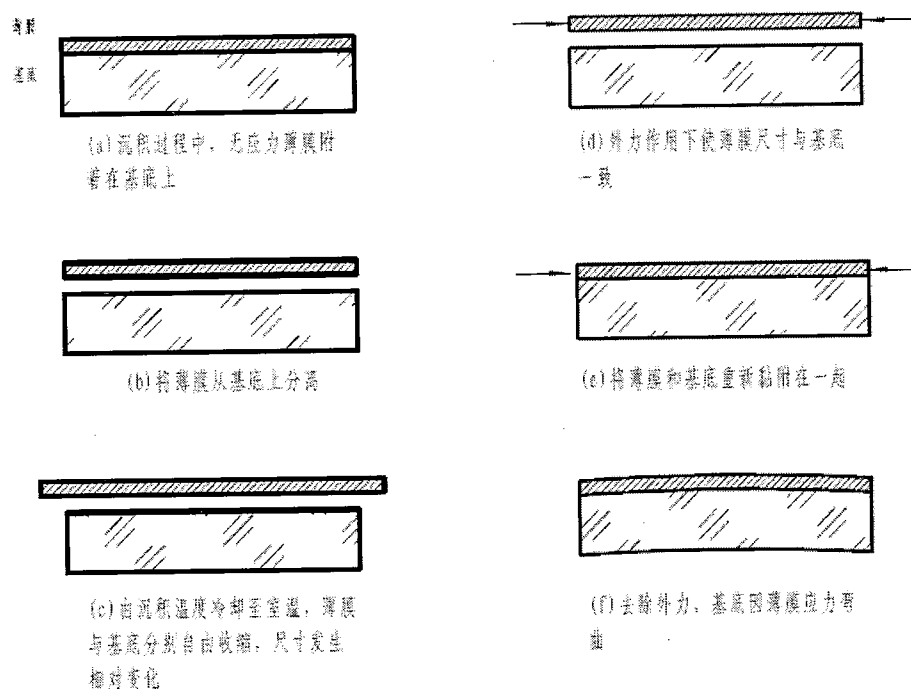


图 3-1 薄膜热应力形成机制

真空蒸镀过程中，薄膜沉积温度通常在  $200^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$  之间，高于元件使用温度 ( $20^{\circ}\text{C}$  左右)。在沉积温度下，薄膜附着生长在基底表面，如图 3-1(a) 所示。此时薄膜与基底都处于无应力状态，因此可将薄膜与基底分离而尺寸、形态不变，如图 3-1(b) 所示。镀膜结束，薄膜—基底系统冷却至室温，在这个降温过程中，薄膜与基底分别进行热收缩。假定薄膜的热膨胀系数小于基底，则在冷却过程中，薄膜的收缩量较小，相对尺寸大于基底，如图 3-1(c) 所示。但实际上，始终黏附在一起的薄膜与基底相互制约，基底将对薄膜尺寸进行压缩，导致薄膜内部产生压应力，使最终的结构如图 3-1(f) 所示：基底产生凸起趋势的形变。对于薄膜热膨胀系数大于基底材料的状况，基底对薄膜的制约将导致张应力，使得最终的形变趋势与图 3-1(f) 相反。

在假定基底与薄膜结构不发生塑性变形的前提下，由于温度变化而引起的薄膜热弹性应变为：

$$\varepsilon_{th} = \int_{T_1}^{T_2} [\alpha_f(T) - \alpha_s(T)] dT \quad (3.2)$$

其中， $\varepsilon_{th}$  为热弹性应变， $T$  表示温度， $\alpha_f$  和  $\alpha_s$  分别代表薄膜和基底的热膨胀系数。材料的热膨胀系数随温度的变化而改变，是温度  $T$  的函数。在温度

不是太大的情况下，为了方便分析，可以将 $\alpha$ 近似看成常数。因此，上式可以简化为：

$$\varepsilon_{th} = (\alpha_f - \alpha_s)\Delta T \quad (3.3)$$

其中， $\Delta T$  为温度变化量。

根据胡克定律， $\varepsilon_{th}$  对应的热弹性应力 $\sigma_{th}$ 为：

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1-\nu_f} \varepsilon_{th} \quad (3.4)$$

其中， $E_f$  和  $\nu_f$  分别代表薄膜的杨氏模量和泊松比。系数  $\frac{E_f}{1-\nu_f}$  通常被称为

双轴模量。将式(3.3)代入(3.4)，得到热应力的计算公式：

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1-\nu_f} (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad (3.5)$$

利用式（3.5），就可以近似算出薄膜—基底系统由沉积温度冷却至室温后产生的热应力大小。由该式可以看出，薄膜的热应力与沉积温度和元件使用状态温度的差值正相关。因此，当镀膜元件的使用环境温度变化时，薄膜的热应力随之改变，使元件面形发生相应的变化。

### 3.2.3 外致应力

在薄膜形成之后，外界环境的变化同样可能引起薄膜结构变化，使薄膜应力发生改变。外致应力最主要的成分是水致应力。对于真空电子束蒸镀工艺镀制的介质薄膜，结构致密性一般不可能达到体材料的水平。由于薄膜的柱状生长结构，会有很多微孔存在于薄膜体内，导致环境中的水分子被吸附在这些微孔壁上，由于吸附的水分子的静电偶极子之间的相互作用力，会在薄膜中引发水致应力<sup>[36][37]</sup>。这部分内容将在下一章详细论述。

薄膜的残余应力与沉积参量密切相关<sup>[38]</sup>，调整沉积温度、氧分压等工艺参数，可以决定薄膜的质量密度，从而控制三种应力的幅度和相对贡献。

### 3.3 薄膜应力与基底面形的关系

薄膜残余应力作用于基底，将引起基底的弯曲，薄膜应力  $\sigma$  和基底弯曲变化量的关系可以用 Stoney 公式表示：

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s)t_f} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (3.6)$$

其中  $t_s$  和  $t_f$  分别为基底和薄膜的厚度， $E_s$  和  $\nu_s$  分别为基底材料的弹性模量和泊松比， $R_1$  和  $R_2$  分别为镀膜前后基底的曲率半径。

镀膜元件的面形可以由 Zygo Mark GPI 平面干涉仪测量。在各种面形参数中，Power 用来表征基底的总体弯曲方向和弯曲程度，如图 3-2 所示。在此仍采用该参数来衡量镀膜元件的面形。

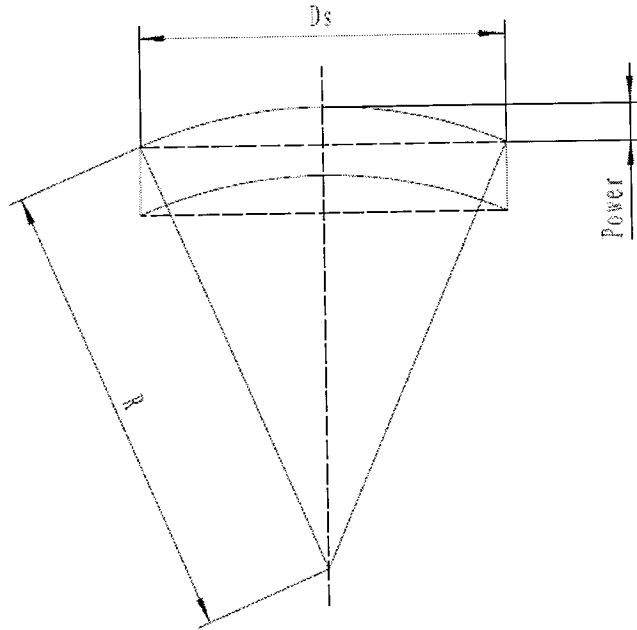


图 3-2 矢高 Power 和曲率半径 R 的关系

通常薄膜应力造成的基底弯曲很小，因此，矢高 Power 和曲率半径 R 的关系近似为：

$$Power = \frac{D_s}{8} \frac{1}{R} \quad (3.7)$$

其中,  $D_s$  为圆形基底的直径。

可以进一步得到:

$$\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} = \frac{8}{D_s} (Power_2 - Power_1) = \frac{8}{D_s} \Delta Power \quad (3.8)$$

在此定义  $\Delta Power$  为镀膜前后面形  $Power$  量的差值。面形的变化量与薄膜应力的关系为:

$$\Delta Power = \frac{3}{4} \frac{1-\nu_s}{E_s} \left( \frac{D_s}{t_s} \right)^2 t_f \sigma \quad (3.9)$$

由式(3.9)可以看出, 面形的变化量与薄膜应力、薄膜厚度、基底的直径厚度比的平方成正比。因此, 当薄膜很薄时 (例如增透膜), 薄膜应力造成的形变很小, 而较厚的薄膜会导致较大的形变量, 这与我们在工艺实验中总结出的规律相符。同时, 基底越薄 (直径厚度比越小), 由薄膜应力引起的基底形变量越大。当薄膜厚度、基底尺寸确定时, 可以用基底形变量来表征薄膜应力的大小。

### 3.4 激光高反膜的应力状态

神光装置中采用的激光高反膜, 包括 1053nm/632.8nm、 $0^\circ/45^\circ$ 、p 分量/s 分量高反膜等, 膜系结构基本相似: 由低折射率的  $\text{SiO}_2$  和高折射率的  $\text{HfO}_2$  层叠构成, 厚度通常达到微米量级, 基底材料通常采用 K9 玻璃。因此, 本节将分别对  $\text{SiO}_2$  膜和  $\text{HfO}_2$  膜的残余应力状态进行分析。

#### 3.4.1 $\text{SiO}_2$ 膜残余应力分析

根据  $\sigma = \sigma_i + \sigma_{th} + \sigma_e$ , 对薄膜应力的三种成分进行分别分析。

热应力成分可以通过薄膜与基底材料的热学参数计算, 比较明确:  $\text{SiO}_2$  的热膨胀系数为  $0.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ , 而常用的 K9 基底的热膨胀系数为  $7.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ , 薄膜的热膨胀系数远小于基底。因此, 在薄膜-基底系统由沉积温度冷却至室温时, 薄膜的收缩量小于基底, 基底对薄膜尺寸的制约将使薄膜产生压应力, 使

基底发生凸起形变。热应力可由下式来计算：

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1-\nu_f} (\alpha_f - \alpha_s)(T_1 - T_0) \quad (3.10)$$

$\text{SiO}_2$  薄膜的杨氏模量  $E_f = 170 \text{ GPa}$ ，泊松比  $\nu_f = 0.28$ ， $T_1$  为薄膜的沉积温

度，通常在  $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$  之间， $T_0$  为元件使用状态的温度，一般为  $20^\circ\text{C}$  左右。

$\text{SiO}_2$  膜的热应力成分表现为压应力。

$\text{SiO}_2$  薄膜还有一个典型特性，就是微观结构的多孔性<sup>[40]</sup>，在镀膜元件由镀膜真空室取出，放置于外界环境中后，薄膜中的微孔会吸附空气中的水蒸气分子，由于空洞壁上吸附的水分子之间的偶极子排斥作用，形成压应力。这部分应力属于外致应力。

本征应力成分取决于沉积参量，具有难以预知性。在具体的工艺实验中发现，本征应力表现为张应力，且随着沉积温度的升高及氧分压的减小而增大<sup>[10][40]</sup>。这是由于在真空蒸镀过程中，薄膜的沉积粒子本身温度很高，当到达温度较低的沉积表面时，粒子会在短时间内与基底温度达到一致，因此会发生收缩，但是这种收缩由于附着力的存在而被束缚，从而产生张应力。Kuroda 和 Clyne 将这种力称为淬火应力<sup>[41]</sup>。

可以看出，在  $\text{SiO}_2$  薄膜的三种应力成分中，热应力和外致应力表现为压应力，而本征应力表现为张应力。薄膜总残余应力取决于三种应力成分的相对大小。

上海光学精密机械研究所薄膜中心邵淑英研究了不同沉积温度和氧分压下， $\text{SiO}_2$  薄膜的残余应力变化趋势<sup>[10]</sup>：

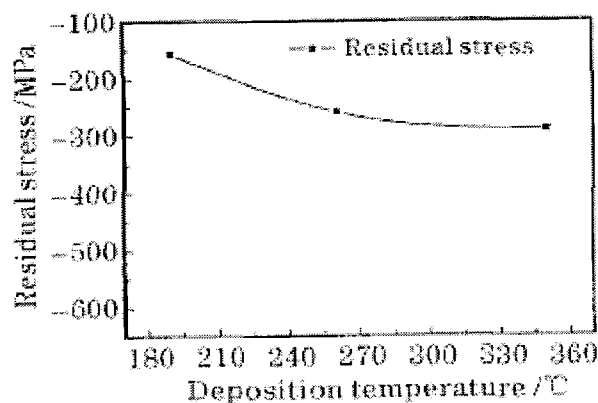


图 3-3 不同沉积温度下  $\text{SiO}_2$  薄膜中残余应力变化曲线

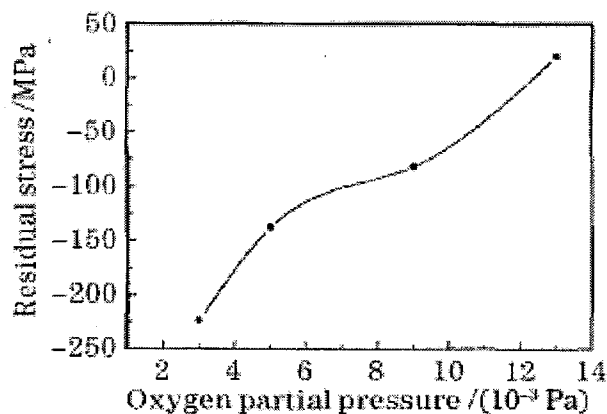


图 3-4 不同氧分压下  $\text{SiO}_2$  薄膜中残余应力变化曲线

可以看出, 随沉积温度的升高,  $\text{SiO}_2$  薄膜中残余应力不断增大, 且表现为压应力; 随氧分压增大, 薄膜的残余应力变化趋势为: 压应力逐渐减小, 在氧分压增大的一定程度后转变为张应力。由于在实际的高反膜镀膜工艺中, 沉积温度在  $220^\circ\text{C}$  左右, 氧分压在  $4 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  之间, 因此  $\text{SiO}_2$  薄膜的总的残余应力表现为压应力。

### 3.4.2 $\text{HfO}_2$ 膜残余应力分析

$\text{HfO}_2$  膜的热膨胀系数为  $3.6 \times 10^{-6} / \text{K}$ , 同样小于 K9 基底的热膨胀系数  $7.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。因此,  $\text{HfO}_2$  膜的热应力同样表现为压应力, 但压应力的幅度要小于  $\text{SiO}_2$  薄膜。

与  $\text{SiO}_2$  薄膜本征应力的生成机理相似,  $\text{HfO}_2$  膜的本征应力也表现为张应力。上海光学精密机械研究所薄膜中心申雁鸣对不同沉积温度下 K9 基底上  $\text{HfO}_2$  薄膜应力进行了测试<sup>[12]</sup>, 发现随沉积温度的升高残余应力有一个先增大, 再减小的过程, 但应力性质始终为张应力。

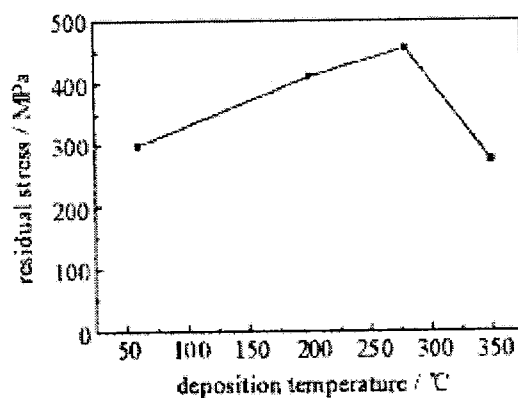


图 3-5 不同沉积温度下  $\text{HfO}_2$  薄膜残余应力变化曲线

这表明,  $\text{HfO}_2$  膜的本征应力大于热应力, 因此,  $\text{HfO}_2$  膜总的残余应力表现为张应力。随沉积温度的升高有一个先增大的过程, 是由于沉积粒子的动能和沉积温度及薄膜堆积密度之间有密切的联系, 随基底温度升高, 沉积粒子表面活动能力增强, 能够进行充分的扩散, 使结构更加致密。本征应力随堆积密度的增加而增大。当沉积温度升高到一定程度后,  $\text{HfO}_2$  薄膜由非晶态转变为单斜晶态, 应力的产生机制发生变化, 从而使本征应力有减小的趋势。

### 3.4.3 复合膜的总体残余应力

ICF 装置中采用的激光高反膜由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{HfO}_2$  层叠构成, 因此复合薄膜总的残余应力性质取决于两种薄膜应力水平的综合作用<sup>[42]</sup>。

假设多层膜膜层在平行于基底的平面上是各向同性, 而且膜层之间的界面是互不吸湿的, 在已知单层膜平均应力的条件下, 由 A、B 两组元膜层交替沉积而成的多层膜中总的应力可以表示为<sup>[43]</sup>:

$$\sigma = \frac{d_A}{P} \sigma_A + \frac{d_B}{P} \sigma_B + N f^{AB} \quad (3.11)$$

其中,  $N$  为两种材料的界面数,  $P$  为一个膜层组合周期的重复厚度,  $d_A$ 、 $d_B$  分别是 A、B 两种膜层的厚度,  $\sigma_A$ 、 $\sigma_B$  分别为两种材料单独沉积时的平均应力,  $f^{AB}$  是两种膜层之间的界面应力。界面应力的赋值是比较困难的, 目前还没有一种公认较准确的测量方法。

H.Rigneault 等通过实验证明<sup>[44]</sup>, 对氧化物多层膜, 通常可以忽略膜层之间

的界面应力，近似认为总的应力为单层膜应力按照相对厚度的平均。因此，复合膜的总残余应力的性质取决于  $\text{SiO}_2$  和  $\text{HfO}_2$  两种膜应力的相对大小。

为了分析常用的激光高反膜总体的应力性质，我们按照激光装置中对高反元件的镀膜要求镀制一批样品，观察在镀膜前后元件面形的变化。

在 ZZS550 型箱式真空镀膜机中制备一批 1053nm、 $45^\circ$  p 分量高反膜，反射率  $R > 99\%$ ，基底为  $\Phi 45\text{mm} \times 4\text{mm}$  的 K9 玻璃，镀膜前后基底面形变化如表 3-2 所示：

表 3-2 样品镀制高反膜前后 Power 变化

| Sample No.                    | 1#     | 2#     | 3#     | 4#     | 5#     | 6#     |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{Power}_0(\lambda)$     | 0.218  | 0.013  | 0.037  | 0.040  | 0.176  | 0.020  |
| $\text{Power}_1(\lambda)$     | -0.085 | -0.436 | -0.326 | -0.423 | -0.166 | -0.407 |
| $\Delta\text{Power}(\lambda)$ | -0.303 | -0.449 | -0.363 | -0.463 | -0.342 | -0.427 |

$\text{Power}_0$  和  $\text{Power}_1$  分别表示镀膜前后基底面形的弯曲程度， $\Delta\text{Power}$  的符号表示了基底形变的方向：正值表示基底发生凹陷形变，负值表示基底发生凸起形变。由上表可以看出，在镀膜前后，样品面形都发生了凸起形变，变化幅度在  $\frac{\lambda}{3} \sim \frac{\lambda}{2}$  ( $\lambda = 632.8\text{nm}$ ) 之间，平均为  $-0.391\lambda$ 。各样品的面形变化量具有最多为  $0.15\lambda$  的差别，根据第二章对基底应力的分析，这种幅度的不一致性来自于基底材料的残余应力作用，基底应力所致的面形变化量作为噪声信号叠加在薄膜应力所致的形变中。但由于样品尺寸很小，基底残余应力很少，因此这部分形变量对面形结果的影响不大。

根据形变方向与薄膜应力的对应关系，激光介质高反膜的应力表现为压应力。这表明  $\text{SiO}_2$  薄膜的压应力幅度更大，对多层高反膜的残余应力性质起主导作用。

### 3.5 控制手段探讨

首先，由于激光高反膜的残余应力取决于  $\text{SiO}_2$  薄膜和  $\text{HfO}_2$  薄膜各自的残余应力的叠加，而  $\text{SiO}_2$  薄膜和  $\text{HfO}_2$  薄膜的残余应力性质相反，因此，可以通过控制沉积参量，如沉积温度和氧分压等，尽可能减小复合膜的总体残余应力。

同时，基于对激光工程中光学元件质量的要求，我们更关心的是镀膜元件的最终面形，而不是薄膜的应力。而元件的最终面形等于初始面形加上薄膜应力造成的形变量。根据我们掌握的介质高反膜薄膜应力的规律，薄膜应力通常

会导致一定幅度的凸起趋势形变，因此，在基底的加工抛光过程中，可以将面形控制为偏凹陷趋势。这样在镀膜后，薄膜应力造成的形变可以补偿初始的凹陷面形，使光学元件在镀膜后的面形保持在较好的水平。这种方法可称为应变补偿法。

## 4 水致薄膜应力的影响

### 4.1 引言

通过前面两章的分析可知,在控制基底残余应力后,常用的激光高反膜在刚刚完成镀制后一般表现出压应力,使镀膜元件的面形变凸。

然而,在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。主要表现为两种特征:第一是时效性,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,却发现表现出比较明显的波像差;第二是对环境湿度的敏感性,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的明显面形差异。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。因此,必须对薄膜在存放过程中应力变迁趋势进行研究。

薄膜应力由热应力、本征应力、外致应力三部分组成,其中与环境因素密切相关的是薄膜的外致应力。因此镀膜元件在存放过程中面形的变化主要来源于外致应力,尤其是薄膜与空气中水分子作用而形成的水致应力(water-induced stress)<sup>[45]~[48]</sup>。国外对光学元件常用的几种介质膜在存放过程中的特性进行了大量研究,发现真空电子束蒸发镀制的光学薄膜通常都具有柱状生长结构<sup>[51]~[56]</sup>,柱状晶粒之间存在大量的气孔和空洞,空气中的水分子会被吸附在这些气孔壁上,晶界表面上相对的水分子偶极子相互作用,使薄膜结构产生膨胀或收缩的趋势,从而引发应力。H.Leplan 对  $\text{SiO}_2$  薄膜由真空转移至外界环境前后的应力状态进行了实验研究<sup>[30]</sup>,发现  $\text{SiO}_2$  薄膜结构中的微孔吸附水分子会引起压应力;H.Sankur 对  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  复合膜进行实验分析<sup>[37]</sup>,发现  $\text{TiO}_2$  膜吸附水分子引起张应力, $\text{SiO}_2$  膜吸附水分子引起压应力,复合膜总的水致应力取决于两种膜的相对含量;Jay F.Anzellotti 对激光元件中常用的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  复合膜的应力状态进行了实验分析<sup>[42]</sup>,发现复合膜的水致应力状态由  $\text{SiO}_2$  的特性主导,即水致应力表现为压应力,随湿度的升高而增大。此外,H.Leplan 还发现<sup>[30]</sup>, $\text{SiO}_2$  薄膜在外界环境的存放过程中,与水作用使薄膜的化学成分发生变化,使薄膜应力发生由压应力至张应力的进行性变迁。

大量研究表明,镀膜元件在存放过程中面形的变化来自于水致应力的影响,因此,本章将对水致应力的形成机制和表现进行分析。

## 4.2 水致应力形成机制及特征

要了解水致应力的形成原因,首先需要对真空蒸镀工艺下薄膜的微结构进行分析,明确薄膜为什么对空气中的水蒸气具有吸附性。然后再分析水分子在被吸附后所表现出的作用。

### 4.2.1 真空蒸镀薄膜微结构分析

研究表明,真空蒸镀薄膜的微结构与基底沉积温度密切相关,当基底沉积温度低于蒸发物熔点的大致一半时,薄膜微结构表现为非常明显的柱状形态,柱体沿薄膜生长方向延伸。高于该转变温度时,薄膜将由密堆积等轴晶体构成<sup>[51]</sup>。光学薄膜通常都采用耐熔材料,而基底沉积温度(一般仅在  $200^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$  之间)总是低于该转变温度,因此,所有的光学薄膜都具有柱状生长结构。柱体基本单元的直径在  $2.5\text{nm}$  左右,在薄膜生长过程中,小的柱体单元逐渐合并为大的柱体。在薄膜生长的任何阶段,柱体都具有类似的纵横比,且直径略小于膜厚。对于可见光或近红外波段的光学薄膜,单层膜中的柱体单元直径在几十纳米量级。这种柱状结构的形成源于沉积过程中原子有限迁移和阴影效应<sup>[53]</sup>。

为了分析薄膜柱状微结构与薄膜性质的关系,H.Angus Macleod 提出以下理想模型<sup>[51]</sup>来表征薄膜的微结构:薄膜由整齐排列的形态规则的柱体构成,柱体底面为紧密排列的圆形,沿成长方向,柱体横截面积扩大、缩小或保持不变。柱体密度与块状材料相似,柱体之间存在大量的空隙,如图 4-1 所示。

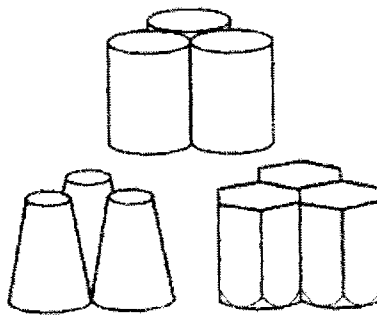


图 4-1 三种主要的薄膜柱状结构(a)圆柱体形态,  $p=0.9$ , (b)收缩柱体形态,  $p<0.9$ , (c)扩展柱体形态,  $p>0.9$

堆积密度  $p$  被用来表征薄膜密度与体材料密度的接近程度，它可以用下式表示：

$$p = \frac{\text{薄膜实体部分体积}}{\text{薄膜总体积（实体+空隙）}} \quad (4.1)$$

当堆积密度  $p$  接近 0.9 时，模型中柱状结构表现为圆柱体，当  $p$  分别小于或大于 0.9 时，柱状结构的横截面积沿薄膜生长方向收缩或扩展。Preisinger 和 Netterfield 的实验<sup>[51]</sup>证实了这种结构模型的合理性。真空电子束蒸镀的光学薄膜堆积密度通常在 0.7~0.95 之间。

薄膜的折射率与结构的堆积密度相关：

$$n = (1-p)n_v + pn_s = n_v + p(n_s - n_v) \quad (4.2)$$

式中， $n_s$  为薄膜实体部分的折射率（等于块状材料折射率）， $n_v$  为空隙部分折射率（等于空气的折射率）。薄膜孔隙率低，则结构较致密，相应的折射率也更接近体材料；薄膜孔隙率高，则堆积密度  $p$  较小，折射率也随之减小。

由于薄膜结构中存在大量的微小空隙，因此当薄膜放置在外界环境中时，微孔会通过毛细凝结作用吸附水蒸气，一方面，水分填充了原有的气孔，使薄膜折射率提高；另一方面，吸附在空隙中柱状结构表面的水分子会诱发水致应力。对于多层复合膜<sup>[51]</sup>，膜层之间的界面会对空隙形成一定的阻碍，减弱水分向内层膜的渗透。在这种情况下，水分会沿着一些单独的渗透点进入深层膜，并横向扩散。当外界湿度增大或减小时，薄膜微孔会相应的对水分子进行吸附或解附。

## 4.2.2 水致应力物理机制

### 4.2.2.1 形成机制

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将使薄膜产生膨胀或收缩的趋势，从而引发水致应力。E H Hirsch 研究发现<sup>[50]</sup>，氟化镁薄膜吸水将导致张应力；而大量研究表明<sup>[45]~[48]</sup>， $\text{SiO}_2$  薄膜吸水将产生压应力。H.Sankur 对  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  复合膜的水致应力特性进行了研究<sup>[37]</sup>，发现结构非常疏松的  $\text{TiO}_2$  薄膜吸水将产生张应力，而结构相对致密的  $\text{SiO}_2$  薄膜则表现为压应力。H.Sankur 认为，水致应力的性质和幅度与气孔尺寸、柱状晶粒的表面积及表面的化学状态等多种因素相关。

对于  $\text{SiO}_2$  薄膜，气孔壁上相对的水分子的  $\text{OH}^-$  偶极子相互排斥，使薄膜有膨

胀的趋势，从而引起压应力；而  $\text{TiO}_2$  薄膜具有较低的堆积密度，被吸附的  $\text{OH}^-$  偶极子有更大的自由度进行排列，从而产生相互吸引的作用力，使薄膜具有收缩的趋势，从而形成张应力。

激光介质膜采用  $\text{HfO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜层叠构成， $\text{SiO}_2$  薄膜吸水将导致压应力， $\text{HfO}_2$  薄膜的水致应力特性目前还不是很明确。然而，Jay F. Anzellotti 基于  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  复合膜的实验表明<sup>[42]</sup>，复合膜的水致应力特性与  $\text{SiO}_2$  薄膜的性质一致。因此可以认为，激光高反膜吸附水蒸气将导致压应力，随环境湿度的不同，薄膜中的微孔会对水分子进行吸附或解附，使薄膜的压应力增大或减小。

#### 4.2.2.2 应力与薄膜结构参数的关系

为了对水致应力幅度与薄膜结构参数的关系进行分析<sup>[49][50]</sup>，Hirsch 建立了以下模型。

该模型基于薄膜的柱状生长结构，这种柱状结构是紧密填充的柱状单元的结合体，设柱状单元的半径为  $R$ 。在该模型中，相邻的三个柱状单元之间形成一个“气孔”，气孔的横截面积为  $(\sqrt{3}-\pi/2)R^2$ 。为了简化运算，在此将具有复杂形状的气孔等效化为半径为  $a$  的圆柱状气孔。等效气孔的半径为：

$$a = (\sqrt{3}-\pi/2)^{1/2} R \approx 0.23R \quad (4.3)$$

相邻气孔的中心间距为：

$$s = \frac{(\sqrt{3}-1/\sqrt{3})}{(\sqrt{3}-\pi/2)^{1/2}} a \approx 10a \quad (4.4)$$

在此可以认为被吸附的水分子偶极矩排列在柱状气孔壁上，排列的轴垂直于表面，且分别具有向内及向外作用的电荷符号。在此不考虑吸收物的数量，认为吸收表面的周长保持为常数  $2\pi a$ 。

设定气孔的长度等于薄膜的厚度  $T_f$ ，引入笛卡尔坐标系，坐标轴的  $z$  轴与气孔排列轴一致，而  $x$  轴和  $y$  轴位于薄膜的横截面，其中  $x$  轴所指的方向取为水致压应力的方向。选取其中一个偶极子的力矩  $M_1$  在  $x$ - $y$  平面内沿  $x$  轴排列，另一个偶极子力矩  $M_2$  在中平面以上高度  $h$  的位置，且与  $M_1$  之间有一个方位角

$\phi$ ，偶极子力矩  $M_1$  和  $M_2$  相互作用，作用力沿着连接  $M_1$  和  $M_2$  的矢量  $\mathbf{r}$  的方向。根据静电学理论，该作用力为：

$$F_r = \frac{3M_1M_2}{4\pi\epsilon|r|^4}(\sin\theta\sin\theta'\cos\psi - 2\cos\theta\cos\theta') \quad (4.5)$$

其中 $\epsilon$ 为真空中的介电常数， $\psi$ 为偶极子矢量 $M_1$ 和 $M_2$ 的夹角， $\theta$ 和 $\theta'$ 分别为矢量 $r$ 与偶极子两个轴的夹角，如图 4-2 所示。

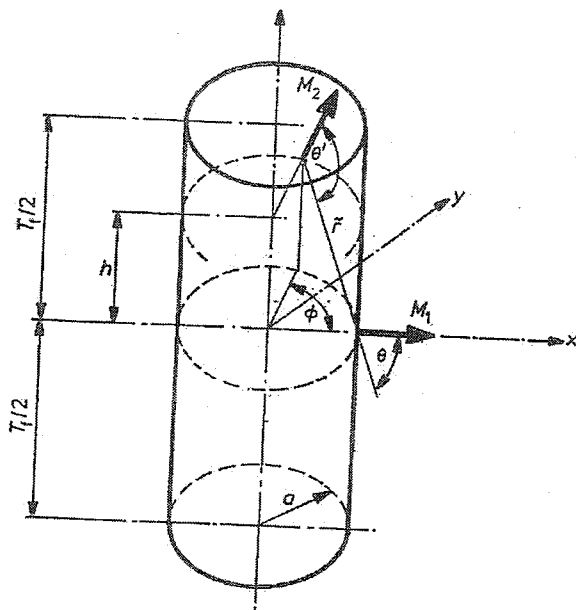


图 4-2 模型几何图：圆柱状气孔中的两个相互作用的偶极子

在此引入一个归一化竖直高度：

$$y = h/a \quad (4.6)$$

则可以求得：

$$\sin\theta = \left( \frac{\sin^2\phi + y^2}{(2\sin(\phi/2))^2 + \sin^2\phi + y^2} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

$$\sin\theta' = \left( \frac{\sin^2\phi(4\sin^2(\phi/2)(\sin^2(\phi/2) + \cos\phi) + 1) - \sin^4\phi + y^2}{(2\sin(\phi/2))^2 + \sin^2\phi + y^2} \right)^{1/2} \quad (4.8)$$

$$\cos \theta = \frac{2 \sin^2(\phi/2)}{[(2 \sin(\phi/2))^2 + \sin^2 \phi + y^2]^{1/2}} \quad (4.9)$$

$$\cos \theta' = \frac{2 \sin^2(\phi/2) \cos \phi - \sin^2 \phi}{[(2 \sin(\phi/2))^2 + \sin^2 \phi + y^2]^{1/2}} \quad (4.10)$$

$$\cos \psi = \frac{y^2 \cos \phi + \sin^2 \phi}{\sin^2 \phi + y^2} \quad (4.11)$$

同时，矢量  $\mathbf{r}$  的绝对值为：

$$|\mathbf{r}| = a(4 \sin^2(\phi/2) + y^2)^{1/2} \quad (4.12)$$

式(4.7)~(4.12)表示了式(4.5)中的各变量为角度  $\phi$  和归一化高度  $y$  的函数。

将这些变量代入式(4.5)，可以得到沿矢量  $\mathbf{r}$  方向的相互作用力。将该作用力乘以  $\cos \theta$ ，可以得到偶极矩  $M_1$  的  $x$  分量，也即是引起薄膜压应力的部分。可以表示为：

$$x F_{M_1} = \frac{3 M_1 M_2}{4 \pi \epsilon a^4} g(\phi, y) \quad (4.13)$$

其中， $g(\phi, y)$  为变量  $\phi$  和  $y$  的函数。

我们所要计算的偶极矩相互作用引起的压应力，并不能单单考虑偶极矩  $M_1$  和  $M_2$  之间的相互作用，而应该考虑气孔壁上吸附的所有极性分子的作用。若要对全部的离散极性分子的相互作用的总和进行求解是件很困难的事，因此，为了便于计算，该模型设定一个等效的连续的偶极子层，它的每单位面积的力矩为  $\beta$ ，则可用偶极矩单元  $\beta dS_1$  和  $\beta dS_2$ （ $dS_1$  和  $dS_2$  分别代表积分的单元面积）

来代替  $M_1$  和  $M_2$ 。

由于：

$$dS_2 = a^2 d\phi dy \quad (4.14)$$

因此， $dM_1$  上总的压应力为：

$$x F_{M_1} = \frac{3 \beta^2 dS_1}{4 \pi \epsilon a^4} \int_{y_0}^{y_{\max}} \int_{\phi_0}^{\pi} g(\phi, y) d\phi dy = \frac{3 \beta^2 dS_1}{4 \pi \epsilon a^4} I \quad (4.15)$$

$I$  为相互作用力的积分, 其数值取决于自变量  $\phi$  和  $y$  的积分上下限。很明显, 方位角  $\phi$  具有上限  $\pi$ , 对于薄膜中平面上的单元偶极矩  $dM_1$ , 归一化高度  $y$  上限可以达到  $T_f/2$ , 但对于非中平面上的偶极子, 将上限设定为一个不确定的值  $y_{\max}$ 。作为计算的第一步, 将积分下限  $y_0$  和  $\phi_0$  取为 0, 通过数值计算可发现, 积分  $I_0$  随  $y_{\max}$  单调递增, 当  $y_{\max}$  取 0.5 时,  $I_0$  的数值仅为 8.66。由于  $h = ay$ , 这表明当偶极子垂直距离  $h$  超过气孔半径的一半时, 总的相互作用力很小。实际上薄膜厚度远大于气孔尺寸,  $T_f \gg a$ , 因此通常可以设定  $y_{\max} = \infty$ , 而不需要考虑  $dM_1$  是否处于薄膜的中平面。

在将积分下限设定为 0 时, 相当于认为连续偶极子分布范围无限接近于单元偶极子  $dM_1$  的轴线。但实际上, 两个相邻的分子偶极子之间存在一个最小距离  $d_0$ , 在此处  $d_0$  代表水分子的有效直径, 数值约为  $3.6\text{\AA}$ 。为了得到更好的近似结果, 设定积分下限为:  $\phi_0 = d_0/a$  (当  $0 \leq y \leq d_0$  时) 和  $\phi_0 = 0$  (当  $y > d_0$  时)。

方程的形式变为:

$$x F_{M_1} = \frac{3\beta^2 dS_1}{2\pi\epsilon a^4} \left( \int_0^{d_0} \int_{d_0/a}^{\pi} g(\phi, y) d\phi dy + \int_{d_0}^{\infty} \int_0^{\pi} g(\phi, y) d\phi dy \right) = \frac{3\beta^2 dS_1}{2\pi\epsilon a^4} I(a, d_0) \quad (4.16)$$

对于单元偶极子  $dM_1$  方向不与  $x$  轴一致, 而存在夹角  $\varphi$  时, 薄膜横截面上作用的压应力数值应当在上式中乘以  $\cos \varphi$ 。由此, 全部气孔壁上作用力为:

$$\begin{aligned} x F_{\text{pore}} &= \frac{3\beta^2 I(a, d_0)}{\pi\epsilon a} \int_{-T_f/2}^{T_f/2} \int_{\pi/2}^{\pi/2} \cos \varphi d\varphi dh \\ &= \frac{6\beta^2 T_f I(a, d_0)}{\pi\epsilon a} \end{aligned} \quad (4.17)$$

由式(4.4)，相邻气孔的中心间距  $s \approx 10a$ ，因此可求得在薄膜横截面单位长度上总的压力值为：

$$F_{total} = \frac{x F_{pore}}{s} = \frac{6\beta^2 T_f I(a, d_0)}{10\pi\epsilon a^2} \quad (4.18)$$

由气孔吸附水分子而引起的压应力可以表示为：

$$\sigma = \frac{F_{total}}{T_s} = \frac{6\beta^2 I(a, d_0)}{10\pi\epsilon a^2} \quad (4.19)$$

由式(4.19)可以看出，水致压应力与气孔尺寸近似成反比。因此，疏松度较大的薄膜由吸水引发的应力很小。但并不能由此推断小尺寸气孔就会引起大的水致薄膜应力。因为前面的分析是建立在这样一种前提下：假定吸附物的厚度小于气孔半径，对于气孔尺寸非常精细的情况不适用。在这种状况下，薄膜微孔结构所吸附的水分子数量，不但取决于吸收动态平衡，还受限于微孔体积所能容纳的吸附物数量上限。

因此，过大或过小的气孔都不会引起明显的水致应力，尺寸在 10~100Å 的气孔对水致应力的产生有明显的贡献。

### 4.2.3 水致应力化学机制

#### 4.2.3.1 形成机制

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 SiO<sub>2</sub> 薄膜，还存在着另一种特定的水致应力诱发机制，即 SiO<sub>2</sub> 吸水后发生的水合作用<sup>[30]</sup>。

水合作用的产生，来源于 SiO<sub>2</sub> 薄膜的化学不稳定性。H.Leplan 采用弹性反冲探测分析（简称 ERDA）研究了 SiO<sub>2</sub> 薄膜化学成分的变化，发现在存放于外界环境的过程中，薄膜中的 H<sup>+</sup> 浓度在逐渐增大。同时，IR 频谱分析发现，Si-OH 化学键的浓度在增大，如图 4-3 所示：

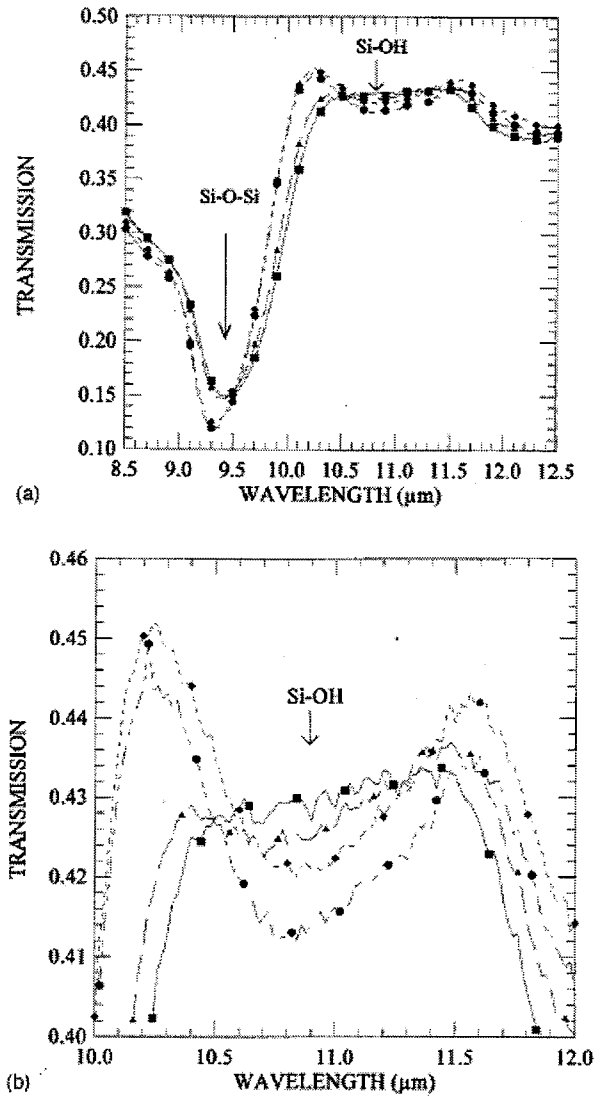


图 4-3 (a) SiO<sub>2</sub> 薄膜存放时间分别为 15 分钟、3 小时、3 天、4 天时 IR 光谱曲线 (b) (a) 图中 10~12 μm 波段 IR 光谱曲线

该结果表明, 随着存放时间的推进, SiO<sub>2</sub> 和水蒸气分子发生了化学反应, 产生各种形态的硅酸, 如  $\text{Si}(\text{OH})_4$  或  $\text{H}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , 它们的化学结构如图 4-4 所示:

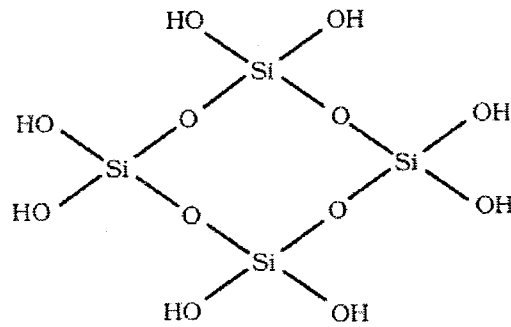
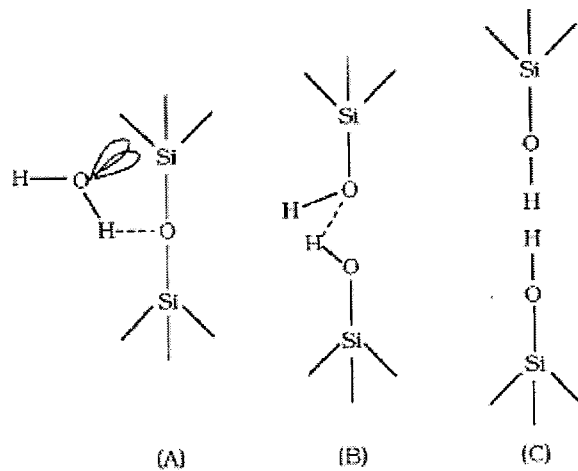


图 4-4 硅酸分子结构

单硅酸  $H_4SiO_4$  是水合作用所形成的最基本的酸，其化学反应式为：



$SiO_2$  栅格中 OH 基的固定作用可以通过硅悬空键或 Si-O-Si 化学键的分解来实现。Si-O-Si 键与气孔吸附的水分子之间的化学反应过程可以分解为以下三个步骤，如图 4-5 所示：首先，通过薄膜气孔对水分子的物理吸附，水分子附着并排列在 Si-O-Si 键上。其次，水分子为 Si-O-Si 键中的 Si 原子提供一个电子，为 O 原子提供一个质子，从而形成两个新的化学键，一个是原化学键中的 Si 原子与水分子中的 O 原子结合，一个是原化学键中的 O 原子与水分子中的 H 原子结合。这一步包括了水分子和  $SiO_2$  的分解作用。再次，电子重布，形成了弱的 H 键和两个独立的 Si-OH 基。这个过程也解释了在水合作用中，薄膜化学结构中 H 浓度和 Si-OH 化学键浓度增大的原因。

图 4-5 水分子与  $SiO_2$  化学反应示意图

由于水合作用， $\text{SiO}_2$  的点阵发生收缩，使薄膜产生收缩趋势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  $\text{HO-Si-OH}$  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  $\text{SiO}_2$  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。

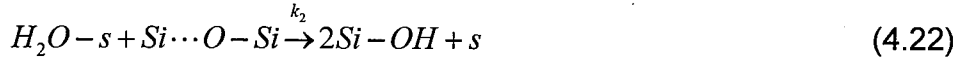
#### 4.2.3.2 应力随存放时间变化规律

H.Lepian 建立了以下的模型，来分析水合作用下薄膜应力的变迁规律：

第一步， $\text{SiO}_2$  表面对水蒸气分子进行物理吸附，



第二步，由  $\text{SiO}_2$  的水合作用，生成硅烷醇基，



其中  $k_1$  和  $k_{-1}$  分别表示第一步中，薄膜对水分子吸附和解附的速率常数， $k_2$  表示在第二步中，水合作用的速率常数。核素  $s$  表示  $\text{SiO}_2$  表面的吸附部位（可以是  $\text{Si}$  原子，也可以是  $\text{O}$  原子），被吸附的水分子在第二步参与化学反应，分别与  $\text{Si}\cdots\text{O}-\text{Si}$  基团中的  $\text{Si}$  和  $\text{O-Si}$  核素发生反应。可以认为， $\text{SiO}_2$  中的  $\text{Si}$  和  $\text{O-Si}$  核素在水合作用中具有双重作用：即是水分子的吸附点，又是反应核素。在  $\text{SiO}_2$  转变为硅酸的过程中， $\text{Si}$  和  $\text{O-Si}$  核素的浓度持续减小。

$\text{SiO}_2$  表面对水蒸气分子的物理吸附是一个很快的过程，而  $\text{Si-OH}$  基的生成则是一个较为缓慢的过程。在第一步中的平衡常数为：

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1}{p} \frac{|\text{H}_2\text{O}-s|}{|s|} \quad (4.23)$$

其中  $|\text{H}_2\text{O}-s|$  和  $|s|$  分别代表被吸附的水分子和自由吸附点的浓度， $p$  表示水蒸气的分压。

令  $S_0$  和  $S$  分别代表初始时间（ $t=0$ ）和存放一段时间  $t$  后，单位面积的自由吸附点数量。为了对方程进行简化，设定  $q_a$  来表示在给定的存放时间  $t$  时，

$\text{SiO}_2$  表面所吸附的水分子浓度。因此， $|\text{H}_2\text{O}-s| = q_a$ ， $|s| = S$ 。平衡常数可以表示为：

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1}{p} \frac{q_a}{S} \quad (4.24)$$

变量  $q_a$  和  $S$  的数值取决于存放时间。式 (4.24) 可以改写为：

$$q_a = K_1 p S \quad (4.25)$$

此外，参与化学反应的  $Si \cdots O - Si$  的浓度等于  $S$ 。假设第二步的反应是一个速度受限过程，则  $SiO_2$  的水合作用的速率可以表示为：

$$-\frac{dS}{dt} = k_2 |H_2O - s| |Si \cdots O - Si| = k_2 q_a S \quad (4.26)$$

而第一步中，水分子物理吸附的速率为：

$$\frac{d|H_2O - s|}{dt} = k_1 p S - k_{-1} |H_2O - s| \quad (4.27)$$

或表示为：

$$\frac{dq_a}{dt} = k_1 p S - k_{-1} q_a \quad (4.28)$$

由于在一定的存放时间内， $SiO_2$  薄膜对水蒸气分子的吸附远大于解附，因此，可以忽略速率常数  $k_{-1}$ ，吸附物的形成速率可以近似表示为：

$$\frac{dq_a}{dt} = k_1 p S \quad (4.29)$$

根据式(4.25)，(4.26)和(4.29)，可以得到：

$$-\frac{dS}{S} = \frac{k_2}{k_{-1}} dq_a \quad (4.30)$$

积分可得：

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{k_2}{k_{-1}} q_a\right) \quad (4.31)$$

由于在初始时间 ( $t = 0$ ) ,  $q_a = 0$  ,  $S = S_0$ 。由方程可知，当  $SiO_2$  表面吸附的水分子数量增大时，自由吸附点的数量随之呈指数减小。

对于稳态系统， $SiO_2$  水合作用的速率等于自由吸附点的消滅速率，可以用下式表示：

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{dq_a}{dt} = k_1 p S = k_1 p S_0 \exp\left(-\frac{k_2}{k_{-1}} q_a\right) \quad (4.32)$$

进行积分，可得到：

$$q_a = \frac{k_{-1}}{k_2} \ln(k_2 K_1 p S_0 t + 1) \quad (4.33)$$

式(4.33)表示了经  $\text{SiO}_2$  表面吸附，并在水合作用中消耗的水分子数量。因此，该式也可以用来代表水合作用进行的程度。

由式(4.33)可得，水合作用进行的程度与存放时间呈对数关系增长，随存放时间的延长，水合作用的速率呈指数衰减。同时，水合作用的推进速率与存放环境的水蒸气气压呈正比，这表明在干燥的环境下，水合作用的进行要比较慢；在潮湿的环境，水合作用会以较快的速度推进。

当镀制激光高反膜的光学元件存放在外界环境中时，水分子会沿着外层  $\text{SiO}_2$  或  $\text{HfO}_2$  薄膜中的气孔逐层向内部渗透，并与  $\text{SiO}_2$  发生水合作用，使复合膜的应力表现出与  $\text{SiO}_2$  薄膜类似的变迁趋势。

### 4.3 镀膜元件存放期面形变化特性

由上节的分析可知，镀膜元件在存放过程中，薄膜中的微孔结构将会吸附空气中的水蒸气，产生水致应力，使元件的面形发生进一步改变。为了研究这种面形变化的规律，从而对镀膜工艺进行反馈控制，我们设计了下面的实验。

#### 4.3.1 实验目的及方法

实验目的归结为三点：

- 1) 观察在湿度恒定的环境下，薄膜应力的变迁及元件面形变化的趋势，验证该趋势是否与  $\text{SiO}_2$  薄膜的水合作用一致。
- 2) 观察保存在不同湿度环境下，元件面形的变化量，明确水合作用进行的程度与存放环境湿度的关系。
- 3) 观察镀膜元件在不同湿度环境下切换时，面形的变化趋势，明确高反膜水致应力与环境湿度的关系。

为此，选取 6 片  $\Phi 45\text{mm} \times 4\text{mm}$  的 K9 玻璃作为基底，用真空电子束蒸发方法制备介质高反膜，薄膜采用  $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$  层叠构成，技术指标为 1053nm、45° p 分量高反，反射率  $R > 99\%$ 。

镀膜完成, 样品在检测环境达到恒温状态后进行面形测试 (检测环境湿度为 70%RH), 将该数据作为后面比较的基准。然后将 1#、2#样品放置在湿度恒定为 70% RH 的环境进行存放; 3#、6#样品分别放置在 20% RH 的干燥环境和 90% RH 的潮湿环境进行存放; 4#、5#样品一起在 20% RH 的低湿度和 90% RH 的高湿度环境下切换存放。

以镀膜后初次检验的 Power 值作为面形基准, 此后每隔半天或一天进行跟踪测试, 定义  $\Delta$ Power 为每次测试的 Power 值与初次检验的 Power 之间的差值, 以此表征存放过程中面形的变化量。

### 4.3.2 实验结果及讨论

#### 4.3.2.1 随存放时间推移面形的变化

表 4-1 列出了 1#、2#样品镀膜前后的面形变化, 表 4-2、表 4-3 则分别列出了 1#、2#样品在湿度恒定为 70%RH 的环境下, 面形随存放时间的变化量:

表 4-1 1#、2#样品镀膜前后的面形变化

|    | 镀膜前 Power ( $\lambda$ ) | 镀膜后 Power ( $\lambda$ ) | Power 差值 ( $\lambda$ ) |
|----|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| 1# | 0.218                   | -0.085                  | -0.303                 |
| 2# | 0.013                   | -0.436                  | -0.449                 |

表 4-2 1#样品面形随存放时间的变化

| 存放时间(天)                      | 0      | 0.5    | 1     | 1.5   | 2     | 2.5   | 3     | 4     |
|------------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Power ( $\lambda$ )          | -0.085 | -0.084 | 0.007 | 0.039 | 0.083 | 0.134 | 0.058 | 0.201 |
| $\Delta$ Power ( $\lambda$ ) |        | 0.001  | 0.092 | 0.124 | 0.168 | 0.219 | 0.253 | 0.286 |
| 存放时间(天)                      | 5      | 6      | 7     | 8     | 9     | 10    | 15    | 20    |
| Power ( $\lambda$ )          | 0.204  | 0.190  | 0.222 | 0.212 | 0.207 | 0.215 | 0.243 | 0.261 |
| $\Delta$ Power ( $\lambda$ ) | 0.289  | 0.275  | 0.307 | 0.297 | 0.292 | 0.300 | 0.328 | 0.346 |

表 4-3 2#样品面形随存放时间的变化

| 存放时间(天)                      | 0      | 0.5    | 1      | 1.5    | 2      | 2.5    | 3      | 4      |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Power ( $\lambda$ )          | -0.436 | -0.438 | -0.341 | -0.307 | -0.268 | -0.213 | -0.306 | -0.138 |
| $\Delta$ Power ( $\lambda$ ) |        | -0.002 | 0.095  | 0.131  | 0.168  | 0.223  | 0.260  | 0.298  |
| 存放时间(天)                      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     | 15     | 20     |
| Power ( $\lambda$ )          | -0.148 | -0.165 | -0.131 | -0.136 | -0.147 | -0.147 | -0.114 | -0.094 |
| $\Delta$ Power ( $\lambda$ ) | 0.288  | 0.271  | 0.305  | 0.300  | 0.289  | 0.289  | 0.322  | 0.342  |

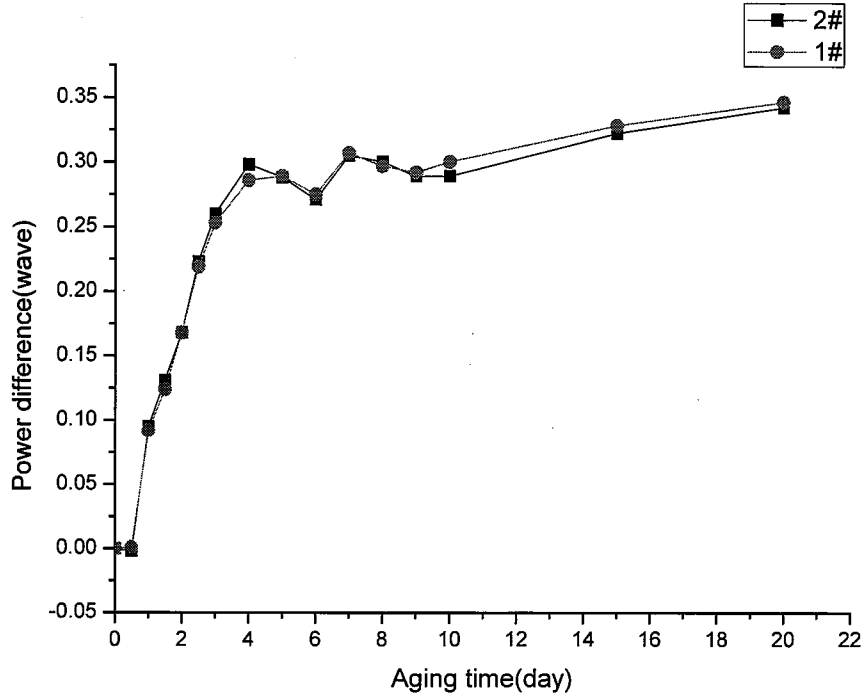
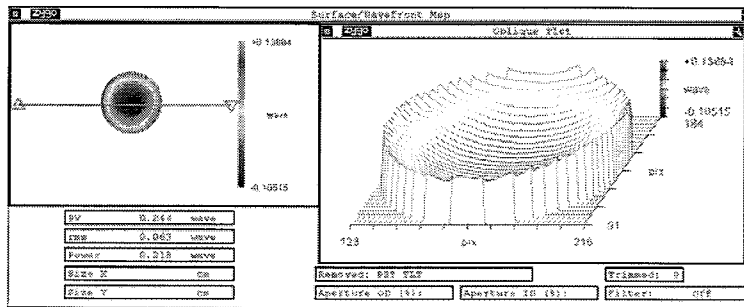
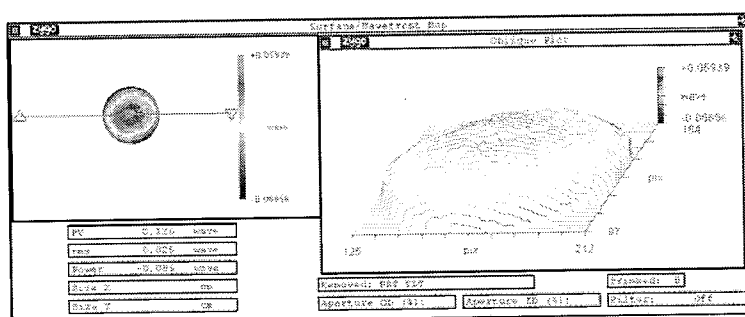


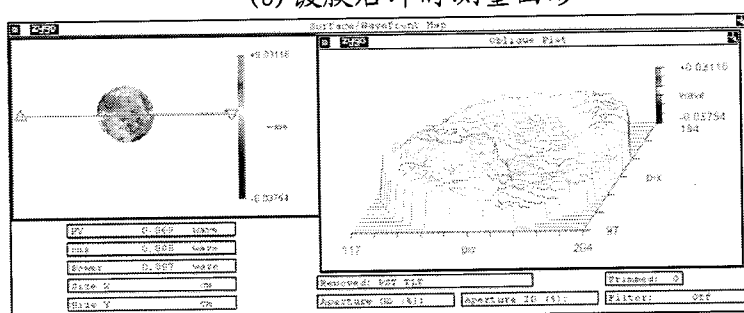
图 4-6 1#、2#样品面形随存放时间的变化



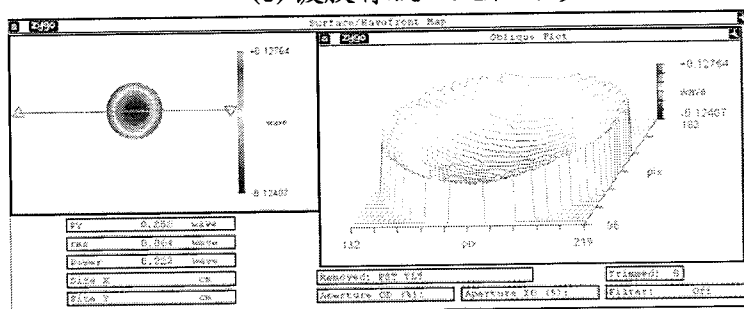
(a) 镀膜前面形



(b) 镀膜后即时测量面形



(c) 镀膜存放一天后面形



(d) 镀膜存放七天后面形

图 4-7 1#样品在镀膜前后各个时间点面形轮廓图

由表 4-1 可以看出,镀膜后的初始状态,样品 Power 值小于镀膜前的状态,由图 4-6 中镀膜前后的面形轮廓图也可看出,面形变凸,表明薄膜初始残余应力表现为压应力。在存放过程中,Power 值逐渐变大,这表明薄膜的压应力在不断减小,样品面形开始向凹陷方向变化。值得注意的是,对 1#样品,在存放至第 7 天时,Power 数值和镀膜前的状态基本一致,表明此时薄膜总的残余应力接近为 0,此后 Power 值便逐渐超过了镀膜前的数值,表明薄膜的残余应力已经由压应力转化为张应力。该变化曲线明显反映出,随存放时间的推移,薄膜的残余应力由压应力向张应力转变,样品面形向凹陷方向进行性变化。这与  $\text{SiO}_2$  薄膜水合作用的变化趋势完全一致。

存放初期,样品面形变化的速度很快;大约 5 天之后,变化速度明显减缓。

这也符合  $\text{SiO}_2$  薄膜水合作用的特点：初期进行的速度比较快，随时间的推移逐渐变缓。我们以小时作为存放时间的单位，得到了面形变化量与存放时间的对数的关系如图 4-8 所示：

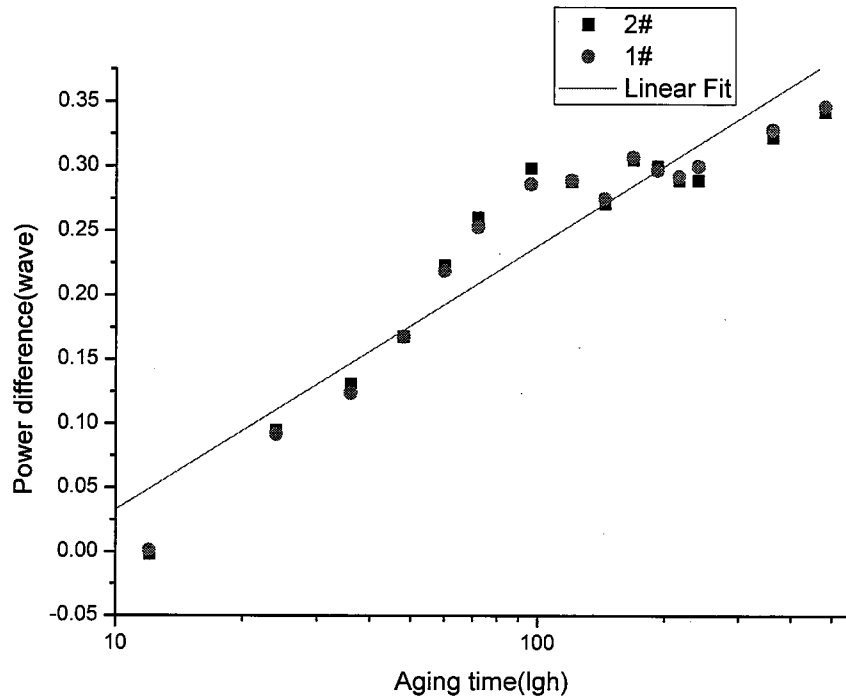


图 4-8 1#、2#样品面形变化量与存放时间的对数的关系

由图 4-8 可以看出，面形变化量与存放时间的对数近似呈线性关系，这也验证了 H.Leplan 通过模型推导出来的结论：水合作用进行的程度与存放时间近似呈对数关系增长。

由此可见，镀制激光高反膜的元件在存放过程中，薄膜应力的变化来自于复合膜中  $\text{SiO}_2$  薄膜的水合作用，面形由于薄膜应力的变化向凹陷方向变化，初期变化速度较快，在存放一段时间后明显减缓。根据大量的跟踪实验所得的经验，一般在存放 1~3 个月后面形趋于稳定。我们把这个时间段称为镀膜元件的时效期。

#### 4.3.2.2 不同湿度环境下面形的变化量差异

将 3#、6#元件分别存放在湿度为 20%RH 和 90%RH 的环境下，保存 10 天后同时转移至湿度为 70%RH 的检测室环境。表 4-4~表 4-6 列出了该过程中面

形随存放时间的变化量:

表 4-4 3#、6#样品镀膜前后的面形变化

|    | 镀膜前 Power( $\lambda$ ) | 镀膜后 Power( $\lambda$ ) | Power 差值( $\lambda$ ) |
|----|------------------------|------------------------|-----------------------|
| 3# | 0.037                  | -0.326                 | -0.363                |
| 6# | 0.020                  | -0.407                 | -0.427                |

表 4-5 3#样品面形随存放时间的变化

|                             |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 存放时间(天)                     | 0      | 0.5    | 1      | 1.5    | 2      | 2.5    | 3      | 4      |
| 存放环境湿度(RH)                  | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    |
| Power( $\lambda$ )          | -0.326 | -0.283 | -0.180 | -0.159 | -0.109 | -0.040 | -0.118 | 0.014  |
| $\Delta$ Power( $\lambda$ ) |        | 0.043  | 0.146  | 0.167  | 0.217  | 0.286  | 0.313  | 0.340  |
| 存放时间(天)                     | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     |
| 存放环境湿度(RH)                  | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 70%    | 70%    |
| Power( $\lambda$ )          | 0.033  | 0.021  | 0.016  | 0.024  | 0.037  | 0.037  | -0.053 | -0.036 |
| $\Delta$ Power( $\lambda$ ) | 0.359  | 0.347  | 0.342  | 0.350  | 0.363  | 0.363  | 0.273  | 0.290  |

表 4-6 6#样品面形随存放时间的变化

|                             |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 存放时间(天)                     | 0      | 0.5    | 1      | 1.5    | 2      | 2.5    | 3      | 4      |
| 存放环境湿度(RH)                  | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    |
| Power( $\lambda$ )          | -0.407 | -0.422 | -0.358 | -0.326 | -0.309 | -0.240 | -0.290 | -0.160 |
| $\Delta$ Power( $\lambda$ ) |        | -0.015 | 0.049  | 0.081  | 0.098  | 0.167  | 0.207  | 0.247  |
| 存放时间(天)                     | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     |
| 存放环境湿度(RH)                  | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 20%    | 70%    | 70%    |
| Power( $\lambda$ )          | -0.156 | -0.151 | -0.164 | -0.124 | -0.137 | -0.130 | -0.083 | -0.076 |
| $\Delta$ Power( $\lambda$ ) | 0.251  | 0.256  | 0.243  | 0.283  | 0.270  | 0.277  | 0.324  | 0.331  |

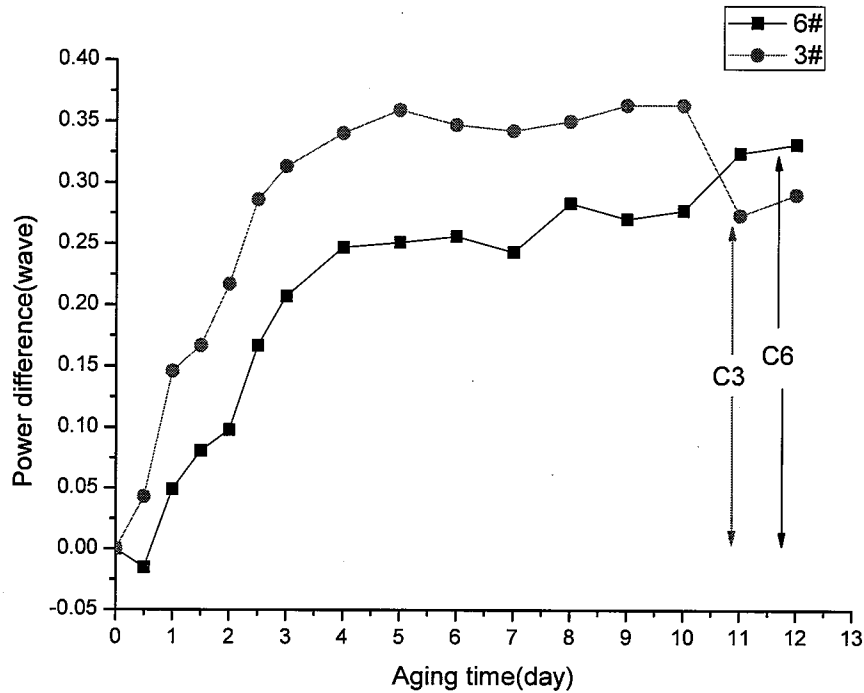


图 4-9 3#、6#样品面形随存放时间的变化

当样品分别保存于 20%RH 的低湿度环境和 90%RH 的高湿度环境时, 由图 4-9 可以看出: 一方面, 由于  $\text{SiO}_2$  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。

在存放十天后, 将两样品同时转移至 70%RH 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 C3 小于 6#样品形变量 C6, 表明 3#样品的水合作用进行的程度小于 6#样品。该结果也证明了 H.Leplan 通过模型推导出来的结论: 水合作用的推进速率与存放环境的水蒸气气压呈正比, 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反之。

## 4.3.2.3 湿度改变对面形的影响

表 4-7~表 4-9 列出了 4#、5#样品在 20% RH 的低湿度和 90% RH 的高湿度环境下交替切换存放，面形随存放时间的变化量：

表 4-7 4#、5#样品镀膜前后的面形变化

|    | 镀膜前 Power( $\lambda$ ) | 镀膜后 Power( $\lambda$ ) | Power 差值( $\lambda$ ) |
|----|------------------------|------------------------|-----------------------|
| 4# | 0.040                  | -0.423                 | -0.463                |
| 5# | 0.176                  | -0.166                 | -0.342                |

表 4-8 4#样品面形随存放时间的变化

|                             |        |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 存放时间(天)                     | 0      | 0.5    | 1      | 1.5    | 2      | 2.5    | 3      |
| 存放环境湿度(RH)                  | 70%    | 20%    | 90%    | 20%    | 90%    | 20%    | 90%    |
| Power( $\lambda$ )          | -0.423 | -0.410 | -0.402 | -0.326 | -0.341 | -0.207 | -0.348 |
| $\Delta$ Power( $\lambda$ ) |        | 0.013  | 0.021  | 0.097  | 0.082  | 0.216  | 0.142  |
| 存放时间(天)                     | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     |
| 存放环境湿度(RH)                  | 20%    | 90%    | 20%    | 90%    | 20%    | 90%    | 20%    |
| Power( $\lambda$ )          | -0.131 | -0.222 | -0.123 | -0.234 | -0.116 | -0.198 | -0.108 |
| $\Delta$ Power( $\lambda$ ) | 0.292  | 0.201  | 0.300  | 0.189  | 0.307  | 0.225  | 0.315  |

表 4-9 5#样品面形随存放时间的变化

|                             |        |        |        |        |        |       |        |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| 存放时间(天)                     | 0      | 0.5    | 1      | 1.5    | 2      | 2.5   | 3      |
| 存放环境湿度(RH)                  | 70%    | 20%    | 90%    | 20%    | 90%    | 20%   | 90%    |
| Power( $\lambda$ )          | -0.166 | -0.140 | -0.153 | -0.069 | -0.089 | 0.082 | -0.084 |
| $\Delta$ Power( $\lambda$ ) |        | 0.026  | 0.013  | 0.097  | 0.077  | 0.248 | 0.143  |
| 存放时间(天)                     | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9     | 10     |
| 存放环境湿度(RH)                  | 20%    | 90%    | 20%    | 90%    | 20%    | 90%   | 20%    |
| Power( $\lambda$ )          | 0.135  | 0.040  | 0.155  | 0.012  | 0.167  | 0.046 | 0.176  |
| $\Delta$ Power( $\lambda$ ) | 0.301  | 0.206  | 0.321  | 0.178  | 0.338  | 0.212 | 0.342  |

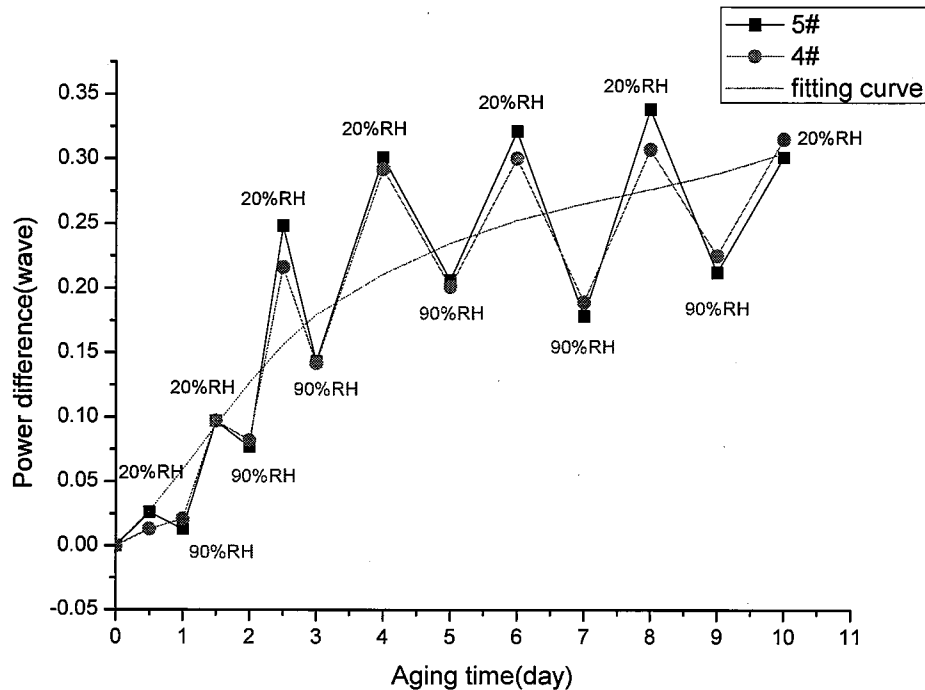


图 4-10 4#、5#样品面形随存放时间（湿度变换）的变化

由图表可以看出，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，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。

#### 4.4 镀膜元件时效期后追踪实验

由 4.3 节的实验可知，光学元件在镀膜后，面形会随存放时间的推移发生改变，改变速率随存放时间指数下降。根据国外文献的报导及我们的大量跟踪数据，一般在存放 1~3 个月后面形趋于稳定。但这种度过时效期的镀膜元件，其面形是否会继续随存放环境的变动而发生改变，此前尚不明确。为此，选取镀膜后存放时间已超过一年的光学元件进行跟踪实验。

跟踪样品为  $120 \times 88 \times 18$  的反射镜，材料为 K9，镀膜规格为  $1.053\mu\text{m}$ ，p

分量,  $45^\circ$  高反, 反射率  $R > 99\%$ 。

将样品放置在湿度可调的环境下, 在每个环境下稳定两天时间, 分别测试在各个湿度点样品的面形, 结果如表 4-10 所示:

表 4-10 各个湿度点样品面形

| 环境湿度(RH)           | 20%   | 30%   | 40%   | 50%   | 60%   | 70%   | 80%   | 90%   |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Power( $\lambda$ ) | 0.141 | 0.132 | 0.123 | 0.119 | 0.109 | 0.097 | 0.078 | 0.062 |

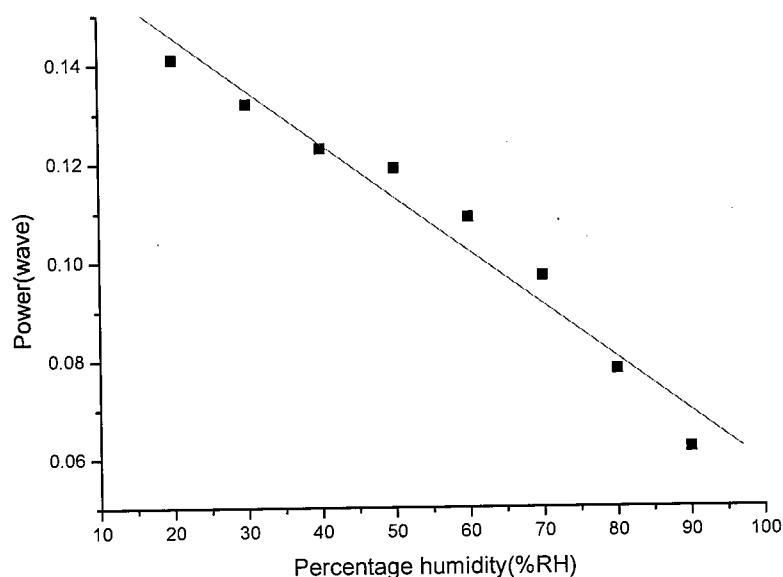


图 4-11 各个湿度点样品面形

由图 4-11 各个湿度点样品面形可以看到, 对于存放长达一年以上, 薄膜结构在水合作用下已经充分老化的镀膜元件, 其面形依然会随环境湿度的变化而波动。随环境湿度的增大, 样品表面 Power 值近似线性减小, 表明薄膜压应力随湿度增大而增大, 使样品发生凸起趋势的形变。这表明薄膜柱状生长结构中的空隙是始终存在的, 无论在存放过程中的任何阶段, 薄膜应力都会受到湿度的影响。

将样品由湿度为 20%RH 和 90%RH 的环境切换存放, 在每个环境下存放两天, 表 4-11 给出了这个过程中面形的变化:

表 4-11 各个时间点样品面形

| 时间间隔(天)            | 0     | 2     | 4     | 6     | 8     |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 环境湿度(RH)           | 20%   | 90%   | 20%   | 90%   | 20%   |
| Power( $\lambda$ ) | 0.141 | 0.062 | 0.143 | 0.058 | 0.145 |

|                    |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 时间间隔(天)            | 10    | 12    | 14    | 16    | 18    |
| 环境湿度(RH)           | 90%   | 20%   | 90%   | 20%   | 90%   |
| Power( $\lambda$ ) | 0.064 | 0.140 | 0.061 | 0.142 | 0.060 |

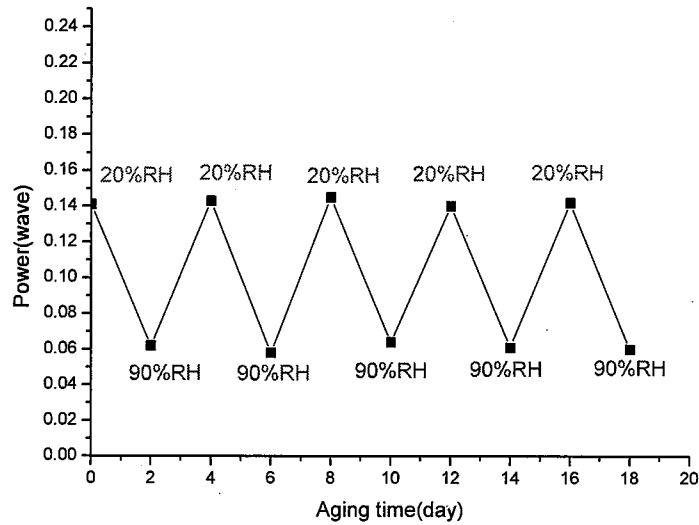


图 4-12 各个时间点样品面形（在不同湿度环境切换）

从图 4-12 可以明显看出，面形随存放环境的转换表现出很有规律的振荡变化。对相同的湿度点，各个时间测量的面形结果几乎完全一致，这表明此时水合作用的影响已经基本可以忽略，面形的变化仅来自于水致应力的物理机制部分，面形随湿度的变化是完全可逆的过程。

## 4.5 实验结果总结及讨论

由 4.3、4.4 节的实验可知，水致应力的产生有物理机制和化学机制两方面的因素，这种关系可以用下式进行表述：

$$\sigma_{water} = \sigma_{physical} + \sigma_{chemical} \quad (4.34)$$

$\sigma_{physical}$  的形成机制为水分子之间静电偶极子的排斥形成压应力，压应力的幅度取决于薄膜气孔所吸附的水分子数量，而水分子数量与气孔尺寸呈反比（在一定的尺寸区间内），与环境湿度（水蒸气气压）正相关。在气孔尺寸不变的前

提下,  $\sigma_{physical}$  随环境湿度的变化是完全可逆的过程: 湿度增大,  $\sigma_{physical}$  (表现为压应力性质) 增大, 面形发生凸起形变; 湿度降低,  $\sigma_{physical}$  随之减小, 面形发生凹陷形变。

$\sigma_{chemical}$  的形成机制为  $\text{SiO}_2$  薄膜与水分子发生水合作用造成薄膜的结构变化, 产生持续增大的张应力, 使镀膜元件面形向凹陷方向进行性变化, 这是个不可逆的过程。水合作用进行的程度与存放时间呈对数关系增长, 初期进行速度较快, 而后速度逐渐减缓, 一般在 1~3 个月后达到稳定。在高湿度的环境, 水合作用的进行速度较快, 干燥的存放环境下, 水合作用推进较慢, 但最终达到的程度是基本一致的。

两种机制的水致应力不是简单的叠加关系, 它们随着存放时间的推进会相互施加影响。随水合作用的进行, 薄膜中个体晶粒扩张, 而晶粒之间的微孔尺寸减小。而由理论分析可知, 物理机制引起的水致压应力与气孔尺寸近似成反比, 因此,  $\sigma_{physical}$  随水合作用的推进有逐渐增大的趋势。然而, 这种趋势只适用于尺寸在 10~100Å 区间的气孔, 随着水合作用的进一步进行, 当气孔尺寸减小到一定程度后, 能容纳的水分子减少,  $\sigma_{physical}$  开始减小。 $\sigma_{physical}$ 、 $\sigma_{chemical}$  及总的水致应力  $\sigma_{water}$  随存放时间的变化可用图 4-13 来示意。

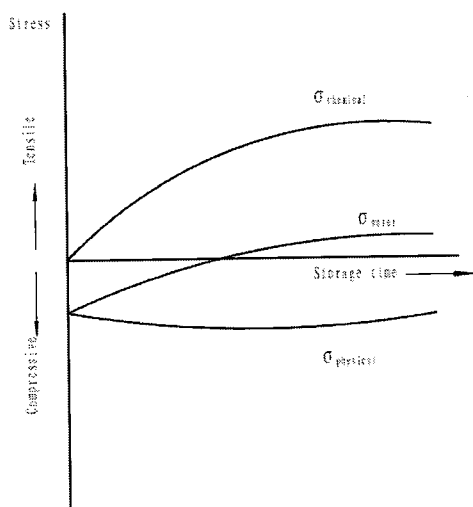


图 4-13 水致应力的各部分随存放时间的变化趋势

## 4.6 控制手段探讨

对水致应力引起的镀膜元件面形变化，可以通过两种手段进行控制：

### 1) 提高薄膜的堆积密度

水致应力的产生及变化量与复合膜，特别是  $\text{SiO}_2$  薄膜的多孔结构相关，根据 H.Lepland 的研究<sup>[38]</sup>，在存放过程中，薄膜残余应力的变化量随  $\text{SiO}_2$  薄膜密度呈线性减小关系，如图 4-14 所示：

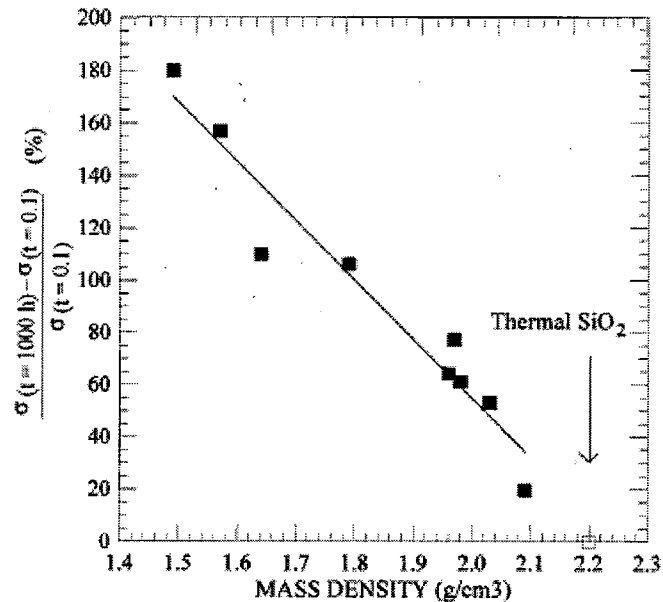


图 4-14 存放过程中残余应力相对变化量与薄膜密度的关系

因此，增大薄膜的堆积密度，就可以减小薄膜在存放过程中残余应力的变化量。而薄膜的堆积密度与真空蒸镀中的沉积参量密切相关。通过降低氧分压，提高沉积温度或对薄膜进行退火处理，可以提高薄膜堆积密度，降低存放过程中薄膜残余应力的变化量。然而，为保证薄膜的光学性能，减小光学吸收，又需要提高氧分压。因此，需要在各沉积参量之间获取平衡。

### 2) 应变补偿法

在第三章已经提到，相对于单纯的薄膜应力数值，我们更关心的是镀膜元件的面形质量。由于激光高反膜在镀制完成后表现为压应力，而存放过程中又发生压应力到张应力趋势的转化，这是一个相反的过程。因此，我们需要对第三章提到的应变补偿法进行修正：设镀膜前元件的加工面形为  $Power_0$ ，在镀膜

和存放两个过程中，薄膜应力造成的形变量分别为  $\Delta Power_1$  和  $\Delta Power_2$ ，则镀膜元件的最终面形  $Power_{final}$  为：

$$Power_{final} = Power_0 + \Delta Power_1 + \Delta Power_2 \quad (4.35)$$

因此，一方面，可以通过对沉积参数的调整，使变化方向相反的  $\Delta Power_1$  和  $\Delta Power_2$  相互抵消；另一方面，在镀膜的沉积工艺确定的情况下，可以通过对大量镀膜元件的跟踪，对  $\Delta Power_1$  和  $\Delta Power_2$  进行大致定量，然后根据对元件最终面形  $Power_{final}$  的指标要求，反推出对基片加工面形  $Power_0$  的要求，从而在光学加工过程中对元件面形进行有效控制。

同时，由于激光薄膜的应力具有时效性和湿度敏感性，因此，对于镀膜元件的质量检测和使用方来讲，需要注意两点：

第一，光学元件在镀膜后即时测量的面形结果，不能够作为评判元件质量的依据，只有在存放时间达到至少一个月，薄膜结构趋于稳定后，面形结果才具有实际意义。

第二，即使在薄膜结构趋于稳定后，镀膜元件的面形依然会随湿度的变化而波动，因此，需要保证检测环境与使用环境湿度的一致性。

## 5 总结与展望

### 5.1 主要工作

为了保证高功率激光装置的输出光束质量,必须严格控制光学元件的面形。为提高光学元件的性能,需要在元件表面镀制薄膜。然而,镀膜使光学元件的面形发生了变化,尤其对激光高反膜的影响最大。本文对真空蒸镀过程中元件面形变化机制进行了研究,并提出一些控制手段。本文的主要内容有:

(1)综述了 ICF 装置对光学元件面形的指标要求,介绍了各种面形参数的定义,简要介绍了国内对镀膜元件面形变化的研究现状。

(2)对基底自身应力状态在真空蒸镀前后的变化进行了研究,通过建模分析,认为基底在镀膜装夹及加温过程中产生的自重应力和热应力对镀膜后面形影响很小,可以忽略不计;通过实验观察,明确基底在材料熔制和研磨加工过程中形成的残余应力在蒸镀热过程中重布,是引起镀膜元件面形无规则且不可控变化的主要诱因。

(3)通过光学加工工艺改进实验,明确在研磨后、抛光前加入精密退火工序,可以有效消除基底的残余应力,控制蒸镀热过程后基底的无规则形变。

(4)对激光高反膜的薄膜应力进行分析,认为在常规的沉积工艺参数下, $\text{SiO}_2$  薄膜的残余应力表现为压应力, $\text{HfO}_2$  薄膜的残余应力表现为张应力。通过实验发现,由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{HfO}_2$  层叠构成的激光高反膜一般表现为压应力,使镀膜元件面形发生凸起变化。

(5)对镀膜元件存放过程中的应力变迁机制进行研究,明确薄膜柱状生长结构中的气孔吸附空气中水分子造成的水致应力是应力变迁的因素。对水致应力的两种诱发机制的机理进行了分析,并设计实验观察了水致应力的变化趋势及对镀膜元件面形的影响:随存放时间的推移,水致应力由压应力向张应力变迁,造成镀膜元件面形向凹陷方向持续改变,这种转变一般持续 1~3 个月后稳定;随环境湿度增大,水致压应力增大,元件面形发生凸起形变,湿度降低,水致压应力减小,元件面形发生凹陷形变,这种转变是可逆的。

## 5.2 创新点

(1)明确了基底残余应力在蒸镀热过程中重布是引起镀膜元件面形无规则变化的主要诱因，为问题的解决找到了根源。

(2)提出对光学加工工艺的改进思路，通过在研磨后、抛光前加入精密退火处理，可有效消除基底残余应力，使光学元件镀膜过程中面形具有良好的可控性。

(3)明确了镀膜元件在存放过程中面形的进一步变化来自于水致薄膜应力的影响，研究了面形变化的趋势及环境因素的影响，对镀膜工艺的反馈控制具有指导意义。

## 5.3 后续工作建议

通过在神光 II 升级工程光学元件准备阶段的大量工作，对真空蒸镀过程中光学元件面形的变化机制有了较为清晰的认识，针对镀膜变形的两个难点问题进行了深入研究，并取得了一定的阶段性成果。但是，工作还不够全面细致，为此，对后续工作提出如下设想：

(1)光学元件面形质量的保障来自于两个方面：加工水平和镀膜控制能力。为了提高镀膜过程中对面形的有效控制能力，必须对基底的残余应力水平进行有效监控。因此，建议配置高精度应力仪，在元件质量检测环节对加工面形和残余应力水平双重把关。

(2)精密退火已经被验证为消除基底残余应力的有效方法，但存在着成本高、耗时长等缺点，在工程中的可行性存在很多制约条件。而国外文献报导过通过激光预处理或 HF 酸酸蚀工艺来消除残余应力的方法，因此，有必要开展进一步的工艺研究，探寻实用性更强的方法。

(3)有必要对各种规格的激光薄膜在时效期的应力变化量进行跟踪检测，总结其统计平均量，以对镀膜工艺参数进行反馈控制。