

**VILNIAUS UNIVERSITETO
FIZIKOS FAKULTETO
LAZERINIŲ TYRIMŲ CENTRAS**

Andrius Nekrašas

**HF/HNO₃ TIRPALUOSE BEI KOMBINUOTAME KOH IR PLAZMOS PROCESSE
ĖSDINTŲ LYDYTO SILICIO DIOKSIDO PADĖKLŲ OPTINIŲ IR PAVIRŠIAUS
SAVYBIŲ TYRIMAS**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės fizikos ir optinių technologijų
studijų programa

Studentas

Andrius Nekrašas

Leista ginti

2021.05.21

Darbo vadovas

dr. Giedrius Abromavičius

Centro direktorius

Prof. Aidas Matijošius

Vilnius 2021

Turinys

Turinys.....	2
Įvadas.....	4
1. Literatūros apžvalga	6
1.1. Optiniai stiklai.....	6
1.1.1. Lydytas kvarcas	6
1.1.2. Lydytas silicio dioksidas	8
1.2. Optinių stiklų poliravimo procesas	9
1.2.1. Popaviršiniai defektai	10
1.2.2. Optinių stiklų valymas.....	13
1.3. Šlapias cheminis ėsdinimas	14
1.3.1. Izotropinis cheminis ėsdinimas neorganiniais tirpalais.....	14
1.3.1.1. Paviršiaus šiurkštumas ir morfologija po izotropinio cheminio ėsdinimo.....	17
1.3.2. Anizotropinis cheminis ėsdinimas KOH tirpalu.....	19
1.4. Sausas ėsdinimas.....	20
1.4.1. Katodiniai nuolatinės srovės plazmos šaltiniai.....	21
1.4.2. Radiodažnio kintamos srovės plazmos šaltiniai ir ėsdinimas.....	21
1.4.2.1. Plazminis joninis ėsdinimas	24
1.4.2.2. Reaktyvus joninis ėsdinimas	26
1.5. Lazerinė pažaida	28
1.5.1. Lydyto silicio dioksido pažaidos mechanizmai ir pirmtakai.....	28
1.5.2. Joninių priemaišų įtaka.....	31
1.5.3. Kombinuoti priemaišų šalinimo procesų įtaka lazerinei pažaidai.....	32
2. Tyrimo metodika.....	34
2.1. Bandinių paruošimas.....	34
2.2. Paviršiaus analizė atominių jėgų mikroskopu	34
2.3. Optinių pagrindų cheminis ėsdinimas bei valymas	35
2.4. Optinių pagrindų plazminis joninis ėsdinimas.....	35

2.5.	Kombinuotas KOH ir plazminis joninis ėsdinimas	36
2.6.	Optinių elementų lazerinės pažaidos tyrimai	37
3.	Eksperimento rezultatai ir aptarimas	38
3.1.	HF cheminis ėsdinimas	38
3.2.	KOH cheminis ėsdinimas	39
3.3.	Plazminis joninis ėsdinimas	40
3.4.	Kombinuotas KOH ir plazminis joninis ėsdinimas	41
4.	Darbo rezultatai ir išvados	52
	Literatūros sąrašas	53
	Santrauka	62
	Summary	63

Įvadas

Kasdien tobulėjant optinių stiklų apdirbimo ir dielektrinių dangų dengimo technologinėms galimybėms ir kokybei, optinio elemento lazerinės spinduliuotės pažeidimo slenkstis didelės galios sistemose, veikiančiose ultravioletinėje spektro dalyje, daugeliu atveju vis dar yra nepakankamas. Intensyvūs tyrimai pasaulyje atliekami jau tris dešimtmečius, tačiau pasiekti aukštesnes lazerinės pažaidos slenkščio vertes įvairiose medžiagose vis dar yra didelis iššūkis. Šie eksperimentai apima įvairius po poliravimo atliekamus procesus, pavyzdžiui cheminį ėsdinimą naudojant skirtingus tirpalus, plazminį ėsdinimą pasitelkiant jonų ar neutralių atomų (radikalų) šaltinius ir panašiai. Siekiama, kad po dengimo optinis komponentas išlaikytų svarbius parametrus kaip paviršiaus šiurkštumas ar plokštiškumas bei lazerinę spinduliuotę jo nepažeistų. Atitinkamai nuo naudojamos gamybos technologijos, poliruotų optinių pagrindų lazerinės pažaidos priežastys yra nepakankama jų paviršiaus švara, kokybė ir medžiagoje esantis priemaišų tankis.

Lazerinėse sistemose optiniai elementai yra sudaryti iš stiklo pagrindo ir dielektrinės dangos, kuri optimizuoja jo pralaidumo ar atspindžio vertes apibrėžtame bangos ilgio ruože. Viena dažniausiai naudojamų medžiagų lazerinėse sistemose yra lydytas kvarcas, kuris pasižymi gerais fiziniais parametrais, nedideliais gamybos kaštais, bei yra lengvai apdirbamas. Per pastaruosius dvidešimt metų, pakoregavus poliravimo procesus ir juos papildančias procedūras, buvo pasiekta teigiamų rezultatų mažinant lazerinės pažaidos tankį šioje medžiagoje [1, 69, 86, 87]. Priklausomai nuo poliravimo technologijos, lydyto kvarco elementai, naudojant 351 nm, 3 ns impulsus yra įprastai pažeidžiami prie energijos tankio nuo 5 iki 15 J/cm², nors būdingas tūrinis pažaidos slenkstis siekia >100 J/cm² [89-90].

Poliravimas yra svarbi kokybiško galutinio optinio elemento gamybos proceso dalis. Jo metu dažnai yra sukuriama daugiausiai paviršinių bei tūrinių defektų - duobučių, įbrėžimų, mikro-įtrūkių, kurie vėliau gali tapti pažaidos pirmtakais. Dėl poliravimo proceso metu spaudžiamo ir judinamo pado, stiklo paviršiuje susiformuoja Bilbio sluoksnis. Po šiuo sluoksniu yra paslėpti, užmaskuoti, dažnai plika akimi nepastebimi defektai, ir bandinio paviršius atrodo aukštos kokybės. Lazerio pluoštas, sklisdamas per tokį paviršių yra dalinai atspindimas, sklaidomas, ar dėl esančių priemaišų iš dalies sugeriamas [69]. Siekiant geresnės dielektrinės ar metalinės dangos adhezijos ir norint sumažinti sugertį, būtina prieš dengimo procedūrą nuvalyti optinius paviršius ir pašalinti likusius nešvarumus [88]. Poliravimo ir kitų priemaišų pašalinimui naudojami įvairiausi metodai, tokie kaip cheminis ėsdinimas rūgštimi [96] ar šarminiu tirpalu [87], plazminis [43, 45] ar reaktyvus [47] joninis ėsdinimas ir t. t. Po pašalinimo sumažėja UV spinduliuotės sugertis, didėja lazerinės pažeidimų slenkščių vertės ir priartėjama prie stiklui būdingos tūrinės energijos įtėkio vertės. Šių procesų metu: 1) pašalinamos paviršiuje likusios poliravimo pastos dalelės bei negiliai tūryje

esančios priemaišos; 2), paviršius paveikiamas iškart visas ir vienodu greičiu (kai šalinama izotropiniu būdu), varijuoja ėsdinimo sparta ar kryptis (kai anizotropiniu būdu); 3) suglotninamos, plika akimi nematomos, paviršiaus dalys turinčios duobučių, įskilimų ar kitų defektų [1, 34, 35, 37, 47, 87].

Darbo tikslas – ištirti kombinuotu plazminio joninio ir cheminio ėsdinimo bei valymo būdu pašalintą ir išvalytą defektuotą lydyto silicio dioksido elemento paviršiaus sluoksnį ir pasiekti aukštesnes lazerinio pažeidimo slenksčio ribas nei tik poliruoto bandinio.

Darbo uždaviniai:

1. Išmatuoti bandinių pralaidumo, paviršiaus plokštiškumo, šiurkštumo, kokybės pokyčius po kombinuotų procesų.
2. Įvertinti kombinuotų procesų įtaką lazerinio pažeidimo slenksčiui.
3. Įvertinti kaip skirtinga kombinuoto proceso eiga įtakoja bandinio fizinius parametrus.
4. Palyginti skirtingas lydyto silicio dioksido elemento paviršiaus šalinimo bei valymo metodikas ir jų įtaką lazerinio pažeidimo slenksčio vertei.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Optiniai stiklai

Medžiagų pasirinkimas optinių stiklų gamybai yra labai platus. Didžioji dalis naudojamų optinių stiklų yra neorganiniai, kurie gaminami maišant junginius, juos išlydant ir leidžiant šiai masei lėtai atvėsti, norint gauti amorfinę stiklo struktūrą. Optinis stiklas yra lazerinio optinio elemento pagrindas, tad nuo medžiagos ir jos apdirbimo priklauso galutinė elemento paskirtis ir kokybė.

Tinkamos medžiagos ir rūšies stiklo pasirinkimas modeliuojant optinę sistemą yra labai svarbus. Pirmiausia, siekiama, kad optinio stiklo pralaidumo spektras būtų tinkamas naudojamam lazerio bangos ilgiui. Pralaidumo ruožas stikluose trumpųjų bangos ilgių (ultravioletinių) lazerinėse sistemose yra ribojamas draudžiamojo energijos juostos tarpo ir sugerties. Dėl pačiame stikle esančių priemaišų ar nešvarumų, gali padidėti sugertis, todėl stiklas gaminamas itin steriliai ir iš labai grynų medžiagų.

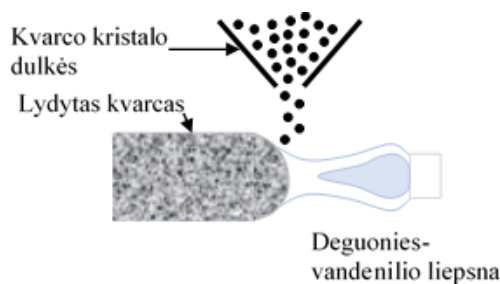
Kitas svarbus parametras renkantis tinkamą stiklą yra lūžio rodiklis, kuris parodo santykį tarp šviesos sklaidimo greičio vakuume ir medžiagoje [2]. Tai ypač svarbu modeliuojamose sistemose, kur bus naudojami lęšiai. Šių optinių elementų išgaubtumas turi būti įvertintas prieš pradėdant poliruoti, kadangi medžiagų lūžio rodikliai skiriasi, o lęšiu laužiama šviesa sklis skirtingu kampu skirtingiems bangos ilgiams. Reikia nepamiršti, jog medžiagos lūžio rodiklis taip pat svarbus ir projektuojant dielektrines dangas pralaidžiai optikai tad tinkamas pasirinkimas gali sumažinti gamybos išėigą ar pagerinti dangos savybes.

Taip pat, dar vienas labai svarbus parametras - Abės skaičius (angl. Abbe number). Jis parodo kaip kinta pralaidaus stiklo lūžio rodiklis kintant bangos ilgiui. Šis parametras dažnai naudojamas gaminant achromatinius lęšius sistemoms, naudojančioms kelis bangos ilgius, modeliuojant taip, jog būtų išvengta chromatinių aberacijų.

1.1.1. Lydytas kvarcas

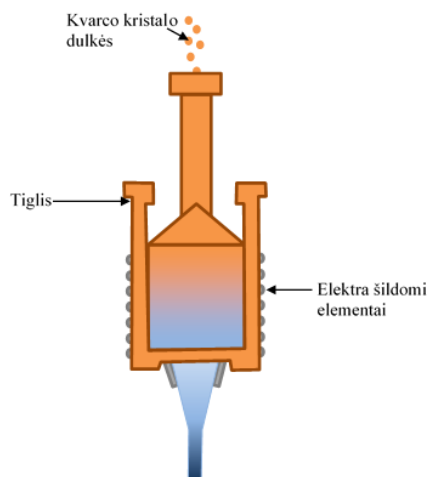
Amorfinis silicio dioksidas (SiO_2) - viena iš populiariausių medžiagų naudojamų optinėse sistemose, kur dažniausiai yra sutinkamas pagamintas iš grynios medžiagos (lydytas kvarcas, lydytas silicio dioksidas) arba junginių (silikatiniai stiklai). Lydyto kvarco gamyba prasideda nuo labai gryno kvarco ar kitos SiO_2 praturtintos medžiagos, kuri jungiasi kaitinant (jungimosi temperatūra yra ~ 1650 °C) įvairiais šilumos šaltiniais. Gamyboje pagrinde naudojami du šilumos šaltiniai: elektra ir liepsna.

Liepsnos (vandenilio/deguonies) naudojimas sintezėje yra vienas iš pirmųjų lydyto kvarco gamybos procesų. Jo metu atskiros kvarco kristalo dulkės yra išlydomos ir jungiamos į bendrą masę - bulę (1 pav.). Šiuolaikinėje gamyboje šis būdas vis dar naudojamas ir yra optimizuotas kiekvieno gamintojo, naudojant skirtingas degiąsias medžiagas ar deginimo procesus. Kad išgauti labai gryną junginį, dažnai naudojamas chloras, kuris hidrolizės būdu pašalina tokias metalų priemaišas kaip aliuminis, geležis, varis, cinkas ir pan. Šiuo būdu pagamintas lydytas kvarcas pasižymi 150-400 ppm OH, <5 ppm šarmų, <10 ppm pereinamųjų metalų ir 10-50 ppm aliuminio priemaišų kiekiu.



1 pav. Lydyto kvarco gamyba naudojant liepsną.

Šildymas elektra remiasi keliais galimais procesais: nuolatinio kvarco jungimusi arba bulės jungimusi. Pirmuoju atveju kvarcinės dulkės yra beriamos iš viršaus ir lydamos inde, kur formuojantis tiglis pagamintas iš metalo, apgaubto elektra šildomais elementais. Sąlygos suderinamos taip, jog besiformuojantis kvarcas nereaguotų su metalu ir gaminyje nesikauptų priemaišos. Nuo tiglio formos priklauso koks bus galutinis produktas (2 pav.). Antrojo proceso metu didelis kiekis medžiagos patalpinamas į vakuuminę kamerą kurioje taip pat yra elektra šildomi elementai [3]. Šiuo būdu pagamintas lydytas kvarcas turi nedidelį kiekį <200 ppm OH, <200 ppm aliuminio, <400 ppm pereinamųjų metalų ar <50 ppm natrio priemaišų ir labai priklauso kokio grynumo medžiaga yra naudojama procesui.



2 pav. Nuolatinio jungimosi kvarco gamybos principinė schema.

1.1.2. Lydytas silicio dioksidas

Gaminant lydytą silicio dioksidą, silicio turintys pirmtakai (prekursoriai, kaip silicio tetrachloridas – STC) deguonies pagalba yra deginami, kad suformuotų silicio dioksido nanodaleles, dar vadinamas suodžiais. Šie pirmtakai yra ypatingai gryni, o gaunamas lydytas silicio dioksidas turi labai mažai metalo priemaišų. Kadangi gamybos procesas susideda iš silicio turinčių pirmtakų garinimo, jis vadinamas cheminiu garų nusodinimu (angl. chemical vapor deposition). Šiam procesui galimi skirtingi šilumos šaltiniai – liepsna, plazma ar krosnis [3]. Liepsnos hidrolizės būdu gaminami ir šiame darbe naudojami Corning 7980 stiklai, kur suodžiai sluoksnis po sluoksnio yra nusodinami ant šerdies pagamintos iš aliuminio ar grafito oksido [4]. Šios rūšies silicis turi apie 800-1000 ppm OH, <1000 ppm metalų priemaišų bei pasižymi aukštu homogeniškumo lygiu (<5 ppm).

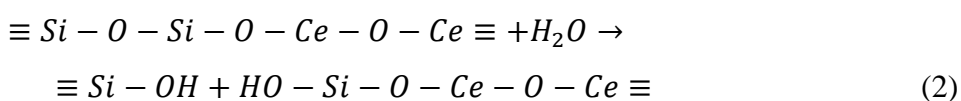
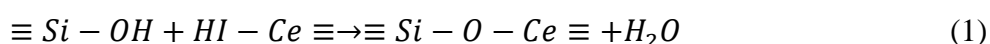
Lydyto kvarco ar silicio dioksido optinių parametrų vertės priklauso nuo gamintojo, bet bendruoju atveju, šioms medžiagoms būdingas mažas šiluminio plėtimosi koeficientas $\sim 5,5 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ normaliomis sąlygomis. Kol kitos medžiagos turinčios didesnę terminio plėtimosi koeficientą, kylant temperatūrai deformuos pluošto bangos frontą, silicio dioksidas išlaikys savo optines savybes ir nepaveiks pluošto. Pažymėtinas ir platus pralaidumo spektras: nuo 200 nm iki 2000 nm. Ultra-violeto (UV) klasės pralaidumas siekia daugiau nei 90% šviesos visame minėtame spektre su minimalia sugertimi ties 1400 nm. Modifikuojant OH junginių koncentraciją optiniame elemente, spektrą galima praplatinti į infraraudonąją pusę, neįtakojant UV sugerties [5-6]. Infraraudonosios (IR) klasės pralaidumas gali būti nuo 250 nm iki pat 3500 nm. Mažai metalo priemaišų turintis lydytas silicio dioksidas gali būti naudojamas didelės galios sistemose (pvz. puslaidininkių), net labai giliame UV diapazone <200 nm. Tad, keičiant šios medžiagos priemaišų kiekį, lengvai galima apimti platų pralaidumo spektrą, kai tuo tarpu kitos medžiagos yra pralaidžios tik nuo 350 nm iki 2000 nm. Svarbu paminėti, jog veikiant didžiulės galios impulsais (pvz. UV srityje) daugelis medžiagų ją sugeria ir fluorescuoja. Tai įneša papildomų nereikalingų triukšmų į sistemą, galutinis signalas degraduoja ir jo matavimo sistemos efektyvumas mažėja. Tai yra dar vienas šios medžiagos privalumų, ši sugertis ir fluorescencija yra labai minimali arba visai nepastebima. Dėl savo paprastumo ir patogumo apdirbti, t. y. pjaustyti, poliruoti, šlifuoti, tekinti, lieti ar net chemiškai ėsdinti, lydytas silicio dioksidas yra vienas iš populiariausių optinių komponentų pagrindų. Stambiausi lydyto kvarco ir silicio dioksido gamintojai yra Schott (Vokietija), Corning (JAV), CDGM (Kinija) ir Heraeus (Vokietija).

1.2. Optinių stiklų poliravimo procesas

Komerciškai plačiausiai naudojamo poliravimo proceso metu stiklai yra derva klijuojami prie plieninio padėklo, vertikaliai spaudžiami prie poliravimo pado ir horizontaliai pasikartojančiais judesiais trinami. Poliravimo procesas atliekamas naudojant abrazyvines medžiagas, kurios užpildo tarpą tarp pado ir poliruojamo stiklo. Dažniausiai tai būna CeO_2 , AlO_3 , SiO_2 ir panašios medžiagos. Siekiant, kad galutinis poliruojamo stiklo paviršius būtų kuo mažiau šiurkštus, procesas skirstomas į kelis etapus, kur kiekviename vis mažinamas abrazyvinės medžiagos kiekis ir frakcijos dydis [7-8].

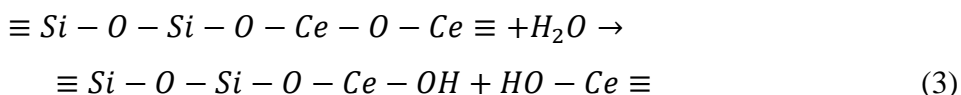
Rečiau naudojamas yra tekančio skysčio poliravimo procesas, kai nenaudojamas poliravimo padas. Šis procesas dar vadinamas magnetinis reologinis poliravimas (angl. magneto rheological polishing - MR), kurio metu naudojamas vandens mišinys iš nejaurių magnetiniam laukui medžiagų - abrazyvų (pavyzdžiui cerio oksido) ir jautrių - karbonilo geležies dalelių. Elektromagnetas, esantis žemiau sistemos (sferinio rato ir bandinio), generuoja magnetinį lauką tarp apdirbamo paviršiaus ir besisukančio rato, o purkštuku paduodamas mišinys veikiant magnetiniam laukui nusėda ant jo. Skystis magnetinio lauko paveiktas per kelias milisekundes keičia savo klampumą, taip sukurdamas standžią geležies dalelių struktūrą. Susiformavusi struktūra stumia vandenį ir abrazyvines medžiagas į viršų, kur yra formuojamas plonas poliravimui naudojamų medžiagų sluoksnis. Kompiuterio pagalba pozicionavimo sistema rastiškai arba spirališkai judina apdirbamą paviršių norima poliravimo kryptimi [9]. Šis poliravimo procesas pasižymi aukšta paviršiaus apdirbimo kokybe (siekia <30 nm plokštiškumą), mažu defektų skaičiumi ir minimaliu priemaišų kiekiu (nors ir stebimi Fe ir Ce priemaišų kiekių didėjimai) [54]. Galimi tiek asferinių, tiek sferinių lęšių, kvadratinių ar poligoninių formų apdirbimai. Poliravimo metu kontroliuojamas paviršiaus tolygumas ir kampinė tolerancija leidžia užtikrinti visapusišką optinio elemento kokybę.

Dėl geros nupoliruotos paviršiaus kokybės ir spartaus medžiagos pašalinimo, cerio abrazyvinės medžiagos jau kuris laikas išlieka vienos populiariausių. Taip pat, Ce atomų įsiskverbimo į stiklo skaičius tiesiogiai priklauso nuo poliravimo (medžiagos šalinimo) greičio. Žinoma, kad cerio atomai poliravimo metu dalyvauja pagrindinėje silicio šalinimo nuo stiklo cheminėje reakcijoje, t. y. vykstant kondensacijai ir hidrolizei [59].



(1) formulėje aprašyta kondensacijos reakcija tarp Si-OH silicio paviršiaus ir Ce-OH cerio dalelių paviršiaus. (2) formulėje aprašyta Si-O-Si junginio hidrolizė, kurios dėka yra pašalinamas silicis

nuo stiklo paviršiaus. Yra tikimybė, kad poliruojuojant stiklą gali vykti ir kita reakcija, kaip Ce-O-Ce junginio hidrolizė, po kurios ant stiklo paviršiaus pasilieka cerio dalelių:



Norint išvengti priemaišų, (2) reakcijos tikimybė turi būti daug didesnė nei (3) [60]. Kadangi naudojamos abrazyvinės medžiagos nėra pilnai pašalinamos po poliravimo, jos tampa viena iš sugerties ir lazerinės pažaidos priežasčių. Dalinai pašalinti šias medžiagas dažnai naudojamas plovimas ultragarsinėje vonelėje, kur elementas plaunamas įvairių temperatūrų šarminiuose tirpaluose, vandentiekio vandenyje ir dejonizuotame vandenyje [10]. Kita vertus, to nepakanka pilnai iš tūrio pašalinti nereikalingas priemaišas ir paviršiaus defektus, paveikiamas tik nedidelis gylis. Kadangi cerio sugertis UV spinduliuotėje yra ypatingai didelė, norint naudoti lydytą silicio dioksidą šioje srityje ir turėti aukštą pažaidos slenkstį, būtina šias medžiagas pašalinti nuo paviršiaus [61-62].

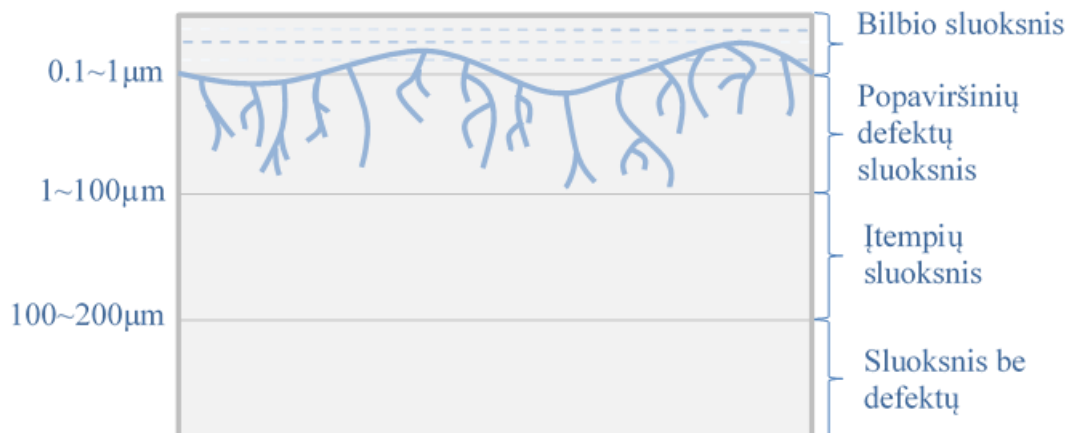
1.2.1. Popaviršiniai defektai

Kaip jau minėta 1.2. skyriuje, apdirbimo kokybė yra labai svarbi gaminant optinius elementus, o kad jį galėtume vadinti „optiniu“, jis turi tenkinti tam tikrus reikalavimus. Šie elementą apibūdinantys reikalavimai susideda iš mažo paviršiaus šiurkštumo (<5 nm, specifinėse sistemose reikalavimai siekia ir <0.1-0.2 nm), minimalios optinės sugerties, aukšto plokštiškumo lygio (<60 nm), mažo defektų, priemaišų tankio ir pan. Didelė šių parametrų dalis priklauso nuo stiklo poliravimo, šlifavimo kokybės, kurių metu paviršiuose susiformuoja rėželiai, mikro įtrūkimai, įskilimai. Šie defektai gali prisipildyti poliravimo medžiaga, milteliais ar pan. ir pasislėpti („užsimaskuoti“) po liekanų, dar vadinamu Bilbio (angl. Beilby) sluoksniu [11-12].

Tokie defektai (pažeidimai), sukurti poliravimo metu, vadinami popaviršiniaisiais defektais (angl. subsurface damage - SSD) [12]. Plika akimi dažnai šie pažeidimai sunkiai pastebimi arba visai nematomi, bet nuplovus ultragarsinėje vonelėje gali pasimatyti. Bilbio sluoksnis sudarytas iš poliravimo liekanų siekia 1 μm gylį, o už jo, iki 100 μm tęsiasi medžiagų likučiais užsipildęs defektų sluoksnis. Riba iki 200 μm yra įtempių arba deformacijų sluoksnis, kuris yra sukeltas rėžių ir mikrotrūkių, o nuo ~200 μm nebėra stebimi jokie tūriniai defektai (3 pav).

Išmatuoti popaviršinių defektų sluoksnį yra labai sudėtinga, bet dalinei analizei yra tam tikrų metodų. Tai gali būti 1) destruktivūs: smailės (angl. taper) [13, 14], kamuoliuko [15] ar cheminio ėsdinimo [16] matavimai, kurie turi neblogą erdvinę skyrą ir 2) nedestruktivūs: visiškojo vidaus atspindžio mikroskopijos [17], baltos šviesos interferometrijos [18] matavimai, pasižymintys daug

prastesne skyra. Taip pat, siekiant išmatuoti dalelių skaičių tūryje dažnai yra naudojama antrinių jonų masės spektroskopija [19] arba konfokalinė fluorescencijos mikroskopija [20, 21].

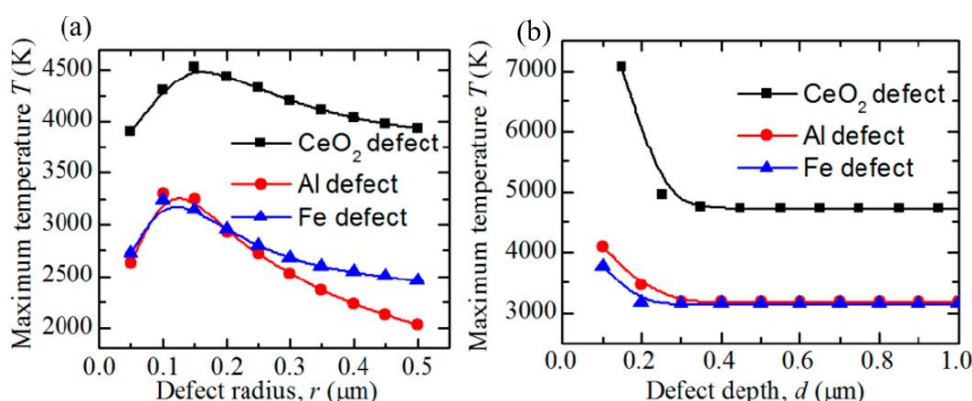


3 pav. Poliruoto optinio elemento skerspjūvis.

Kaip anksčiau minėta, poliravimo procesui dažniausiai yra naudojamos tam tikros abrazyvinės medžiagos, kurios, esant vertikaliajam spaudimui bei pasikartojančiam judesiui, užtikrina paviršiaus poliravimo procesą. Būtent dėl vertikalaus poliravimo pado poveikio, trapios medžiagos (pvz. stiklas) įtrūksta [22]. Taipogi, gaminant aukštos kokybės bandinius, paviršius neretai poliruojamas kelis kartus, t. y. kartojami spaudimo prie pado, judinimo ir klijavimo procesai. Šiuo atveju gamybos procesas atrodo taip: derva prie padėklo priklijuotas bandinys poliruojamas, matuojami iš anksto numatyti parametrai, o neatitikę reikalavimų (dažniausiai paviršiaus kokybės ir plokštiškumo) bandiniai vėl klijuojami ir poliruojami. Tokio daugkartinio poliravimo proceso metu stiklo susiformuoja daugiau tūrinių po Bilbio sluoksniu paslėptų defektų. Šie defektai, užsipildę poliravimo liekanomis, sukuria lokalizuotas zonas, kurios stipriai sugeria lazerio spinduliuotę (ypatingai UV srityje) [23]. Priemaišos kartu su lydytu silicio dioksidu sudaro struktūrą su mažesniu energijos lygmeniu nei būdingas šiam stiklui, t. y. atsiranda mažesnių energijos juostų priemaišiniai lygmenys, dėl kurių pats silicis pradeda sugerti lazerinę spinduliuotę. Šių defektų sukelta papildoma sugertis padidina netiesinių reiškinių (pvz. daugiafotonės sugerties, griūtinės jonizacijos) ar terminio sprogo pasireiškimo tikimybę ir optinis elementas yra greičiau pažeidžiamas [20, 24].

Pagrindinės priemaišos atsirandančios optinio apdirbimo metu: oksidinės poliravimo medžiagos (CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 ir t. t.), bandinių laikiklių medžiagos (Fe, Cu, Cr ir t. t.) ir stiklo valymo metu atsirandantys jonai (Al, K, Na ir t. t.). Literatūroje galima rasti, jog ~35% lazerinės spinduliuotės sukeltų pažaidos vietų buvo inicijuoti būtent nematomų defektų, tokių kaip mikrometrų dydžio sugeriančios priemaišos [25]. Taip pat, lazerinė pažaida lydytame silicio dioksido buvo glaudžiai susijusi su sugeriančiomis paviršinėmis priemaišomis, kur skirtingų

priemaišų tipų sukelti defektai inicijuoja skirtingus optinės pažaidos lygius. Lydyto silicio dioksido padėkle esančių priemaišų sukeltas terminių įtempių ir temperatūros pasiskirstymas leido nustatyti labiausiai lazerinės pažaidos slenkstį įtakojančias priemaišas ir skirtingą jų diametro bei tipo įtaką [26, 38]. Dėl priemaišų įtakotos lazerinės spinduliuotės sugerties ir atsiradusio lokalaus šilimo silicio dioksido gardelėje pasireiškia netolygus elemento temperatūros pasiskirstymas. Temperatūrai pasiekus tam tikrą vertę, optinis stiklas gali pradėti modifikuotis ir keisti fazinę būseną, t. y. minkštėti, lydytis ar net garuoti, taip sukeldami lazerinę pažaidą [27]. Lyginant CeO_2 , Al ir Fe priemaišų sukeltus sugerties efektus, eksperimentiškai parodyta, jog spinduliuojant 10 J/cm^2 , 355 nm , 10 ns spinduliuote, staigiausiai ir labiausiai temperatūra kyla dėl CeO_2 priemaišų. Optinio elemento be priemaišų temperatūra pakilo iki 1650 K ir buvo mažesnė nei pačio stiklo lydymosi, o bandinyje su CeO_2 priemaišomis maksimali temperatūra siekė $\sim 4500 \text{ K}$. Esant tokiai aukštai temperatūrai (aukštesnė nei CeO_2 lydymosi ir garavimo) bandinyje prasideda lydymosi ir garavimo reakcijos, ir, tuo pačiu, lazerinė pažaida. Temperatūros priklausomybė nuo skirtingų struktūrinių priemaišų parametrų pavaizduota 4 pav. (a). Bandinį apšviečiant 10 ns spinduliuote, maksimali temperatūra smarkiai auga didėjant defekto skersmeniui ir lėtai leidžiasi pasiekus tam tikrą kritinę reikšmę, siekiančią $\sim 0.15 \mu\text{m}$ tiek Al, tiek Fe, tiek CeO_2 [28].



4 pav. Maksimalios temperatūros ir priemaišos skersmens (a) bei gylio (b) priklausomybės. Ordinačių ašyje atidėta maksimali temperatūra (K), o abscisių ašyje skersmuo (a) arba gylis (b) mikrometrais [28].

Šis temperatūros didėjimo mechanizmas dėl priemaišos radiuso kitimo apibūdinamas taip: didėjant priemaišos skersmeniui, lazerinės spinduliuotės paveikiamas plotas didėja, t. y. didėja sugeriamos šviesos kiekis (energija). Taip pat, padidėjęs diametras įtakoja ir didesnę šilumos difuziją, kitaip tariant - energijos pernašą. Toliau augant diametru, dėl Gausinio impulso energijos erdvėje pasiskirstymo, sugerta fotonų energija mažėja (testo metu pluošto diametras $390 \mu\text{m}$). Taigi, egzistuoja toks kritinis priemaišos diametras, kur sugerties ir energijos pernašos procesų viršūnės yra maksimume ir tai pavaizduota 4 pav. (a). 4 pav. (b) matoma temperatūros priklausomybė nuo defekto gylio. Maksimali temperatūra yra didesnė priemaišoms esančioms arčiau lydyto kvarco

paviršiaus. Kai gylis yra daugiau nei 0,3 μm , maksimali temperatūra lieka daugiau mažiau vienoda. Tai stebime dėl to, jog lydyto silicio dioksido šiluminis laidumas yra didesnis nei oro, taigi priemaišos esančios arti stiklo paviršiaus labiau linkusios šilumos energiją pernešti per orą, todėl, pasireiškiant šiluminei difuzijai, prarandame mažiau energijos. Iš 4 pav. simuliacijų matome, jog priemaišos (ypatingai CeO_2) esančios nuo bandinio paviršiaus iki 0,3 μm ir diametru esant tarp 0,1 μm ir 0,15 μm turi didelę įtaką lazerinės pažaidos tikimybei. Panaši tendencija pasireiškia ir stebint terminių įtempių pasiskirstymą, 0,15 μm diametro priemaišos ir gylyje iki 0,3 μm egzistuoja didžiausios stiklo įtempių vertės. Kita vertus, šioms simuliacijoms patvirtinti reikia papildomų tyrimų, bet tam reikia tikslesnių nei dabar rinkoje egzistuoja prietaisų, kurie į stiklą galėtų įterpti priemaišas (vienos rūšies), tiksliai išmatuoti koncentraciją, taip pat, stebėti terminių įtempių ir temperatūros pokyčius duotu laiku [28]. Literatūroje jau randamos koreliacijos tarp sugerties kiekio ir lazerinės pažaidos slenksčio bei tankio, kurios net ir suteikia galimybę dar prieš destruktivius matavimus numatyti, kokia galėtų būti pažaidos slenksčio vertė [29]. Taigi, CeO_2 priemaišos, veikiant kartu su Fe ir Al, mažina lazerinės pažaidos slenkstį. Tai patvirtina ir eksperimentai atlikti Neauport ir kt. kur buvo parodyta, jog pažaida yra glaudžiai susijusi su šių priemaišų kiekiu bandinyje [26, 62]. Pašalinti šiuos pažaidos pirmtakus naudojami įvairūs valymo būdai, kaip šlapias ar sausas ėsdinimai.

1.2.2. Optinių stiklų valymas

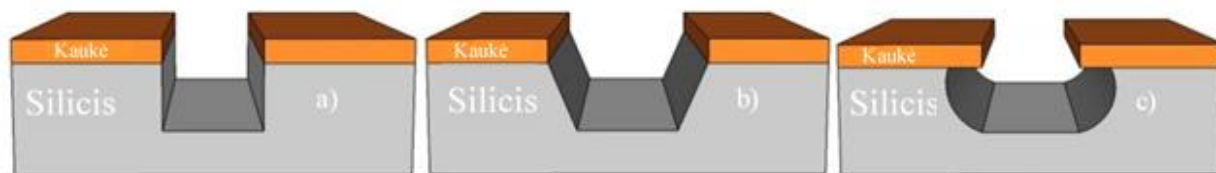
Norint pašalinti užsilikusias poliravimo priemaišas (kartais ir defektus) nuo stiklo paviršiaus yra begalės būdų: valymas (angl. leaching), šlapiasis cheminis ėsdinimas (naudojant cheminius tirpalus), sausas ėsdinimas (naudojant plazmą ir/ar reaktyvias dujas) ar įvairios šių procesų kombinacijos. Vienas paprasčiausių ir primityviausių būdų – valymas – naudojant nekenksmingus cheminius tirpalus leidžia pašalinti įvairius katijonus (pvz. Na) esančius negiliai nuo stiklo paviršiaus [30, 31].

Vienas populiariausių tirpalų skirtų metalinių priemaišų valymui iš poliruoto lydyto silicio dioksido - vandenilio peroksidas (H_2O_2). Literatūroje užfiksuota, jog šiame tirpale bandinį mirkant 3 valandas, poliravimui naudotos cerio oksido priemaišos beveik visiškai išvalomos, o kitų priemaišų kiekis ženkliai sumažėja lyginant su tik poliruotu bandiniu. Svarbus šio metodo privalumas, jog valymo metu vykstantys joniniai mainai (difuzijos būdu, keičiant vieną joną kitu, panašaus krūvio jonu) nešalina paviršiaus kaip šlapiojo cheminio ėsdinimo būdu, todėl vienas iš kritinių optinio elemento parametrų – šiurkštumas - beveik nepaveikiamas. Stebima, jog turint 0,77 nm šiurkštumo bandinį, po valymo vertė suprastėjo iki 1,18 nm, kas galėjo būti įtaka atsivėrusių paviršiaus defektų, kai buvo pašalintos poliravimo liekanos. Taipogi, išvalyto bandinio

lazerinės pažaidos slenkstis po proceso siekia net 31 J/cm^2 ir išskirtiniais atvejais gali būti didesnis nei šlapio cheminio ėsdinimo metu apdorotų bandinių [70]. Lydyto silicio dioksido valymas galimas naudojant ir azoto rūgšties (HNO_3) bei vandenilio peroksido (H_2O_2) mišinį, kur po 48 valandų mirkymo tirpale stebima daug mažesnė pažeidimo tikimybė [32]. Vietoj HNO_3 naudojant vandenilio chloridą (HCl) bei dejonizuotą vandenį, stebimas efektyvus metalinių priemaišų eliminavimas mirkant bandinį tik 30 minučių [33]. Taigi, valymo proceso pagalba nepakeičiant stiklo matricos galima sumažinti fotojautrių sugeriančių dalelių kiekį bei sukeltą lazerinės pažaidos tikimybę.

1.3. Šlapias cheminis ėsdinimas

Šalinant nereikalingas priemaišas šlapiuoju ėsdinimo būdu yra naudojami įvairūs cheminiai tirpalai, o pats metodas yra skirstomas į dvi pagrindines kategorijas: 1) ėsdinimas paremtas elektronų pernešimu ir 2) ėsdinimas paremtas rūgšties ir bandinio chemine reakcija. Beveik visas medžiagas, išskyrus galio nitridą ar deimantą, galima ėsdinti šiuo metodu, o pats procesas gali būti tiek izotropinis (tolygiai visomis kryptimis), tiek anizotropinis (tolygiai viena kryptimi) (5 pav.) [34].



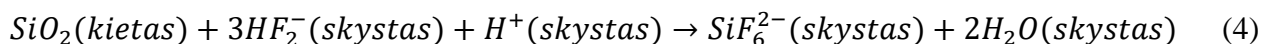
5 pav. a) pilnai anizotropinis, b) dalinai anizotropinis ir c) izotropinis silicio ėsdinimo mechanizmai. Oranžine spalva žymi kaukę, pilka - silicį.

1.3.1. Izotropinis cheminis ėsdinimas neorganiniais tirpalais

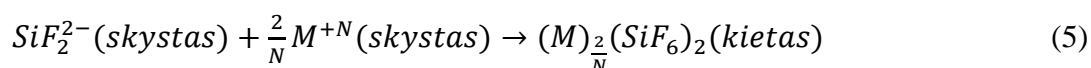
Vandenilio fluorida pagrindu atliekamas izotropinis ėsdinimas (pvz. HF , HF/HCl , $\text{HF/NH}_4\text{F}$ tirpalais) yra vienas dažniausiai pasitaikančių metodų ėsdinant silicio ar silicio dioksido medžiagą ir naudojamas daugybėje procesų, kaip: stiklo valymas, oksidų pašalinimas nuo silicio puslaidininkio plokščių, gardelių ar kitokių kompleksinių struktūrų ėsdinimas ir panašiai. Autoriai iš Nacionalinės Lorenzo Livermoro Laboratorijos (angl. Lawrence Livermore National Laboratory – LLNL) demonstruoja, jog atlikus 57 min. ėsdinimą 38% amonio fluorida (NH_4F) ir 2,45% vandenilio fluorida (HF) mišinio tirpalu pavyko nuėsdinti $\sim 2 \mu\text{m}$ paviršiaus gylio, pašalinti Bilbio sluoksnį (kuris yra $\sim 100 \text{ nm}$) ir beveik „išvalyti“ visus popaviršinius defektus. Atlikus įvairios trukmės kvarcinio stiklo ėsdinimus, jo atsparumas UV (351 nm) lazerinei spinduliuotei padidėjo nuo 3 iki 8

kartų [1]. Taigi, nors ir poliravimo kokybė atlieka vieną pagrindinių vaidmenų pralaidžiuose elementuose (skaidrūs langeliai, dalikliai, poliarizatoriai ir pan.), nuėsdinant Bilbio ir popaviršinių defektų sluoksnius, galima pasiekti aukštesnių lazerinės pažaidos slenksčio rezultatų [69].

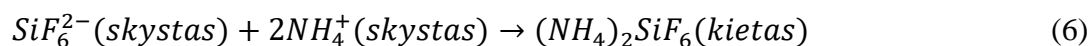
Vandenilio fluoridas sudarytas iš ėsdinančio vandenilio jono (H^+) ir toksiško fluorida (F^-), kurie veikiant kartu šalina silicio dioksidą. Vandenilio fluorida pagrindu paremto ėsdinimo proceso esmė yra gana paprasta. Silicis yra izotropiškai pašalinamas nuo paviršiaus vykstant tokiai reakcijai:



Formulėje bifluorida anijonas (HF_2^-) - aktyvioji rūgštis - reaguoja su silicio stiklo paviršiumi kuriant stabilų reakcijos produktą (SiF_6^{2-}), kaip aprašyta (4) formulėje. Šis produktas - heksafluorosilikatas - nusėda ant mikro įtrūkimų ar įskilimų per ėsdinimo, plovimo ar džiovimo proceso etapus. Bendraja forma heksafluorosilikato nusėdimas ant įtrūkių aprašomas:



Formulėje M yra katijonai, o N nusako katijono krūvį. Pavyzdžiui turint NH_4^+ katijoną, gautume:



Reakcijos produktas čia būtų amonio heksafluorosilikatas $(NH_4)_2SiF_6$ [1, 63-64].

Vandenilio ir amonio (NH_4F) fluoridų mišiniu paremtas ėsdinimas dar vadinamas buferiniu oksido ėsdinimu (angl. Buffered Oxide Etch – BOE). Šio proceso metu amonio grupės medžiaga (NH_4) yra atsakinga už $(NH_4)_2SiF_6$ nuosėdas, kurios taip pat gali difunduoti į silicį sukuriant struktūrinius defektus kaip Frenkelio ar kabančių junginių (angl. dangling bonds) defektus [65]. Šie parazitiniai fenomenai riboja lazerinės pažaidos slenkstį dėl defektų įtakojamos papildomos sugerties. Lyginant HF ir BOE tirpalais paremtą ėsdinimą, literatūroje galima rasti, jog ėsdinant didesnį paviršiaus sluoksnį, pažaidos slenksčio vertė yra mažesnė naudojant BOE mišinį [32]. Sugerties išvengti galima naudojant ultragarsinį maišymą arba ėsdinant vien tik HF ar HF ir HNO_3 mišiniu. Ėsdinant silicio dioksidą (lydytą kvarcą ar silicį), buferinė HNO_3 rūgštis sumaišyta su HF naudojama norint sumažinti labiau reaktyvių HF^- jonų koncentraciją:

$$K_1 = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} \quad (7a)$$

$$K_2 = \frac{[HF][F^-]}{[HF_2^-]} \quad (7b)$$

$K_1 = 6.74 \times 10^{-4} mol/l$, $K_2 = 0.26 mol/l$ [63]. Esant H^+ koncentracijoms didesnėms nei 1-2 M ėsdinimo greitis stipriai padidėja [67], dėl katalizinės H_3O^+ jonų įtakos atskyrimo procese [68], kurie kompensuoja HF_2^- netektį. HNO_3 mišinyje nepagreitina ėsdinimo proceso, bet dėl papildomų H^+ jonų iš azoto tirpalo, tampa įmanoma dirbti su mažesnėmis nuodingomis HF koncentracijomis.

Ėsdinimo gylis priklauso nuo naudojamų reagentų koncentracijos, stiklo sąveikos su tirpalu laiko ir tirpalo temperatūros [55]. Taip pat, azoto rūgštis dažnai naudojama atliekant valymą, kaip

minėta 1.2.2 skyriuje, kur inertiški reagentai nekeičia lydyto silicio dioksido matricos, o efektyviai ištraukia priemaišas [56]. Ėsdinant vandenilio fluorida rūgštimi, priemaišos valomos šalinant medžiagą nuo paviršiaus ir tirpalui skverbiantis gilyn per paviršiaus defektus (įtrūkimus ir pan.). Ėsdinant vandenilio fluoridu 0,77 nm paviršiaus šiurkštumo bandinį, net ir kelių mikrometrų gylio šalinimas gali kelis kartus padidinti po proceso stebimą netolygumo vertę. Valymo metodas dažnai pasiteisina, kai paviršiuje beveik nėra paviršinių bei struktūrinių defektų (įbrėžimų, įtrūkimų) [69], tada lazerinis pažaidos slenkstis siekia net 40 J/cm^2 [56, 57, 58] ir tam tikrais atvejais gali pasiekti aukštesnes vertes nei gaunamas po HF ėsdinimo proceso.

Cheminis ėsdinimas vandenilio fluoridu neinicijuoja jokių mechaninių pokyčių lydytame silicio dioksido. Medžiagos kietumas bei Jungo modulis išlieka beveik stabilus kintant ėsdinimo laikui. Tas pats stebima ir naudojant $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$ tirpalą [32].

Cheminio HF ėsdinimo metu, cerio priemaišų tankis stipriai mažėja didėjant ėsdinimo laikui ir po tam tikro laiko stabilizuojasi. Šis fenomenas paaiškinamas tuo, jog proceso pradžioje priemaišų tankis yra stipriai mažinamas dėl šalinamo Bilbio sluoksnio, kur šių dalelių kiekis yra didžiausias. Kai Bilbio sluoksnis visiškai pašalinamas, atsivėrę paviršiaus pažeidimai (įbrėžimai, įtrūkimai ir pan.) užsipildo ėsdinimo tirpalu ir šalinamos giliau difundavusios dalelės [28]. Poliruotame, neėsdintame lydytame silicio dioksido bandinyje Ce dalelės yra išsisklaidžiusios maždaug 80 nm gylyje, tad vien šalinant didesnę nei 80 nm bandinio storį yra sumažinamas pažaidos tankis [32]. Įdomu tai, jog šalinant storesnį paviršiaus sluoksnį, negalime tikėtis pašalinti daugiau priemaišų, kadangi pašalintos medžiagos vėl gali nusėsti ant paviršiaus jau kaip įvairūs fluoridų junginiai [1, 56]. Nusėdusios atgal ant paviršiaus priemaišos ir junginiai gali tapti pažaidos pirmtakais dėl papildomai sugertos spinduliuotės [55]. Šis antrinis pašalintų dalelių nusėdimas gali būti kontroliuojamas keliais būdais: 1) gaunamo reakcijos produkto tirpumo didinimas mažinant katijonų koncentraciją, 2) stabilaus reakcijos produkto SiF_6^{2-} pernašos padidinimas ėsdinimo proceso metu, 3) nedidelių gylių ėsdinimas pašalinant tik Bilbio ir įtrūkių sluoksnį [1] arba 4) kHz ar MHz ultragarso vonelės panaudojimas plaunant stiklą po cheminio ėsdinimo [55]. Valymas ultragarsinėmis vonelėmis dar prieš cheminį ėsdinimą taip pat gali pašalinti poliravimo liekanas nuo paviršiaus, bet tik nedideliame gylyje. Naudojant šias technologijas tirpalo maišymui, yra stabdomas pašalintų nuo stiklo produktų antrinis nusėdimas, taip pat yra išstumiamos medžiagos, difundavusios gilyn į pažeistas paviršiaus vietas. Tai svarbu, nes ėsdinimo metu pašalintos medžiagos džiūvant stiklui lieka įstrigusios įtrūkimuose ir vėliau sugeria lazerinę spinduliuotę tapdamos pažaidos pirmtakais [55].

Ėsdinant bandinius, papildomas priemaišų kiekis pačiame tirpale taip pat gali stipriai paveikti lazerinės pažaidos slenkstį. J. Bude ir kt. tyrimo metu į ėsdinimo tirpalus buvo įmaišomas skirtingas kiekis priemaišų (NaCl , CaF_2 ir CaCl_2). Daug mažesnis pažaidos tankis pasireiškė

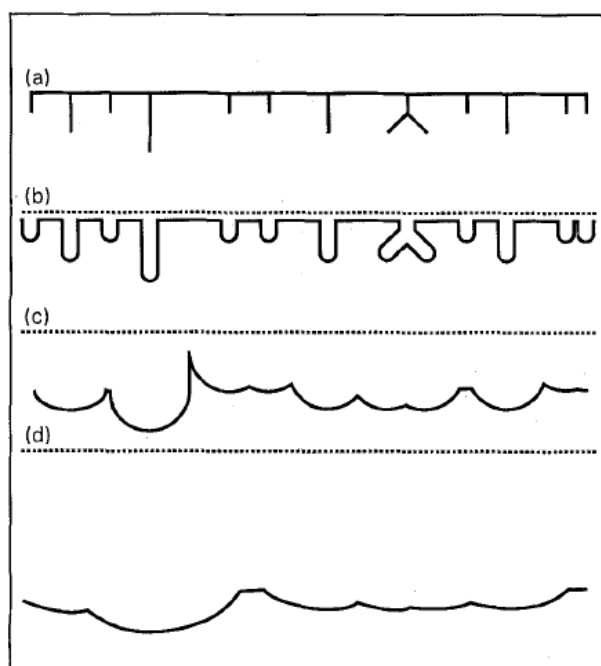
bandiniuose, kuriuose buvo naudojamas grynas ėsdinimo tirpalas. Kai priemaišų kiekis siekė daugiau nei 100 dalelių per vieną milijardą, pažaidos tankis padidėjo net 10 kartų. Kai ėsdinimo tirpale egzistuoja katijonai Ca^{2+} ar Na^{2+} (kurie esant galingsiems impulsams gali būti pažaidos pirmtakai), jie su proceso metu pašalintu stabiliu reakcijos produktu SiF_6^{2-} ir F^- anijonais gali formuoti netirpias druskas, kurios mažina pažaidos slenksčio vertes (plačiau 1.5.2. skyriuje) [1, 32, 58].

1.3.1.1. Paviršiaus šiurkštumas ir morfologija po izotropinio cheminio ėsdinimo

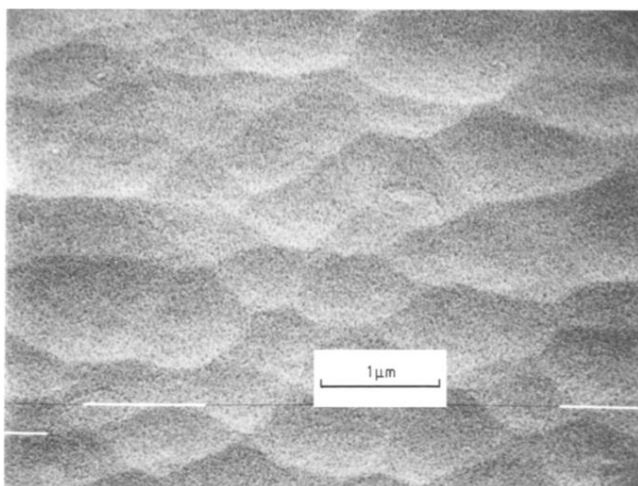
Cheminis ėsdinimas vandenilio fluorida pagrindu yra geras dėl dviejų priežasčių: šalinamas stiklą pašalina ir 1) priemaišas, ir 2) paviršiaus defektus. Kita vertus, stiklo paviršiaus šiurkštumas gali būti paveiktas ir nuo turimų <1 nm verčių po proceso galima gauti >10 nm vidutinės kvadratinės šaknies (angl. root mean square - RMS) nuokrypius. Ėsdinant lydyto silicio dioksido bandinius, HF/ HNO_3 tirpalas stipriai paveikia paviršiaus šiurkštumą. Šie rezultatai jau buvo užfiksuoti ankstesniuose tyrimuose, kur buvo stebimas šiurkštumo padidėjimas nuo 3 nm iki 50 nm (analizės plotas: $270 \mu\text{m} \times 353 \mu\text{m}$) ėsdinant HF tirpalu $20 \mu\text{m}$ paviršiaus storio [71]. Tokį pat gylį ėsdinant buvo atliktas ir kitas tyrimas, kur šiurkštumo pakito nuo 0.6 nm iki 0.9 nm (analizės plotas: $640 \mu\text{m} \times 480 \mu\text{m}$) [72]. Abiejų eksperimentų metu po ėsdinimo duobelių gylis paviršiuje nesiekė 1 μm . Tai tik patvirtina teiginį, jog poliravimo kokybė prieš ėsdinimą yra labai svarbi galutiniam paviršiaus šiurkštumui. Svarbu paminėti, jog būtina pasirinkti tinkamas tirpalo koncentracijas, nes dėl šiurkštaus paviršiaus atsiranda ir papildomi sklaidos nuostoliai [73]. Atsiradę sklaidos nuostoliai stipriai paveikia galutinę elemento kokybę po dielektrinių dangų [74-75].

Šalinant režius, mikro įtrūkimus, kinta ir stiklo paviršiaus morfologija. Po ėsdinimo paviršiaus forma tiesiogiai koreliuoja su pažeidimas (įtrūkais, įbrėžimais) prieš atliekant šalinimo procesą. Stiklo paviršius tampa šiek tiek šiurkštesnis ir susiformuoja gaubtinės struktūros. Ši transformacija pavaizduota 6 pav., kur pateiktas paviršiaus struktūros morfologijos kitimas ėsdinant skirtingą laiko tarpą [63]. Po ilgo paviršiaus šalinimo, gaubtinės struktūros plečiasi formuodamos tam tikrą tinklą, o stebimi 10 μm dydžio įbrėžimai ar įtrūkimai po 6 valandų gali išsiplėsti net iki 200 μm (8 pav.) [70]. Stiklo turinčio mažo diametro mikro įtrūkimų, gaubtinės po ėsdinimo įprastai nebūna didesnės nei 1 μm . Naudojantis skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (angl. scanning electron microscope - SEM) buvo užfiksuotas mažai defektų turinčio paviršiaus vaizdas po 2.5% HF ir 4.6% HNO_3 mišinio tirpalo ėsdinimo (7 pav.) [77]. Tad aukštos kokybės poliravimas prieš ėsdinimą yra privalumas, norint po proceso turėti mažai defektuotą paviršių. Paviršiaus įbrėžimai paveikia pluošto sklaidimą per elementą sukeldami interferenciją. Tai sukuria elektrinio lauko

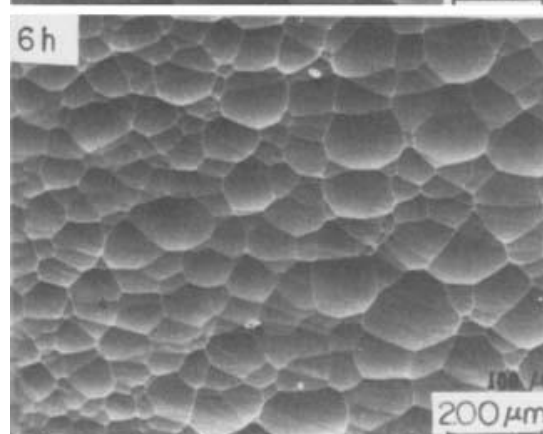
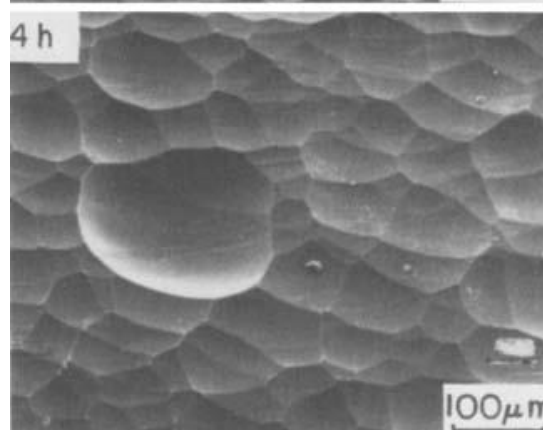
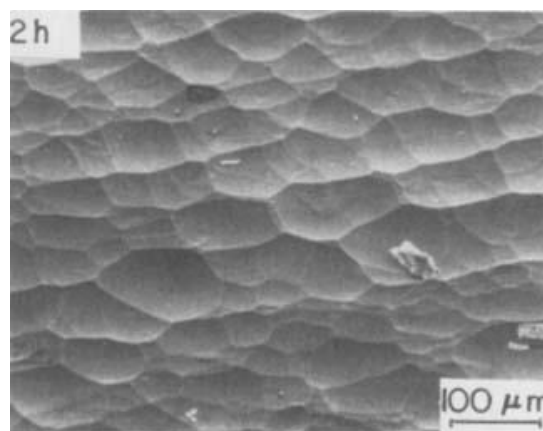
intensyvumo padidėjimą ir auga lazerinės pažaidos tikimybė. Po cheminio ėsdinimo stebimas maksimalus intensyvumas sumažėja ėsdinant didesnę bandinio gylį (12 μm) [78]. Taigi, net ir keičiantis paviršiaus morfologijai, mažėja tikimybė elementą pažeisti.



6 pav. Paviršiaus transformacija ėsdinimo metu. (a) pradinis paviršius, (b), (c) ir (d) po tam tikro ėsdinimo laiko, taškuota tiesė nurodo pradinio paviršiaus lygį [63].



7 pav. Elektroniniu skenuojančiu mikroskopu užfiksuota paviršiaus morfologija po 10 minučių 2.5% HF ir 4.6% tirpalo ėsdinimo esant 25°C [77].



8 pav. Silicio bandinio paviršiaus morfologija užfiksuota stereoskopu po reakcijos su HF tirpalu 2, 4 ir 6 valandas [70]

Ėsdinant skirtingą laiko tarpą ir/ar keičiant tirpalo koncentraciją galima pasiekti aukštesnes nei įprastai lazerinės pažaidos vertes. Literatūroje stebimas pažaidos slenksčio didėjimas (iki 27,1 J/cm^2) ėsdinant mažiau nei 10 minučių, o vėliau laipsniškas mažėjimas, didėjant sąveikos su tirpalu trukmei. Minėtame eksperimente buvo naudojamas 5% HF ir 10% NH_4F tirpalo mišinys, kuriame per 10 minučių buvo nuėsdinta daugiau nei 200 nm. Šis slenksčio didėjimas paremtas tuo, jog buvo

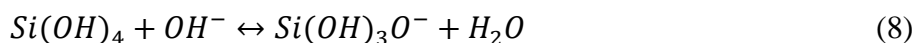
nuėsdintas Bilbio sluoksnis, kuriame buvo didžioji dalis sugeriančių priemaišų, o mažėti pradėjo dėl paviršiaus pakitusios morfologijos bei nuėsdintų medžiagų antrinio nusėdimo ant paviršiaus. Neėsdinto bandinio pažeidimas pasireiškė daugybe koncentruotų taškų, užimančių nemažą zoną, kai tuo tarpu ėsdinto bandinio paviršius turėjo pavienį ir nedidelį pažeidimo tašką tiesiai ant įbrėžimo. Taigi, neėsdinto bandinio paviršiaus pažaida pasireiškė labiau dėl sugeriančių priemaišų nei degradavusios paviršiaus morfologijos [28]. Kita vertus, buvo pastebėta, jog maži įtrūkimai padidina lazerio pluošto sugertį, dėl draustinės energijos juostos tarpo modifikacijos, t. y. jis tampa mažesnis nei būdinga lydytam silicio dioksidui [57]. Šalinant didesnę storį šie maži pažaidos pirmtakai gali būti praplėsti ir panaikinti. Kitas būdas išvengti įtrūkimų įtakos yra juos suspausti atkaitinimo metu [69]. Trumpai ėsdinamas bandinys (šalinant iki 300 nm storio sluoksnį) pasižymi stipriai padidėjusiu pažaidos slenksčiu, bet ir paveiktu šiurkštumu. Apdorojant cheminiu būdu bandinį, paslėpti po Bilbio sluoksniu įtrūkimai atsiveria ir izotropiškai plečiasi į visas puses. Šie įtrūkimai palaipsniui tampa didesni nei krintančios UV spinduliuotės bangos ilgis, o įtrūkimuose įstrigusios sugeriančios dalelės yra pašalinamos. Ėsdinimo metu, plika akimi nematomi defektai gali būti visiškai panaikinami šalinant didesnio storio sluoksnį (~20 μm). Mažinant šalinamo nematomo defekto dydį rūgštinti, didėja lazerinės pažaidos slenkstis (nuo 4 J/cm² iki 14 J/cm²), o visai pašalinus pasižymi panašia pažeidimo slenksčio verte kaip ir nedefektuoto paviršiaus (16 J/cm²). Panaši tendencija stebima ir įbrėžimų atveju. Ėsdinant jie stipriai plečiasi, bet yra stebimas lazerinės pažaidos didėjimas [69].

1.3.2. Anizotropinis cheminis ėsdinimas KOH tirpalu

Mikroapdirbime ir mikrolitografijoje celių gamybai dažniausiai yra naudojamas silicis, kurio medžiagos ryšio energija yra skirtinga kiekvienai kristalinei plokštumai, tad naudojant atitinkamą cheminį tirpalą galimas anizotropiškas, tam tikros krypties ėsdinimas. Vieni populiariausių tirpalų ėsdinant silicį ar silicio dioksidą yra kalio hidroksidas (KOH), tetrametilamonio hidroksidas (TMAH) ir etilendiamino pirokatecholis (EDP). Veikiant silicį KOH tirpalu, ėsdinimo greitis priklauso, kuri kristalinė plokštuma yra ėsdinama, pavyzdžiui, naudojant šį tirpalą 200 kartų greičiau šalinama silicio (100) nei (111) kristalinė ašis. Be abejo, anizotropiškumo laipsnis, šalinimo sparta ir homogeniškumas priklauso ir nuo tirpalo temperatūros, atominių defektų, priemaišų pačiame kristale bei jau išėsdinto silicio atomų koncentracijos tirpale. Lyginant su TMAH ar EDP, KOH tirpalas pasižymi didžiausiu anizotropiškumo laipsniu, selektyvumu bei silicį ir silicio dioksidą šalina greičiausiai. Kadangi SiO₂ stiklas nepasižymi kristalinėmis plokštumomis, ėsdinimas šiais tirpalais yra daugiau mažiau tolygus, nors šalinimo greitis eksponentiškai priklauso

nuo tirpalo temperatūros ir koncentracijos (didėjant šiems parametrams ėsdinimo sparta auga) [34, 35].

Vienas pagrindinių privalumų naudojant šiuos didesnio pH tirpalus yra tai, jog jie yra mažiau toksiški palyginus su HF rūgštimi, todėl yra paprasčiau įdiegiami gamyboje. Kita vertus, šie tirpalai retai naudojami bandant padidinti UV optinių elementų pramušimo slenkstį, kadangi jų ėsdinimo sparta yra daug mažesnė nei HF, todėl komerciškai šis procesas mažiau patrauklus. Taip pat, reikia pakankamai tikslios įrangos, norint tuo pačiu metu maišyti ir palaikyti aukštą pastovią temperatūrą tirpale. Kita vertus, KOH tirpalas nepaveikia paviršiaus šiurkštumo taip stipriai, kaip naudojant HF rūgštį, ir paviršiuje nėra formuojamos tokios ryškios gaubtinės struktūros kaip minėta 1.3.1.1 skyriuje. Svarbu paminėti, jog norint sumažinti UV elementų pažeidimo tikimybę, ėsdinimui būtina naudoti mažos metalo koncentracijos KOH tirpalus ir eliminuoti užteršimo galimybę. Šiuo atveju ėsdinimas vyksta esant tokiai cheminei reakcijai:



Priklausomybė tarp ėsdinimo greičio ir temperatūros bei KOH koncentracijos aprašoma šia formule:

$$R = \frac{2,2 \cdot 10^9 W (1,5 \cdot 10^{-4} W^{2,15}) \exp(-0,795 + 6 \cdot 10^{-6} W^{2,5})}{kT} \quad (9)$$

Formulėje R yra ėsdinimo greitis mikrometrais per valandą, W - KOH koncentracija procentais vandenyje, k - Boltzmano konstanta ir T – temperatūra Kelvinais [36].

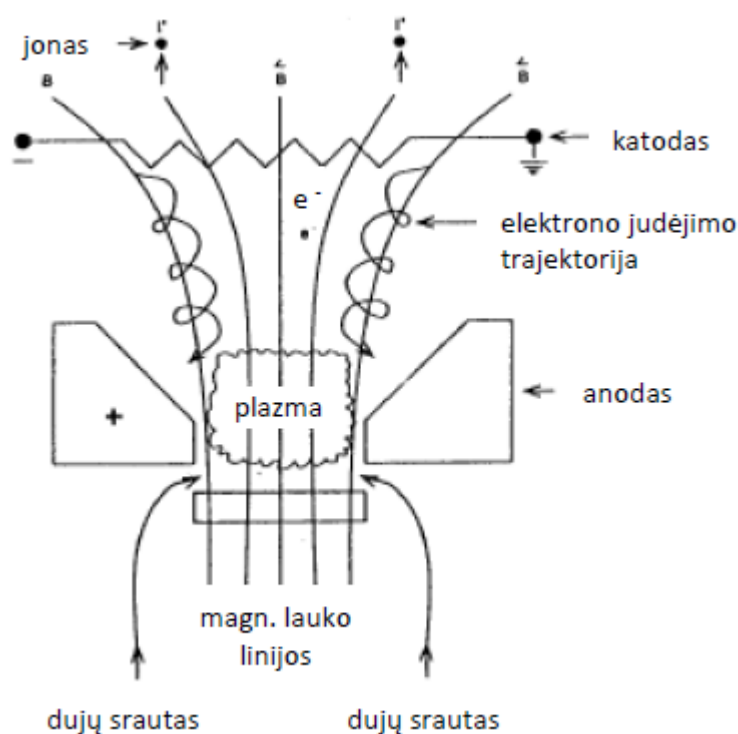
Literatūroje galima rasti, jog naudojant vandens ir 30% KOH mišinio tirpalą, kurio temperatūra siekia 100°C, pažaidos slenkstis padidėja ir siekia daugiau nei 22 J/cm² (nei viena bandinio vieta nebuvo pažeista, todėl tiksli vertė nėra aiški). Šio eksperimento metu, buvo stebimos ir paviršiaus kokybės bei šiurkštumo vertės po KOH ėsdinimo, kur jokie pakitimai nebuvo užfiksuoti. Tuo tarpu tomis pačiomis sąlygomis naudojant HF/HNO₃ mišinį, matoma ryški paviršiaus transformacija ir morfologija bei daugiau nei tris kartus žemesnė šiurkštumo vertė [63]. Taigi, šalinant SiO₂ defektų sluoksnį KOH tirpalu, galima sumažinti šių elementų pažeidimo tikimybę nepaveikiant svarbių optinių parametru, kaip šiurkštumas ar paviršiaus kokybė.

1.4. Sausas ėsdinimas

Šalinant paviršių sausuoju ėsdinimo metodu nėra naudojami tirpalai, o pats metodas yra nekontaktinis. Šio proceso šalinimo procedūra yra paremta didelės kinetinės energijos elektronų, fotonų ar jonų dalelių pluoštais (plazminis joninis ėsdinimas) arba/ir cheminėmis reakcijomis (ėsdinimas reaktyviais jonais ar garais (kaip HF)) [37].

1.4.1. Katodiniai nuolatinės srovės plazmos šaltiniai

Šiose šaltiniuose elektrinio lauko pagalba yra įgreitinami elektronai, kurie susidurdami su dujų molekulėmis perduoda energiją taip jas sužadindami ir generuodami plazmą. Katodu (pvz. volframu) tekant elektros srovei, prasideda kaitimas ir yra emituojamos elektringosios dalelės, o palaikant pastovią įtampą tarp anodo ir katodo, dalelės įgauna pakankamai kinetinės energijos reikalingos jonizuoti dujų molekules. Siekiant sukurti labiau koncentruotą jonų srautą, solenoidu sukuriamas magnetinis laukas, kurio veikiami elektronai tarp elektrodų juda spiralinėmis trajektorijomis, tokiu būdu koncentruodami jonų pluoštą (9 pav.). Naudojant tokius plazmos šaltinius nėra pasiekiamos labai didelės jonų energijos (30–100 eV), tačiau pluošto jonų energijų spektras yra pakankamai platus [38].



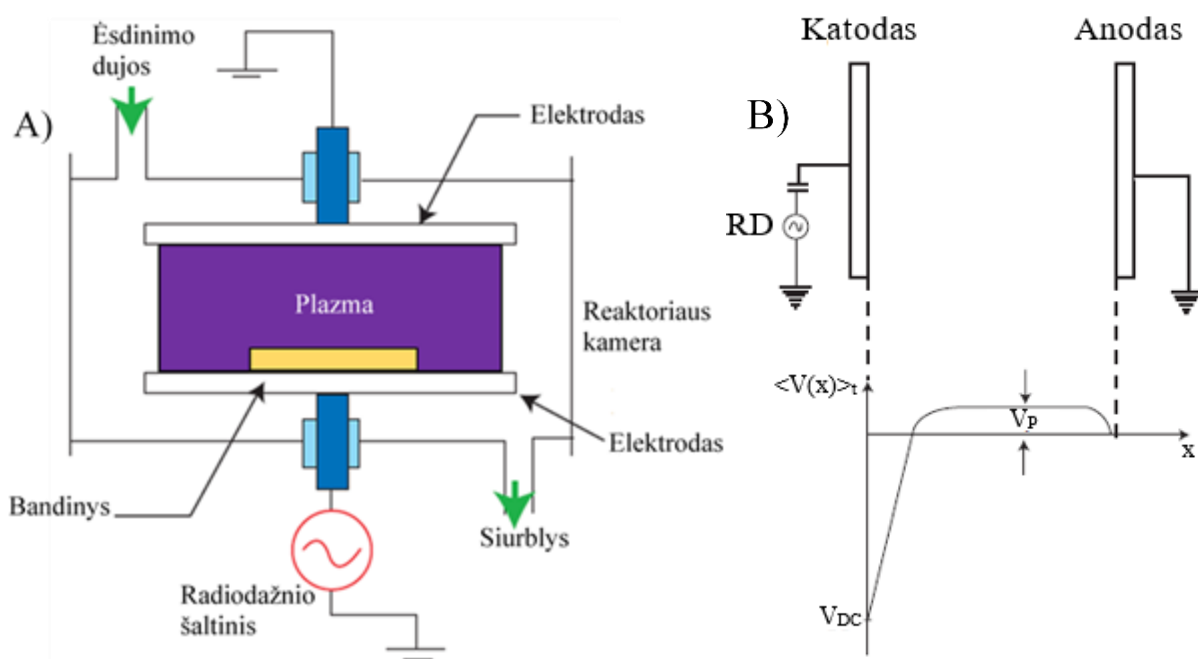
9 pav. Karštojo katodo nuolatinės įtampos plazmos šaltinio principinė schema.

1.4.2. Radiodažnio kintamos srovės plazmos šaltiniai ir ėsdinimas

Kitai nei 1.4.1. skyriuje, šio metodo metu plazma generuojama kintamo dažnio lauku (radiodažniu - RD), tad procesas vyksta mažesniame slėgyje nei generuojant nuolatine srove. Elektronai, kurių masė $10^4 - 10^5$ kartų mažesnė už jonų masę, geba reaguoti į RD lauko kitimą judėdami tarp skirtingo potencialo sričių, tuo pačiu įgydami pakankamai energijos, kad susidūrimo metu jonizuoti neutralias dujų molekules. Įprastas sausas plazminis joninis ėsdinimas naudojant RD

šaltinį (lygiagrečių plokštelių reaktorių) pavaizduotas 10 pav. A, kur ėsdinamas bandinys iškvos reaktoriuje padėtas ant katodo (taikinio).

Reaktorių sudaro žemame argono dujų slėgyje (pavyzdžiui $10^{-1} - 10^{-2}$ Torr) esantis įžemintas anodas ir įelektrintas katodas ar taikiny. RD plazmą suformuotą šiame žemame slėgyje sudaro teigiami katijonai, neigiami anijonai, radikalai ir fotonai. Kaip ir nuolatinės srovės generuojamos plazmos atveju, neutralių dalelių skaičius yra daug didesnis nei elektronų ir jonų, todėl lygiagrečių plokštelių metodo atveju jonizacijos laipsnis siekia tik $10^{-4} - 10^{-6}$. Kondensatoriaus pagalba nuosekliai sujungus vieną iš dviejų elektrodų su RD generatoriumi, automatiškai susidaro neigiamo krūvio perteklius ir šis elektrodas tampa katodu kito elektrodo atžvilgiu (10 pav. B). Šio proceso metu kondensatorius izoluoja elektroduose susidariusį krūvį ir tai sukelia jo perteklių. Šis neigiamas potencialas vadinamas katodine įtampa (angl. self-bias - V_{DC}). Elektrinio lauko kitimas daro mažai įtakos sunkiems teigiamiems jonams, todėl jie koncentruojasi ties viduriu tarp elektrodų. Susidarius nevienalyčiam krūvio pasiskirstymui erdvėje atsiranda statinis elektrinis laukas, kurio veikiami jonai įgyja energijos, reikalingos modifikuoti veikiamo paviršiaus struktūrą. Šis kondensatoriaus, elektrodo ir RD generatoriaus junginys vadinamas talpinio ryšio radijo dažnio plazmos (angl. Capacitively-Coupled Plasma – CCP) šaltiniu.



10 pav. A) dviejų elektrodų (lygiagrečių plokštelių) su radiodažnių šaltiniu plazminio joninio ėsdinimo schema. Šiuo atveju bandinys dedamas ant katodo (taikinio). B) talpinio ryšio RD generuojamas lygiagrečių plokštelių plazmos šaltinio aproksimuotas ir suvidurkintas laikinis potencialo pasiskirstymas.

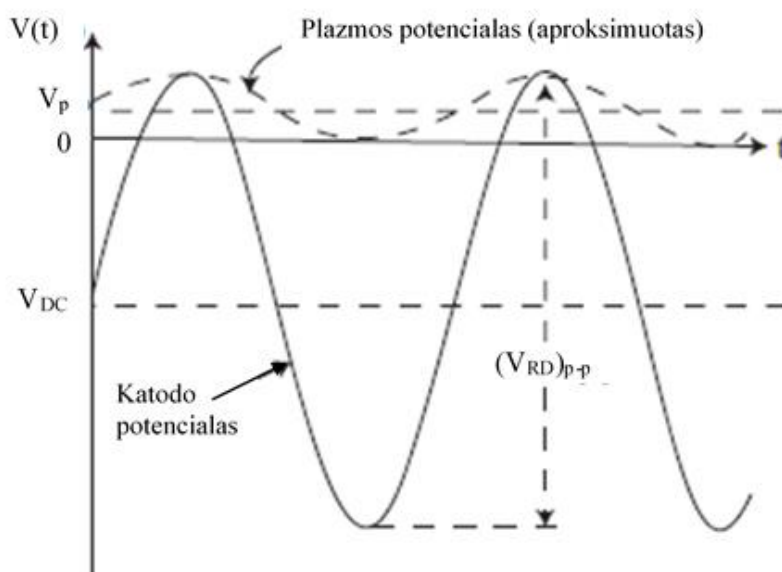
Švytinčio išlydžio metu bandinio paviršių veikiančių dalelių energija yra nulemta reakcijos kameroje nustatytų trijų potencialų: plazmos V_p (švytinės plazmos potencialo sritis), katodo V_{DC} ir potencialų skirtumo $(V_{RD})_{pp}$ (11 pav.).

Plazmos, katodo ir RD šaltinio įtampos gali būti susietos šiuo sąryšiu:

$$2V_p \sim \frac{(V_{RD})_{pp}}{2} - |V_{DC}| \quad (10)$$

kur V_p – laike suvidurkinta plazmos įtampa, V_{DC} – katodo įtampa, $(V_{RD})_{pp}$ – RD šaltinio potencialų skirtumas tarp spektrinių viršūnių.

Pažvelgus į (10) lygtį matome, jog V_{DC} dydis priklauso nuo RD šaltinio įtampos amplitudės įtekančios į elektrodą, t. y. didėjant amplitudei didėja plazmos potencialas bei ėsdinimo greitis.



11 pav. Potencialo pasiskirstymas plazmos išlydžio kameroje – V_p plazmos potencialas, V_{DC} katodo įtampa, $(V_{RF})_{pp}$ nuo viršūnės iki viršūnės RD įtampa, kuri paduodama į katodą.

Vienas svarbiausių parametru nusakančių plazmos stovį yra reaktoriaus slėgis, ku mažesnis slėgis tuo didesnė jonų energija (E_{max}) bombarduoja bandinį, t. y. didėja vidutinis laisvasis jonų kelias. Maksimali teigiamų jonų atsitrenkiančių į bandinį esant ant katodo energija yra proporcinga:

$$E_{max} = e(|V_{DC}| + V_p) = eV_T \quad (11)$$

Formulėje $V_T = |V_{DC}| + V_p$, ir maksimali energija bandiniui esant ant įžeminto elektrodo yra: $E_{max} = eV_p$. Kameros konstrukcija, t. y. atstumas tarp katodo ir anodo nusako V_T/V_p santykį, taip pat ir krįtančių jonų energiją ant atitinkamų elektrodų. Didesnės jonų energijos (V_T) nulemia mažesnę ėsdinimo selektyvumą ir galutiniu atveju – prietaiso pažaidą. Geriausios ėsdinimo sąlygos pasiekiamos kai sugeneruojama labai didelis kiekis mažos energijos jonų bei radikalų žemame slėgyje [37].

1.4.2.1. Plazminis joninis ėsdinimas

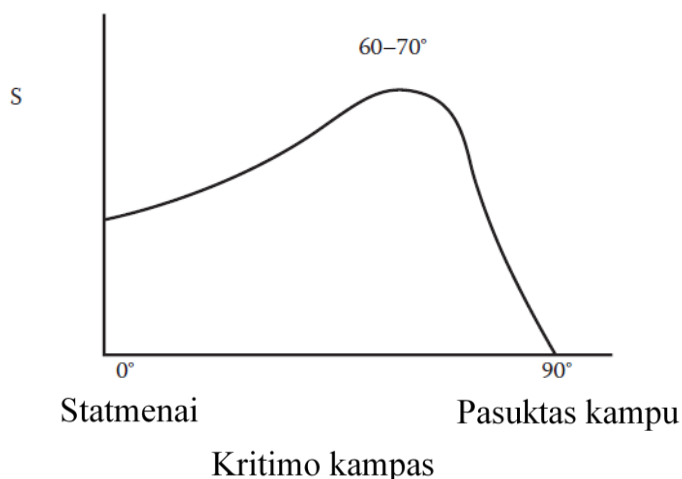
Šis ėsdinimas dažniausiai atliekamas vakuume, kur egzistuoja aukšto dažnio elektrinis laukas tarp dviejų elektrodų leidžiantis laisviesiems elektronams osciliuoti, susidurti su dujomis ir jas sužadinti, taip sukuriant stabilią plazmą. Bandinio paviršiaus esančio ant katodo bombardavimas inertiškais jonais (pvz. argono jonais) RD generuojamos plazmos kameroje, kaip 10 pav., interpretuojamas kaip plazminis joninis arba dulkinimo (angl. sputter) ėsdinimas. Vertikaliai apšaudant paviršių jonais, kurių sukauptą energiją per trumpą laiko tarpą yra perduodama į taikinį, kuriame yra nutraukiami medžiagos ryšiai ir įvyksta balistinis medžiagos išmušimas, o pašalintos dalelės nudifunduoja kitapus reaktoriaus, kur ir yra surenkamos. Kinetinė krintančių dalelių energija nusako, kokie reiškiniai labiausiai tikėtini ant bombarduojamo paviršiaus: absorbcija, paviršiaus pažeidimas, medžiagos šilimas, atspindėjimas, medžiagos modifikacija ar jonų implantacija. Apibendrinta jonų energijos ir reakcijos priklausomybės informacija pateikta 1 lent.

1 lent. Energijos reikalavimai skirtingoms fizinėms reakcijoms.

Jonų energija (eV)	Reakcija
<3	Fizinė adsorbcija
4 – 10	Minimalus paviršiaus paveikimas/modifikacija
10 – 5 000	Medžiagos modifikacija
10 000 – 20 000	Jonų implantacija - legiravimas

Taigi, jonų energijai esant didesnei nei 10 eV mes turėsime plazminį joninį šalinimą (ar joninį dulkinimą), kai apšaudomo bandinio medžiaga yra modifikuojama, šalinant ją nuo paviršiaus. Prie bandinio padėto ant katodo (10 pav. A, B) susidaręs gradientinis potencialas įgreitina jonus ir verčia juos bombarduoti bandinį kryptimi lygiagrečia paviršiui. Ėsdinimo greitis šia jonų veikimo kryptimi (V_z) yra E_{\max} funkcija (žr. (11) formulę), o šio proceso metu, jonai ardo paviršių smūgio metu perduodant pakankamai energijos, jog nutrūktų rišančios jėgos ir medžiaga būtų pašalinta. Šis metodas lyginant su šlapiu cheminiu ėsdinimu turi tam tikrų pranašumų: plazminio joninio ėsdinimo metu pašalintų nuo bandinio paviršiaus medžiagų stabilumas nėra kritiškas ir svarbus tik jonų energijos perdavimas. Dar vienas privalumas yra tai, jog ėsdinimo greitis skirtingoms medžiagoms skiriasi minimaliai ir yra išlaikomas ėsdinimo kryptiškumas - anizotropija. Iš prigimties plazminis ėsdinimas nėra selektyvus procesas, kadangi jonų energija reikalinga pašalinti medžiagą yra pakankamai didelė lyginant su cheminių ryšių energija bei cheminiu reaktyvumu. Taip pat, šis procesas yra ganėtinai lėtas, įprastai pasiekiami nuo šimto iki kelių šimtų angstromų per minutę šalinimo greičiai [37].

Joninio ėsdinimo atveju, paviršiaus morfologija po proceso priklauso nuo kokio tipo defektas stebimas prieš sąveiką: mikrometrų dydžio struktūra, plastiškas įbrėžimas ar trapūs įskilimas. Taškinė mikro struktūra (minimoje literatūroje užfiksuota 3.5 nm aukščio struktūra) apšaudoma jonais žemėja, plečiasi jos skersmuo iki kol galutinai susilygina su paviršiumi [39]. Plastiški įbrėžimai ėsdinant atitinkamą laiko tarpą, taip pat tampa lygūs su paviršiumi ir visiškai nepastebimi. Taigi, ėsdinant ilgesnį laiko tarpą, dėl morfologijos kitimo paviršius tampa mažiau šiurkštus, t. y. įbrėžimai ir mikro struktūros nyksta ir paviršius atrodo glotnesnis. Kitaip kinta tik trapūs įskilimai, kurie gylėja formuodami arkas, kaip ir izotropinio cheminio ėsdinimo atveju [40]. Svarbu paminėti, jog plazminio joninio ėsdinimo efektyvumas stipriai priklauso nuo jonų pluošto kritimo kampo (12 pav.), kai tuo tarpu izotropiniu atveju, ėsdinimas vyksta visomis kryptimis tolygiai ir efektyviai. Tad šalinant identiškus įskilimus plazminiu ėsdinimu ir izotropiškai ėsdinančiu tirpalu, gausime skirtingai susiformavusias arkas po proceso. Be abejo, bendram ėsdinimo efektyvumui turi įtakos ir medžiagą rišančios energijos (U), atominis skaičius ($Z_{\text{medžiagos}}$) bei ėsdinimui naudojamų dujų atominis skaičius ($Z_{\text{dujų}}$) [37].



12 pav. Bombardavimo efektyvumo (S) priklausomybė nuo jonų pluošto kritimo kampo.

Joninis ėsdinimas turi nemažai privalumų lyginant su kitomis technologijomis: 1) pasižymi anizotropišku šalinimu, 2) kadangi nėra kontaktinis metodas, neatsiranda papildomų priemaišų ir 3) dėl to, jog šis procesas yra deterministinis, jis yra stabilus ir kontroliuojamas, jo metu fiksuojamos tik mažos bandinio paviršiaus pažeidimų bei streso vertės [41]. Apšaudant lydyto silicio dioksido paviršių argono jonais, priklausomai nuo pašalinto paviršiaus storio, stebima mažėjančios sugerties tendencija, kas reiškia, jog tam tikra dalis foto aktyvių priemaišų buvo pašalinta [42]. Tai patvirtina ir ankstesnis M. Xu et al. darbas, kur matuojant prieš ir po joninio ėsdinimo stebimas 91% mažesnis paviršiuje esantis priemaišų kiekis [40].

Kadangi joninio ėsdinimo metu jonų energija elastingai perduodama į bandinio atomus norint nutraukti medžiagą rišančias jėgas, yra galimi ir cheminiai bandinio struktūros defektai, kaip skylių atsiradimas ar gardelės dislokacija. Šie defektai vėliau gali tapti lydyto silicio dioksido gardelės iškraipymo priežastimi. Naudojantis Ramano spektrine analize stebimas stiprus spektrinių linijų intensyvumo augimas didėjant ėsdinimo gyliui, kas byloja apie bandinio gardelės iškraipymą, tiksliau - sutankėjimą, dėl procesų metu naudojamų jonų bombardavimo. Taip pat, didėjant ėsdinimo gyliui stebimas ir fluorescencijos spektro intensyvumo augimas, kas patvirtina hipotezę dėl atsirandančių struktūrinių defektų modifikavimo metu [42].

Literatūroje minima, jog ėsdinant plazma lydyto silicio dioksido bandinius argono jonais, lazerinio pažeidimo slenkstis išauga nuo 4 iki 8 kartų. Ėsdinant 50-100 nm, buvo pasiektos aukščiausios pažeidimo vertės ties 355nm ir siekė $\sim 60 \text{ J/cm}^2$ [43]. Taip pat, naudojant argono dujas buvo stebimas ir lazerinės pažaidos slenksčio ties 266 nm padidėjimas net 2 kartus [44]. Ėsdinant silicio dioksido bandinius deguonies plazma, ties 218 nm buvo pasiektas net 75 J/cm^2 pažeidimo slenkstis [45]. Net ir padengus bandinius pralaidžiomis dangomis, prieš tai juos išvalius plazminiu joniniu ėsdinimo būdu, stebimas pažeidimo slenksčio vertės augimas daugiau nei du kartus [46]. Visais minimais atvejais paviršiaus šiurkštumas bei pralaidumas pakito minimaliai arba visai nepakito, kas patvirtina, jog šis metodas yra vienas stipriausių kandidatų didinant pramušimo slenkstį UV bangos ilgio režimuose nepaveikiant optiniam elementui svarbių parametrų.

1.4.2.2. Reaktyvus joninis ėsdinimas

Reaktyvus joninis ėsdinimas (angl. Reactive ion etching – RIE) yra fizinio (bombardavimas perduodant energiją) ir cheminio proceso kombinacija. Dažniausiai šio metodo metu medžiaga yra bombarduojama jonais ir įgalinamos cheminės reakcijos taip šalinant medžiagą nuo paviršiaus.

Generuojant plazmą RD šaltiniu, injektuotos į reaktorių dujos yra sužadintos ir sugeneruojami: reaktyvūs radikalai (reikalingi cheminei reakcijai) bei jonai (reikalingi bombardavimui). Sužadinti jonai elektrinio lauko pagalba yra greitinami ir keliauja link katodo, bombarduoja bandinį ir perduoda energiją. Likusios reaktyvios dalelės difunduoja ant bandinio paviršiaus, ten yra adsorbuojamos ir vykstant cheminei reakcijai sukuriama nestabilus šalutinis produktas, kuris yra desorbuojamas nuo paviršiaus. Palyginus su šlapiuoju ėsdinimu, RIE procesas pasižymi anizotropiškumo požymiais, kur šalinimas horizontalia kryptimi palyginti su vertikalia yra lėtas. Taip pat, lyginant šį metodą su plazminiu joniniu ėsdinimu, proceso metu medžiaga šalinama nuo paviršiaus daug didesniu greičiu [37, 47].

RIE procesui naudojamos dujos pasirenkamos atitinkamai nuo šalinamo bandinio medžiagos, t. y. jos turi reaguoti su bandiniu bei sukurtas nestabilus produktas turi būti žemo slėgio.

Taigi, RIE ėsdinimas paremtas šalinamos medžiagos cheminės reakcijos produkto nestabilumu, kaip pvz. silicis nuo paviršiaus lengvai šalinamas naudojant halogenus, kur fluoridai (SiF_4), chloridai (SiCl_4) bei bromidai (SiBr_4) kambario temperatūroje yra nestabilūs (slėgis mili-torų eilės) reakcijos produktai [48]. Naudojant tinkamas reaktyvias dujas, pagrindinės paviršiaus šalinimo reakcijos yra cheminės, o jonų bombardavimas veikia tik kaip priedas nukreipti nestabilius reakcijos produktus [48, 49].

Reaktyvus joninis ėsdinimas turi tam tikrų pranašumų prieš plazminį joninį, kadangi šalinant bandinio paviršių, nereikalingi tokios aukštos galios jonai, procesas vyksta greičiau ir nėra paviršiaus pažeidimų sukeltų jonų bombardavimo [50]. Naudojant Ar ir CF_4 dujų mišinį ėsdinant RIE būdu Corning 7980 bandinį, buvo stebimas visiškas cerio priemaišų eliminavimas šalinant 2 - 10 μm storį ir stipriai sumažintas Al bei Mg kiekis gylyje iki 70 nm. Ėsdinant 2 - 6 μm buvo užfiksuotas beveik 1,5 karto padidėjęs lazerinis pažeidimo slenkstis siekiantis $\sim 11,5 \text{ J/cm}^2$. Kita vertus, po kiekvieno eksperimento suprastėjo paviršiaus kokybė, padidėjo tiek Ca ir Fe dalelių koncentracija, tiek sugertis ėsdinant 10 μm . Šis metalų dalelių padidėjimas buvo įtaka jonų bombardavimo į reakcijos kameros sienes ir išmuštų medžiagų nusėdimo ant bandinio [51]. Metalų priemaišų galima išvengti reaktoriaus kamerą bei bandinių laikiklius padengiant silicio sluoksniu, kadangi ėsdinimo metu išmušant tik silicį yra išvengiama UV spinduliuote sugeriančių priemaišų. Alternatyva minėtoms reaktyvioms dujoms yra CHF_3 , kurios pasižymi geresniu selektyvumu bei gali būti lengviau kontroliuojamos [52]. Didžiausią įtaką paviršiaus šiurkštumui daro tiek reaktyvių tiek skirtų bombardavimui dujų tekėjimo greitis. Keičiant Ar bei CHF_3 dujų tekėjimo greitį, buvo užfiksuotas paviršiaus šiurkštumo vertės augimas didėjant injekcijos greičiui ir atvirkščiai. Taip pat, stebimas stiprus vidutinės sugerties didėjimas esant didžiausiam CHF_3 dujų tekėjimo greičiui (72 SCCM) [53]. Naudojant Ar ir CHF_3 dujų mišinį buvo užfiksuota priemaišų kiekio ir pašalinto storio priklausomybė, kur giliau nuėsdintas bandinys pasižymėjo mažesne priemaišų koncentracija. Taip pat, po modifikavimo proceso šiurkštumas pakito minimaliai (nuo 0.55 nm iki 0.7 nm blogiausiu atveju) ir neatsirado naujų priemaišų. Naudojant konfokaline fluorescencijos mikroskopiją, pašalinus 15 μm buvo užfiksuotas paviršiaus sugerties mažėjimas (buvo beveik nepastebimas foto aktyvumas) dėl galimai eliminuotų priemaišų. Taip pat, eksperimento metu nustatyta, jog lazerinė pažaidos tikimybė ženkliai sumažėja ėsdinant daugiau nei 5 μm [49]. Taigi, kaip ir plazminis joninis ėsdinimas, RIE metodas gali padidinti lazerinės pažaidos slenkstį minimaliai paveikiant bandinio fizines savybes.

1.5. Lazerinė pažaida

Stipri lazerinės spinduliuotės sugertis medžiagoje įtakoja paviršiaus ar tūrinį pažeidimą pasireiškiantį dėl netiesinių mechanizmų, kitaip tariant, lazerinė pažaida apibrėžia kritinį energijos intensyvumą ploto vienetui, kuris sukelia negrįžtamus pasikeitimus medžiagoje. Kadangi tarp elektroninių (valentinės ir laidumo) juostų esančiame draudžiamosios juostos tarpe nėra elektronams galimų būsenų, pažaida įvyksta, kai valentiniai elektronai sužadunami į laidumo juostą. Pagrindiniai reiškiniai pažaidos vyksmui yra griūtinis dauginimasis ir fotojonizacija. Priklausomai nuo lazerinės spinduliuotės intensyvumo ir bangos ilgio išskiriama daugiafotonė ir tunelinė jonizacija.

Fotojonizacijos metu elektronas sužadinas lazerinės spinduliuotės elektriniu lauku. Neturint pakankamai energijos sužadintam elektronui įveikti draudžiamą energijos juostos tarpą, reikalingi keli fotonai, kurie labai greitai sugeriami per virtualius lygmenis. Daugiafotonei jonizacijai reikia tiek fotonų, kad užtektų jų energijų sumos, įveikti draudžiamą juostos tarpą. Tunelinės jonizacijos atveju, lazerinis elektrinis laukas silpnina Kulono jėgą, rišantį valentinį elektroną ir atomą. Kai elektrinis laukas pakankamai stiprus ($>10^{12}$ W/cm²), kuloninė jėga neišlaiko elektrono ir jis tampa laisvu.

Griūtinio pramušimo atveju, laidumo juostoje esantis elektronas sugeria fotoną ir yra sužadinas į aukštesnius lygmenis. Tuomet yra galimybė, jog jis smūgiškai jonizuos valentinėje juostoje esantį elektroną ir jį sužadins, nors pats vis dar liks laidumo juostoje. Po šio proceso vietoj vieno, jau yra du elektronai laidumo juostoje ir egzistuoja ta pati galimybė juos sužadinti į aukštesnę laidumo juostos būseną iš kurios galimai vėl vyks smūginė jonizacija. Taigi, sparčiai didėja sužadintų elektronų skaičius laidumo juostoje ir medžiaga palaipsniui pilnai jonizuojasi. Kai elektronų tankis pasiekia $>10^{19}$ cm⁻³, vyksta medžiagos pažaida ir ji negrįžtamai paveikiama [78].

1.5.1. Lydyto silicio dioksido pažaidos mechanizmai ir pirmtakai

Identifikuoti paviršiaus pažeidimo pirmtaką yra ganėtinai sudėtinga, kadangi įprasti charakterizavimo metodai šiai analizei nėra patikimi. Dažnai mikroskopu užfiksuotose defektuotose vietose nestebimos lazerinės pažaidos, o fiksuojamos ten, kur nėra jokių paviršiaus defektų. Įprastai sutinkami lydyto silicio paviršiaus pažeidimai pasižymi persilydžiusia centrine dalimi ir aplink ją išsidėsčiusia nuskilimų zona, kuri byloja apie terminį sprogamą, įvykusį tam tikrame gylyje nuo paviršiaus.

Dažniausiai šie mikrometro dydžio pažeidimai yra sukelti plika akimi nematomų, nanometro dydžio sugeriančių dalelių, kurios gali perduoti lazerinės spinduliuotės energiją į stiklą šalia paviršiaus. Užfiksuoti sugeriančių priemaišų poveikį stiklui galima naudojant sugerties fronto modelį [79]. Šis procesas prasideda apšviečiant bandinį lazerine spinduliuote, o šalia paviršiaus esantis pirmtakas ją sugeria ir šylą (egzistuoja tarpinis energijos lygmuo leidžiantis sugerti spinduliuotę, kurio dėka draustinės energijos juostos plotis yra mažesnis nei lydyto silicio). Kai medžiaga aplink šį pirmtaką pasiekia reikiamą temperatūrą (dėl šilumos difuzijos), sukeliama lydyto silicio vidinė sugertis ir pats stiklas pradeda sugerti šviesą ($\alpha_{INT}(T)$). Ši vidinė sugertis įtakoja tolimesnį terminį pabėgimą (angl. thermal run-away), dėl kurio gali pasireikšti terminis sproginimas. Kai lydytas silicio dioksidas pasiekia ~ 2200 K, vidinė sugertis auga ir koeficientas $\alpha_{INT}(T)$ didėja, todėl temperatūra nenuvaldomai kyla iki kritinės ir įvyksta terminis sproginimas. Procesas gali tęstis iki kol baigiasi lazerio impulsas. Kartu veikiant šiluminiam laidumui ir šilumos pernašai sukeliančiai vidinę sugertį, mes galime stebėti, kaip pastoviu greičiu sugerta energija (šiluma) tūryje plečiasi lazerio pluošto kryptimi. Šis mechanizmas parentas padidėjusios temperatūros sukelta vidine sugertimi ir fononų bei termiškai sužadintų laisvųjų krūvininkų inicijuotu terminiu laidumu. Sugerties fronto spindulys juda tolygiai nuo sugėriklio pirmtako, taip palikdamas perkaitintos medžiagos plotą žemiau ir aplink sugėriklį. Po medžiagos terminio sproginimo lieka tik persilydžiusi šerdis ir nuskilimų zona [57, 79]. Šis terminio pabėgimo ir sugerties fronto formavimasis vyksta ne dėl fazinio virsmo, bet dėl Urbach procesų. Eksperimento metu nustatyta, jog pažaidos pirmtakas gali būti nanometrų dydžio, bet turėtų gebėti sugerti pakankamai energijos (sugertis turi būti daugiau nei 10^4 cm^{-1} priklausomai nuo priemaišos dydžio), reikalingos inicijuoti sugerties frontą, taip pat, turėtų būti stipriai surištas su paviršiumi ar būti defektu pačiame lydytame silicyje [57].

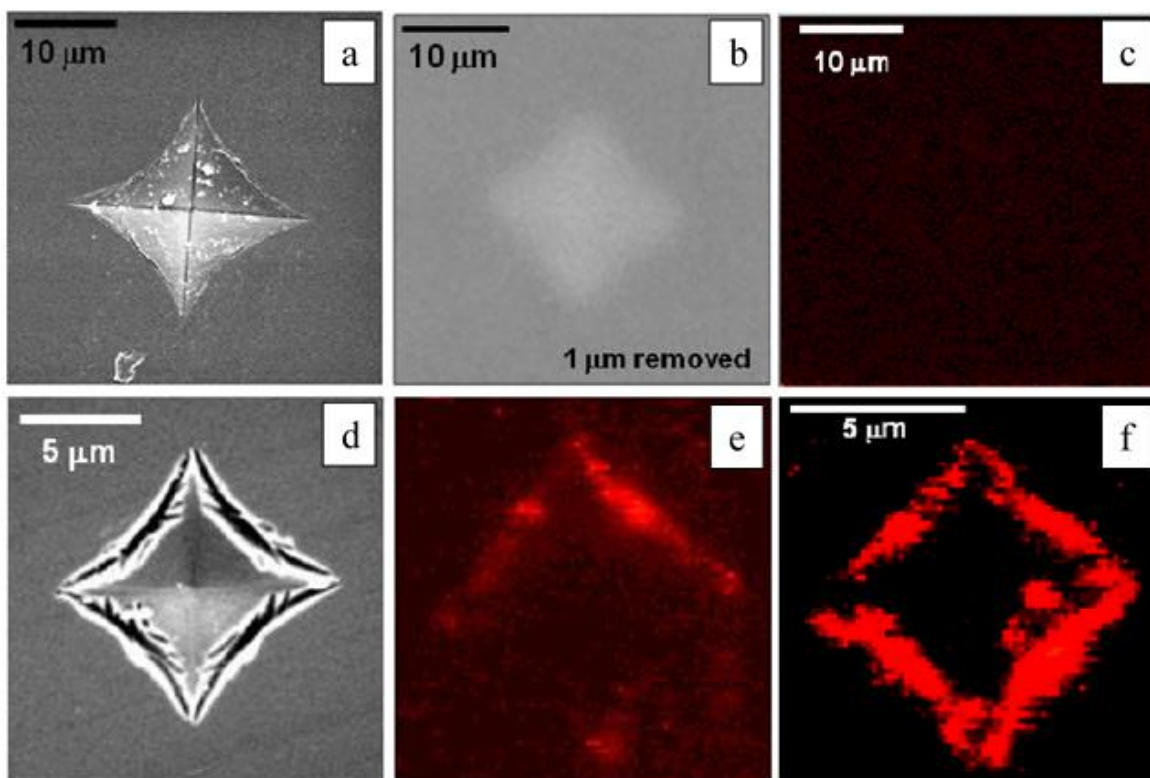
Nors gana seniai yra žinoma koreliacija tarp optinio elemento lazerinės pažaidos slenksčio ir paviršiaus kokybės [80], pramušimo pirmtakai nėra visiškai aiškūs. Buvo pasiūlytos hipotezės, jog ši koreliacija yra rezultatas:

- 1) paviršiaus įtrūkimų vietose padidėjusio impulso intensyvumo [81];
- 2) konstruktyvios interferencijos tarp krintančios ir nuo galinio paviršiaus ar kitų elementų atspindėjusios spinduliuotės [82].

Kita vertus, nėra tiksliai žinoma ar intensyvumo padidėjimas yra pakankamo dydžio, norint inicijuoti pažaidą lydytame silicio okside, kurio draustinės energijos juostos tarpas ~ 9 eV [83]. Labiau tikėtina, kad vyksta vieno fotono sugerties inicijuota pažaida, o pirmtakai yra vidinės ar išorinės dalelės, sugeriančios spinduliuotę ir turinčios draustinės energijos juostos tarpą, mažesnę nei 3 eV [56]. Apie šias daleles jau dažnai diskutuojama literatūroje, kur viena iš jų yra ceris, naudojamas poliravimo procesui [63, 84]. Vis dėlto, lazerinę pažaidą paviršiuje gali inicijuoti net ir

didesnį draustinės energijos juostos tarpą turinčios bei praleidžiančios UV spinduliuotę dalelės, tai aptariama 1.5.2 skyriuje.

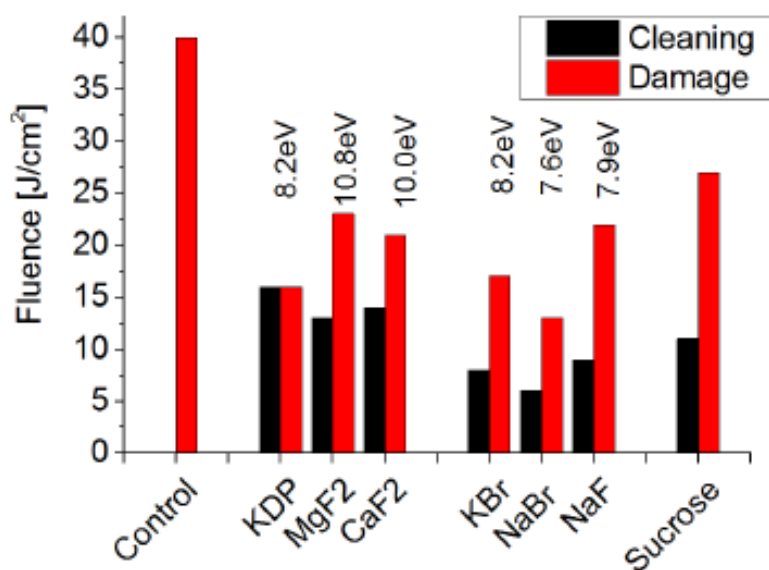
Norint patvirtinti įtrūkimų sukeltą hipotezę, išvalytame bandinyje (naudojant vandenilio peroksidą ir NH_2OH) įtrūkio vietoje buvo fokusuojama 100 μm lazerinė spinduliuotė (355 nm, 3ns), kuri bandinį pažeidė esant 37 J/cm^2 energijos tankiui. Tiriant konfokalinės laikinės fotoluminescencijos mikroskopu išvalytame bandinyje nebuvo stebimas didelis foto aktyvumas. Nevalytame bandinyje didžioji dalis spinduliuotę sugeriančių priemaišų buvo lokalizuotos būtent paviršiaus įtrūkimuose (13 pav. f), o pagrindiniai taškai, kurie pasižeidė, buvo didžiausiose fotoaktyviose vietose. Įtrūkimas buvo pažeistas esant 7 J/cm^2 energijos tankiui, o išvalytas ir papildomai poliruotas magnetiniu reologiniu būdu identiškas įtrūkimas buvo pažeistas energijos įtėkiui esant 30 J/cm^2 . Turint identišškai pažeistą bandinį ir ėsdinant 150 - 200 nm (naudojant BOE tirpalą), stebimas mažesnis foto aktyvių zonų intensyvumas (13 pav. e) ir pažeidimo slenkstis ties 20 J/cm^2 . Kita vertus, lyginant išvalyto ir ėsdinto bandinio aktyvių zonų intensyvumus, po valymo bandinyje buvo pašalinta daugiau priemaišų (13 pav. c ir e). Taigi, dėl fotojautrių priemaišų sugerties, lazerinio pluošto energiją gali būti perduota lydyto kvarco gardelei taip inicijuojant lazerinę pažaidą [56]. Nepriklausomai nuo paviršiaus plika akimi matomų defektų, svarbūs yra paslėptieji, sugeriantys lazerinės spinduliuotės energiją ir įtakoiantys pažeidimus.



13 pav. Pažeisto bandinio paviršiaus vaizdai (matuoti skenuojančių elektronų mikroskopu): a – išplauto bandinio, b – tas pats a bandinys tik po 1 μm paviršiaus nupoliravimo magneto reologiniu būdu, d – po 150-200 nm ėsdinimo BOE tirpalu. Konfokalinės foto liuminescencijos mikroskopo vaizdai: c – išvalyto ir poliruoto, e – nuėsdinto 150-200 nm ir f – neplauto [56].

1.5.2. Joninių priemaišų įtaka

Daugelyje industrinių gamyklų - puslaidininkių, optinių dangų, lazerių, kur mažas dalelių kiekis patalpose yra prioritetas, dideliais kiekiais yra naudojamas dejonizuotas vanduo. Naudojami bendrųjų dalelių filtrai pašalina mikrometro dydžio priemaišas, jonų mainų dervos (angl. ion-exchange resins) adsorbuoja jonus iš tekančio vandens, o apšviečiant vandenį UV spinduliuote, skaidomos organinės medžiagos. Tokios sistemos gali pasiekti 18.2 MΩ-cm (ties 25°C) santykinę elektrinę vandens varžą, kas atitinka tik kelių jonų tenkančių milijardui dalelių koncentracijos lygį. Dažniausiai sutinkamos dejonizuoto vandens priemaišos yra K^+ , Na^+ , Mg^{2+} ir Ca^{2+} . Kombinuojant šiuos jonus su anijonais kaip Cl^- ar F^- , gaunami druskų junginiai yra labai pralaidūs UV spinduliuotei. Kita vertus, ant lydyto silicio dioksido paviršiaus šie junginiai gali sugerti pakankamai šviesos, kad sukeltų lazerinę pažeidimą. Vienas iš junginių – NaCl - žadinamas su 488 nm lazerine spinduliuote sugeria fotonus, net ir turėdamas 8.5 eV energijos juostos tarpą, t. y. didesnę nei fotono energiją. Lydytą silicio dioksidą apipurškus natrio chlorido tirpalu ir apšvietus paviršiumi 25 J/cm², 5 ns lazerine spinduliuote, kiekvienas NaCl kristalas buvo pašalintas nuo paviršiaus arba sukūrė lokalizuotą pažeidimo zoną. Įprastos medžiagos, kurios yra naudojamos UV optiniams elementams gaminti, kaip CaF₂, MgF₂ ar KDP, taip pat gali tapti pažeidimų priežastimi. Kai ant lydyto silicio dioksido paviršiaus egzistuoja šių kristalų nuosėdos, jos suformuoja struktūras tampančias lokalizuotomis pažeidimo zonomis, o gautos pramušimo vertės ženkliai žemesnės nei tik šludinto stiklo. J. Bude ir kt. eksperimento metu buvo nustatyta, jog visos medžiagos buvo pažeistos esant dvigubai mažesnei fotonų energijai (355 nm = 3.5 eV) nei draudžiamosios juostos tarpas (14 pav.) [58].



14 pav. Didelio (Cleaning) ir mažo (Damage) ploto lazerinės pažeidimo energijos tankio priklausomybė nuo įvairių druskų. Ordinačių ašyje pavaizduotas energijos tankis J/cm², o abscisių ašyje - įvairių ant lydyto silicio sugeneruotų nuosėdų pramušimo energijos [58].

Kai šios medžiagos ant paviršiaus džiūsta, jos formuoja struktūras, vėliau tampančias pažaidos pirmtakais. Taigi, net ir UV spinduliuotę praleidžiančios medžiagos gali sugerti lazerinę spinduliuotę ir inicijuoti pažaidą. Taip pat, didesnis pažaidos tankis pasireiškė ir bandinyje ant kurio buvo užpurkštas aukštos varžos dejonizuotas vanduo. Nors ir plika akimi paviršius atrodė švarus, atominių jėgų mikroskopu buvo pastebėtos dalelės, kurių diametrai panašūs į pasireiškusio pažeidimo. Šios užfiksuotos dalelės tariamai buvo užpurkšto dejonizuoto vandens sukietėjusios ir suformavusios struktūrą priemaišos. Eksperimento metu buvo stebimas 100 kartų didesnis dejonizuotu vandeniu apipurkšto bandinio pažaidos tankis lyginant su 10-ties bandinių, kurie nebuvo paveikti dejonizuotu vandeniu, vidurkiu. Tai reiškia, kad net ir nedidelis aukštos kokybės dejonizuoto vandens kiekis (eksperimento metu buvo užpurkšta apie 50 μL) ant paviršiaus gali tapti pažaidos pirmtaku. Po stiklo sąveikos su dejonizuotu vandeniu, kuris buvo užterštas 0,01% nefiltruotu miesto vandeniu (bendra varža 17.7 $\text{M}\Omega\text{-cm}$), buvo pastebėta padidėjusi pažaidos tankio vertė. Taip pat, įprastas mirkymas aukšto grynumo dejonizuotame vandenyje nėra pakankamas norint kompensuoti iš miesto vandens į išdininimo tirpalą įsimačiusias priemaišas. Taigi, išdininimo proceso metu atsiradusios papildomos priemaišos plovimo, sausinimo ar net išdininimo (tirpale) metu gali įtakoti galutinę pažaidos slenksčio vertę [58].

1.5.3. Kombinuoti priemaišų šalinimo procesų įtaka lazerinei pažaidai

Kiekvienas šalinimo bei valymo metodas paminėtas praėjusiuose skyriuose turi ir savo privalumų ir tam tikrų trūkumų. Nors ir atrodo, jog sausieji šalinimo metodai, tiek išdininimo greičio, tiek efektyvumo atžvilgiu yra tinkamiausi, literatūroje stebimos gerokai aukštesnės pažeidimo slenksčio vertės kombinuojant įvairius procesus. Vienas iš būdų pasiekti aukštesnius pažeidimo slenksčio rezultatus yra naudoti tiek šlapia, tiek sausą išdininimą kombinuojant su ypač tiksliu poliravimu. Šiuo metodu buvo pasiektos beveik tris kartus aukštesnės lazerinės pažaidos slenksčio vertės (ties 266 nm) ir užfiksuota nepakitusi paviršiaus šiurkštumo vertė. Proceso eiga atrodė taip: 1) poliruotas lydyto silicio dioksido bandinys išdininamas HF tirpalu, 2) poliruojamas mažos frakcijos CeO_2 abrazyvu ir 3) išdininamas fiziniu joniniu būdu [44].

Kitu atveju, Corning 7980 bandinį, kuris buvo nupoliruotas CeO_2 0,4 μm frakcijos skersmens abrazyvu, nušdinus sausu ir tada šlapiu (RIE) būdu, užfiksuotas lazerinis pažeidimo slenkstis paaugo beveik du kartus (palyginus su tik po RIE proceso metu gautais bandinių rezultatais) ir siekė 61,3 J/cm^2 ties 355 nm. Šio proceso metu buvo išdinama CHF_3 bei Ar dujų mišiniu, tada mirkoma ultragarsinėje vonelėje naudojant: 1) šarminį tirpalą, 2) rūgštis (HNO_3) ir šarmo (H_2O_2) mišinio tirpalą valymui bei 3) HF ir HN_4F rūgštis tirpalą išdininimui. Geriausias

rezultatas buvo pasiektas šalinant 5 μm RIE metodu ir 3 μm cheminiu ėsdinimo būdu, bet tiek paviršiaus šiurkštumas, tiek plokštiškumas stipriai pakito ir suprastėjo po šio kombinuoto proceso. Taip pat, po RIE šalinimo procedūros, lazerinės fluorescencijos pagalba buvo pastebėti struktūriniai defektai. Šie nebuvo eliminuoti ir kompensuoti cheminio ėsdinimo metu, kas ir neleido pasiekti aukštesnių pažeidimo galių ėsdinant didesnę stiklo storį kombinuotu metodu [91]. Tų pačių mokslininkų ankstesniame darbe buvo stebima tiesioginė lazerinio pažeidimo slenksčio ir struktūrinių defektų (ODC) priklausomybė. Svarbu tai, jog cheminiu ėsdinimu metodu buvo efektyviai pašalinti RIE proceso metu sukurti struktūriniai defektai ir pasiekta didesnė nei 50 J/cm^2 energijos įtėkio vertė, pažaidos tikimybei išliekant 0% [92]. Naujausiame mokslininkų darbe, optimizavus būtent floro turinčių dujų RIE metodą ir struktūrinius defektus kompensuojamo cheminio ėsdinimo procesą, nei lazeriniai pažeidimai esant 68 J/cm^2 , nei plokštiškumo pokyčiai nebuvo stebimi [93]. Tad naudojant įvairius kombinuotus valymo ir šalinimo metodus, galima pasiekti aukštesnes lazerinės pažaidos slenksčio vertes išlaikant aukštą optinio elemento kokybę.

2. Tyrimo metodika

2.1. Bandinių paruošimas

Šiame darbe yra naudojami 25,4 mm diametro, 6,35 mm storio Corning 7980 0F klasės lydyto silicio dioksido padėklai. Corning stikluose specifikacija 0 (gali būti nuo 0 iki 5) nusako stiklo intarpų klasę ir šiuo atveju ji reiškia, jog intarpų skerspjūvių plotų suma yra $<0.03 \text{ mm}^2$, o didžiausias intarpo diametras $<0.1 \text{ mm}$. F (gali būti nuo AA iki F) atitinka homogeniškumo lygį, kuri šiuo atveju prilygsta $<5 \text{ ppm}$ vertei. Šio tipo stiklas pasižymi mažu metalų priemaišų kiekiu, t. y. mažesniu nei 1000 dalelių vienam milijardui [85]. Visi šiame darbe naudojami bandiniai buvo poliruojami vienodai, kai bandinys spaudžiamas vertikaliai ir horizontaliais judesiais poliruojamas, naudojant cerio oksido abrazyvines medžiagas. Bandinių paviršiaus šiurkštumas (RMS) yra 0.2 - 0.4 nm, o plokštiškumas yra geresnis nei $\lambda/10$ ties 632.8 nm. Prieš matavimus visi bandiniai nuplaunami automatinėje ultragarsinio valymo vonelėje: plaunama koncentruotu tirpalu, tuomet mirkoma kelis kartus nedidelės koncentracijos šarmuose, tarp kurių yra perplaunama filtruotu vandentiekio vandeniu, o galutiniam etape kelis kartus plaunama dejonizuotu vandeniu ir džiovinama.

2.2. Paviršiaus analizė atominių jėgų mikroskopu

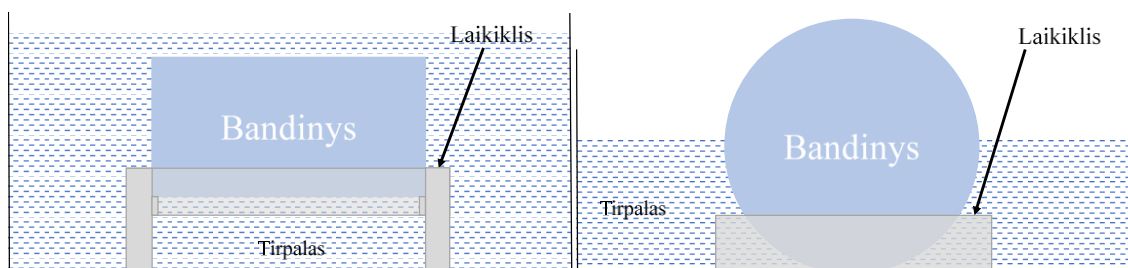
Šiurkštumo matavimai atliekami Bruker kompanijos atominių jėgų mikroskopu (angl. atomic force microscope – AFM) „Dimension® Edge™“. Šis prietaisas dirba pusiau kontaktiniu režimu, kai zondas virpinamas rezonansiniu (ar beveik rezonansiniu) dažniu, o amplitudė siekia 10-50 nm. Stebimos pasireiškiančios Van der Valso, elektrostatinės, dipolinės ir kitos sąveikos jėgos, kurios trikdo zondo virpėjimo amplitudę, o šis trikdys atspindi paviršiaus netolygumus. Paviršiaus šiurkštumas nusakomas vidutiniu kvadratinu nuokrypiu RMS:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{vid})^2} \quad (8)$$

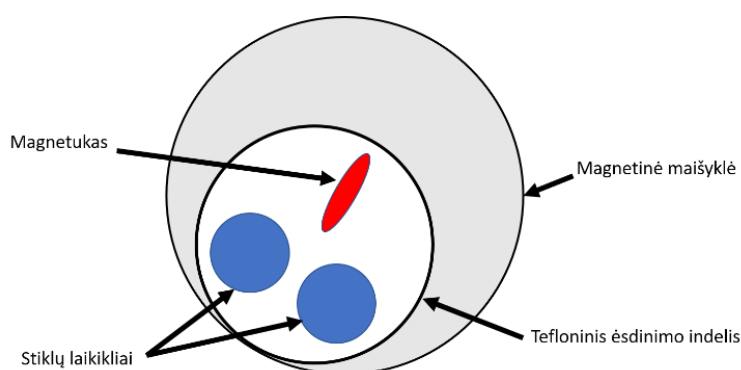
čia Z_i – i -ojo nelygumo aukštis, Z_{vid} – vidutinis aukštis, N – matavimo sričių skaičius [7].

2.3. Optinių pagrindų cheminis ėsdinimas bei valymas

Norint pašalinti po poliravimo proceso optiniame paviršiuje likusias abrazyvines medžiagas ir paviršiaus defektus, galima naudoti šlapią cheminį ėsdinimo procesą arba valymą. Ultragarstinėje vonelėje nuvalyti bandiniai uždedami ant specialaus laikiklio ir merkami į vonelę su vandenilio fluorida (HF) ir azoto rūgšties (HNO₃) mišiniu, kalio šarmu (KOH) ar vandenilio chloridu (HCl). Principinės schemos pavaizduotos 15-16 pav. Kaip matoma 16 pav. ėsdinimo metu tirpalas yra maišomas naudojant magnetinę maišyklę, o nustatomas maišymo greitis lygus 200 apsisukimų per minutę. Pagrindinis skirtumas tarp šių cheminių ėsdinimų yra tai, jog KOH atveju papildomai naudojamas kaitinimo elementas, norint sušildyti bei palaikyti pastovią tirpalo temperatūrą, šiuo atveju 70 °C. Taip pat, šio eksperimento metu norint išvalyti priemaišas esančias bandinio paviršiuje naudojamas HCl. Valymo procedūra panaši į prieš tai minėtus, tik šiuo atveju tirpalas nėra maišomas ir laikomas kambario temperatūroje. Po kiekvieno HF ėsdinimo etapo bandinys nuplaunamas dejonizuotu (18,2 MΩ/cm²), KOH ir HCl atveju – distiliuotu vandeniu, o po to plaunamas ultragarstinėje vonelėje.



15 pav. Cheminio ėsdinimo pagrindinė (kairėje) ir ėsdinimo spartos nustatymui naudojamo proceso (dešinėje) schemos.

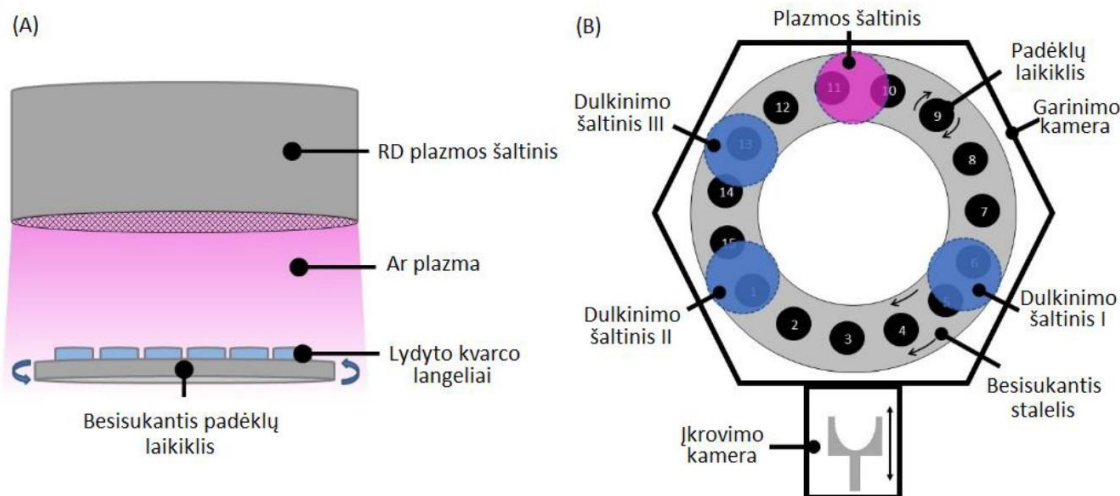


16 pav. Cheminio ėsdinimo su magnetine maišykle proceso schema.

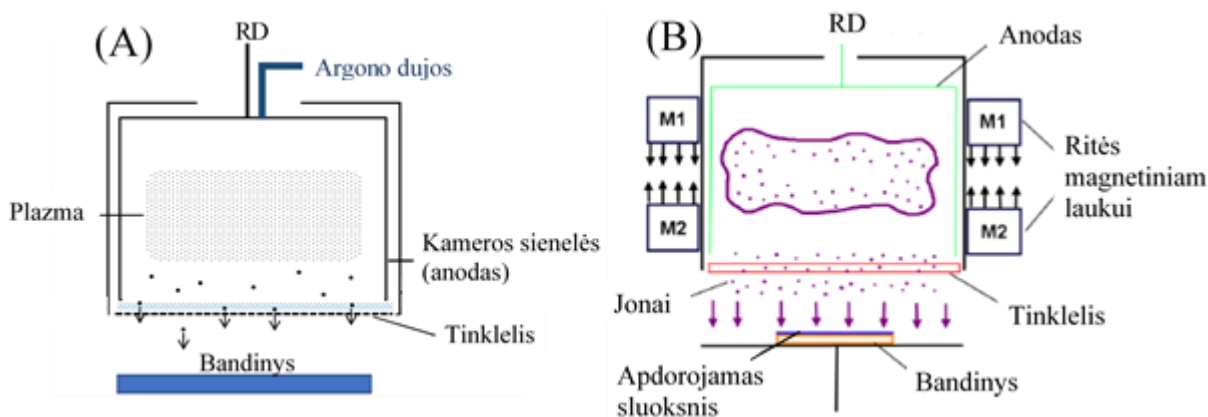
2.4. Optinių pagrindų plazminis joninis ėsdinimas

Lydyto silicio dioksido plazminiai joniniai ėsdinimai atliekami naudojantis ClusterLineRAD (Evatec AG) reaktoriumi, kuriame įdiegti trys magnetroninio dulkinimo šaltiniai ir PSC 301

radiodažnio plazminis šaltinis. Plazmos ėsdinimo procedūros supaprastina schema pavaizduota 17 pav.



17 pav. Plazminio ėsdinimo principinė schema. (A) vaizdas iš šono, (B) vaizdas iš viršaus [43].



18 pav. ClusterLineRAD plazminio reaktoriaus schema: A be magnetinių ričių, B su [95].

PSC 301 yra talpinio ryšio (žr. 1.4.2. skyrių) RD plazminio ėsdinimo šaltinis, kur tinklelio ir gradientinio potencialo (18 pav. (A) mėlyna, 18 pav. (B) apibraukta raudona) pagalba įgreitinami jonai bombarduoja bandinį pašalindami medžiagą nuo paviršiaus. Kadangi plazmos tankis 18 pav. (A) konstrukcijoje yra mažas, papildomai naudojamos ritės magnetinio lauko generacijai, kaip 17 pav. (B). Šių laukų pagalba plazma yra sukoncentruojama ir jos simetrija (vėliau ir ėsdinimo simetrija) tampa valdoma keičiant ritėse tekančią srovę [95].

2.5. Kombinuotas KOH ir plazminis joninis ėsdinimas

Siekiant atrasti optimaliausią elemento apdirbimą po poliravimo proceso kombinuojami įvairūs procesai nuo valymo, plovimo iki cheminio ėsdinimo ar plazminio šalinimo. Šio darbo

metu, pasiekti šį tikslą kombinuojami HCl valymo, KOH ir Ar bei O₂ plazminio joninio ėsdinimo metodai (2 lent.). 2 lent. eksperimento stulpelyje, apibrėžiama, kuris procesas atliekamas pirmasis – mirkymas tirpaluose ar plazminis ėsdinimas. Po bandinio sąveikos su cheminiu tirpalu, jis yra nuplaunamas kaip minėta 2.3. skyriuje, o po plazminio ėsdinimo bandiniai nėra plaunami. Norint pašalinti 10 nm ir 50 nm, ėsdinimo laikas buvo nustatytas pagal anksčiau apskaičiuotą 50% koncentracijos KOH ėsdinimo spartą, kuri prie 70 °C siekė 310 nm/val. Bandinio mirkymo laikas HCl tirpale pasirinktas ilgesnis, norint pasiekti kuo geresnius rezultatus. Plazminio joninio ėsdinimo metu numatytas didžiausias šalinamas gylis atitinka X, kuriuo naudojantis buvo aprašyti tiek argono, tiek deguonies modifikavimo gyliai. Visų eksperimentų metu argono bei deguonies jonų energija ir srautas nebuvo keičiami.

2 lent. Kombinuoto eksperimento lentelė.

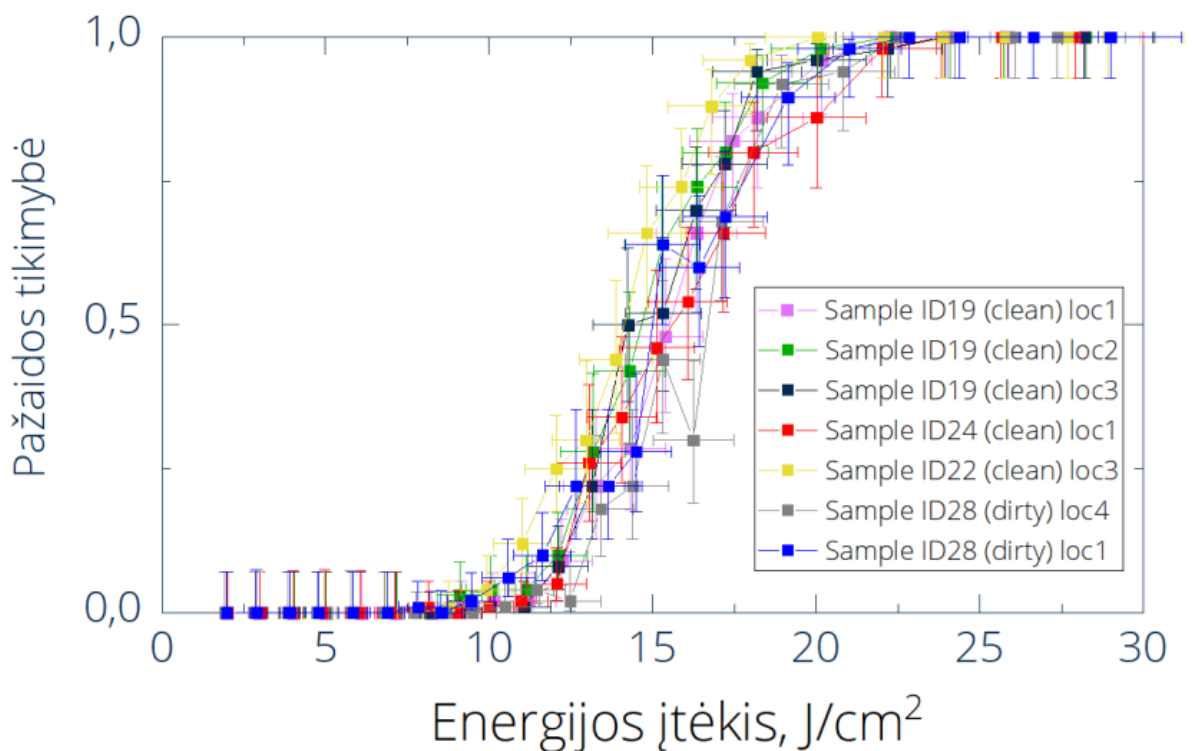
Eksperimento eiga	Nr.	Cheminis ėsdinimas			Plazminis joninis ėsdinimas	
		Ėsdinimo laikas, s	Tirpalo kon.	Ėsdinimo gylis, nm	Ar Ėsdinimo gylis, nm	O ₂ Ėsdinimo gylis, nm
Chemija - Plazma	FC31	600	KOH (50%)	50	0,6*X	0,16*X
	FC30	600	KOH (50%)	50	0,6*X	0,16*X
Plazma - Chemija	FC33	600	KOH (50%)	50	0,6*X	0,16*X
	FC32	600	KOH (50%)	50	0,6*X	0,16*X
Plazma - Chemija	FC27	120	KOH (50%)	10	0,6*X	0,16*X
	FC40	120	KOH (50%)	10	0,6*X	0,16*X
Plazma - Chemija	FC11	120	KOH (50%)	10	X	-
	FC10	120	KOH (50%)	10	X	-
Chemija - Plazma	FC15	97200	HCl (37%)	-	0,6*X	0,16*X
	FC19	97200	HCl (37%)	-	0,6*X	0,16*X
Plazma - Chemija	FC21	97200	HCl (37%)	-	0,6*X	0,16*X
	FC34	97200	HCl (37%)	-	0,6*X	0,16*X

2.6. Optinių elementų lazerinės pažaidos tyrimai

Atsparumo lazerio spinduliuotei matavimai atliekami UAB „Lidaris“ įmonėje. Naudojamas 355 nm bangos ilgio ir 5 ns impulsinis lazeris, kurio pluošto skersmuo yra 90 μm. Matavimai atliekami pagal ISO 21254-1-2,-3 ir -4 standartus, 1 – į – 1 (angl. 1-on-1) matavimais. Bandinio paviršius padalinamas į taškus, kurie bus paveikti spinduliuote, matrica. Pasirinktos bandinio vietos po kartą apšaudomos vienodų energijų lazerio impulsais ir apskaičiuojama pažaidos tikimybė. Po pirmojo rato, energija padidinama ir apšaudomos kitos bandinio vietos. Lazerio intensyvumas yra didinamas kol bus pasiekta 100% pažaidos tikimybė ir iš gautų rezultatų yra apskaičiuojamas pažaidos slenkstis.

3. Eksperimento rezultatai ir aptarimas

Eksperimentui pasirinkti bandiniai buvo poliruojami to paties tiekėjo ir testuojami, norint išsiaiškinti pažaidos slenkstį prieš ėsdinimą ir jo atsikartojamumą, o taip pat įvertinti ultragarsinio plovimo įtaką lazerinei pažaidai. Nuplautų ir neplautų bandinių išmatuotas pažaidos lygis (1 – į – 1) siekė 12 J/cm² ties 355 nm (19 pav.). Valymo metu priemaišos nebuvo pilnai pašalintos nuo paviršiaus, tad stebimas panašus pažaidos slenkščio lygis.



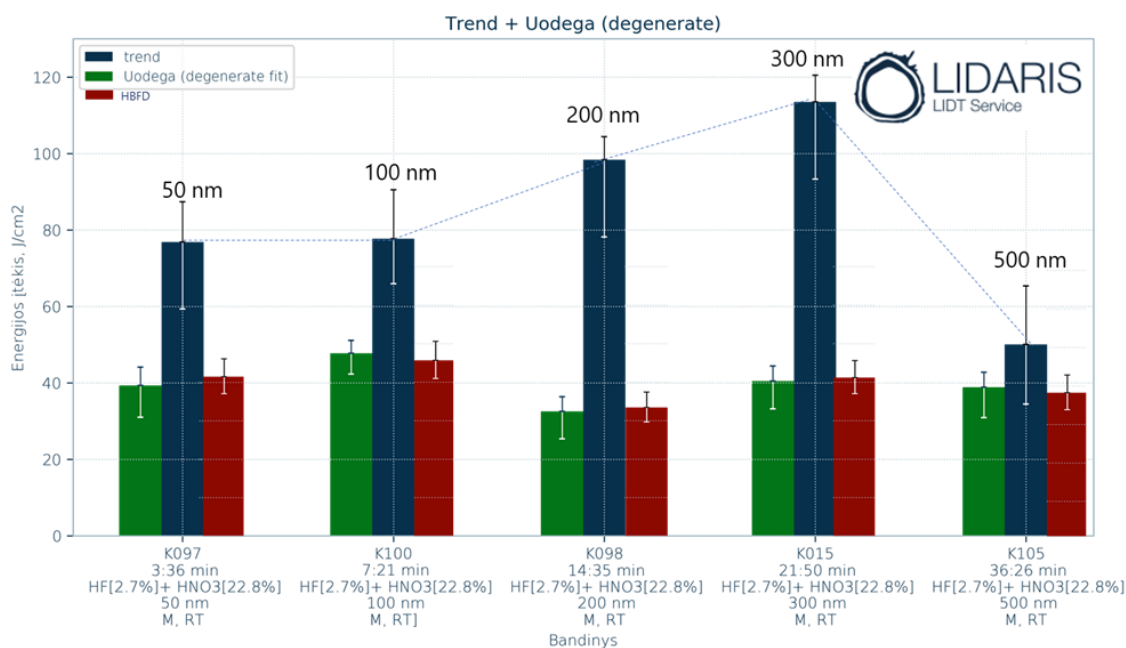
19 pav. Nevalytų, bei ultragarsiniu valymu apdorotų bandinių lazerinės pažaidos matavimų rezultatai.

3.1. HF cheminis ėsdinimas

Ėsdinant bandinius iki 500 nm HF rūgšties tirpalu nebuvo stebimi jokie pralaidumo ir plokštiškumo pokyčiai, bet visais atvejais po cheminio proceso paviršiaus kokybės (varijavo tarp 40-10 S-D ir 80-50 S-D) ir šiurkštumo (pokytis tarp 0,4 nm ir 2,9 nm) vertės buvo prastesnės. Tiesioginę priklausomybę tarp ėsdinimo gylio/laiko ir šiurkštumo nebuvo pastebėta, kita vertus, buvo nustatyta, jog paviršiaus šiurkštumas po proceso koreliavo su šiurkštumu prieš cheminį ėsdinimą.

Visos išmatuotos lazerinio pažeidimo tikimybės kreivės turėjo kelis lūžio taškus, t. y. du pažaidos tipus: defektų (pasireiškiantis dėl per trumpą laiką paveikto bandinio fizinių paviršiaus

defektų, t. y. atvertų (ar buvusių) ir praplėstų paviršiaus defektų) ir medžiagos (pasireiškiantis dėl priemaišų sugerties) tipai. Svarbu paminėti, jog medžiagos pažeidimo tipas nėra tūrinis lydyto silicio dioksido medžiagos slenkstis. Šis kriterijus yra tas pats paviršiaus pažeidimas, tik atmetus pavienių defektų sukeltus pramušimus ir nurodo kiek elementas yra „pagerintas“, t. y. kokia konkrečiam elementui būdinga pažaidos slenksčio tendencija. Geriausias optinio atsparumo rezultatas buvo pasiektas ęsđinant 2,7% HF ir 22,8% HNO₃ tirpalu ir pašalinus 300 nm storio, kur medžiagos pažeidimo slenkstis siekė daugiau nei 110 J/cm². Defektų pažeidimo slenksčio vertė buvo glaudžiai susijusi su paviršiaus kokybe ir siekė 46 J/cm². Mažiausia vertė gauta būtent prasčiausios paviršiaus kokybės bandiniui, visų kitų paviršiaus kokybė buvo panaši, todėl ir energijos įtekio vertė varijuoja minimaliai (20 pav.) [94]. Taip pat, buvo nustatyta ir tai, jog labiau šiurkštus bandinys (2 nm palyginti su 0,4 nm) pasižymėjo žemesne optinio atsparumo verte (defektų slenkstis siekė 29 J/cm²) nei mažiau šiurkštus (41 J/cm²).



20 pav. Skirtingo ęsđinimo gylio įtaka lazerinės pažaidos vertei naudojant HF tirpalą. Trend – medžiagos slenkstis, Uodega – defektų slenkstis, Hbfd (angl. highest before first damage) – didžiausias energijos įtekis prieš pirmą pažaidą. Matavimo sąlygos: 355 nm bangos ilgio, 5 ns impulso trukmė, pluošto skersmuo 90 μm, principas 1–į–1 [94].

3.2. KOH cheminis ęsđinimas

Viena iš HF tirpalo alternatyvų šalinant lydyto silicio dioksido paviršių yra KOH šarminis tirpalas. Su šiuo tirpalu anksčiau buvo atlikta keletas eksperimentų, kurių rezultatai yra naudingi šiame darbe. Toliau aprašyti eksperimentai atlikti trečiųjų asmenų, rezultatų analizė – autoriaus.

Naudojant įvairių koncentracijų 70 °C KOH tirpalą, kaip ir HF atveju, nebuvo stebimi jokie paviršiaus plokštiškumo ir pralaidumo verčių pokyčiai. Visais atvejais po ęsđinimo proceso

suprastėjo paviršiaus kokybė (varijavo nuo 20-20 S-D iki 80-50 S-D), bet lyginant su 3.1. elementais, išliko aukštesnės paviršiaus kokybės. Kaip ir minima literatūroje, eksperimento metu užfiksuotas minimalus paviršiaus šiurkštumo kitimas. Pati prasčiausia po proceso gauta vertė siekė 1 nm, kai tuo tarpu, po sąveikos su vandenilio fluoridu didžiausias fiksuotas pokytis siekė beveik 3 nm. Renkantis tinkamiausią koncentraciją pagal pažeidimo slenksčio bei šiurkštumo kriterijus, buvo pasirinkta 50 % koncentracija, kur šiurkštumas po proceso buvo mažesnis nei 0,45 nm ir katastrofinis lazerinio pažeidimo slenkstis – 43 J/cm².

Matuojant ėsdinimo gylio ir šiurkštumo bei optinio atsparumo priklausomybę naudojant 50 % koncentracijos KOH tirpalą, geriausias defektų slenksčio rezultatas pasiektas pašalinus 150 nm, kur energijos įtėkis - 22 J/cm². Geriausias medžiagos slenksčio rezultatas pasiektas pašalinus 50 nm, kur stebimas 52 J/cm² energijos įtėkis prieš pirmą katastrofinę pažaidą. Koreliacija tarp paviršiaus kokybės ir defektų pažeidimo slenksčio nebuvo užfiksuota, kadangi prastesnės paviršiaus kokybės bandinys pasižymėjo aukštesniu optiniu atsparumu nei geresnės (60-40 S-D 22,3 J/cm² lyginant su 20-20 S-D 14,9 J/cm²). Naudojant kitą KOH šarminį tirpalą, turintį mažą metalo priemaišų kiekį (mažesnę nei 99,98%, o ankstesnio tirpalo metalo priemaišų kiekis nebuvo žinomas), defektų slenksčio vertė pašalinus 50 nm išaugo iki 30 J/cm² (prieš tai buvo gautas 18,4 J/cm² rezultatas), kai tuo tarpu medžiagos pažeidimo slenkstis išliko toks pat ir siekė 51 J/cm². Šis mažesnio metalų priemaišų kiekio šarmas bus naudojamas tolimesniuose eksperimentuose.

3.3. Plazminis joninis ėsdinimas

Pašalinti bandinio paviršių nekontaktiniu būdu galima naudojant sausąjį plazminį joninį ėsdinimo metodą. Kaip ir 3.2. skyriuje, šiuo ėsdinimo metodu buvo įgyvendinta keletas eksperimentų, kurie atlikti trečiųjų asmenų. Šiam darbui reikalinga rezultatų analizė buvo atlikta autoriaus.

Plazminiu joniniu būdu ėsdinant lydyto silicio dioksido paviršiaus sluoksnį buvo naudojamos argono bei deguonies dujos. Norint išsiaiškinti geriausią procedūrą, ėsdinant skirtingus gylius buvo keičiama bombarduojančių jonų energija bei dujų tekėjimo srautas. Visų bandinių plokštiškumas ir pralaidumas po proceso nepakito, o paviršiaus kokybė pakito minimaliai, kur blogiausias užregistruotas atvejis siekė 40-10 S-D. Didžioji dalis elementų pasižymėjo šiurkštumu mažesniu nei 0,3 nm, kas patvirtina literatūroje aprašytą minimalų poveikį paviršiaus netolygumams. Ėsdinant ilgesnį laiko tarpą paviršiaus šiurkštumo vertė įprastai mažėjo, o tai galėjo būti dėl paviršiaus plastiškų įbrėžimų ir mikro struktūrų laipsniško sulyginimo su paviršiumi. Eksperimento metu buvo stebimos šiurkštumo ir šalinamo sluoksnio storio priklausomybės

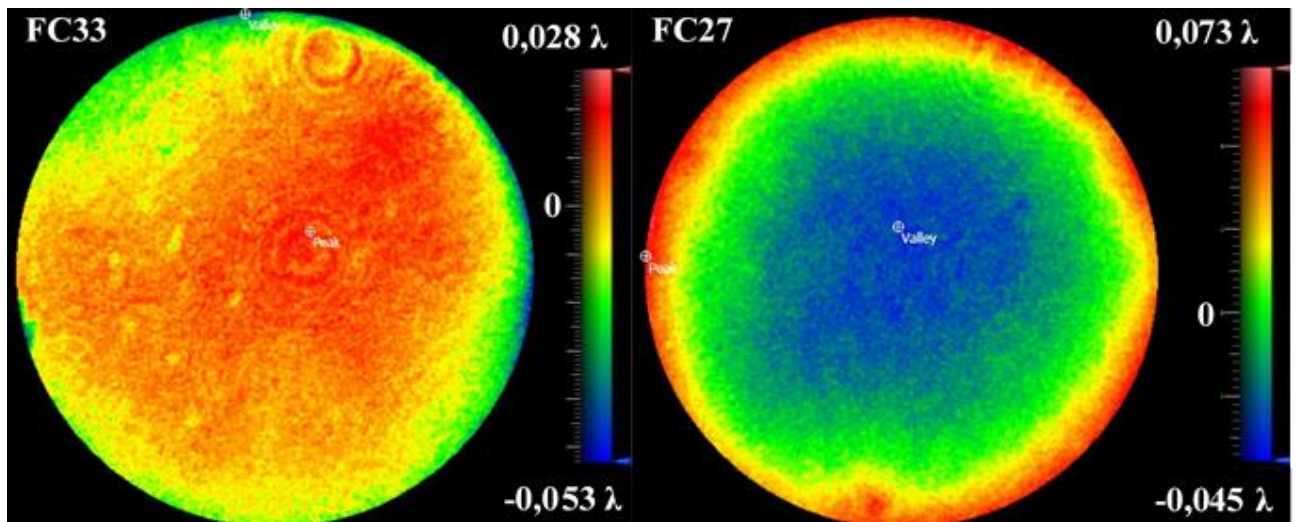
užuomazgos, bet kadangi ėsdinami gylyiai nebuvo dideli, tiesioginės priklausomybės pamatyti nepavyko.

Lazerinė pažaida šiuo atveju siekė aukštesnes nei 3.1. ir 3.2. skyriuose aprašytas vertės. Ėsdinant plazminiu joniniu būdu tokius pat gylius, kurie ir bus naudojami tolimesniuose eksperimentuose, buvo pasiekta 125 J/cm^2 defektų (katastrofinis kriterijus) ir 179 J/cm^2 medžiagos slenksčio vertės. Lyginant su kontaktiniu cheminiu ėsdinimu, šis metodas turi aiškų pranašumą paviršiaus kokybės bei šiurkštumo atžvilgiu bei leidžia pasiekti dar aukštesnes lazerinio pažeidimo slenksčio vertes. Kita vertus, ne viename bandinyje vis dar stebimos pavienės žemo optinio atsparumo zonos, t. y. tam tikros pavienės vietos, kur galimai sugeriančios priemonės nėra visiškai išvalomos. Kombinuotu cheminio ir plazminio ėsdinimo metodu tikimasi visiškai pašalinti priemaišas siekiant dar aukštesnių rezultatų.

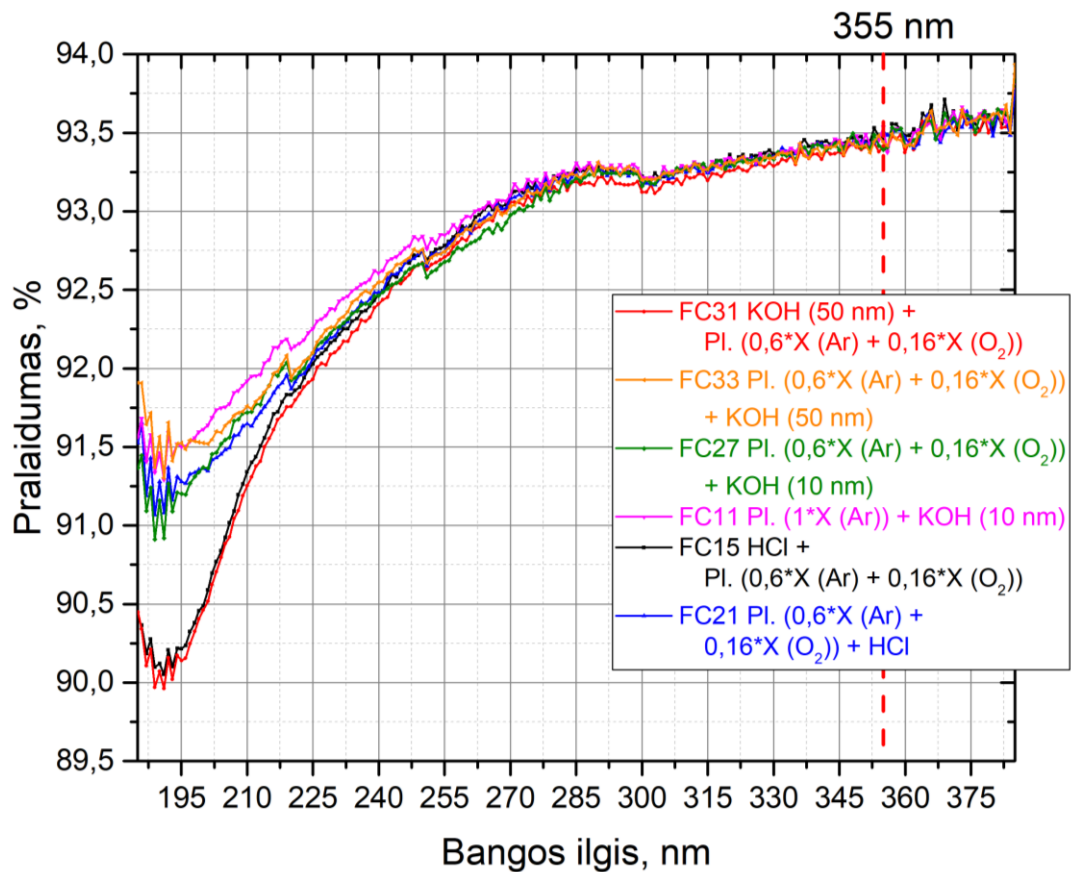
3.4. Kombinuotas KOH ir plazminis joninis ėsdinimas

Pasirinkus 3.2. skyriuje aprašytą 50 % ir 70 °C temperatūros KOH tirpalo ėsdinimo procesą ir plazminių ėsdinimų metu nustatytą efektyviausią gylį, jonų galią bei dujų tiekimo srautą, buvo tiriama geriausia kombinacija ir jos eiga, siekiant aukščiausių lazerinės pažaidos verčių nepaveikiant bandinio optinių parametrų. Numatyta KOH tirpalu šalinti 10 nm ir 50 nm storio sluoksnius, o plazminio ėsdinimo pagalba pašalinti storus atitinkamai X nm, $0,6 \cdot X$ nm argono plazma bei $0,16 \cdot X$ nm deguonies plazma. Ėsdinant argono plazma X nm papildomai deguonies plazma nebuvo modifikuojama. Kiekvieno cheminio proceso eksperimente ėsdinami du lydyto silicio dioksido bandiniai iš kart, o plazminio ėsdinimo metu, bandiniai su numatytu tuo pačiu ėsdinimo gyliu - kombinuojami. Apibendrintas eksperimentų sąrašas ir kiekvieno proceso eiga pateikta 2 lent.

Atlikus eksperimentus ir matuojant paveikto paviršiaus plokštiškumą, 5-i iš 6-ių bandinių išliko geresnės nei 63,2 nm (nuo didžiausios iki mažiausios, angl. peak to valley - PV) kokybės, tik vienas (FC27) bandinys pasižymėjo prastesne 76-89 nm paviršiaus plokštumo verte (21 pav.). Sunku teigti, jog šis plokštiškumo pokytis buvo kombinuoto ėsdinimo proceso įtaka, kadangi paviršius nuo kraštų į vidurį yra tolygiai įdubęs ir nei vienas iš likusių bandinių tokiu gilėjimu nepasireiškė. Lyginant bandinį su FC33 (panašus kombinuotas procesas) yra sunku įžvelgti ėsdinimo proceso įtaką plokštiškumui. Bandinio plokštiškumas prieš kombinuotą procedūrą nebuvo tikrinamas, tad jis galėjo būti prastesnis jau po poliravimo.



21 pav. FC33 ir FC27 bandinių paviršiaus plokštiškumas po kombinuoto ėsdinimo proceso. FC33 bandinio didžiausia - mažiausia vertė yra geresnė nei $0,1\lambda$ ties $632,8\text{ nm}$ (aukščiausias taškas $0,028\lambda$, žemiausias $-0,053\lambda$), o FC27 varijavo tarp $0,12\lambda$ (aukščiausias taškas $0,073\lambda$, žemiausias $-0,045\lambda$) ir $0,14\lambda$ ties $632,8\text{ nm}$. FC33 ėsdinimo procesas - Plazma ($0,6 \cdot X(\text{Ar}) + 0,16 \cdot X(\text{O}_2)$) + KOH (50 nm), o FC27 - Plazma ($0,6 \cdot X(\text{Ar}) + 0,16 \cdot X(\text{O}_2)$) + KOH (10nm).



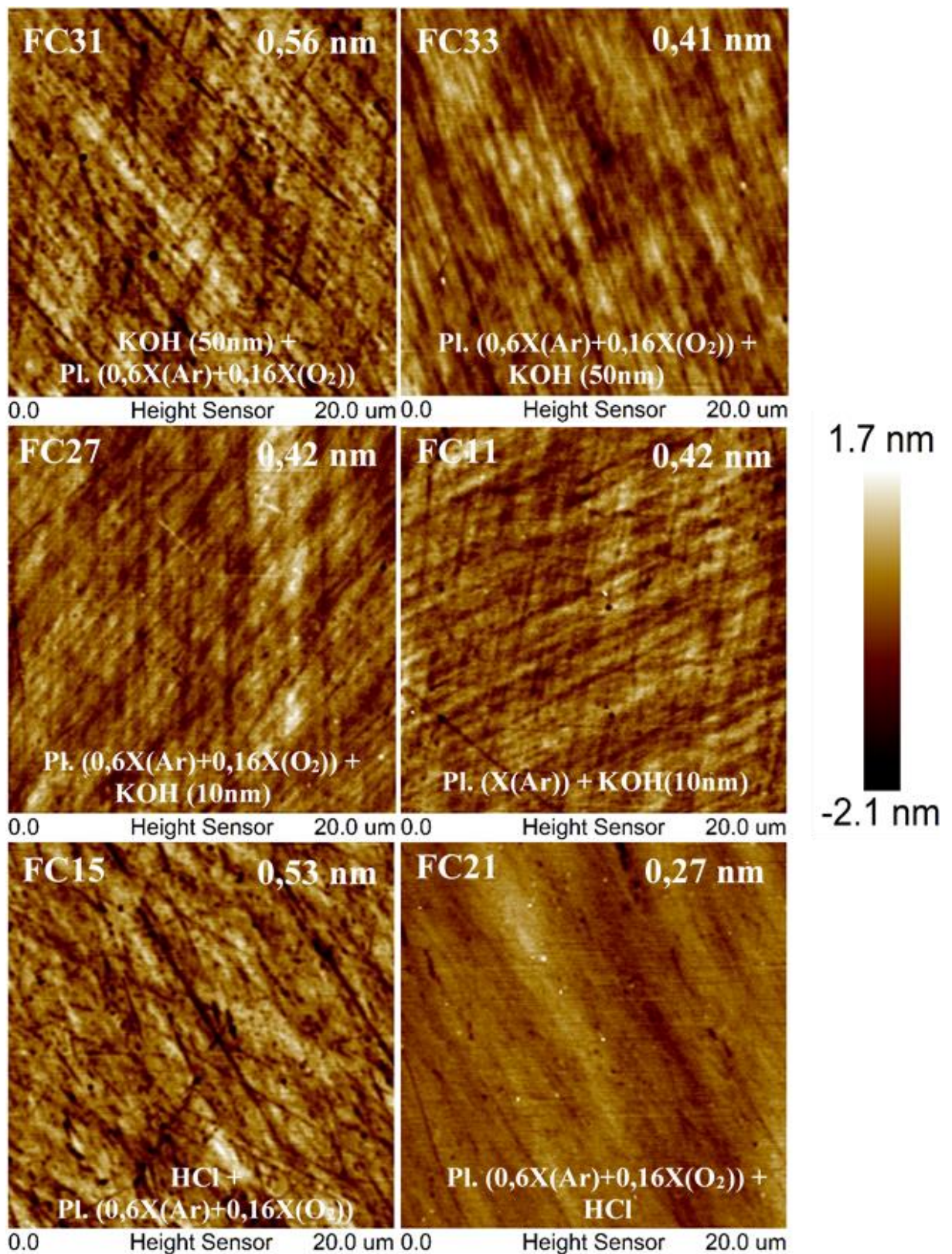
22 pav. Bandinių pralaidumas po kombinuoto ėsdinimo proceso. Ties 355 nm visų bandinių pralaidumas didesnis nei $93,3\%$.

Po šiamo eksperimente numatytų kombinuotų procesų, pralaidumo pokytis ties 355 nm nebuvo stebimas nei viename bandinyje, visų pralaidumas buvo didesnis nei $93,3\%$ (22 pav.). Kita vertus, ties 189 nm stebimas $1-1,5\%$ skirtumas tarp bandinių pralaidumo verčių, žemesnė vertė fiksuojama bandiniuose, kurie pirmiau sąveikavo su cheminiu tirpalu ir tik po to modifikuoti plazminiu ėsdinimo būdu. Bandinio paviršiuje galimai susikaupė didesnis metalų priemaišų kiekis

(padidėjo jonams sąveikaujant su reakcijos kameros sienelėmis), todėl yra stebima mažesnė pralaidumo vertė. Kadangi reakcijos kamera bei patys elementus laikantys laikikliai buvo padengti siliciu, tikėtina maža, bet įmanoma, metalo priemaišų nusėdimo ant paviršiaus galimybė.

Bandiniui sąveikaujant su cheminiais tirpalais ar didelės energijos jonais trumpą laiką, yra šalinamas Bilbio sluoksnis ar jo dalis, todėl po juo paslėpti defektai, kurie plika akimi prieš procesą nebuvo matomi, gali būti atverti ir dėl stiklo šalinimo net prasiplėsti. Dėl pašalintų poliravimo liekanų, paviršiaus kokybė po proceso stebint plika akimi atrodo prastesnė nei pradinė. Nors ir visų bandinių paviršiaus kokybė prieš eksperimentus buvo daugiau mažiau vienoda (geresnė nei 20-10 įbrėžimų – duobučių (angl. scratch – dig, S-D) vertė pagal MIL-PRF-13830B), po kombinuotų procesų stebimos suprastėjusios vertės, kur blogiausias atvejis siekė 80 S (FC31) ir 30 D (FC32). Kita vertus, tik FC31 turėjo tiek labai subraižytą paviršių ir matinę dėmę. Visi kiti bandiniai po proceso išlaikė labai panašų paviršiaus kokybės lygį kaip ir prieš procesą (3 lent.). Koreliaciją tarp proceso eigos, ar pirmiau modifikuojama plazma ar veikiama tirpalu, ir paviršiaus kokybės išvelgti sunku. Net ir kontaktiniu būdu atliekamas procesas gali nepaveikti paviršiaus kokybės, kiek ir nekontaktinis metodas paveikti. Joks paviršiaus kokybės pokytis po proceso eigos Plazma Nr. 1 - Valymas Nr. 1 (žr. 3 lent.) FC21 ir FC34 bandiniuose nebuvo užfiksuotas, tad ji atrodo tinkamiausia paviršiaus kokybės atžvilgiu. Svarbu paminėti, jog HCl nešalina stiklo, tad po plazminio ėsdinimo proceso paviršiaus defektai (kurie buvo suglotninti plazminio joninio ėsdinimo metu) nėra praplečiami.

Lyginant šiuos rezultatus su 3.1. ir 3.2. eksperimentuose gautais, labiausiai skiriasi po proceso stebima paviršiaus kokybė. Plokštiškumo bei pralaidumo (ties 355 nm) rezultatai atsikartoja, nors pirmiau plazma apdirbti bandiniai ties 189 nm praleido 0,5-1% daugiau šviesos nei tik po cheminių ėsdinimų. Šis efektas galėjo būti dėl plazminio proceso metu gerinamo paviršiaus šiurkštumo, kuris po sąveikos su cheminiu tirpalu pakito mažiau (žr. 4 lent.) nei kai apdirbama tik cheminiu tirpalu, ar cheminiu tirpalu ir po to plazma (3.1. skyriuje minėta koreliacija tarp šiurkštumo vertės prieš ir po HF cheminio ėsdinimo). Įmanoma, jog dėl mažesnio šiurkštumo pokyčio mažiau pakito ir sklaida, tad fiksuojama aukštesnė pralaidumo vertė. Bandinį apdirbant HF ar KOH tirpalais fiksuojama paviršiaus kokybė po procesų buvo prastesnė nei kombinuotu atveju. Nebuvo nei vieno bandinio kuris po sąveikos su cheminiu tirpalu išliktų 20-10 S-D kokybės. Kadangi plazminis ėsdinimas yra stipriai anizotropinis, o ėsdinimas KOH tirpalu trumpas ir šalinamas paviršiaus storis labai mažas, stiklų defektai nėra stipriai praplečiami kaip HF (ar ilgo KOH) izotropiško ėsdinimo atveju.

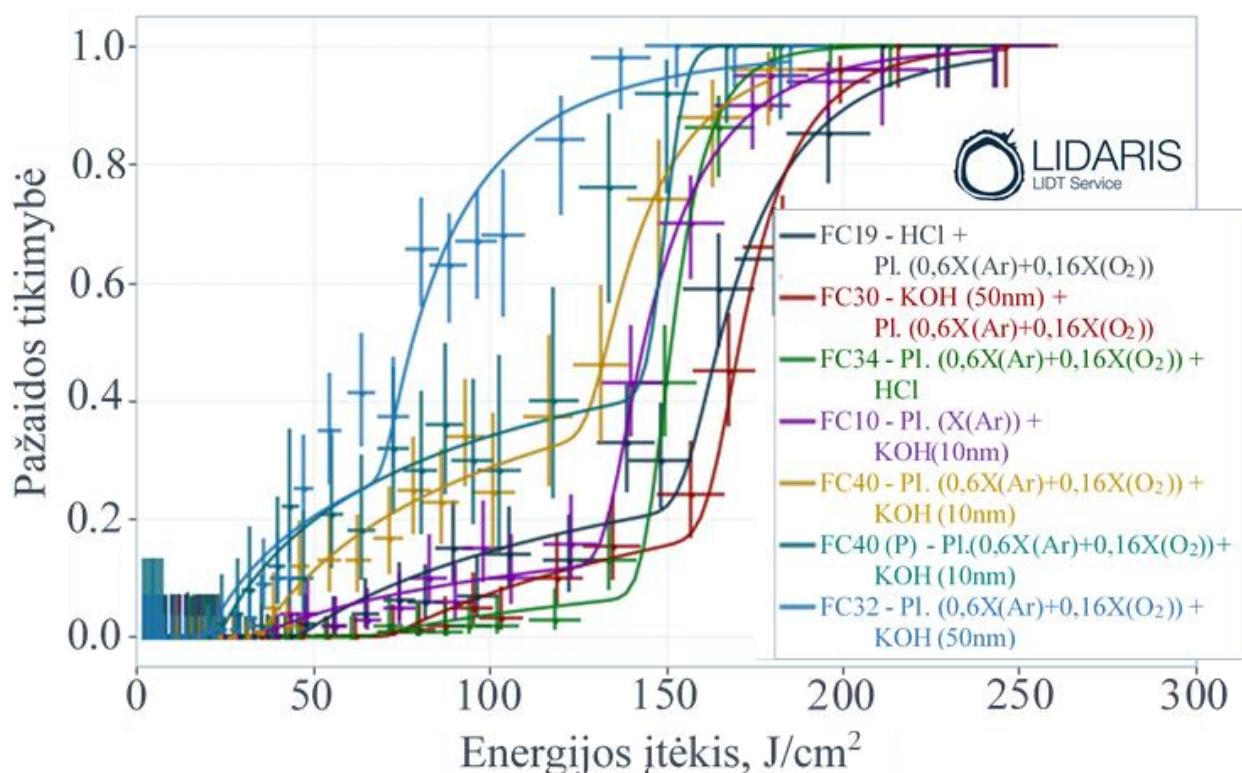


23 pav. Bandinių paviršiaus šiurkštumas šalinant skirtingus gylius, naudojant skirtingus tirpalus bei skirtingą kombinuotos procedūros eigą. Matavimo zonos dydis 20 x 20 μm .

Analizuojant paviršiaus šiurkštumą, stebima, jog ne visais atvejais po kombinuotų procesų paviršiaus šiurkštumas buvo prastesnis (žr. 23 pav. ir 4 lent.). FC21 bandinio vidutinė 4 skirtingų zonų šiurkštumo vertė lygi 0,27 nm, kas yra mažesnė vertė nei užfiksuotas tik poliruotų bandinių

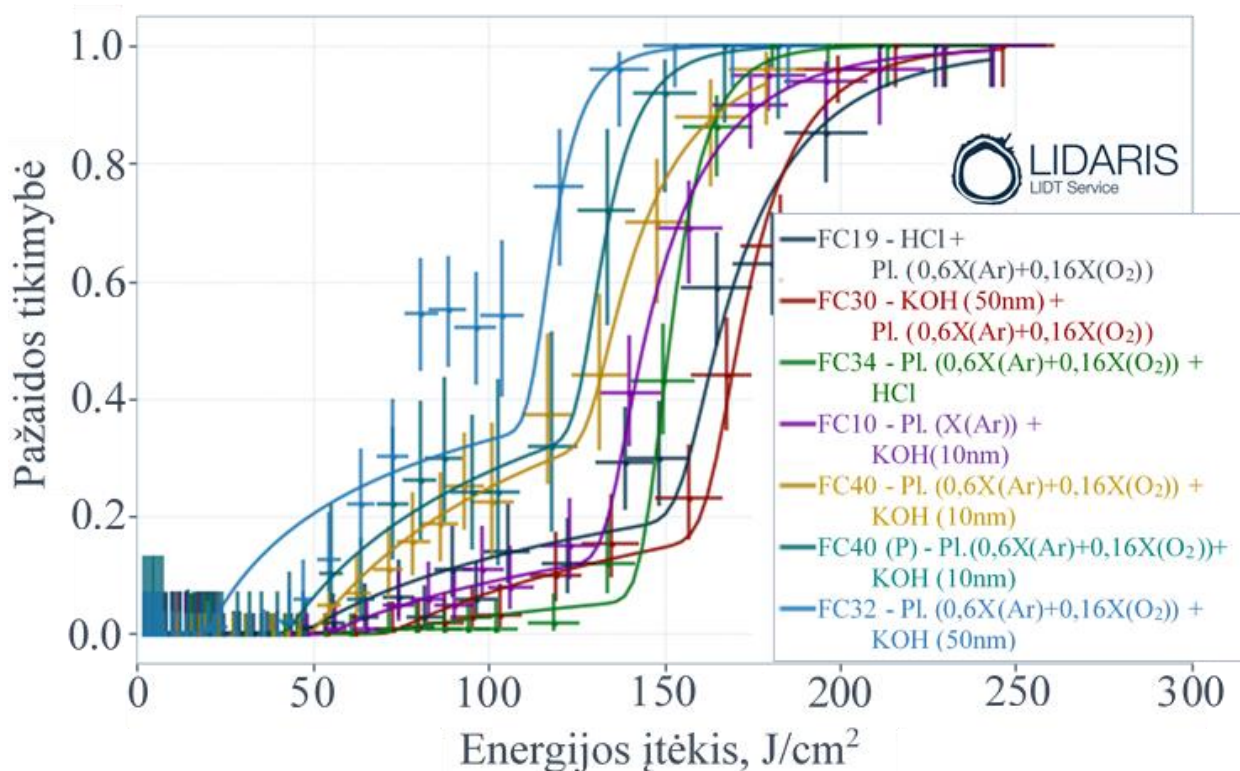
šiurkštumas prieš eksperimentus. Tokie šiurkštumo matavimų rezultatai būdingi modifikuojant tik plazminiu ėsdinimo būdu (kaip 3.3. skyriuje), kai po proceso ~80% bandinių pasižymėjo mažesne nei 0,3 nm šiurkštumo verte. Visų kitų bandinių paviršiaus šiurkštumas sumažėjo minimaliai, stipriausias pokytis (0,56 nm) stebimas ėsdinant 50 nm KOH tirpalu ir užbaigiant 0,6*X nm argono bei 0,16*X nm deguonies plazminiu šalinimo procesu.

Galima pastebėti, jog paviršiaus šiurkštumas visais atvejais buvo žemesnis, kai pirmiausia buvo ėsdinama cheminiu tirpalu, o tik po to plazma. Nepriklausomai ar buvo šalinama 10 nm ar 50 nm KOH tirpalu, tiek FC33, tiek FC27, tiek FC11 paviršiaus šiurkštumo vertės pakito labai panašiai. Tai koreliuoja su pralaidumo rezultatais, kur tokia eiga apdirbti bandiniai pasižymėjo žemesne pralaidumo verte ties 194 nm. Po paskutinio poliravimo proceso etapo (naudojant mažos frakcijos abrazyvus) didžioji dalis paviršiuje identifikuojamų defektų dažniausiai yra plastiški įbrėžimai, kurie plazminio joninio ėsdinimo metu yra sulyginami su paviršiumi ir stebimas šiurkštumo vertės mažėjimas. Šis reiškinys po plazminio proceso leidžia pasiekti mažesnius pokyčius vėliau apdirbant su cheminiu tirpalu. Kadangi bandinys po plazminio ėsdinimo, kai buvo „pagerintas“ paviršiaus šiurkštumas, buvo merkiamas į HCl, kuris neėsdina SiO₂, o tik pašalina nereikalingas priemaišas, gautas mažiausias šiurkštumo pokytis.



24 pav. Bandinių po kombinuoto šalinimo proceso lazerinės pažaidos tikimybės priklausomybė nuo energijos įtėkio.

FC40 (P) žymi purvinesnės bandinio vietos matavimą. Tikimybės nustatymo kriterijus laikomas **ne katastrofinis pažeidimas**, o matavimo sąlygos: 355 nm bangos ilgis, 5 ns impulso trukmė, pluošto skersmuo 90 μm, principas 1-į-1.



25 pav. Bandinių po kombinuoto šalinimo proceso lazerinės pažaidos tikimybės priklausomybė nuo energijos įtėkio. FC40 (P) žymi purvinesnės bandinio vietos matavimą. Tikimybės nustatymo kriterijus laikomas **katastrofinis pažeidimas**, o matavimo sąlygos: 355 nm bangos ilgis, 5 ns impulso trukmė, pluošto skersmuo 90 μm, principas 1-į-1.

Atlikus lazerinės pažaidos slenksčio matavimus, geriausias rezultatas pasiektas 1) FC30 pirmiausia ęsdinant 50 nm KOH tirpalu, o vėliau 0,6*X nm argono plazma, 0,16*X nm deguonies plazma ir 2) FC34 ęsdinant 0,6*X nm argono plazma, 0,16*X nm deguonies plazma, o po to valant HCl tirpalu (24-26 pav.). Prasčiausias rezultatas gautas FC32 ęsdinant 0,6*X nm argono plazma, 0,16*X nm deguonies plazma, tada 50 nm KOH tirpalu. FC40 bandinyje atliekami keli matavimai, kadangi paviršiuje buvo stebimos skirtingo švarumo zonos, o (P) žymi purvinesnės dalies matavimą, kuri pasižymi žemesniu optinio atsparumo slenksčiu. Taip pat, būtina paminėti, jog vizualiai FC32 bandinys atrodė nešvarus, o FC34 bandinys po 23 valandų ir 40 minučių buvo perdėtas į kitą indelį su nauju HCl tirpalu. Grafikuose pateikta analizė buvo atliekama keliais atvejais, kai pažeidimas: katastrofinis (25 pav. pažįstamas negrįžtamo pažeidimo pavidalas) arba ne katastrofinis (24 pav. fiksuojamas bet koks bandinio pokytis, t. y. paviršiaus spalvos kitimas, neaiškios dėmės susidarymas ir pan.). Kaip ir HF ęsdinimo atveju, taip ir šiuo, visos išmatuotos tikimybės kreivės turėjo kelis lūžio taškus, t. y. du pažaidos tipus – defektų (matoma 24-25 pav. lėtai kylanti kreivės dalis prie mažesnių energijos įtėkio verčių) ir medžiagos (24-25 pav. staigiai kylanti kreivės dalis prie didesnių įtėkio verčių). Defektų pažaidos tikimybės didėjimas prie mažesnių nei medžiagai būdinga energijos įtėkio verčių gali atsirasti dėl per trumpą laiką paveikto bandinio struktūrinių defektų, likusių priemaišų sugerties, jų antrinio nusėdimo ęsdinimo (galima

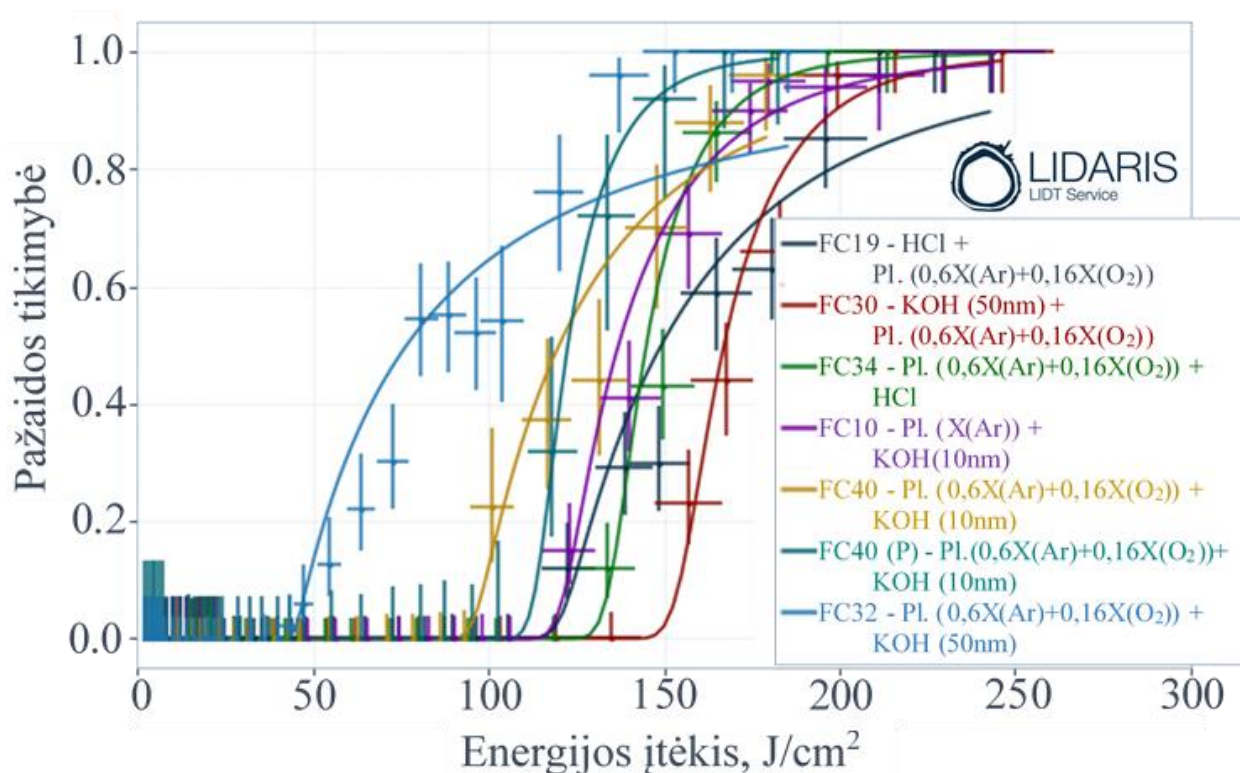
atmesti dėl trumpo sąveikos laiko) ar valymo metu bei naujų, kombinuoto proceso įneštų sugeriančių priemaišų.

Kiekvieno KOH ar plazminio proceso metu, bandinys galėjo būti užterštas papildomomis UV spinduliuotę sugeriančiomis metalinėmis priemaišomis, kadangi: 1) naudotas KOH tirpalas savo koncentracijoje turi metalo priemaišų (metalo kiekis $<0,02\%$) bei 2) plazminio ėsdinimo metu bombarduojantys jonai iš reaktoriaus sienelių ar bandinių laikiklio galėjo išmušti metalo daleles, o jos - nusėsti ant paviršiaus. Tiek 24 pav., tiek 25 pav. galima išvelgti, jog bandiniui po sąveikos su KOH tirpalu, pirmosios pažaidos pasireiškia prie žemesnių energijos įtekio verčių, nors pats geriausias gautas rezultatas buvo būtent naudojant šį šarminį tirpalą. Svarbu paminėti, jog kitaip nei paviršiaus šiurkštumo ir pralaidumo rezultatuose, čia aukščiausios energijos įtekio vertės prieš pirmą pažaidą gautos būtent pirmiau procese dalyvaujant ėsdinančiam cheminiam tirpalui ir tik po to ėsdinant plazminiu joniniu būdu. Naudojant valantį HCl tirpalą stebima kitokia tendencija, čia geresni rezultatai stebimi pirma ėsdinant plazma, o tik vėliau valant cheminiu tirpalu. Kadangi nebuvo stebimas didelis paviršiaus kokybės bei šiurkštumo pokytis, teigti, jog pažeidimo slenkstis sumažėjo dėl mažų įtrūkimų sukeltos draustinės energijos juostos tarpo modifikacijos ir jos įtakotos lazerinio pluošto sugerties, negalėtume. Lyginant defektų pažaidos slenkščio rezultatus po kombinuoto proceso su tik po KOH ėsdinimo gauta aukščiausia verte (30 J/cm^2 prieš pirmą ne katastrofinį pažeidimą), galima pastebėti, jog užbaigiant kombinuotą procesą KOH ėsdinimu, pirmieji pažeidimai stebimi esant $<50 \text{ J/cm}^2$ įtekio vertei (24 pav.). Taigi, KOH tirpale esančios metalo priemaišos bei kontaktinis ėsdinimas galėjo turėti įtakos galutiniam pažeidimo slenkščio rezultatui.

Analizuojant 26 pav., kai defektų pažaidos tipo įtaka yra kompensuota pritaikant atitinkamas priklausomybės kreives, yra stebimas medžiagos pažeidimo slenkstis ir kiekvieno proceso efektyvumas. Žinoma, jog medžiagos slenkščio mažėjimas pasireiškia dėl priemaišų sugerties – kuo geriau išvalytas bandinys, tuo aukštesnis optinis atsparumas. Visais atvejais, naudojant papildomai cheminį tirpalą, nepriklausomai nuo proceso eigos, medžiagos pažeidimo slenkstis buvo žemesnis nei geriausiu atveju gauto tik plazminio joninio ėsdinimo metu (179 J/cm^2). Kita vertus, imant tik FC30 ar FC34 bandinius, medžiagos slenkščio vertės atrodo ganėtinai arti anksčiau minėto rezultato, bet dėl žemų defektų slenkščių, šie rezultatai tampa sunkiai palyginami. Taip pat, kadangi FC34 bandinys paskutines 3 valandas buvo valomas švaresniame tirpale, tai taipogi galėjo būti geresnių rezultatų priežastimi.

Stebint bendrą tendenciją 27 pav. matoma, jog FC32 bandinio optinio atsparumo rezultatai daug žemesni nei visų kitų, kas galėjo būti dėl užteršto, purvino elemento ar paviršiuje susidariusių duobučių kiekio (duobučių klasė yra prasčiausia iš visų bandinių ir atitinka 20-30 S-D). Stebima, jog po plazminio proceso ėsdinant ilgesnį laiko tarpą KOH tirpalu, gaunami žemesni pažaidos

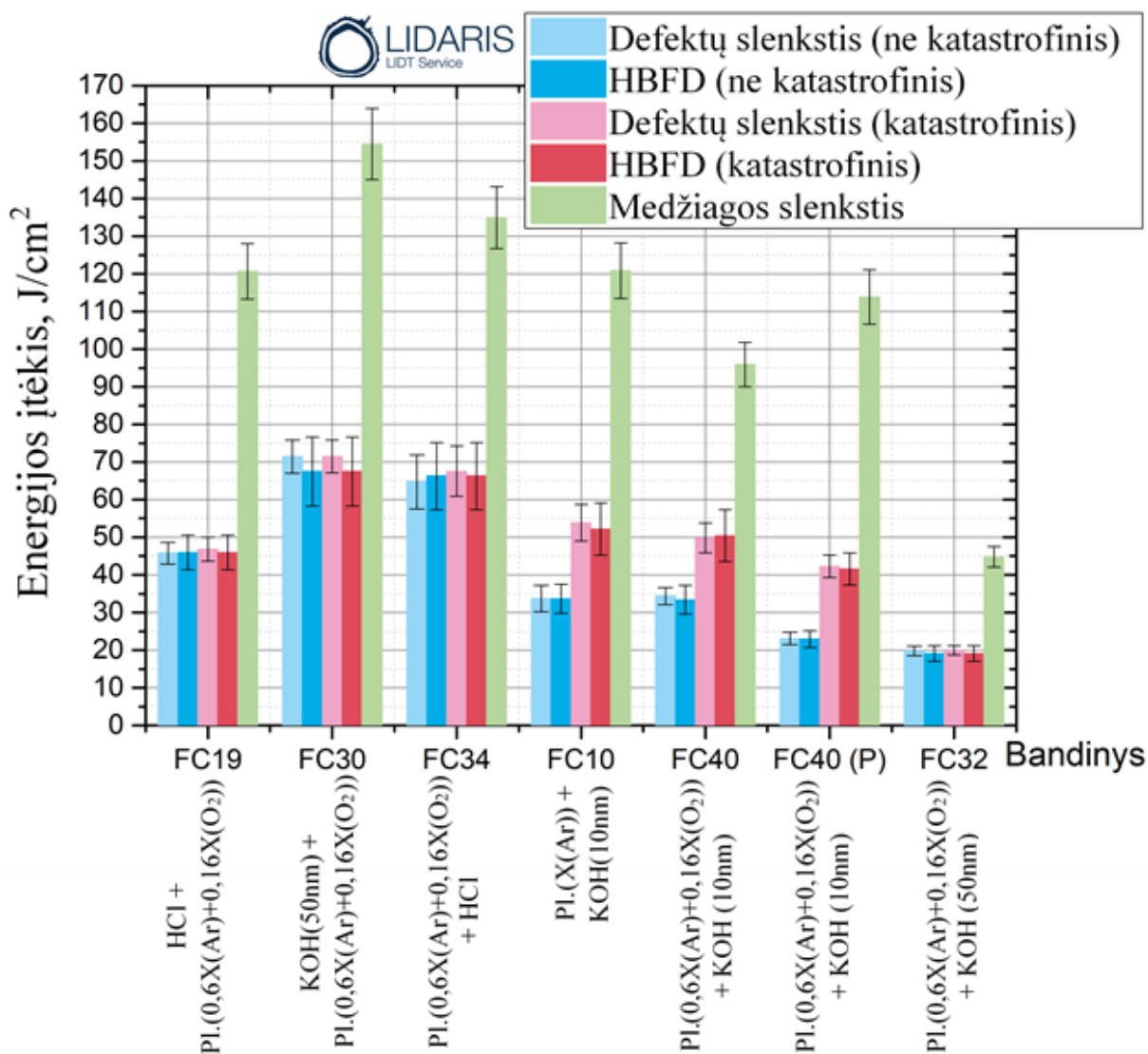
slenksčio rezultatai, t. y. bandinys nėra labiau išvalomas, o galimai yra užteršiamas kai sąveikaujama ilgesnį laiko tarpą (lyginame FC32 su FC10 ir FC40). Tiek medžiagos, tiek defektų slenkstis yra mažesni esdinant 50 nm, tad bandinys galimai buvo prisotintas sugeriančiomis metalinėmis medžiagomis iš KOH tirpalo. FC10 ir FC40 bandiniuose galima pastebėti nemažą skirtumą tarp skirtingų pažeidimo kriterijų registruotų įtekio verčių, kas byloja, jog paviršiuje egzistavo tam tikri nešvarumai, kurie galėjo tapti bandinio pokyčio pirmtakai nesukuriant katastrofinio pažeidimo. Bandiniai, kurie po plazmos proceso buvo esdinami KOH tirpalu, turėjo mažesnę šiurkštumo vertę (žr. 4 lent.), bet FC10, FC40 ir FC32 po tokios proceso eigos pasižymėjo mažesnėmis optinio atsparumo vertėmis, tad galima teigti, jog šiurkštumas pažeidimo slenksčiui įtakos neturėjo. Naudojant papildomai cheminį esdinimą ar valymą, stiklo paviršius yra galimai prasčiau išvalomas arba net užteršiamas lyginant tik su plazminiu esdinimu.



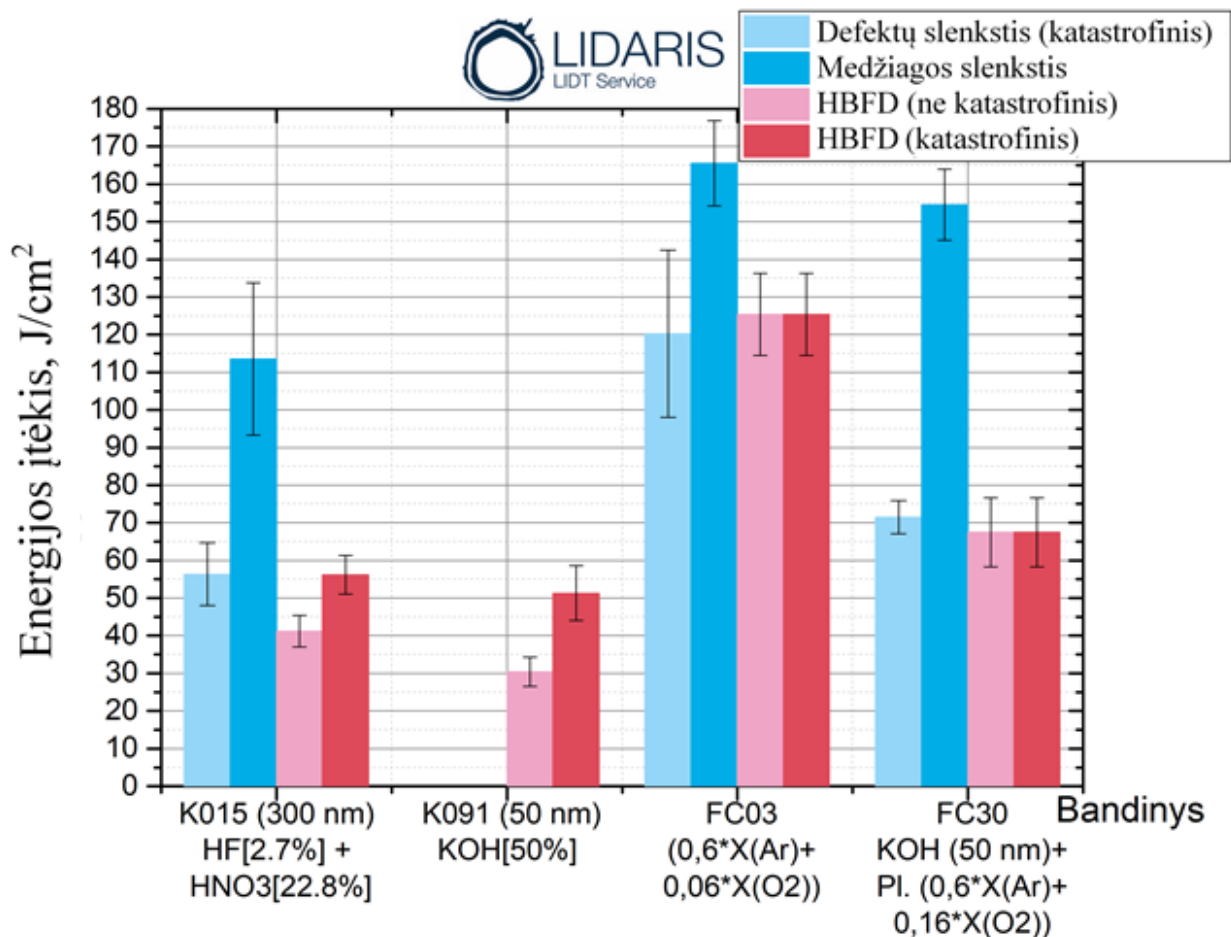
26 pav. Bandinių po kombinuoto šalinimo proceso lazerinės pažaidos tikimybės priklausomybė nuo energijos įtekio. FC40 (P) žymi purvinesnės bandinio vietos matavimą. Tikimybės nustatymas atliktas atmetant (kur įmanoma) 26 ir 27 pav. matytas „uodegas“ ir pritaikant atitinkamą priklausomybės kreivę, o matavimo sąlygos: 355 nm bangos ilgis, 5 ns impulso trukmė, pluošto skersmuo 90 μm, principas 1–į–1.

Lyginant 3.1. - 3.4. skyriuose gautus rezultatus per paviršiaus kokybės, šiurkštumo, plokštiškumo, pralaidumo ir pažeidimo slenkščio kriterijus, geriausias lydyto silicio dioksido apdirbimas yra plazminis joninis šalinimo metodas (28 pav.). KOH atveju nebuvo stebimi du pažeidimo tipai, tad HBFD atitinka tiek defektų, tiek medžiagos slenkštį. Naudojant cheminį esdinimą pirmieji pažeidimai registruojami energijos įtekiui nesiekiant net 60 J/cm². Šių procesų

metu, bandiniuose esančios sugeriančios priemonės yra tik dalinai išvalomos (galimas ir papildomas paviršiaus užteršimas), tad medžiagai būdingos optinio atsparumo vertės nėra pasiekiamos. KOH ėsdinimo proceso įtaka energijos įtekio prieš pirmą pažaidą vertės mažėjimui stebima lyginant FC30 ir FC03 bandinius, kur vertės skiriasi beveik 2 kartus. Nors ir medžiagos slenkstis yra ganėtinai panašus, FC30 bandinys veikiamas UV lazerinės spinduliuotės būtų pažeistas daug greičiau nei FC03 dėl didesnės tikimybės pataikyti į „neišvalytą“ zoną. Naudojant HF tirpalą vietoj KOH išlieka tikimybė pasiekti aukštesnes pažeidimų slenkščio vertes, bet stebint HBFD koreliaciją tarp K015 ir K091, po eksperimento galime tikėtis tik šiek tiek didesnio energijos įtekio nei stebima FC30 bandinyje. Kita vertus, nors ir šia kombinacija galėtume tikėtis pasiekti aukštesnes medžiagos bei defektų slenkščio vertes, dėl HF ėsdinimo proceso metu stipraus poveikio paviršiaus kokybei ir šiurkštumui, galutinis optinis elementas būtų prastos kokybės.



27 pav. Bandinių po kombinuoto šalinimo proceso energijos įtekio vertės ir skirtingo pažeidimo tipo priklausomybė. FC40 (P) žymi purvinesnės bandinio vietos matavimą. HBFD – didžiausias energijos įtekis prieš pirmą pažaidą, kai kriterijus katastrofinis arba ne katastrofinis. Matavimo sąlygos: 355 nm bangos ilgis, 5 ns impulso trukmė, pluošto skersmuo 90 μm, principas 1–į–1.



28 pav. 3.1. – 3.4. skyriuose aprašytų eksperimentų geriausi lazerinės pažeidimo slenkščio rezultatai. HBFD - didžiausias energijos įtėkis prieš pirmą pažeidimą, kai kriterijus katastrofinis arba ne katastrofinis. Matavimo sąlygos: 355 nm bangos ilgio, 5 ns impulso trukmė, pluošto skersmuo 90 μm, principas 1–į–1.

3 lent. Kombinuoto eksperimento rezultatų lentelė.

Eksperimentas	Bandinio Nr.	Paviršiaus kokybė po, S-D	Pralaidumas po @ 194 nm, %	Pralaidumas po @ 355 nm, %	Plokštiškumas po, P-V @ 632,8 nm
KOH (50nm) + Plazma (0,6*X (Ar) + 0,16*X (O ₂))	FC31	80-20	90,17	93,42	<0,1 λ
	FC30	20-20			
Plazma (0,6*X (Ar) + 0,16*X (O ₂)) + KOH (50nm)	FC33	20-10	91,52	93,44	<0,1 λ
	FC32	20-30			
Plazma (0,6*X (Ar) + 0,16*X (O ₂)) + KOH (10nm)	FC27	40-10	91,21	93,39	0,12 - 0,14 λ
	FC40	20-10			
Plazma (1*X (Ar)) + KOH (10nm)	FC11	20-20	91,52	93,54	<0,1 λ
	FC10	20-20			
HCl + Plazma (0,6*X (Ar) + 0,16*X (O ₂))	FC15	20-20	90,22	93,46	<0,1 λ
	FC19	20-20			
Plazma (0,6*X (Ar) + 0,16*X (O ₂)) + HCl	FC21	20-10	91,31	93,51	<0,1 λ
	FC34	20-10			

4 lent. Kombinuoto eksperimento rezultatų lentelė. Trumpinys „katas.“ žymi katastrofinį pažeidimo kriterijų.

Eksperimentas	Bandinio Nr.	Šiurkštumas po Rq, nm	Defektų pažeidimo slenkstis (katas.), J/cm²	HBFD (katas.), J/cm²	Medžiagos pažeidimo slenkstis, J/cm²
KOH (50nm) + Plazma (0,6*X (Ar) + 0,16*X (O ₂))	FC31	0,56			
	FC30		71,5	67,5	154,5
Plazma (0,6*X (Ar) + 0,16*X (O ₂)) + KOH (50nm)	FC33	0,41			
	FC32		20,0	19,1	44,8
Plazma (0,6*X (Ar) + 0,16*X (O ₂)) + KOH (10nm)	FC27	0,42			
	FC40		49,8	50,4	95,9
Plazma (1*X (Ar)) + KOH (10nm)	FC11	0,42			
	FC10		53,9	52,2	120,9
HCl + Plazma (0,6*X (Ar) + 0,16*X (O ₂))	FC15	0,53			
	FC19		46,8	46,0	120,7
Plazma (0,6*X (Ar) + 0,16*X (O ₂)) + HCl	FC21	0,27			
	FC34		67,6	66,3	135,0

4. Darbo rezultatai ir išvados

1. Išmatuotos bandinių pralaidumo, paviršiaus plokštiškumo, kokybės, šiurkštumo vertės po kombinuotų procesų. Po procesų visų bandinių pralaidumas ties 355 nm buvo didesnis nei 93,3%, o paviršiaus plokštiškumas 5-iems iš 6-ių bandinių išliko tokios pat kokybės kaip ir prieš procesą. Paviršiaus kokybė ir šiurkštumas po proceso pakito minimaliai arba visai nepakito.
2. Įvertinta kombinuoto proceso įtaka lazerinio pažeidimo slenksčiui. Aukščiausias lazerinės pažeidimos rezultatas pasiektas:
 - 1) FC30 - ėsdinant KOH (50 nm), tada argono (0,6*X nm) ir deguonies (0,16*X nm) plazma. Gauta 71,5 J/cm² defektų (katastrofinis kriterijus) ir 154,5 J/cm² medžiagos slenksčio vertės;
 - 2) FC34 - ėsdinant argono (0,6*X nm) ir deguonies (0,16*X nm) plazma, tada valant HCl tirpalu. Gauta 67,6 J/cm² defektų (katastrofinis kriterijus) ir 135 J/cm² medžiagos slenksčio vertės.
3. Įvertinta kombinuoto proceso eigos įtaka bandinio fiziniams parametrams. Nepriklausomai kokia buvo kombinuoto proceso eiga ar tipas, jokia priklausomybė paviršiaus kokybei ir plokštiškumui neužfiksuota. Kita vertus, aukštesnis pralaidumas ir mažesnis paviršiaus šiurkštumo pokytis pasireiškė bandiniuose, kurie pirmiau buvo apdirbami plazma, o tik po to cheminiu tirpalu.
4. Palyginus skirtingas lydyto silicio dioksido paviršiaus šalinimo bei valymo metodikas, siekiant aukščiausio lazerinio pažeidimo slenksčio nepaveikiant optinių elemento parametru, geriausiu procesu išlieka plazminis joninis ėsdinimas. Naudojant tik cheminius tirpalus, pirmieji pažeidimai registruojami energijos įtėkiui esant <60 J/cm². Kombinuojant su plazminiais ėsdinimais, stebimos mažesnės (nei tik plazminiu atveju) defektų slenksčio vertės, kurios artimos anksčiau minėtam energijos įtėkio dydžiui.

Literatūros sąrašas

- [1] T.I. Suratwala, P.E. Miller, J.D. Bude, W.A. Steele, N. Shen, M.V. Monticelli, M.D. Feit, T.A. Laurence, M.A. Norton, C.W. Carr, L.L. Wong, HF-Based Etching Processes for Improving Laser Damage Resistance of Fused Silica Optical Surfaces, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**(2), (2011), <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04112.x>
- [2] V. Šalna, *Optika* (VU leidykla, Vilnius, Lietuva, 2003), <https://fmf61.files.wordpress.com/2009/09/v-salna-optika.pdf>
- [3] Heraeus AG, Base Materials Heraeus Quarzglas
- [4] Corning LTD, HPFS ® Fused Silica Standard Grade. 20–23 (2003)
- [5] K.L. Choy, *Chemical Vapour Deposition (CVD)* (Boca Raton: CRC Press, 2019), <https://doi.org/10.1201/9780429342363>
- [6] Heraeus AG, Suprasil and Infrasil - Material Grades for the Infrared Spectrum. *Products datasheet. 1–6*, (2016)
- [7] K. Juškevičius, Plonųjų dielektrinių sluoksnių optinių ir fizinių savybių tyrimas bei jų formavimo technologijų optimizavimas, Daktaro disertacija, Vilniaus Universitetas (2014)
- [8] S. D. Jacobs, Manipulating mechanics and chemistry in precision optics finishing, *Sci. Tech. of Adv. Mat.* **8**(3), 153–157 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.12.002>
- [9] J. N. Desai, Advisor, H. Greenslet, *Advances and Processes in Precision Glass Polishing Techniques*, (2010)
- [10] S. Muthukumar, S. Kentish, S. Lalchandani, M. Ashokkumar, R. Mawson, G. W. Stevens, F. Grieser, The optimisation of ultrasonic cleaning procedures for dairy fouled ultrafiltration membranes, *Ult. Sonochem.* **12**(1-2), 29–35 (2005), <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.05.007>
- [11] P.E. Miller, T.I. Suratwala, L.L. Wong, M.D. Feit, J.A. Menapace, P.J. Davis, R.A. Steele, The distribution of subsurface damage in fused silica, *Proc. SPIE* **5991**, (2005), <https://doi.org/10.1117/12.638821>
- [12] Y. Lee, Evaluating subsurface damage in optical glasses, *J. Eur. Opt. Soc.* **6**, (2011), <https://doi.org/10.2971/jeos.2011.11001>
- [13] P. P. Hed, D. F. Edwards, Optical glass fabrication technology. 2: Relationship between surface roughness and subsurface damage, *Appl. Opt.* **26**(21), 4677-4680 (1987), <https://doi.org/10.1364/AO.26.004677>

- [14] T. Suratwala, L. Wong, P. Miller, M.D. Feit, J. Menapace, R. Steele, P. Davis, D. Walmer, Sub-surface mechanical damage distributions during grinding of fused silica, *J. Non-Cryst. Solid* **352**(52–54), 5601-5617 (2006), <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2006.09.012>
- [15] Y. Zhou, P.D. Funkenbusch, D.J. Quesnel, D. Golini, A. Lindquist, Effect of Etching and Imaging Mode on the Measurement of Subsurface Damage in Microground Optical Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**(12), 3277-3280 (1994), <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04585.x>
- [16] Y. G. Li, H. Huang, R. Q. Xie, H. B. Li, Y. Deng, X. H. Chen, J. Wang, Q. Xu, W. Yang, Y. B. Guo, A method for evaluating subsurface damage in optical glass, *Opt. Exp.* **18**(16), 17180–17186 (2010), <https://doi.org/10.1364/OE.18.017180>
- [17] O. W. Föhnle, T. Wons, E. Koch, S. Debruyne, M. Meeder, S. M. Booij, J. J. M. Braat, iTIRM as a tool for qualifying polishing processes, *Appl. Opt.* **41**(19), 4036-4038 (2002), <https://doi.org/10.1364/AO.41.004036>
- [18] A. Wuttig, J. Steinert, A. Duparre, H. Truckenbrodt, Surface roughness and subsurface damage characterization of fused silica substrates, *Proc. SPIE* **3739**, (1999), <https://doi.org/10.1117/12.360168>
- [19] M.A. Bolorizadeh, S. Ruffell, I.V. Mitchell, R. Gwilliam, Quantitative depth profiling of ultra-shallow phosphorus implants in silicon using time-of-flight secondary ion mass spectrometry and the nuclear reaction $^{31}\text{P}(\alpha, p_0)^{34}\text{S}$, *Nuc. Instr. Met. in Phys.* **225**(3), 345-352 (2004), <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.04.180>
- [20] J. Neauport, P. Cormont, P. Legros, C. Ambard, J. Destribats, Imaging subsurface damage of grinded fused silica optics by confocal fluorescence microscopy, *Opt. Express* **17**(5), 3543–3554 (2009), <https://doi.org/10.1364/OE.17.003543>
- [21] S. G. Demos, M. Staggs, Application of fluorescence microscopy for noninvasive detection of surface contamination and precursors to laser-induced damage, *Appl. Opt.* **41**(10), 1977-1983 (2002), <https://doi.org/10.1364/AO.41.001977>
- [22] Y. Li, J. Hou, Q. Xu, J. Wang, W. Yang, Y. Guo, The characteristics of optics polished with a polyurethane pad, *Opt. Exp.* **16**(14), 10285-10293 (2008), <https://doi.org/10.1364/OE.16.010285>
- [23] R.M. Brusasco, B.M. Penetrante, J.E. Peterson, S.M. Maricle, J.A. Menapace, UV-laser conditioning for reduction of 351-nm damage initiation in fused silica, *Proc. SPIE* **4679**, (2002), <https://doi.org/10.1117/12.461718>

- [24] H. Liu, J. Huang, F. Wang, X. Zhou, X. Jiang, W. Dong, W. Zheng, Photoluminescence defects on subsurface layer of fused silica and its effects on laser damage performance, *Proc. SPIE* **9255**, 92553V (2015), <https://doi.org/10.1117/12.2067105>
- [25] G. Hu, Y. Zhao, X. Liu, D. Li, Q. Xiao, K. Yi, J. Shao, Combining wet etching and real-time damage event imaging to reveal the most dangerous laser damage initiator in fused silica, *Opt. Lett.* **38**(15), 2632–2635 (2013), <https://doi.org/10.1364/OL.38.002632>
- [26] J. Neauport, P. Cormont, L. Lamaignère, C. Ambard, F. Pilon, H. Bercegol, Concerning the impact of polishing induced contamination of fused silica optics on the laser-induced damage density at 351 nm, *Opt. Commun.* **281**(14), 3802–3805 (2008), <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2008.03.031>
- [27] P.A. Baisden, L.J. Atherton, R.A. Hawley, T.A. Land, J.A. Menapace, P.E. Miller, M.J. Runkel, M.L. Spaeth, C.J. Stolz, T.I. Suratwala et al., Large optics for the National Ignition Facility. *Fusion Sci. Technol.* **69**(1), 295–351 (2016), <https://doi.org/10.13182/FST15-143>
- [28] J. Cheng, J. Wang, J. Hou, H. Wang, L. Zhang, Effect of Polishing-Induced Subsurface Impurity Defects on Laser Damage Resistance of Fused Silica Optics and Their Removal with HF Acid Etching, *Appl. Sci.* **7** (8), 838 (2017), <https://doi.org/10.3390/app7080838>
- [29] H. Liu, X. Ye, X. Zhou, J. Huang, F. Wang, X. Zhou, W. Wu, X. Jiang, Z. Sui, W. Zheng, Subsurface Defects Characterization and Laser Damage Performance of Fused Silica Optics During HF-Etched Process, *Opt. Mat.* **36**(5), 855–860 (2014), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.11.022>
- [30] A. Ledieu, F. Devreux, P. Barboux, L. Sicard, O. Spalla, Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments, *J. Non-Cryst. Solid* **343**(1-3), 3-12 (2004), <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.006>
- [31] E. Dick, G. Lorey, R. Skinner, H. Simpson, Note on decomposition of glass by an acid-leaching solution, *J. Am. Ceram. Soc.* **34**(1), 31–32 (1951) <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb13012.x>
- [32] Y. Hui, L. Yaguo, Y. Zhigang, W. Jian, X. Qiao, Y. Wei, Improving UV laser damage threshold of fused silica optics by wet chemical etching technique, *Proc. SPIE* **9532**, 953221 (2015), <https://doi.org/10.1117/12.2186007>
- [33] X. Jiang, Y. Liu, H. Rao, S. Fu, Improve the laser damage resistance of fused silica by wet surface cleaning and optimized HF etch process, *Proc. SPIE* **8786**, (2013), <https://doi.org/10.1117/12.2020734>

- [34] A. P. Nayak, V.J. Logeeswaran, M. S. Islam, Wet and Dry Etching, Univ. Of California, Davis, CA, http://web.ece.ucdavis.edu/~anayakpr/Papers/Wet%20and%20Dry%20Etching_submitted.pdf
- [35] S. Franssila, *Introduction to Microfabrication. Second edition* (John Wiley & Sons, Ltd., 2010), ISBN: 978-0-470-74983-8, <https://doi.org/10.1002/9781119990413>
- [36] D. Kendall, R. Shoultz, Wet Chemical Etching of Silicon and SiO₂, and Ten Challenges for Micromachiners, in: *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication, Volume 2: Micromachining and Microfabrication*, eds. P. Rai-Choudhury, Vol. PM40 (SPIE PRESS, New Mexico, 1997) pp. 57, <https://doi.org/10.1117/3.2265071.ch2>
- [37] M. Madou, *Fundamentals of microfabrication and nanotechnology, Manufacturing techniques for microfabrication and nanotechnology. Third edition* (Boca Raton, CRC Press, California, 2011), ISBN: 978-1-4398-9530-6, <https://doi.org/10.1201/9781439895306>
- [38] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD)* (Elsevier Science, William Andrew, 2010) pp. 265–270, ISBN: 978-0-8155-2038-2
- [39] F. Shi, Y. Zhong, Y. Dai, X. Peng, M. Xu, T. Sui, Investigation of surface damage precursor evolutions and laser-induced damage threshold improvement mechanism during Ion beam etching of fused silica, *Opt. Exp.* **24**(18), 20842-20854 (2016), <https://doi.org/10.1364/OE.24.020842>
- [40] M. Xu, Y. Dai, L. Zhou, F. Shi, W. Wan, X. Xie, T. Sui, Investigation of surface characteristics evolution and laser damage performance of fused silica during ion-beam sputtering, *Opt. Mat.* **58**, 151-157 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.03.034>
- [41] B. Li, X.Xiang, C. Tian, C. Hou, W. Liao, H. Deng, X. Jiang, H. Wang, X. Yuan, X. Jiang, X. Zu, Anisotropic ion beam etching of fused silica to mitigate subsurface damage, *Int. J. of Modern Phys. B* **34**(8), (2020), <https://doi.org/10.1142/S0217979220500605>
- [42] M. Xu, F. Shi, L. Zhou, Y. Dai, X. Peng, W. Liao, Investigation of laser-induced damage threshold improvement mechanism during ion beam sputtering of fused silica, *Opt. Exp.* **25**(23), 29260-29271 (2017), <https://doi.org/10.1364/OE.25.029260>
- [43] K. Juškevičius, R. Buzelis, G. Abromavičius, R. Samuilovas, S. Abbas, A. Belosludtsev, R. Drazdys, S. Kičas, Argon plasma etching of fused silica substrates for manufacturing high laser damage resistance optical interference coatings, *Opt. Mater. Exp.* **7**(10), 3598-3607 (2017), <https://doi.org/10.1364/OME.7.003598>
- [44] T. Kamimura, S. Akamatsu, M. Yamamoto, I. Yamato, H. Shiba, S. Motokoshi, T. Sakamoto, T. Jitsuno, T. Okamoto, K. Yoshida, Enhancement of surface-damage resistance by removing

- subsurface damage in fused silica, Proc. SPIE **5273**, (2004), <https://doi.org/10.1117/12.524961>
- [45] G. Abromavičius, T. Juodagalvis, R. Buzelis, K. Juškevičius, R. Drazdys, S. Kičas, Oxygen plasma etching of fused silica substrates for high power laser optics, Appl. Surf. Sci. **453**, 477-481 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.105>
- [46] K. Guo, Y. Wang, R. Chen, M. Zhu, K. Yi, H. He, J. Shao, Effects of ion beam etching of fused silica substrates on the laser-induced damage properties of antireflection coatings at 355 nm, Opt. Mat. **90**, 172-179 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.02.034>
- [47] S. Franssila, L. Sainiemi, Reactive Ion Etching (RIE), in: *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, (eds) D. Li (Springer, Boston, MA, 2013), ISBN: 978-3-642-27758-0, https://doi.org/10.1007/978-3-642-27758-0_1344-5
- [48] Q. Wang, Introduction to MEMS, Course ME2080, University of Pittsburgh, <http://www.pitt.edu/~qiw4/Academic/ME2080/Lecture1.pdf>
- [49] L. Sun, H. Liu, J. Huang, X. Ye, H. Xia, Q. Li, X. Jiang, W. Wu, L. Yang, W. Zheng, Reaction ion etching process for improving laser damage resistance of fused silica optical surface, Opt. Exp. **24**(1), 199-211 (2016), <https://doi.org/10.1364/OE.24.000199>
- [50] Z. Yan, W. Liao, Y. Zhang, X. Xiang, X. Yuan, Y. Wang, F. Ji, W. Zheng, L. Li, X. Zu, Optical characterization and laser damage of fused silica optics after ion beam sputtering, Optik **125**(2), 756–760 (2014), <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.07.039>
- [51] L. Sun, T. Shao, Z. Shi, J. Huang, X. Ye, X. Jiang, W. Wu, L. Yang, W. Zheng, Ultraviolet Laser Damage Dependence on Contamination Concentration in Fused Silica Optics during Reactive Ion Etching Process, Materials **11**(4), 577 (2018), <https://doi.org/10.3390/ma11040577>
- [52] D. G. Voloshin, K. S. Klopovskiy, Y. A. Mankelevich, N. A. Popov, T. V. Rakhimova, A. T. Rakhimov, Simulation of gas-phase kinetics in CHF₃ : H₂ : O₂ mixtures, IEEE Trans. Plasma Sci. **35**(6), 1691–1703 (2007), <https://doi.org/10.1109/TPS.2007.906780>
- [53] L. Sun, H. Jin, X. Ye, H. Liu, F. Wang, X. Jiang, W. Wu, W. Zheng, Surface modification and etch process optimization of fused silica during reaction CHF₃–Ar plasma etching, Optik, **127**, 206-211 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.10.046>
- [54] J. Menapace, B. Penetrante, D. Golini, A. Slomba, P. Miller, T. Parham, M. Nichols, and J. Peterson, Combined advanced finishing and UV-Laser conditioning for producing UV-Damage-Resistant fused silica optics, Proc. SPIE **4679**, 56–68 (2002), <https://doi.org/10.1117/12.461725>

- [55] P. E. Miller, T. Suratwala, J. Bude, N. Shen, W. Steele, T. Laurence, M. Feit, L. Wong, Methods for globally treating silica optics to reduce optical damage, PCT/US2010/049856, WO 2011/041188
- [56] P. E. Miller, T. I. Suratwala, J. D. Bude, T. A. Laurence, N. Shen, W. A. Steele, M. D. Feit, J. A. Menapace, L. L. Wong, Laser damage precursors in fused silica, Proc. SPIE **7504**, 75040X (2009), <https://doi.org/10.1117/12.836986>
- [57] J. Bude, P.E. Miller, N. Shen, T. Suratwala, T. Laurence, W. Steele, S. Baxamusa, L. Wong, W. Carr, D. Cross, M. Monticelli, M. Feit, G. Guss, Silica laser damage mechanisms, precursors and their mitigation, Proc. SPIE **9237**, 92370S (2014), <https://doi.org/10.1117/12.2070017>
- [58] J. Bude, P. Miller, S. Baxamusa, N. Shen, T. Laurence, W. Steele, T. Suratwala, L. Wong, W. Carr, D. Cross, M. Monticelli, High fluence laser damage precursors and their mitigation in fused silica, Opt. Exp. **22**(5), 5839-5851 (2014), <https://doi.org/10.1364/OE.22.005839>
- [59] L. M. Cook, Chemical Processes in Glass Polishing, J. Non-Cryst. Solid. **120**(1-3), 152–171 (1990), [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90200-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90200-6)
- [60] T. Suratwala, W. Steele, L. Wong, M. Feit, P. Miller, R. Dylla-Spears, N. Shen, R. Desjardin, R. Scattergood, Chemistry and Formation of the Beilby Layer During Polishing of Fused Silica Glass, J. Am. Ceram. Soc. **98**(8), 2395-2402 (2015), <https://doi.org/10.1111/jace.13659>
- [61] M. R. Kozlowski, J. Carr, I. Hutcheon, R. Torres, L. Sheehan, D. Camp, M. Yan, Depth profiling of polishing-induced contamination on fused silica surfaces, Proc. SPIE **3244**, (1998), <https://doi.org/10.1117/12.307031>
- [62] J. Neauport, L. Lampaignere, H. Bercegol, F. Pilon, J.-C. Birolleau, Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm, Opt. Express **13**(25), 10163-10171 (2005), <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.010163>
- [63] G.A.C.M. Spierings, Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions, J. Mater. Sci. **28**, 6261–6273 (1993), <https://doi.org/10.1007/BF01352182>
- [64] L. Wong, T. Suratwala, M. D. Feit, R. Steele, Accuracy of the subsurface damage parameters calculated by the finite difference algorithm, J. EU. Opt. Soc. **10**, (2015), <https://doi.org/10.2971/jeos.2015.15056>
- [65] W. Wang, P. Lu, L. Han, Diffusion behavior of ammonium group and its interaction mechanisms with intrinsic defects in fused silica, Appl. Phys. **122**, 929 (2016), <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0460-6>

- [66] S. Wang, C. Hsu, C. Yeh, J. Lou, Fabrication of thin film transistors on plastic substrates by spin etching and device transfer process, *Proc. SPIE* **5276**, (2004), <https://doi.org/10.1117/12.522034>
- [67] D. T. Liang, D. W. Readey, Dissolution Kinetics of Crystalline and Amorphous Silica in Hydrofluoric-Hydrochloric Acid Mixtures, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**(8), 570-577 (1987), <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05708.x>
- [68] W. Kline, H.S. Fogler, Dissolution kinetics: Catalysis by strong acids, *J. Colloid Interf. Sci.* **82**, 93-102 (1981), [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90127-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90127-2)
- [69] Y. Li, Z. Yuan, J. Wang, Q. Xu, Laser-induced damage characteristics in fused silica surface due to mechanical and chemical defects during manufacturing processes, *Opt. & Laser Tech.* **91**, 149-158 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.12.022>
- [70] S. T. Tso, J. A. Pask, Reaction of Glasses with Hydrofluoric Acid Solution, *J. Am. Ceram. Soc.* **65**(7), 360-362 (1982), <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10471.x>
- [71] J. Wang, Y. Li, Z. Yuan, H. Ye, R. Xie, X. Chen, Q. Xu, Producing fused silica optics with high UV damage resistance to nanosecond pulsed lasers, *Proc. SPIE* **9532**, 95320H (2015), <https://doi.org/10.1117/12.2185898>
- [72] J. Xu, X. Xu, C. Wei, W. Gao, M. Yang, J. Shao, and S. Liu, The effect of deep HF etching on the surface quality and figure of fused silica optics, *Proc. SPIE* **9575**, 95750P (2015), <https://doi.org/10.1117/12.2189079>
- [73] S. Liukaitytė, G. Batavičiūtė, E. Pupka, M. Ščiuka, I. Kraujalienė, D. Tumosa, A. Skrebutėnas, K. Juškevičius, T. Tolenis, S. Kičas, R. Drazdys, R. Buzelis, A. Melninkaitis, Effect of conventional fused silica preparation and deposition techniques on surface roughness, scattering, and laser damage resistance, *Proc. SPIE* **8530**, (2012), <https://doi.org/10.1117/12.977244>
- [74] Y. Pan, Z. Wu, L. Hang, Investigation of interface roughness cross-correlation properties of optical thin films from total scattering losses, *Appl. Surf. Sci.* **256**(11), 3503-3507 (2010), <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.099>
- [75] H. Hou, K. Yi, S. Shang, J. Shao, Z. Fan, Measurements of light scattering from glass substrates by total integrated scattering, *Appl. Opt.* **44**(29), 6163-6166 (2005), <https://doi.org/10.1364/AO.44.006163>
- [76] G.A.C.M. Spierings, J. van Dijk, The dissolution of Na₂O-MgO-CaO-SiO₂ glass in aqueous HF solutions, *J. Mat. Sci.* **22**, 1869–1874 (1987), <https://doi.org/10.1007/BF01132419>

- [77] B. D. C. Fernandes, M. Pfiffer, P. Cormont, Understanding the effect of wet etching on damage resistance of surface scratches, *Sci. Rep.* **8**, 1337 (2018), <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19716-0>
- [78] C. Schaffer, A. Brodeur, E. Mazur, Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses, *Meas. Sci. Tech.* **12**, 1784-1794 (2001), <https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/11/305>
- [79] C. W. Carr, J. D. Bude, P. DeMange, Laser-supported solid-state absorption fronts in silica, *Phys. Rev. B* **82**, 184304 (2010), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.184304>
- [80] R.A. House, J.R. Bettis, A.H. Guenther, Subsurface structure and laser damage threshold, *IEEE J. Quant. Electr.* **13**(5), 363 - 364 (1977), <https://doi.org/10.1109/JQE.1977.1069341>
- [81] N. Bloembergen, Role of Cracks Pores and Absorbing Inclusions on Laser Induced Damage Threshold at the Surface of Transparent Dielectrics, *Appl. Opt.* **12**(4), 661-664 (1973), <https://doi.org/10.1364/AO.12.000661>
- [82] F. Y. Génin, A. Salleo, T. V. Pistor, L. L. Chase, Role of light intensification by cracks in optical breakdown on surfaces, *J. Opt. Soc. Am. A.* **18**(10), 2607-2616 (2001), <https://doi.org/10.1364/JOSAA.18.002607>
- [83] M. D. Feit, A. M. Rubenchik, Influence of subsurface cracks on laser-induced surface damage, *Proc. SPIE* **5273**, (2004), <https://doi.org/10.1117/12.523864>
- [84] L.M. Sheehan, M.R. Kozlowski, D.W. Camp, Application of Total Reflection Microscopy for Laser Damage Studies on Fused Silica, *Proc. SPIE* **3244**, 262-295 (1998), <https://doi.org/10.1117/12.307030>
- [85] Corning LTD, High Purity Fused Silica 7979, 7980, 8652, 8655. *Products datasheet*, (2013)
- [86] K. Juškevičius, R. Buzelis, S. Kičas, T. Tolenis, R. Drazdys, G. Batavičiūtė, Egidijus Pupka, L. Smalakys, A. Melninkaitis, Investigation of subsurface damage impact on resistance of laser radiation of fused silica substrates, *Proc. SPIE* **8885**, (2013), <https://doi.org/10.1117/12.2030310>
- [87] M. Pfiffer, P. Cormont, E. Fargin, B. Bousquet, M. Dussauze, S. Lambert, J. Néauport, Effects of deep wet etching in HF/HNO₃ and KOH solutions on the laser damage resistance and surface quality of fused silica optics at 351 nm, *Opt. Exp.* **25**(5), 4607-4620 (2017), <https://doi.org/10.1364/OE.25.004607>
- [88] R. M. Wood, *Laser Induced Damage of Optical Materials* (Institute of Physics Publishing, London, 2003)
- [89] J. Huang, H. Liu, F. Wang, X. Ye, L. Sun, X. Zhou, Z. Wu, X. Jiang, W. Zheng, D. Sun, Influence of bulk defects on bulk damage performance of fused silica optics at 355 nm

- nanosecond pulse laser, *Opt. Exp.* **25**(26), 33416-33428 (2017), <https://doi.org/10.1364/OE.25.033416>
- [90] D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou, Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs, *Appl. Phys. Lett.* **64**(23), 3071–3073 (1994), <https://doi.org/10.1063/1.111350>
- [91] L. Sun, J. Huang, H. Liu, X. Ye, J. Wu, X. Jiang, L. Yang, W. Zheng, W. Wu, Combination of reaction ion etching and dynamic chemical etching for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces, *Opt. Lett.* **41**(19), 4464-4467 (2016), <https://doi.org/10.1364/OL.41.004464>
- [92] T. Shao, L. Sun, W. Li, X. Zhou, F. Wang, J. Huang, X. Ye, L. Yang, W. Zheng, Understanding the role of fluorine-containing plasma on optical properties of fused silica optics during the combined process of RIE and DCE, *Opt. Exp.* **27**(16), 23307-23320 (2019), <https://doi.org/10.1364/OE.27.023307>
- [93] A. Nekrašas, HF/HNO₃ tirpaluose išdintų lydyto kvarco padėklų optinių ir paviršiaus savybių tyrimas, Rašto darbas, Vilniaus Universitetas (2021)
- [94] EVATEC AG, Plasma Source Circular PSC 301 Manual, <https://evatecnet.com/>
- [95] Z. Zheng, X. Zu, X. Jiang, X. Xiang, J. Huang, X. Zhou, C. Li, W. Zheng, L. Li, Effect of HF etching on the surface quality and laser-induced damage of fused silic, *Opt. Laser Technol.* **44**(4), 1039–1042 (2012), <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2011.10.013>

Santrauka

Andrius Nekrašas

HF/HNO₃ TIRPALUOSE BEI KOMBINUOTAME KOH IR PLAZMOS PROCESE ĖSDINTŲ LYDYTO SILICIO DIOKSIDO PADĖKLŲ OPTINIŲ IR PAVIRŠIAUS SAVYBIŲ TYRIMAS

Tobulėjant optinių elementų apdirbimo ir dielektrinių dangų dengimo technologinėms galimybėms ir kokybei, optinio komponento lazerinės spinduliuotės pažeidimo slenkstis ultravioletinėje spektro dalyje, daugeliu atveju vis dar yra nepakankamas. Priklausomai nuo poliravimo technologijos, lydyto silicio dioksido elementai ties 355 nm įprastai pažeidžiami prie energijos tankio nuo 5 iki 15 J/cm², nors būdingas tūrinis pažaidos slenkstis siekia >100 J/cm². Po poliravimo proceso stiklo paviršiuje susiformuoja Bilbio sluoksnis, po kuriuo yra paslėpti plika akimi nepastebimi defektai. Lazerio pluoštas, sklisdamas per tokio elemento paviršių yra dalinai atspindimas, sklaidomas ar dėl priemaišų iš dalies sugeriamas ir optinis elementas yra pažeidžiamas. Norint pašalinti šiuos defektus naudojami įvairiausi metodai, kaip cheminis ėsdinimas rūgštimi ar šarminiu tirpalu, fizinis ar reaktyvus joninis ėsdinimas.

Šio tyrimo metu buvo iširta kombinuotų plazminio joninio ir cheminio KOH ėsdinimo bei HCl valymo procesų įtaka bandinių pralaidumui, paviršiaus šiurkštumui, plokštiškumui, kokybei ir lazeriniam pažeidimo slenksčiui bei palyginta su tik cheminiu HF/HNO₃, KOH ėsdinimu bei plazminiu joniniu ėsdinimu. Siekiant išsiaiškinti geriausią metodą buvo ėsdinami skirtingi paviršiaus storiai tiek KOH tirpalu, tiek argono ir deguonies plazminiu ėsdinimu, bei keičiamos kombinuotų procesų eigos. Gauti rezultatai atskleidė, jog kombinuoti procesai įtakos plokštiškumui neturėjo, o aukštesnis pralaidumas ir mažesnis šiurkštumas pasireiškė bandiniuose, kurie pirma buvo ėsdinami plazma. Geriausias pažeidimo slenksčio rezultatas gautas šalinant 50 nm KOH tirpalu, vėliau 0,6*X nm argono plazma bei 0,16*X nm deguonies plazma. Užfiksuotas defektų pažeidimo slenkstis siekė 71,5 J/cm², o medžiagos - 154,5 J/cm².

Lyginant skirtingas metodikas, nustatyta, jog kombinuotu atveju cheminių tirpalų įnešami defektai neleido pasiekti aukštesnių pažeidimo slenksčio rezultatų nei tik po plazminio joninio ėsdinimo. Nors nei paviršiaus kokybė, nei šiurkštumas nebuvo stipriai paveikti ir procesų sujungimas pasirodė daug geriau nei naudojant tik cheminius tirpalus, papildoma stiklo sąveika su tirpalu neleido eliminuoti pavienių paviršiaus pažaidos pirmtakų fiksuojamų po tik plazminio ėsdinimo.

Summary

Andrius Nekrašas

INVESTIGATION OF FUSED SILICA OPTICAL AND SURFACE PROPERTIES AFTER ETCHING IN HF/HNO₃ SOLUTIONS AND KOH SOLUTIONS COMBINED WITH PLASMA

Optical elements manufacturing and dielectric coating technology qualities being on the rise, laser induced damage threshold in ultraviolet wavelength range is still not reaching required values. Depending on polishing technology, fused silica elements at 355 nm are usually being damaged at energy densities from 5 to 15 J/cm², even though damage threshold of the bulk material is >100 J/cm². Due to nature of polishing process, a Beilby layer forms on the surface of the glass and under it lays various defects that are not visible by the naked eye. Laser beam propagating through such elements will be partly reflected, scattered or because of the impurities at the surface – partly absorbed - and lead to optical element breakdown. To eliminate such defects various methods are being used such as chemical etching using acid or alkali, plasma, or reactive ion etching.

During this research combination of plasma ion and chemical KOH etching including HCl leaching were used, to identify methods' influence on transmission, surface roughness, flatness, quality, and laser induced damage threshold. Results were then compared with just chemical HF/HNO₃, KOH and plasma ion etchings. Seeking to find the best procedure and its course, different thicknesses of the glass were removed using KOH solutions and argon, oxygen plasma etching methods. Results showed that combined processes did not have any influence on flatness, on the other hand, better transmission and lower roughness was received when first processed with plasma. Best damage threshold was reached when removing 50 nm with KOH solution, then 0,6*X nm with argon plasma and 0,16*X nm with oxygen plasma. Using this method defect threshold reached 71,5 J/cm², material threshold – 154,5 J/cm² values.

Comparing different methods, it was determined, that during combined process, defects brought by chemical solutions limited the possibility to reach higher damage threshold results than after only plasma ion etching. Even though neither surface quality, nor roughness was impacted, and combination of processes showed better results than etching only with chemical solutions, additional interaction with chemical solution did not eliminate discrete surface damage precursors seen after only plasma etching.