

激光清洗工艺的发展现状与展望 *

王泽敏 曾晓雁

黄维玲

(华中理工大学材料科学与工程学院,武汉,430074) (华中理工大学激光加工工程中心,武汉,430074)

摘要: 综述了激光清洗技术的作用机理和发展现状,展望了该技术的应用前景。

关键词: 激光清洗 机理 应用状况

Status and prospect of laser cleaning procedure

Wang Zemin, Zeng Xiaoyan, Huang Weiling

(School of Material Science and Engineering, HUST, Wuhan, 430074)

(State Engineering Research Center for Laser Processing, HUST, Wuhan, 430074)

Abstract: This paper presents a review of the mechanism, procedure characteristics and the status of laser cleaning procedure, as well as the prospect of laser cleaning applications. It was pointed out that the laser cleaning technology has many advantages, comparing to the liquid cleaning and the ultrasonic cleaning, such as dry cleaning, no damage of the cleaned surface, low cost etc. So the laser cleaning can be used many fields or some specialized fields.

Key words: laser cleaning mechanism application

引 言

清洗技术是工业生产等许多领域中的重要环节。传统的清洗方法包括机械清洗法、化学清洗法和超声波清洗法。它们在环境保护和高精度要求方面的应用受到很大的限制。激光清洗技术是近 10 年来飞速发展的新型清洗技术,它以自身的许多优点在许多领域中逐步取代传统清洗工艺,展示了广阔的发展前景。

* 国家教育部归国留学人员基金资助。

应用前景。

参 考 文 献

- 1 Vaccari J A. American Machinist, 1992; (7): 62 ~ 64
- 2 William F B. Laser shock processing of aluminum alloys. Applications of Laser in Materials Processing, American Society for Metals, 1979: 254 ~ 267
- 3 Fairand B P, Wilcox B A, Gallagher W J *et al.* Appl Phys, 1972; 43(9): 3893 ~ 3895
- 4 Peyre P, Fabbro R, Merrien P *et al.* Materials Science and Engineering, 1996; A210: 102 ~ 113
- 5 张永康, 张淑仪, 唐亚新 *et al.* 中国科学(E 辑), 1997; 27(1): 28 ~ 34
- 6 任乃飞, 杨继昌, 蔡 兰 *et al.* 激光技术, 1998; 22(4): 235 ~ 238

作者简介: 任乃飞, 男, 1964 年 8 月出生。博士研究生, 副教授。主要从事激光加工、计算机辅助设计与制造方面的研究工作。

1 传统清洗技术的现状

在工业生产、艺术品保护以及牙齿疾病的治疗中,常常需要用到清洗技术。例如,工业制品的电镀、磷化、喷涂、焊接、包装以及集成线路的装配时,为确保下道工序的质量,必须除去表面上的油脂、灰尘、锈垢及残留的溶剂、粘结剂等污物^[1]。由于环境污染和保护不善等原因,大量文物和珍贵艺术品正逐渐锈蚀和污损,有的已完全被破坏。为恢复其旧貌,需对文物表面的污垢及锈迹进行清洗。

表面污垢一般是以锈迹和油脂为主,混合有灰尘、颗粒等其它杂质。传统的清洗方法分为 3 类:(1)机械清洗法,即采用刮、擦、刷等手段达到去除表面污物的目的;(2)湿法化学清洗法,它利用有机清洗剂,通过喷、淋或高频振动以除去油污等表面附着物;(3)超声波清洗法,将零件放入水或有机溶剂中,利用超声波振动效应清洗污垢。机械方法简单、操作灵活,但有很大的局限性。主要是劳动强度大,噪声污染严重,脱离表面的污物容易重新吸附于清洁表面形成二次污染,而且,操作工艺选择不当时,不但很难保持去污表面精度,还容易损坏零件。为了提高精度而采用先进的设备价格又很昂贵。以进口砂面机为例,一台此种设备费用达 30 万美元,成本极高,针对不同的材质和硬度表面,磨粒形状和操作工艺都有特殊的要求和规定;目前这种方法仅适用于一些大型和对精度要求不高的零件。

化学清洗方法应用比机械清洗方法广泛。它一般使用酸液、碱液和除锈剂去除锈垢,清洗液中尽管加入了缓蚀剂,但由于时间难以有效控制,仍对基体造成不同程度的腐蚀,甚至产生“氢脆”^[2]。同时,清洗后排放的酸碱废液对环境造成严重污染。对于油垢、微粒等的清洗,一般是采用含碳、氟、氯的有机清洗液体,如三氯乙烯和氟里昂等清洗剂,这些有机溶剂广泛应用于工业产品的清洗工艺中。目前,三氯乙烯等臭氧层损耗物质(简称 ODS)应用最广。中国采用 ODS 清洗技术的企业有 3000 余家,包括表面喷涂、电镀、磷化前的预清洗和 PCB(印刷电路板)清洗,其中 PCB 的清洗占相当大的比例。大气臭氧层被破坏是当今面临的全球性环境问题之一,因而受到全世界的极大关注。为此,国际上已分别制定了保护臭氧层的《维也纳公约》和关于消耗臭氧层物质的《蒙特利尔议定书》。我国政府保证到 2006 年逐步停止使用 ODS 物质^[3]。

集成电路的飞速发展,主要得益于半导体微细加工技术的进步。硅片基板的加工及电路光刻技术、微组装技术等关键技术要求相当严格,光刻技术现已达到 0.15 μm 以下的光刻水平^[4]。在此高精度的要求下,器件的清洁度要求非常高。目前采用传统清洗法中精度最高的超声波清洗方法进行清洗,但无法清除掉电子产品中的次微米级(0.5 μm 以下)污粒,影响着高精度电子工业的发展。同时工件必须位于声波振动中心才能使清洗效果均匀。该方法也需要用到清洗剂;工件清洗后的干燥与清洗工艺不配套,易发生再氧化。

可见,传统清洗方法尽管还在较大范围内使用,但其自身的局限性暴露无遗:机械方法无法满足高清洁度清洗要求,而化学清洗方法容易导致环境污染,获得的清洁度也很有限。特别是当污垢成分复杂时,必须重复选用多种清洗剂反复清洗才可能满足表面清洁度的要求。而超声波清洗对次微米级的污粒无能为力,清洗后对工件的干燥亦是一大难题。在这种情况下,需要找到一种高效、快捷的清洗方法。激光清洗技术作为一项新兴清洗技术,能适应各种表面污物的清洗,对环境污染极小,也不损伤基体,已成为传统清洗方法的补充和延伸,并因其固有的许多优点而展示了广阔的应用前景。

2 激光清洗技术的国内外概况

2.1 激光清洗的工艺特点

激光清洗技术是指采用高能激光束照射工件表面,使表面的污物、锈斑或涂层发生瞬间蒸发或剥离,从而达到洁净化的工艺过程。

与传统清洗工艺相比,激光清洗技术具有以下特点:(1)它是一种“干式”清洗,不需要清洁液或其它化学溶液,且清洁度远远高于化学清洗工艺;(2)清除污物的范围和适用的基材范围十分广泛;(3)通过调控激光工艺参数,可以在不损伤基材表面的基础上,有效去除污染物,使表面复旧如新;(4)激光清洗可以方便地实现自动化操作;(5)激光去污设备可以长期使用,运行成本低;(6)激光清洗技术是一种“绿色”清洗工艺,消除的废料是固体粉末状,体积小,易于存放,对环境基本上不造成污染。

2.2 国外现状

激光清洗技术研究起步于80年代中期,但直到90年代初期才真正步入工业生产中,在许多场合逐步取代传统清洗方法。国外在激光清洗技术方面的研究情况见表1。

表1 国外激光清洗技术的研究和应用情况

清洗对象	波长 (nm)	能量通量 (J/cm^2)	脉宽 (ns)	激光器	清除效果	技术水平	参考文献
半导体元件	248	0.03 ~ 0.3	纳秒级	KrF 激光器	有效去除 20 ~ 0.1 μ m 的硅、铝粒子	实验阶段	[5]
古石制品	1060	0.3	5 ~ 20	Nd: YAG 激光器	清除外皮的效果颇佳	实验阶段	[6]
轮胎模具				YAG 激光器	比机械和化学方法有效	在工业中应用	[7]
磁头	248	0.10	23	KrF 激光器	全部清除 Sn 粒子和 90% 的 Al 粒子	实验阶段	[8]
绝缘材料	193 248	0.04 ~ 0.5 0.08 ~ 0.5		准分子激光器	在 193nm 下更有效 除去 Cr 粒子	实验阶段	[9]
Al 镜表面	248	0.16 ~ 0.19	30	KrF 激光器	清除 80% 的 SiO ₂ 粒子等污物,效率高	实验阶段	[10]
电子线路	248	0.11 ~ 0.2	纳秒级	KrF 激光器	能有效清除次微米级污粒和有机薄膜	实现工业化	[11]
芯片	248	4 ~ 10	纳秒级	KrF 激光器	能去除灰尘、手印、氧化物等多种污物	有清洗模型	[12]
光掩模		2.4 ~ 20.6		LEXtra-200 激光器	能代替化学清洗法,达到完全清洗	实现工业化	[13]
牙齿	2100	1 ~ 2W	200	Ho: YAG 激光器	清洗率高,展示了用于此方向的能力	光导系统不完善	[14]
Si 片	248	300J/pulse	23	KrF 激光器	SiO ₂ 粒子去除率较高	实验阶段	[15]

从国外的研究现状可知:激光清洗的去污范围非常广泛,从厚锈层到抛光表面微细颗粒都可以去除,涉及到机械工业、微电子工业与艺术品的保护。激光清洗实验所使用的设备种类

多,所用激光器的波长范围广。但激光清洗技术的发展不平衡,有些已实现工业化,有的还处于实验室阶段;而且实验先于理论,有关污垢和锈斑的去除机理还在不断探索与完善之中。

2.3 国内现状

由于认识上的原因,我国激光清洗技术的研究和开发一直到近一两年才起步,在较短时间内也取得了一些成果。具体研究情况见表 2。

从国内的现状可知:国内的激光清洗技术基本上是跟踪国外的发展,还处于完全的实验室阶段;在激光清洗技术的重要应用领域——除锈和清除颗粒方面的研究与开发几乎是空白。激光清洗技术的广泛应用前景值得我们投入人力物力,深入研究该技术和开发新设备,以尽快在此领域赶上和超过国外先进水平。

表 2 国内激光清洗技术的研究和应用情况

清洗对象	激光波长 (nm)	能量通量	脉宽	激光器	清除效果	技术水平	研究单位	参考文献
青铜文物	694.3	$\sim 10^8 \text{W/cm}^2$	10ns	调 Q 固体激光器	有效去除锈垢 不损伤基体	实验阶段	西北大学	[16]
高射炮部件	308	$175 \pm 5 \% \text{mJ}$	纳秒级	德国 Compex205 型准分子激光器	去除大部分油漆	实验阶段	石家庄军械工程学院	[17]
固体电极	1060	6.2MW	10ns	Nd: YAG 固体激光器	部分或全部除去了电极表面的含氧基团和某些膜层	实验阶段	中国科技大学	[18]

3 激光清洗方法和设备

激光清洗的方法一般有 4 种:(1)激光干洗法,即采用脉冲激光直接辐射去污;(2)激光+液膜的方法,即首先沉积一层液膜于基体表面,然后用激光辐射去污;(3)激光+惰性气体的方法,即激光辐射的同时,用惰性气体吹向工件表面,当污物从表面剥离后,就被气体远远吹离表面,避免清洁表面再次污染和氧化;(4)用激光使污物松散后,再用非腐蚀性的化学方法去污。目前,在工业生产中主要采用前面 3 种清洗方法,其中激光干洗法和激光+液膜清洗方法用得最多;第 4 种方法仅见于艺术品的清洗保护中。

激光清洗系统包括:激光器(准分子激光器或 YAG 激光器)、试样加工台、导光系统、控制台、辅助系统(如量热计、光束轮廓仪及其附件)^[11]。对于激光+液膜的清洗方法,还有液膜沉积系统。当采用激光+惰性气体的清洗方法时,还应该包括惰性气体的进入和排除系统。图 1 为激光清洗设备简略图示。

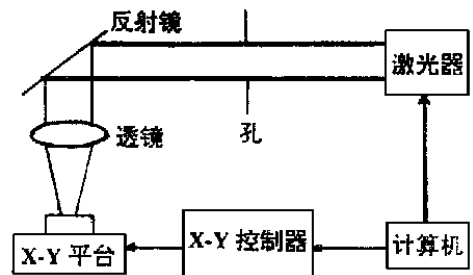


图 1 激光清洗设备示意图

4 激光清洗机理

污物和表面之间的结合力主要有:共价键、双偶极子、毛细作用、氢键、范德瓦尔斯力和静电力,其中范德瓦尔斯力、毛细作用、静电力最难破坏^[12]。

激光清洗机理主要是基于物体表面污染物吸收激光能量后,或汽化挥发,或瞬间受热膨胀而克服表面对粒子的吸附力,使其脱离物体表面,进而达到清洗的目的。大致包括激光汽化分

解、激光剥离、污物粒子热膨胀、基体表面振动和粒子振动 4 个方面。

对于激光干洗法来说,主要是利用激光产生的高温使表面的污物汽化,从而消融分解;同时通过高频脉冲激光的作用,使基体表面和污物粒子产生振动,当形成的冲击力大于基体对污物的表面吸附力时,污物微粒脱离表面而逃逸,以达到清洗的目的。对于激光+液膜的清洗方法而言,当激光照射于液膜上时,液膜急剧受热,产生爆炸性汽化,爆炸性冲击波使基体表面的污物松散并随冲击波飞离加工物体的表面,达到去污的目的。这种方法也包括粒子热膨胀、基体表面和污物粒子的振动,但爆炸性冲击波是主要的。此种方法所用液膜一般为水膜,或为少量的甲醇或乙醇与水的混合液体,覆盖于工件表面的厚度约为 $10\mu\text{m}^{[5]}$ 。

5 激光清洗应用实例

5.1 激光除锈和清洗文物^[19]

由于环境污染和保护不善等原因,大量文物古迹正逐渐锈蚀或表面风化,有的已面目全非。激光作为一种特殊的可控热源,辐射到文物表面时,在适当功率密度下,利用表面污物与基体热参数的差别,可使污垢迅速气化,或在冲击波的反冲作用下迅速飞散。英国 Radiance 公司生产的激光器已在除锈和艺术保护方面实用化。他们采用 KrF 准分子激光器,波长为 248nm ,输出能量最大为 600mJ/pulse ,脉冲宽度为 34ns ,重复频率为 30Hz 。通过调整激光加工工艺参数可实现不同目标的清洗。

使用该激光器能够清洗石灰石、大理石等塑像及羊皮纸上的污垢。英国国家艺术博物馆采用了该技术清洗了大理石雕像。结果表明:通过调节激光器的工艺参数,成功地清除了雕像的黑色外皮,而且不损伤基体,使雕像恢复旧貌。如图 2 所示。同时,该博物馆还清除了沙岩、象牙等文物,都满足文物保护的



图 2 激光清洗后的雕像图示



图 3 激光清洗钢模上的氧化物和污垢

要求。利用 Radiance 公司的激光器还能清除铜、铝、钢等金属表面的锈层和氧化层,清洗的效果非常好。如图 3 所示。

5.2 激光清洗微电子产品^[8]

随着磁盘记录密度的增加,读-写磁头与磁盘之间的距离不断缩小;磁头在盘面上的滑行高度已达 $0.1\mu\text{m}$ 以下。即使是次微米级的污粒都会使磁头滑块和磁盘损伤,而且这种损伤占相当大的比例。传统的方法是采用超声波清洗法,不但要采用破坏环境的氟-氯溶剂,而且无法清洗掉次微米级的污粒。清洗完毕后,工件的干燥也是一个问题。采用激光清洗技术,可以避免上述问题,而且清洗率高,可对不同部位进行选择性的清洗。新加坡国立大学采用 KrF 准分子激光器,波长为 248nm ,脉冲宽度为 23ns ,重复率为 30Hz ,能量为 300mJ/pulse 。激光束通过一个光阑,射向反射镜转向,经 SiO_2 棱镜聚焦,汇聚于加工工件上。激光器和工作台由计算机控制,以保证加工精度。用光学显微镜和扫描电镜观察清洗前后的变化。实验表明:在不损伤工件的前提下,能清洗掉 90% 的铝粒子和全部清洗掉 Sn 粒子,清除率极高;同时,不影响磁头顶尖的形状、粗糙度和磁头的逆行等性能,保证了磁头的精度。这说明激光清洗能代替超声波清洗,而且清洁度与清洗效率更高。

6 激光清洗技术的前景预测

激光清洗技术的出现,开辟了激光技术在工业应用的新领域。它在微电子、建筑、核电站、汽车制造、医疗、文物保护等领域的开发方兴未艾,应用市场前景广阔。我国在大型件激光加工技术领域的应用已初具规模,在钢铁除锈和模具去污方面的应用还是空白。而激光清洗技术在汽车制造、建筑等领域的市场仍在开发之中。目前虽然还难以详细估计激光清洗技术的应用市场份额,但上述领域不少属于国民经济的支柱产业,激光清洗技术渗入其中后,产生的经济效益和社会效益是十分可观的。利用我国现有的激光技术条件,开发配套的激光清洗设备,并使其在短时间内实用化、产业化,是完全可能的,对推动高新技术产业的发展本身亦具有重要意义。

参 考 文 献

- 1 谢益香. 清洗、油封与防污染新技术. 北京:国防工业出版社,1984:1
- 2 唐春华. 电镀与腐蚀控制,1998;18(2):36
- 3 陈 慧. 电子工艺技术,1998;19(5):175
- 4 涂铭昌. 电子工艺技术,1998;19(1):33
- 5 Tam A C,Zupka W,Ziemlich W. SPIE,1991;1598:13~18
- 6 伍姗姗. 激光与红外,1998;28(2):81~84
- 7 楼祺洪. 激光与光电子学进展,1997;(12):41
- 8 Lu Y F,Song W D,Hong M H *et al.* J A P,1996;80(1):499~504
- 9 Radhakrishnan G,Marquez N. SPIE,1993;1804:130~137
- 10 Mann K,Wolf-Rottke B,Muller F. SPIE,1995;2428:226~236
- 11 Hee K P,Cosfas P. SPIE,1995;2498:22~31
- 12 Lizotte T E,Okeeffe T R,Grigoropoulos *et al.* SPIE,1996;2703:279~287
- 13 Engesberg A C. SPIE,1996;2884:113~123
- 14 Berna N,Melis M,Benvenuti A *et al.* SPIE,1997;2973:132~137
- 15 Song W D,Lu Y F,Ye K D *et al.* SPIE,1997;3184:158~165
- 16 罗 毅,蒋德宾,高 敏. 激光杂志,1997;18(1):44~46
- 17 刘直承,张灵振. 材料保护,1998;31(8):29
- 18 张汉昌,罗售余,罗 鹏 *et al.* 激光杂志,1997;18(4):42~44
- 19 <http://www.Radiance.com/html>

作者简介:王泽敏,男,1974年9月出生。研究生。现从事激光加工技术方面的研究。

收稿日期:1999-01-11

简 讯 ·

低热透镜效应的二极管泵浦固体激光器

二极管泵浦的基模固体激光器因热透镜效应,导致输出光束质量降低。尽管采用一维热传导的圆盘状激光器可以减小热透镜效应,但这种激光器依然存在横向热梯度,使晶体容易形变,影响光束质量。加拿大和美国的研究人员采用一种加压法成功地将热透镜效应降至最小,并提高了热断裂极限。这种方法是将圆盘状 Nd:YVO₄ 晶体(尺寸 5mm × 5mm × 0.4mm)夹制在蓝宝石和铜散热器之间,通过施加压力正好抵消光泵产生的热膨胀,采用的压力略低于 700MPa。激光波长为 1.3μm,光纤耦合式二极管阵列泵浦,光束直径 1.5mm,圆盘状 Nd:YVO₄ 基模激光输出功率为 19W,光束质量 $M^2 = 1.3$ 。这个激光器的最大输出受泵浦器件的限制,而不是热透镜效应的限制。采用这一方法,有可能将二极管泵浦圆盘固体激光器的基模输出功率提高到 100W。

(卢中尧 供稿)