

文章编号: 1001-3806(2011)02-0245-04

激光冲击波清洗 K9 玻璃表面 SiO₂ 颗粒的研究

叶亚云, 袁晓东*, 向霞, 王海军, 晏良宏, 陈猛, 吕海兵, 贺少勃

(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

摘要: 光学元件表面的颗粒污染物会影响到光学系统的正常运行, 为了解决此污染问题, 采用激光等离子体冲击波清洗法移除 K9 玻璃表面的 SiO₂ 颗粒污染物。在激光器扫描模式下, 实验研究此方法的清洗效果; 在激光单点作用下, 理论计算了颗粒位置、激光作用距离及激光能量对清洗效果的影响, 并以实验加以验证。结果表明, 通过良好地控制激光参量, 采用 Nd:YAG 激光清洗 K9 玻璃表面的 SiO₂ 颗粒具有明显的效果; 在激光单点作用下, 计算结果与实验结果规律一致。

关键词: 激光技术; 移除率; 激光等离子体冲击波清洗; K9 玻璃; SiO₂ 颗粒

中图分类号: TN249 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2011.02.028

Clearance of SiO₂ particles on K9 glass surfaces by means of laser shockwave

YE Ya-yun, YUAN Xiao-dong, XIANG Xia, WANG Hai-jun, YAN Liang-hong, CHEN Meng, LÜ Hai-bing, HE Shao-bo

(Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Particle contaminations on the optical surfaces limit the operation of optical systems. In order to solve the pollution problem, laser plasma shockwave was utilized to remove the SiO₂ particles on the surface of K9 glass. The laser cleaning effect was studied in the scanning mode. In case of single pulse laser cleaning, the effect of several parameters, such as particle position, separation distance and laser energy, on the cleaning result was simulated and demonstrated in experiments. The results show that Nd:YAG laser can remove the SiO₂ particles effectively if properly controlling the laser parameters. The simulation results are consistent with the experimental ones in case of single pulse laser cleaning.

Key words: laser technique; removal ratio; laser plasma shockwave cleaning; K9 glass; SiO₂ particles

引言

激光清洗技术可实现在不损伤基底的情况下, 有效地清洗基底表面微米和亚微米尺寸的颗粒^[1-3], 这种技术可以避免传统清洗技术(湿式化学清洗法和超声波清洗法)污染环境、对人体健康有害、清洗效率低、成本高等问题。目前, 在很多领域都有关于激光清洗技术的研究和应用, 例如电子线路^[3]、除锈^[4]、脱漆^[5]和文物清洗^[6]等方面。

在最近 10 年中, 许多学者对激光清洗技术进行了研究。对于颗粒污染物的移除, LEE 等人提出传统的干式激光清洗法虽然能有效地清除小颗粒, 但是存在清洗效率低、过度辐照容易导致基底损伤、对于表面上的混合颗粒激光波长选择困难等问题, 所以最先提出

激光等离子体冲击波清洗法^[7]。这种方法是利用激光诱导基底上方的空气产生等离子体冲击波清除颗粒, 对波长没有选择性^[8,9], 且由于激光不是直接照射基底表面, 所以不会损伤基底。关于激光等离子体冲击波清洗法, 国内外的研究人员进行了一些研究, 在国外, LEE 等人利用 1064nm 激光成功移除了硅片表面 1μm 的钨颗粒^[7]。LIM 等人利用 1064nm 激光进行了不同情况下硅片表面的铝颗粒清除实验、激光等离子体清洗面积和清洗图样研究^[9]。而国内 ZHANG 等人则提出了此方法清洗中的颗粒弹出移除机理^[8]。目前大多数研究针对的清洗对象为硅片, 对于光学元件的激光等离子体冲击波清洗尚未见报道。

在光学系统中, 光学元件表面的污染物会影响光束质量甚至使光学元件损坏, 因此, 迫切需要清洗环节来提高光学元件表面的洁净度。粉尘污染物是光学元件表面常见的一种污染物, 在百级洁净室中, 其主要成分是 SiO₂ 颗粒。对于 K9 玻璃表面的 SiO₂ 颗粒污染物, 由于基底和污染物对激光的吸收系数相近, 因此, 探索用激光诱导等离子体冲击波移除法清洗, 这在国内尚未见报道, 这为清洗不能擦拭的光学元件的表面

基金项目: 国家八六三高技术研究发展计划资助项目 (2009AA8044005)

作者简介: 叶亚云 (1986-), 女, 硕士研究生, 从事光学元件激光清洗技术的研究。

* 通讯联系人。E-mail: yxd66my@163.com

收稿日期: 2010-04-18; 收到修改稿日期: 2010-04-21

颗粒提供了一种可行性。理论分析激光单点作用下,颗粒位置、激光作用距离及激光能量对清洗效果的影响,并利用 Nd:YAG 激光(波长 1064nm)开展了相应的实验研究。

1 理论分析

建立激光等离子体冲击波的理论计算模型,分析颗粒的吸附力和冲击波对颗粒的清除力,并对颗粒进行受力分析,模拟计算颗粒位置、激光离表面距离及激光能量对清洗效果的影响。

1.1 颗粒吸附力

颗粒吸附在基底表面的吸附力主要有范德华力、静电力和毛细力。对于尺寸小于 50μm 的干燥颗粒,范德华力起主要作用,所以,近似认为颗粒的吸附力为范德华力。颗粒的吸附力会使颗粒产生形变,导致颗粒与基片表面之间存在接触面。根据 HAMAKER 的理论,对于表面上类球状颗粒,吸附力可表示为:

$$|F_a| = |F_o + F_d| = \frac{Ar}{6h^2} \left(1 + \frac{r_c^2}{rh} \right) \quad (1)$$

式中, F_o, F_d 分别是未发生形变的范德华力部分和形变引起的范德华力部分, A 是 Hamaker 常数, r 是颗粒的半径, h 是颗粒与表面之间的距离, r_c 为形变导致的颗粒与基片表面的接触半径。根据 DERJAGUIN 的理论,颗粒半径与接触半径之间的关系有:

$$r_c^3 = \frac{Ar^2}{8h^2} \left(\frac{1 - \sigma_1^2}{E_1} + \frac{1 - \sigma_2^2}{E_2} \right) \quad (2)$$

式中, $\sigma_{1(2)}$ 和 $E_{1(2)}$ 是泊松系数和杨氏模量,下标 1,2 分别表示颗粒和基底。

1.2 等离子体冲击波产生的清洗力

激光击穿空气产生球形等离子体冲击波,根据 TAYLOR & SEDOV 的点爆炸理论,可计算出冲击波的传播半径与时间的关系^[10]:

$$r_s(t) = t^{2/5} \left(\frac{W}{\rho_1} \right)^{1/5} Y(\gamma) \quad (3)$$

式中, t 为冲击波到达 $r_s(t)$ 对应的时刻, ρ_1 是未扰动的空气密度, W 为产生等离子体吸收的激光能量, γ 是比热比(比热比为比定压热容与比定容热容之比),无量纲常量 Y 是一个经验常数。根据冲击波的基本关系式:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma Ma_s^2 - (\gamma - 1)}{(\gamma + 1)} \quad (4)$$

式中, p_1, p_2 分别是未扰动和扰动气体压强, Ma_s 是冲击波的马赫数,是冲击波速度与声速的比值。压差可写成^[10]:

$$\Delta p = p_2 - p_1 = p \frac{8}{25} \left(\frac{1}{\gamma + 1} \right) \left(\frac{W}{r_s^3} \right) Y^4(\gamma) \quad (5)$$

式中, $Y^4(\gamma)/(\gamma + 1)$ 为常数,所以压差是关于激光能量和传播半径的函数。清洗力可近似为:

$$|F_c| = \pi r^2 \Delta p \quad (6)$$

1.3 颗粒移除机制

等离子体冲击波产生的清洗力作用在颗粒上,清洗力要克服颗粒在表面上的吸附力才能将颗粒移除。对颗粒进行受力分析,其相互关系如图 1 所示。颗粒

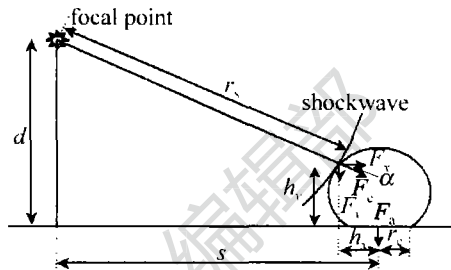


Fig.1 Sketch showing the interaction between shockwave and one particle 受到斜向下的冲击波清洗力,还受到向下的吸附力,斜向下的清洗力对颗粒产生推动作用,颗粒在此推动力下发生初始滚动。颗粒受到的清洗力矩和阻力矩如下所示^[10]:

$$M_c = F_c h_x \quad (7)$$

$$M_r = F_c (h_x + r_c) + |F_a| r_c \quad (8)$$

式中, M_c, M_r 分别是清洗力矩和阻力矩, F_{cx}, F_{cy} 分别是冲击波产生的清洗力 F_c 在 x, y 方向分量, h_x, h_y 分别是 x, y 方向力臂, F_a 是吸附力, α 是 F_{cx}, F_c 之间的夹角。当 $M_c/M_r > 1$ 时颗粒可以发生滚动。假设激光焦点离表面距离 d , 焦点的投影点与颗粒中心的距离为 s , 焦点与颗粒之间的距离为 r_s , 则 M_c/M_r 可表示为:

$$\frac{M_c}{M_r} = \frac{|F_{cx}| \cos \alpha (r_s \sin \alpha + \sqrt{r^2 - r_c^2})}{|F_{cy}| \sin \alpha (r_c \cos \alpha + r_c) + |F_a| r_c} \quad (9)$$

$$\tan \alpha = \frac{d}{s} \quad (10)$$

计算所需参量如表 1 所示,颗粒尺寸为 15nm。当激光

Table 1 Calculation parameters

parameter	value
A/J	5×10^{-20}
h/nm	0.4
$\sigma_{1(2)}$	0.17
$E_{1(2)}/GPa$	73
$\rho_1/(kg \cdot m^{-3})$	1.237
γ	1.4
$Y(\gamma)$	1.03

能量为 85mJ, $d = 0.5mm$ 时,计算 M_c/M_r 与 s 之间的关系曲线,如图 2a 所示。由结果可知,当 s 为 $26\mu m \sim$

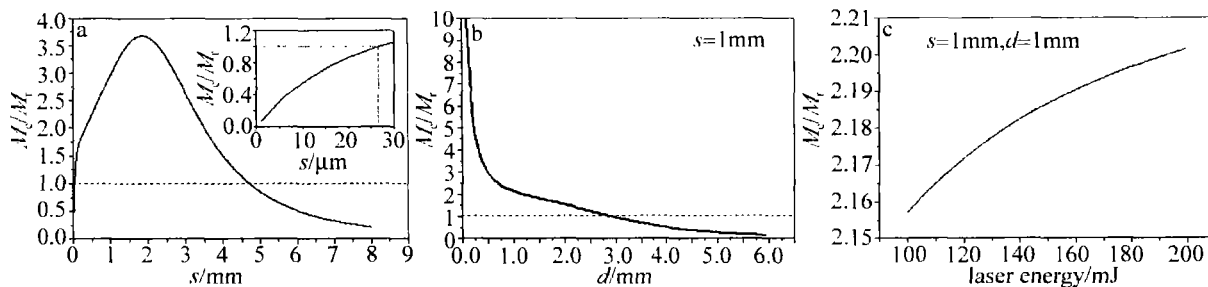


Fig. 2 a—relationship between M_c/M_r and particle position s b—relationship between M_c/M_r and action distance d c—relationship between M_c/M_r and laser energy

4.7mm 之间时 $M_c/M_r > 1$, 即在此情况下会在基片上产生一个半径为 4.7mm 的圆形清洗区, 在清洗区域的中间有一个半径为 $26\mu\text{m}$ 的区域不能被清洗, 见图 2a 中的嵌入放大图; 当激光能量为 85mJ, $s = 1\text{mm}$ 时, 计算 M_c/M_r 与 d 之间的关系曲线, 如图 2b 所示。由图可知, 当焦点与基片之间的距离大于 2.9mm 时将没有清洗效果, 随着 d 的减小, 清洗能力越强。当 $d = 1\text{mm}$, $s = 1\text{mm}$ 时, 计算 M_c/M_r 与激光能量 W 之间的关系曲线, 如图 2c 所示。由图可知, 当激光能量从 100mJ 上升到 200mJ 时, $M_c/M_r > 1$ 且值逐渐上升, 说明激光能量越强, 清洗能力越强。

2 实验过程

将平均直径 15nm 的 SiO₂ 纳米粉放入酒精中, 利用超声波清洗器将溶液震荡 30min 以达到分散的目的, 再放置 2h 以获得均匀的悬浊液。将 30mm × 30mm 的 K9 玻璃片放在旋转镀膜机的样品台上, 旋转台转速 1000r/min, 在高速旋转过程中将悬浊液滴在 K9 玻璃片表面, 重复该过程 4 次, 每次时间 10s。待酒精挥发后, 用洗耳球吹拂掉表面松散的大颗粒。在显微下观察可知, 微粒团簇尺寸小于 $30\mu\text{m}$ 。

清洗实验利用调 Q Nd:YAG 激光(波长 1064nm, 脉宽 10.7ns, 能量可达到 600mJ)。将光束利用一个短焦透镜(焦距为 200mm)聚焦, 辐照方式如图 3 所示。

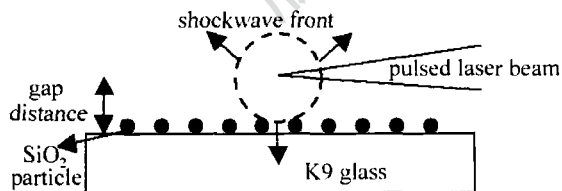


Fig. 3 Experimental schematic for the SiO₂ particles removal from K9 glasses with 1064 nm laser

激光束与 K9 基片表面平行并聚焦在基片上方, 在焦点处空气被快速加热产生等离子体冲击波, 实验中发发现, 当激光能量达到 70mJ 时焦点处空气可以被击穿, 并发出劈啪声和耀眼亮光。

首先用连续扫描方式, 设置激光频率为 1Hz, 激光能量 81.2mJ, 扫描速率 1mm/s, 激光焦点与基片之间

的距离 1mm, 对污染后的样品扫描一片区域。然后用单点作用方式, 进行 3 组实验, 一是设定激光能量为 85mJ, 固定激光焦点与基片之间的距离为 0.5mm, 对污染后的基片进行清洗; 二是设定激光能量为 85mJ, 调节激光焦点与基片之间的距离, 对基片的不同区域进行清洗; 三是设定 $d = 1\text{mm}$, 调节激光能量, 对基片的不同区域进行清洗。

用 Nikon 光学显微镜观察清洗前后 K9 玻璃表面的洁净状况; 用暗场成像法拍摄整块 K9 基片的照片; 紫外分光光度计测量清洗前后 K9 玻璃的透过率曲线; 用图片分析软件统计清洗后微粒移除率。

3 实验结果与讨论

3.1 清洗效果分析

图 4a 是按照扫描方式作用后整块 K9 玻璃片的

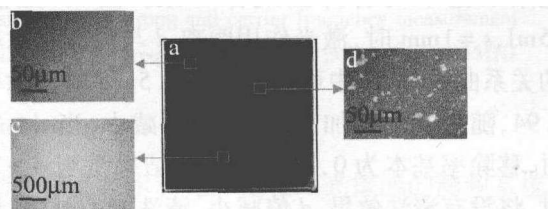


Fig. 4 a—dark field picture of the K9 glass after laser cleaning b—50 × surface morphology of the cleaned area c—5 × surface morphology of the contrast area d—50 × surface morphology of the uncleaned area

暗场图, 图中可看到明显的清洗分界线, 左边区域是激光作用区, 右边区域是激光未作用区, 此区域表面有粉尘污染物, 两边对比可知有明显的清洗效果。图 4b 和图 4d 分别是清洗区和未清洗区放大 50 倍的显微照片, 从图 4d 中看到有 SiO₂ 颗粒分布在基片表面上, 图 4b 显示经激光清洗后表面已观察不到 SiO₂ 颗粒, 清洗效果很好。图 4c 是基片的清洗分界线区域放大 5 倍的显微照此片, 图中可看到, 清洗与未清洗的对比效果, 右边区域的黑点是污染物, 在清洗边界上污染物逐渐减少直至左边无污染物, 可进一步证实此方法的清洗效果。

图 5 是激光清洗前后 K9 玻璃的透过率曲线, 分别是洁净的 K9 玻璃、样品污染后和样品激光清洗后

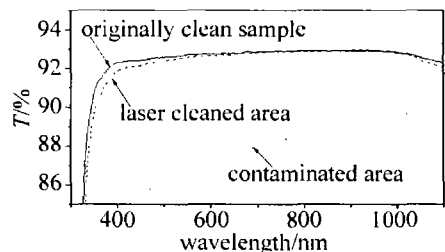


Fig. 5 Transmission spectra of K9 glass before and after cleaning

的透过率曲线。为了确保数据的可靠性,图中曲线是利用紫外分光光度计对样品多处测量后将数据取平均所得。由图中可看到,污染后的透过率比干净的 K9

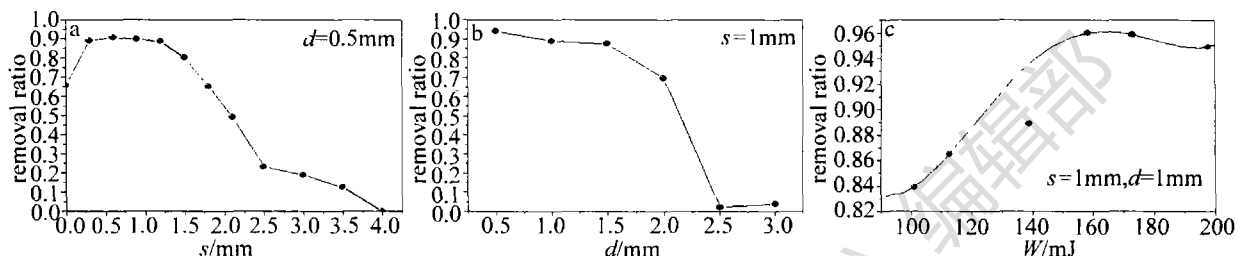


Fig. 6 a—the curve of removal ratio versus particle position s b—the curve of removal ratio versus action distance d c—the curve of removal ratio versus laser energy

与颗粒移除率之间的关系曲线。从图中可以看出,当 $s=0$ 时,移除率较低,随着颗粒位置 s 的增加,当 $s=0.6\text{mm}$ 时移除率上升至最大值 0.91 后开始下降,在 $s=4\text{mm}$ 时移除率下降为 0,而理论计算结果是当 s 为 $26\mu\text{m} \sim 4.7\text{mm}$ 之间时, $M_c/M_r > 1$,说明实验结果与理论结果基本吻合并且规律一致。图 6b 是能量为 85mJ , $s=1\text{mm}$ 时,激光作用距离 d 与颗粒移除率之间的关系曲线,从图中可知,当 $d=0.5\text{mm}$ 时移除率可达 0.94,随着 d 的增加,移除率逐渐减小,当 $d > 2.5\text{mm}$ 时,移除率基本为 0,而理论计算结果是当 $d > 2.9\text{mm}$ 时,将没有清洗效果, d 值减小,清洗能力越强,说明实验结果与理论计算值吻合并且规律一致。图 6c 是 $d=1\text{mm}$, $s=1\text{mm}$ 时,激光能量与颗粒移除率之间的研究结果,图中对数据点进行了曲线拟合,从实验结果可知,当激光能量为 101.14mJ 时,移除率为 0.84,随着激光能量的上升,移除率逐渐增加,当激光能量为 158.41mJ 时,移除率可达到 0.96,当激光能量继续增加,移除率在 0.95 左右浮动,移除率趋于饱和,实验结果与理论计算规律一致。

4 结论

利用 Nd:YAG 激光(波长 1064nm)诱导 K9 玻璃上方空气产生等离子体冲击波可很好地清洗 SiO_2 粉尘,利用光学显微镜和紫外分光光度计对激光扫描后的清洗效果进行了验证;对激光单点作用后的效果分别进行了理论模拟和实验验证,实验结果与理论计算基本吻合且规律一致。

玻璃片的透过率低,清洗后的透过率明显升高,基本与干净 K9 玻璃的透过率一致,说明清洗效果很好。

3.2 激光参量对清洗效果的影响

对样品单点清洗,利用图片分析软件对基片的显微照片进行分析统计,分别统计出清洗前后微粒的面积 S_{total} 和 S ,算出微粒移除率 $\eta = (S_{\text{total}} - S) / S_{\text{total}}$,当移除率为 1 时颗粒完全清除,为确保数据的可靠性,微粒所占面积都是对样品多处采集分析并将数据取平均所得。

图 6a 是能量为 85mJ , $d=0.5\text{mm}$ 时,颗粒位置 s

参考文献

- [1] CHEN J F, ZHANG Y K, KONG D J, et al. Research progress of cleaning tiny particles by short-pulsed laser[J]. Laser Technology, 2007, 31(3):301-305(in Chinese).
- [2] ZAPKA W, ZIEMLICH W, TAM A C. Efficient pulsed laser removal of $0.2\mu\text{m}$ sized particle from a solid surface[J]. Journal of Applied Physics, 1991, 58(20):2217-2219.
- [3] TAM A C, LEUNG W P, ZAPKA W, et al. Laser-cleaning techniques for removal of surface particulates[J]. Journal of Applied Physics, 1992, 71(7):3515-3523.
- [4] PASQUET P, DEL C R, BONEBERG J, et al. Laser cleaning of oxide iron layer: efficiency enhancement due to electrochemical induced absorptivity change[J]. Applied Physics, 1999, A69(7):727-730.
- [5] GUO W X, HU Q W, WANG Z M, et al. Paint removal research on high power pulse TEA CO_2 laser[J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2006, 4(3):32-35(in Chinese).
- [6] DOMENICO A, ALESSANDRO B, GIOVANNI B, et al. Selective laser cleaning of chlorine on ancient coins[J]. Proceedings of SPIE, 2007, 6346:63463H.
- [7] LEE J M, WATKINS K G. Removal of small particles on silicon wafer by laser-induced airborne plasma shock waves[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89(11):6496-6500.
- [8] ZHANG P, BIAN B M, LI Z H. Ejecting removal of particles in laser-induced plasma shockwave cleaning[J]. Chinese Journal of Lasers, 2007, 34(10):1454-1455(in Chinese).
- [9] LIM H, JANG D, KIN D, et al. Correlation between particle removal and shock-wave dynamics in the laser shock cleaning process[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(5):054903/1-054903/6.
- [10] LAMMERS N A, BLEEKER A. Laser shockwave cleaning of EUV reticles[J]. Proceedings of SPIE, 2007, 6730:67304P.