

文章编号: 1001-4322(2010)05-0968-05

用激光清洗金膜表面硅油污染物^{*}

叶亚云, 袁晓东, 向霞, 苗心向, 吕海兵, 王海军, 李熙斌, 王成程, 郑万国

(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 采用 CO₂ 激光对镀金 K9 玻璃表面的二甲基硅油污染物进行清洗, 在激光器单点作用模式下, 分别研究了激光功率和作用时间对清洗效果的影响; 并研究了连续扫描工作模式下的激光清洗效果。采用光学显微镜和傅里叶变换红外光谱仪表征激光清洗效果, 研究表明: 通过良好的控制激光参数, 采用 CO₂ 激光清洗二甲基硅油具有明显的效果; 此种非接触式清洗方式可确保 K9 玻璃表面的金膜完好无损。采用有限元分析软件模拟计算了激光功率和作用时间对清洗过程中温度的影响, 计算结果与实验结果规律一致。

关键词: 激光清洗; 清洗效果; 镀金 K9 玻璃; 二甲基硅油

中图分类号: TN249 **文献标志码:** A **doi:** 10.3788/HPLPB20102205.0968

在光学系统中, 光学元件表面的污染问题严重影响了系统的正常运行^[1]。传统的清洗方法一般指湿式化学清洗法和超声波清洗法, 这些方法存在污染环境、对人体健康有害、清洗效率低等问题。而激光清洗技术能避免这些问题, 具有较多优点^[2], 因此, 在光学元件的洁净工艺中提出激光清洗方法。激光清洗技术研究开始于 20 世纪 80 年代中期, 是为了满足工业生产上清除存储器模板上的微小颗粒的需要^[3]。最初的探索是以激光直接照射待清洗物品, 称作干式激光清洗法。很快在 20 世纪 80 年代末, 就报道了蒸气(湿式)激光清洗, 研究人员发现, 在固体表面覆盖一层液体“辅助层”更有利于污染颗粒的清除^[4]。经过二十几年的研究, 激光清洗技术已经由实验室研究走向应用开发, 在古代文物、橡胶模具、电子线路等已实现工业化^[5-7], 在绝缘材料、磁头、半导体元件、银质文物、Si 片、牙齿等方面的应用还处于实验室阶段^[8-10], 有关污垢和锈斑的去除机理还在不断探索与完善中。研究和应用方面, 美国和欧洲国家在激光清洗领域一直走在前列, 我国激光清洗技术的研究和开发一直到近几年才起步, 还处于完全的实验室阶段。二甲基硅油是镀金光栅表面常见的一种污染物, 由于镀金光栅表面的金膜是一种软膜, 目前尚无好的清洗方法来解决其污染问题, 本文探索用 CO₂ 激光清洗镀金的光学元件, 通过理论分析, 采用有限元分析软件模拟计算激光清洗过程中的温度变化, 并开展了相应的实验研究, 实验中用镀金 K9 玻璃代替镀金光栅, 研究 CO₂ 激光器的功率和作用时间对清洗效果的影响。

1 理论分析

用 CO₂ 激光清洗镀金光栅表面的二甲基硅油污染物, 其机理是利用 CO₂ 激光的热效应使二甲基硅油蒸发、汽化, 从而脱离元件表面, 在 CO₂ 激光的辐照下, 镀金光栅表面的金膜对 CO₂ 激光反射率极高, 基本不吸收此波长激光, 而二甲基硅油在 573 K 时开始蒸发、汽化, 从而达到在不损伤基底的条件下清洗掉二甲基硅油的目的。因此, 从原理来看, CO₂ 激光清洗金膜表面的二甲基硅油不属于广泛划分的干式激光清洗法和蒸气激光清洗法, 而是一种介于两者之间的清洗方法。

假设只有二甲基硅油吸收激光, 并且不考虑二甲基硅油的相变问题, 二甲基硅油油膜在 CO₂ 激光照射下的温度分布 T 可通过热传导方程来描述, 在笛卡儿坐标系中, 热传导方程为

$$\rho c \frac{\partial T(x, y, z; t)}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + W(x, y, z; t) \quad (1)$$

式中: ρ, c, k 分别是二甲基硅油的密度、比热容、热传导率; $W(x, y, z; t)$ 是油内的热源函数。

利用有限元分析软件计算二甲基硅油油膜表面经过强激光辐照后的温度分布。实验中设置 CO₂ 激光器的频率是 100 Hz, 油膜层吸收的激光能量可以表示为

^{*} 收稿日期: 2009-05-31; 修订日期: 2009-12-17

基金项目: 国家高技术发展计划项目

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; yeyayun8617@163.com。

通信作者: 袁晓东(1966—), 男, 研究员, 从事固体激光工程方面的研究; yxd66my@163.com。

$$Q(x, y, z; t) = [P(1 - R)\alpha/\pi r^2] \exp[-(x^2 + y^2)/r^2] \exp(-\alpha z) \quad (2)$$

式中： P 是激光功率密度； r 是激光光斑半径； R 是表面反射率； α 是油膜的吸收系数。二甲基硅油的比热容和热传导率均取常温下的数值，不考虑温度的影响，假设油膜初始温度和周围换热气体的温度为 293 K，对流换热吸收 $h_c=10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ，二甲基硅油的物理性质参数设定为：密度 $0.96 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，比热容 $1.63 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ ，热导率 $0.0016 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ ，吸收系数 2560 m^{-1} 。将 $Q(x, y, z; t)$ 作为体积热加载，对流换热加载在入射面和出射面上。建立有限元模型，进行两组计算：一组计算一系列激光功率下作用 10 s 后中心点的温度情况，变化曲线如图 1 所示；另一组计算激光器占空比为 16% (功率 20 W)，连续照射 15 s 过程中中心点的温度情况，温度随时间的变化曲线如图 2 所示。可以看出，辐照中心点的温度随激光功率和辐照时间的增加而上升，原理上，从第一组模拟结果看，功率为 9 W 左右时硅油温度达到理论汽化温度，此时硅油蒸发，开始有清洗效果，从第二组模拟结果上看，占空比为 16%，0.5 s 左右的辐照就开始有清洗效果。

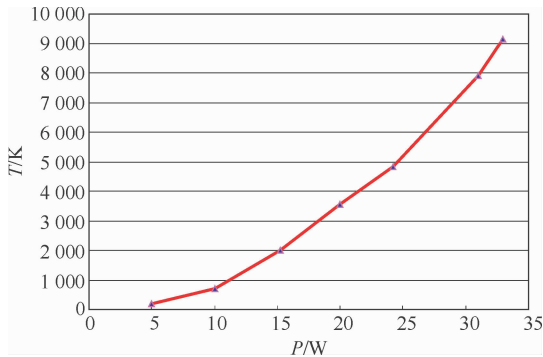


Fig. 1 Correlation between oil film surface temperature and laser power

图 1 油膜表面温度随激光功率的变化曲线

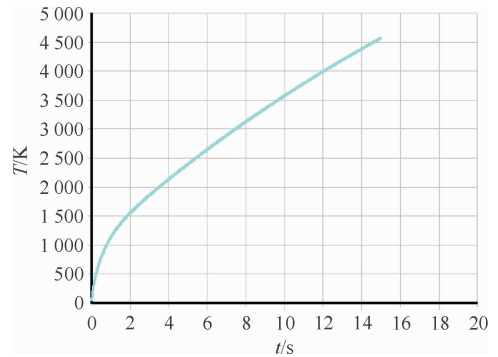


Fig. 2 Correlation between oil film surface temperature and radiation time

图 2 油膜表面温度随时间变化曲线

2 实验过程

样品的制备是利用磁控溅射方法在清洗后的 K9 玻璃基片上镀厚度为 $2 \mu\text{m}$ 的金膜。污染物制备是取少量二甲基硅油放入烧杯，将基片平放在瓶口，对烧杯进行加热，在 623 K 下熏蒸 20 min。

清洗实验光路设计如图 3 所示， CO_2 激光器波长为 $10.6 \mu\text{m}$ ，平移台平面上激光光斑直径为 0.7 mm。实验前，平移台上不放置样品，设置 CO_2 激光器频率为 100 Hz，测量不同占空比下的激光功率值，以达到给激光器定标的目的，占空比和激光功率对照结果如表 1 所示。在此光路下，以一定角度倾斜放置镀金 K9 玻璃样品，在反射光位置放置功率计，对样品不同位置进行多次测量，得到镀金 K9 玻璃的反射率平均值为 93%。

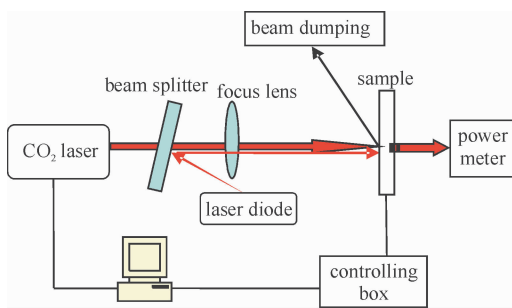


Fig. 3 Experimental setup of CO_2 laser cleaning

图 3 CO_2 激光清洗实验原理图

表 1 CO_2 激光器在 100 Hz 下，不同占空比对应的功率值

Table 1 CO_2 Laser power at different duty ratios under laser frequency of 100 Hz

duty ratio/%	power/W
2	4.14
3	6.17
4	8.05
6	10.80
7	12.00
9	14.00
16	20.00

首先，用 CO_2 激光器的单点作用方式，对污染后的样品进行两组实验：一组是在固定频率 100 Hz 和固定辐照时间为 10 s 下，以表 1 中的不同的占空比辐照一系列区域；另一组是固定频率 100 Hz，固定占空比 16%，以不同的时间 (0.5~8.0 s) 辐照一系列区域。然后，用 CO_2 激光器连续扫描方式，频率 100 Hz，占空比为 1%，扫描速度 $0.5 \text{ mm}/\text{s}$ 在基片上辐照一片区域。

用两种方法来判断清洗效果：用 Nikon 光学显微镜观察镀金 K9 玻璃表面的洁净状况；用傅里叶变换红外光谱仪测量镀金 K9 玻璃的红外光谱曲线。为准确判断激光清洗效果，对污染前后和激光清洗前后的镀金 K9 基片进行定点的显微镜采图和红外光谱测量。

3 结果与讨论

3.1 清洗形貌分析

研究发现,当辐照时间为 10 s,占空比为 6%(功率 10.80 W)时开始达到较好的清洗效果,激光辐照区的中部基本无硅油液滴残留,露出金膜基底。图 4 是激光器占空比为 6%下辐照前后的清洗效果对比图,其中,(a)是基底的原始形貌,(b)是熏蒸硅油后的原位形貌,(c)是激光辐照 10 s 后的形貌。

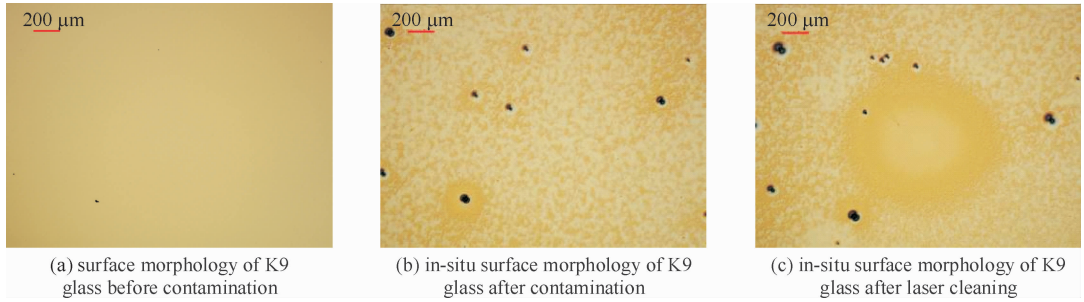


Fig. 4 Pictures of cleaning effect at laser duty ratio of 6%

图 4 激光器占空比 6% 时的清洗效果图

图 5 是不同占空比下的清洗效果图,从图 5(a)2%和图 5(b)3%的形貌图来看,在激光辐照区硅油由于低功率激光作用向四周喷溅,中心仍有较多硅油液滴,并未产生明显的蒸发现象;图 5(c)占空比为 4%时开始观察到硅油蒸发现象,但在辐照区中部仍有硅油液滴残留,清洗不够彻底;图 5(d)占空比为 6%时开始有较好的清洗效果,在激光辐照区域无硅油污染物残留,占空比为 7%和 9%时,清洗效果更加明显。研究表明,在不损伤基底和金膜的前提下,以相同的时间辐照时,激光器功率越高清洗效果越明显,此外,由于热扩散作用,激光功率越高清洗区域越大。

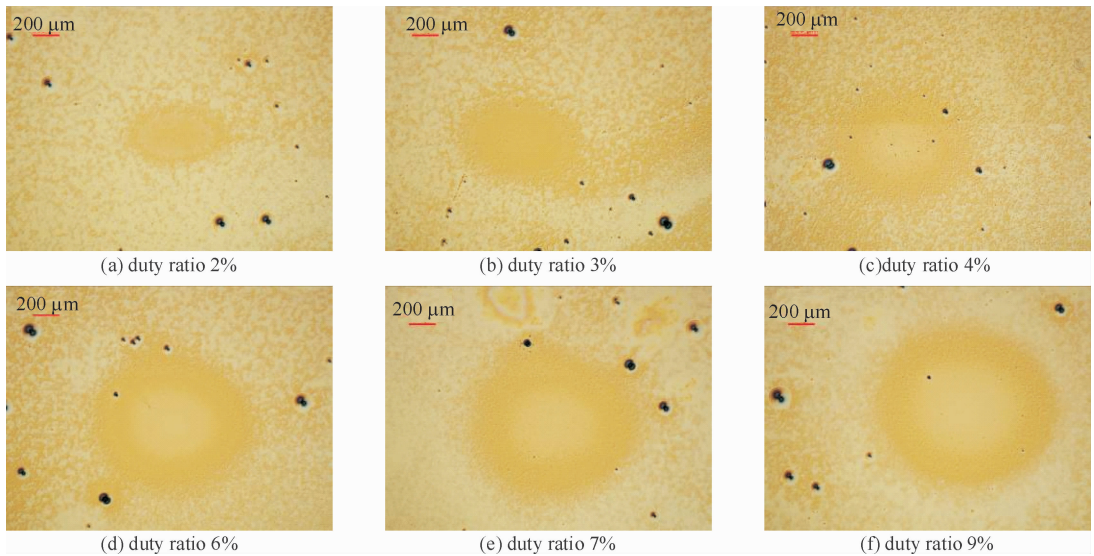
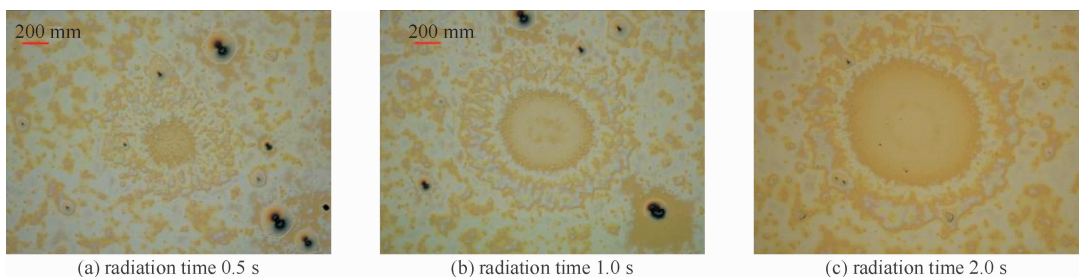


Fig. 5 Pictures of cleaning effect at different duty ratios and radiation time of 10 s

图 5 激光器不同的占空比辐照 10s 的清洗效果图

图 6 是在固定占空比 16%情况下,不同辐照时间的清洗效果图,辐照时间为 0.5 s 时有激光清洗效果,在辐照区有硅油蒸发现象,但辐照区中部仍有硅油液滴残留,辐照时间为 1.0 s 时开始有较好的清洗效果,辐照区域无硅油液滴残留。从图中可见,在不损伤基底和金膜的前提下,辐照时间越长清洗区域的面积越大。



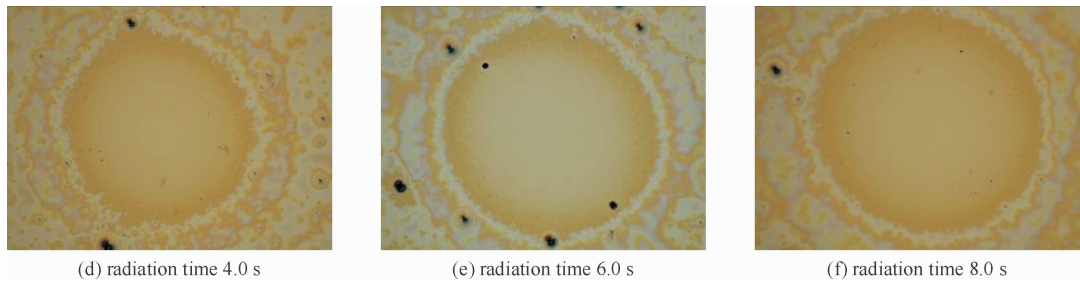


Fig. 6 Pictures of cleaning effect at different radiation time and laser duty ratio of 16%

图6 激光器占空比16%时辐照不同时间的清洗效果图

3.2 红外光谱曲线分析

激光清洗前后样品的傅里叶变换红外吸收光谱如图7所示,从镀金K9玻璃的红外光谱曲线可以看出金膜在波数 500 cm^{-1} 到 $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 之间吸收率接近0,几乎全部被反射。二甲基硅油污染后的样品的红外光谱曲线上有3个明显的吸收峰,其中,位于 801.96 cm^{-1} 处的吸收峰是由 S-O-CH_3 键对称伸缩振荡产生,在 $1\ 087.26\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由 Si-O-CH_3 键的非对称伸缩振荡产生, $1\ 259.76\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰是由 $-\text{CH}_3$ 键的振荡产生。用占空比1%的 CO_2 激光进行扫描清洗后,样品的红外光谱图上仍然可以看到这3个吸收峰,虽然硅油污染物没有完全清洗掉,但强度明显下降,说明此种清洗方式具有清洗效果。

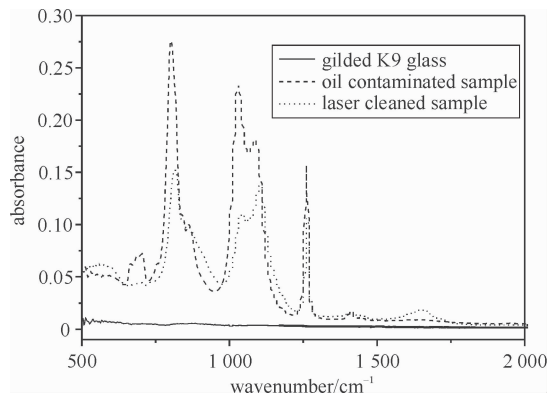


Fig. 7 FT-IR spectra

图7 傅里叶变换红外光谱曲线

从实验结果可以看到,当作用时间10 s,占空比为4%(8.05 W)时有二甲基硅油蒸发现象,但在辐照区域有硅油污染物残留,在占空比6%(10.80 W)时在辐照区域无硅油污染物残留,这说明功率8.05 W时开始有硅油蒸发现象,在功率为10.80 W时有较好清洗效果;理论计算结果表明,功率为9 W左右时硅油开始蒸发,出现清洗效果,实验结果与理论计算基本一致。此外,从实验上,占空比为16%,辐照时间0.5 s时开始有清洗效果,辐照时间1.0 s时清洗效果较好;从理论计算上看,辐照时间0.5 s时开始有清洗效果,实验值与理论计算值吻合。两组实验规律与理论模拟计算规律一致,数值上略有差异,差异主要来自以下原因:(1)模拟计算过程中的热导率和比热值均取常温下的数值,没有考虑到温度的影响;(2)模拟计算时没有考虑硅油的相变问题,使计算结果有一定的偏差。总体而言,实验结果与理论计算值吻合较好。虽然实验过程中样品表面温度无法测量,但从理论计算来看,分别固定占空比和辐照时间时,均在1 000 K左右开始有较好的清洗效果,因此,可以认为,此模拟温度是 CO_2 激光清洗金膜表面二甲基硅油污染物的清洗温度阈值。

4 结论

CO_2 激光对镀金光栅表面的二甲基硅油污染物有良好的清洗效果,且在不损伤金膜和基底的激光功率和辐照时间下,激光功率越高、辐照时间越长,清洗效果越明显,清洗的作用区域也越大。实验结果与模拟计算结果吻合较好,且发现模拟温度1 000 K是 CO_2 激光清洗金膜表面二甲基硅油污染物的清洗温度阈值。

参考文献:

- [1] 李绪平,祖小涛,袁晓东,等. CO_2 激光和等离子体清洗提高石英基片损伤阈值[J]. 强激光与粒子束, 2007, 19(10):1739-1743. (Li Xuping, Zu Xiaotao, Yuan Xiaodong, et al. Effects of CO_2 laser and vacuum plasma cleaning on silica-oil-and-grease polluted quartz substrates. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, 19(10):1739-1743)
- [2] 宋峰,刘淑静,牛孔贞,等. 激光清洗原理与应用研究[J]. 清洗世界, 2005, 21(1):1-6. (Song Feng, Liu Shujing, Niu Kongzhen, et al. Principle and application research on laser cleaning. *Cleaning World*, 2005, 21(1):1-6)
- [3] 宋峰,伍雁雄,刘淑静. 激光清洗的发展历程[J]. 清洗世界, 2005, 21(6):37-40. (Song Feng, Wu Yanxiong, Liu Shujing, et al. History of laser cleaning development. *Cleaning World*, 2005, 21(6):37-40)
- [4] Tam A C, Zapka W, Ziemlich W. Efficient laser cleaning of small particulates using pulsed laser irradiation synchronized with liquid-film dep-

osition[C]//Proc of SPIE. 1991, **1598**: 13-18.

- [5] Aiello D, Buccolieri A, Buccolieri G, et al. Selective laser cleaning of chlorine on ancient coins[C]//Proc of SPIE. 2007: **63463H**.
- [6] Daurelio, Andriani S E, Catalano I M, et al. Laser recleaning of a Bronze Age prehistoric dolmen[C]//Proc of SPIE. 2007: **634635**.
- [7] Kong D J, Feng A X, Zhang Y K, et al. Experiment study on CO₂ laser cleaning rubber sulfuring mould[C]//Proc of SPIE. 2005: **60281K**.
- [8] Kim D, Kim H, Ryu J, et al. Laser cleaning technology of the contact hole for semiconductor manufacturing[C]//Proc of SPIE. 2003: **5063**: 53-56.
- [9] Margarida P, Joao F, Teresa F, et al. Laser cleaning of silver surfaces[C]//Proc of SPIE. 2007: **63461F**.
- [10] Apostol I, Apostol D, Victor D, et al. Laser cleaning of the metallic thin films from silicon wafer surface with UV laser radiation[C]//Proc of SPIE. 2004: **5581**: 443-446.

CO₂ laser-cleaning of dimethylsilicone contamination on gilded film surface

Ye Yayun, Yuan Xiaodong, Xiang Xia, Miao Xinxiang, Lü Haibing,

Wang Haijun, Li Xibin, Wang Chengcheng, Zheng Wanguo

(*Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-988, Mianyang 621900, China*)

Abstract: CO₂ laser was utilized to clean the dimethylsilicone contamination on the surface of gilded K9 glass. In the case of point to point laser cleaning, the effects of laser power and radiation time were studied, respectively. Then the laser cleaning effect was studied in the scanning mode. Optical microscope and Fourier transform infrared spectrometer were used to characterize the cleaning effects. The results showed that CO₂ laser could effectively remove the dimethylsilicone by properly controlling the laser parameters. In addition, this non-contact cleaning method can clean the gold films on the K9 glass without damage. Finite element analysis code was used to simulate the effects of laser power and radiation time on the temperature of samples. The simulation results were consistent with the experimental ones.

Key words: laser cleaning; cleaning effect; gilded K9 glass; dimethylsilicone