论文

355 nm 脉冲激光清洗溶胶-凝胶膜面颗粒污染

章春来^①, 姚春梅^{②*}^① 西南民族大学电气信息工程学院, 成都 610041;^② 西南民族大学药学院, 成都 610041

* E-mail: yaochunmei19870660@126.com

收稿日期: 2016-03-23; 接受日期: 2016-04-12; 网络出版日期: 2016-06-17

西南民族大学中央高校基本科研业务费(编号: 2015NZYQN21)、四川省教育厅资助科研项目(编号: 15ZA0394)和西南民族大学硕士点建设项目(编号: 2016XWD-S0805)资助

摘要 在强激光系统中, 光学元件表面的颗粒污染极大地限制了元件的使用寿命. 本文在 355 nm 纳秒脉冲激光入射下, 采用激光等离子体冲击波光栅式扫描技术, 清洗了溶胶-凝胶 SiO_2 薄膜表面的石英颗粒污染. 当瞄准距 d 取为 0.5~1.5 mm 时, 膜面的清洗效率 η 达到 90% 以上. 当 $d < 0.5$ mm 时, 膜面易产生等离子体灼伤. 当 d 接近 3 mm 时, 清洗效果基本丧失. 采用紫外-可见分光光度计、静滴接触角测量仪与原子力显微镜对样品进行测试. 结果表明, 冲击波清洗之后, 元件透射峰能恢复到污染前的状态. 由于冲击波对颗粒的碎裂作用, 清洗后膜面均方根粗糙度由 1.755 nm 增大为 2.681 nm, 膜面与水的接触角由 48° 减为 6° , 其抗污染能力明显变差.

关键词 激光清洗, 等离子体冲击波, 溶胶-凝胶, 颗粒污染, 高功率激光

1 引言

溶胶-凝胶 SiO_2 薄膜由于制备成本低廉、抗激光损伤性能优良、镀膜工艺简洁、适宜于大口径元件镀膜, 因而被广泛应用于强激光系统作为减反射薄膜^[1~4]. 溶胶-凝胶薄膜具有疏松多孔的纳米结构, 孔内充满丰富的悬挂键, 很容易吸纳各类污染物^[2,5]. 颗粒污染由于散射、反射降低了元件透射率, 影响了焦斑质量, 还会对光场进一步调制, 使下游元件形成低阈值损伤^[6].

传统的清洗方式包括机械擦拭、化学试剂喷淋、超声波震荡等^[7]. 对光学薄膜的清洗要求在移除污染时, 既不损伤膜面, 又不带来二次污染. 而上述清洗

方式在清理微米、亚微米级的污染时通常会对薄膜元件带来伤害, 诸如刮伤、鼓包、剥落及有机残留. 激光清洗技术利用激光束集中辐照来移除污染物, 大致可分为接触式辐照和非接触式辐照两大类. 接触式辐照是指将激光直接辐照在污染物上, 利用基底与污染物对入射光吸收系数的差别, 产生不同的热膨胀来克服吸附力, 移除污染^[8]. 接触式辐照可能伴有污染物的光致分解或相变, 也可通过涂覆一层辅助液膜来实现(激光湿法清洗)^[8,9]. 非接触式辐照是指将脉冲激光聚焦在被清洗物近上方, 提高能量将空气电离击穿, 产生等离子体冲击波, 利用其冲击波力移除污染^[9]. 激光清洗技术由于清洗效果好、清洗效

引用格式: 章春来, 姚春梅. 355 nm 脉冲激光清洗溶胶-凝胶膜面颗粒污染. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 926-930

Zhang C L, Yao C M. Particulate contaminants removal on sol-gel film using 355 nm pulsed-laser (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 926-930, doi: 10.1360/N092016-00111

率高等优点,已被广泛应用于文物保护、脱漆除锈、半导体元器件等领域^[10-13],但是在高功率激光领域的应用极少^[14].

在高功率系统中, SiO_2 颗粒是常见的污染物. 由于薄膜元件以石英为基底,其主要成分也是 SiO_2 . 基底与污染的成分相同,对激光的热吸收系数也相近,因此采用接触式辐照很难选择合适的工作波长,而且过度辐照可导致基底损伤. 而激光等离子体冲击波技术不依赖于激光波长,很适合这一工作的开展.

2 实验过程

将正硅酸乙酯、氨水、乙醇、水按体积比 25:1:250:5 混合,室温下磁力搅拌 3 h 并陈化 4 周,制得 SiO_2 溶胶 A. 取少量 A 蒸干溶剂,研磨得到 SiO_2 粉末 B. 取适量 B 与水混合(1.0 wt%),磁力搅拌和超声分散各 30 min,获得悬浊液 C. 以熔石英为基片,采用 A 提拉镀膜,提拉速度为 25 mm/min. 在空气中自然干燥后,将上述样品倾斜浸入 C 中污染数秒. 最后,将所有样品置于红外烤箱中以 150℃ 的温度烘烤 30 min,除去膜内水分.

激光清洗平台如图 1 所示,使用 Nd:YAG 单纵模调 Q 激光器(波长 355 nm,脉宽 6.3 ns,运行频率为 1 Hz). 本系统采用焦距为 780 mm 的透镜将光斑聚焦,采用 EPM2000 加 J25 能量探头测量并记录脉冲激光能量. 待测元件置于分辨率为 10 μm 的二维移动平台上,移动平台可由步进电机精密程控. 如图 2,采用冲击波光栅式扫描的方式对表面进行清洗,扫描速率为 1 mm/s,扫描次数为 3 次. 为了避免颗粒溅落导致的二次污染,采用自上而下折线式扫描. 其中,脉冲激光焦点与表面的瞄准距是可调物理量. 为便于

图 1 (网络版彩图)激光清洗装置示意图

图 2 (网络版彩图)冲击波光栅式扫描示意图

比较,把激光能量换算为 1 ns 的值($\propto \tau^{-0.355}$, 其中 τ 为脉宽).

采用光学显微镜(Nikon ECLIPSE E600)观察样品表面形貌. 采用原子力显微镜(AFM, XEI-100)测试膜面的粗糙度. 用紫外-可见分光光度计(TU-1810)测试元件透射率. 采用静滴接触角测量仪(JC2000X)测定膜面的亲水性.

颗粒移除率的计算方法: 采用光学显微镜对选区跟踪考查,利用 Image-pro 软件统计清洗前、后颗粒污染的总面积 S_b 和 S_a , 计算出清洗效率:

$$\eta = \frac{S_b - S_a}{S_b} \times 100\%. \quad (1)$$

3 结果与讨论

锁定激光能量为 62.7 mJ. 设瞄准距为 d , 采用不同瞄准距进行清洗,清洗效率(η)与 d 的关系如图 3 所示. 当 $d < 1.5$ mm 时,清洗效率均在 90% 以上,当 d 减小时, η 略有升高. 当 $d > 1.5$ mm 时, η 迅速减小. 当瞄准距离接近 3 mm 时,几乎没有清洗效果.

焦点处产生的等离子体冲击波作用时间短,可用“点爆炸”理论描述^[15]: 空气介质一旦被击穿,电离产生高温高压等离子体. 随着激光能量的持续注入,内部电子数、压强等物理量值持续升高,冲击波的速度迅速增大并超过声速. 激光一旦熄灭,电子和离子的快速复合导致了等离子体迅速消亡,冲击波在向传播过程中速度不断降低,最终蜕变为声波. 因此“点爆炸”具有最大的作用尺寸. Cetinkaya 等人^[16]对吸附在单晶硅表面的微米级 SiO_2 颗粒和聚苯乙烯颗

图3 清洗效率与瞄准距的关系

粒进行研究, 当 d 在 3 mm 之内时颗粒才有移除现象. 叶亚云^[9]和 Ye 等人^[17]对金膜上的微米级 SiO_2 颗粒进行研究, 表明 d 接近 3 mm 时, 清洗效果几乎丧失. 我们的结果跟相关实验与理论研究结果是一致的.

锁定 d 为 0.7 mm, 采用不同的激光能量进行扫描. 结果表明, 只要能产生等离子冲击波, 不同能量均有清洗效果. 激光能量 62.7, 66.2 和 69.5 mJ 对应清洗效率分别为 93.2%, 95.0% 和 96.1%. 因此, 随着激光能量的提高, η 有对应的提高.

在 0.7 mm 的瞄准距、62.7 mJ 的激光能量下扫描 3 次, 元件表面形貌如图 4 所示. 图 4(a)为清洗前后的暗场照片, 上方为清洗前区域, 由于颗粒的散射作用, 呈白色斑点; 下方为清洗后区域, 没有发现异常明亮的斑点, 说明颗粒已被移除. 图 4(b)是清洗前的光学显微图, 可见膜面颗粒既有团簇区也有非团簇区, 尺寸从亚微米到微米都有分布, 最大粒径约为 10 μm . 清洗后膜面光洁如新, 微米级大颗粒被移除殆尽(图 4(c)). 微粒与固体表面间主要存在 3 种黏附作用, 分别是范德瓦尔斯力、毛细力和静电力^[18]. 冲击波清洗倾向于克服平行于表面方向的黏附力, 清洗效果来源于冲击波的冲量导致的微粒沿表面的滚动, 最终将其从表面抛离.

气态介质中的激光等离子体冲击波, 是利用冲击波的超压特性移除颗粒. 为提高冲击波的作用压强, 可通过增大激光能量或减小瞄准距来实现. 通过这些操作, 可移除尺寸更小的纳米颗粒^[19]. 当空气介质产生光学击穿时, 光能转变成电离能且伴随有强烈的机械效应. 当瞄准距过小时, 就需要考虑热能和机械能带来的负面效应. 实验表明, 当瞄准距小于

图4 (网络版彩图)元件的表面形貌

(a) 清洗前后的暗场照片; (b) 未清洗域; (c) 已清洗域

0.5 mm 时, 可产生膜面损伤. 图 5 是 d 为 0.3 mm 时等离子体灼伤点, 表现为膜层产生变色. 单发脉冲的热损伤尺寸在 200 μm 之上, 光栅扫描时会出现连续的条带. 对于溶胶-凝胶 SiO_2 而言, 没有观察到应力损伤的情况. 因此, 瞄准距是个很敏感的参数, 本实验取得最佳效果的 d 为 0.5~1.5 mm(图 3). 对于不同的颗粒和基底, 最佳瞄准距会有些差别, 研究者^[11,16]在清理 Si 片上的 SiO_2 颗粒时, 最佳距离是 1.0~1.5 mm, 当 $d < 0.4$ mm 时可导致基底损伤.

对于湿法清洗, 激光辐照将带来涂覆液膜的急剧受热, 产生爆炸性气化, 利用爆炸冲击波的冲量使污染物松散并离开表面. 液膜在带来二次污染的同时, 会渗透致薄膜底部, 很容易导致膜层振动脱落 (film shaking-off) 或者膜层屈曲 (film buckling)^[18], 从

图5 (网络版彩图)单发脉冲作用下的等离子体灼伤点(62.7 mJ, 0.3 mm)

而影响薄膜的光学性能. 在激光等离子体冲击波清洗溶胶-凝胶薄膜时, 没有观察到上述现象.

样品的透射情况如图 6 所示, 对于洁净膜面, 紫光附近的透射峰为 98.5%, 位于波长 440 nm 处. 经过污染并烘烤后, 其透射峰降为 88%. 经激光清洗后, 其透射率基本恢复到污染前的水平, 只是峰位有略微的蓝移, 这是因为红外烘烤和等离子体热处理使得膜内的有机硅烷醇脱水缩合, 有机小分子及水分子脱吸附, 使膜层收缩与致密^[2,14].

抗污染能力是光学元件的一个重要指标, 由膜面的亲水性进行表征. 如图 7, 洁净膜面和污染膜面的接触角分别为 48° 和 23° , 经激光清洗后(62.7 mJ, 0.7 mm), 接触角进一步减小为 6° . 因此, 清洗之后膜面的亲水性变好, 更容易吸附水分子或者其他极性分子, 即膜面的抗污染能力变差. 这是因为碎裂的粉尘黏附在薄层表面, 更有利于液体的流动与扩散.

图 6 (网络版彩图)激光清洗前后元件的透射率(62.7 mJ, 0.7 mm)

图 8 (网络版彩图)样品的 AFM 形貌

(a) 洁净膜面; (b) 清洗后膜面

图 7 表面与水的接触角测试

(a) 洁净膜; (b) 污染后; (c) 清洗后

膜面的粗糙性也是薄膜物理性能的一个重要指标. 如图 8, AFM 测试表明, 未受污染的膜面均方根粗糙度(Rq)为 1.755 nm, 污染并经过激光等离子体冲击波清洗后(62.7 mJ, 0.7 mm), 该粗糙度变为 2.681 nm, 因此, 激光冲击波清洗使膜面颗粒碎化并附着到膜层表面, 松散的颗粒使得膜面的粗糙性略有提高, 这与亲水性的测试也是吻合的.

4 结论

采用激光等离子体冲击波技术清洗了溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜表面的颗粒污染. 实验使用 Nd:YAG 单纵模调 Q 激光器(波长 355 nm, 脉宽 6.3 ns), 并结合光栅式扫描开展. 结果表明:

(1) 当瞄准距 d 取为 0.5~1.5 mm 时, 膜面的清洗效率 η 达 90% 以上. 当 $d < 0.5$ mm 时, 膜面易产生等离子体灼伤. 当 d 接近 3 mm 时, 清洗效果基本丧失.

(2) 清洗之后, 膜面的透射率能恢复到污染前的状态. 清洗后膜面均方根粗糙度由 1.755 nm 增大为 2.681 nm. 膜面与水的接触角由 48° 减为 6° , 其抗污染能力变差. 这源于冲击波对颗粒的碎裂作用.

致谢 感谢中国工程物理研究院激光聚变研究中心对本实验的测试提供的支持.

参考文献

- 1 郭冬云, 李美亚, 裴玲, 等. Sol-gel 法制备 $\text{Bi}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜及其性能. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2007, 37: 7–11
- 2 章春来, 李熙斌, 吕海兵, 等. 杂质对溶胶-凝胶 SiO_2 薄膜激光损伤的影响. 强激光与粒子束, 2011, 23: 1267–1271
- 3 Zhang C L, Xu M, Wang C D. Light intensification effect of trailing indent crack in fused silica subsurface. Sci China Phys Mech Astron, 2015, 58: 034201
- 4 Chi F T, Yan L H, Lv H B, et al. Novel pathways for the preparation of silica antireflective films: Improvement in mechanical property. Mater Lett, 2011, 65: 1095–1097
- 5 王毕艺, 蒋晓东, 袁晓东, 等. $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 双层膜膜间渗透行为初步研究. 中国激光, 2008, 35: 440–444
- 6 章春来. 亚表面缺陷和杂质诱导光增强的模拟及其检测和控制研究. 博士学位论文. 成都: 电子科技大学, 2012
- 7 Kudryashov S I, Allen S D. Removal versus ablation in KrF dry laser cleaning of polystyrene particles from silicon. J Appl Phys, 2002, 92: 5159–5162
- 8 Halfpenny D R, Kane D M. A quantitative analysis of single pulse ultraviolet dry laser cleaning. J Appl Phys, 1999, 86: 6641–6646
- 9 叶亚云. 光学元件表面的激光清洗技术研究. 硕士学位论文. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2010
- 10 Lee J M, Cho S H, Kim T H, et al. Nano-particle laser removal from silicon wafers. Proc SPIE, 2003, 5063: 441–444
- 11 Cetinkaya C, Murthy Peri M D. Non-contact nanoparticle removal with laser induced plasma pulses. Nanotech, 2004, 15: 435–440
- 12 齐扬, 叶亚云, 王海军, 等. 激光清除石质文物表面污染物的作用机制. 中国激光, 2015, 42: 0603001
- 13 叶亚云, 袁晓东, 齐扬, 等. 一种建筑石材或石质文物的激光清洗方法. 发明专利, CN102500579A, 2012
- 14 Zhang C L, Li X B, Wang Z G, et al. Laser cleaning techniques for removing surface particulate contaminants on sol-gel SiO_2 films. Chin Phys Lett, 2011, 28: 074205
- 15 张平. 激光等离子体冲击波与表面吸附颗粒的作用研究. 博士学位论文. 南京: 南京理工大学, 2007
- 16 Cetinkaya C, Vanderwood R, Rowell M. Nanoparticle removal from substrates with pulsed-laser induced plasma and shock waves. J Adhes Sci Technol, 2002, 16: 1201–1214
- 17 Ye Y Y, Yuan X D, Xiang X, et al. Laser plasma shockwave cleaning of SiO_2 particles on gold film. Opt Laser Eng, 2011, 49: 536–541
- 18 李伟. 激光清洗锈蚀的机制研究和设备开发. 博士学位论文. 天津: 南开大学, 2014
- 19 Lu Y F, Zheng Y W, Song W D. Laser induced removal of spherical particles from silicon wafers. J Appl Phys, 2000, 87: 1534–1539

Particulate contaminants removal on sol-gel film using 355 nm pulsed-laser

ZHANG ChunLai¹ & YAO ChunMei²

¹ College of Electrical & Information Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China;

² College of Pharmacy, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China

In the high power laser systems, particle contamination on the optical devices substantially limits its lifetime. A 355 nm nanosecond pulsed laser is utilized to induce optical break down of the air above the sol-gel SiO_2 coating and the created shockwave removes the quartz particles. The laser cleaning efficiency η is above 90% when the gap distance d ranges from 0.5 to 1.5 mm. As $d < 0.5$ mm, the film is scalded by the plasma. When d is extended to 3 mm, the cleaning effect disappears. The samples have been characterized by UV-vis spectroscopy, contact angle measuring device and atomic force microscopy. Results show that the transmission peak returns to the as-deposited samples after the laser cleaning. Surface roughness increases from 1.755 to 2.681 nm. The contact angle of the film with water reduces from 48° to 6° , indicating that its anti-pollution performance deteriorates. They are due to the large particles broken into small pieces under plasma shockwave.

laser cleaning, plasma shockwave, sol-gel, particle contaminants, high-power laser

doi: 10.1360/N092016-00111