

利用激光清洗技术清除砂岩及光学元件表面污染物

叶亚云¹ 齐 扬^{2,3*} 袁晓东¹ 程晓锋¹ 王海军¹ 栾晓宇¹ 秦 朗¹ 王洪彬¹ 贺 群¹ 马志强¹

¹ 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900
² 中国地质大学, 湖北 武汉 430074
³ 砖石质文物保护国家文物局重点科研基地, 陕西 西安 710075

摘要 激光清洗技术与其他清洗方法(化学清洗、超声波清洗等)相比,具有保证清洗对象无损、清洗效果好、精细和无污染等优点,正在被广泛地研究和应用。根据去除原理的不同,激光清洗技术被分类为干式激光清洗、湿式激光清洗和激光等离子体冲击波等方法。在文物保护领域中,石质文物表面的污染物影响文物美观,更严重威胁着文物的保存。在高功率固体激光装置中,光学元件表面的污染物严重影响了激光系统的正常运行。利用激光清洗技术清除砂岩表面的墨迹污染物以及镀金 K9 玻璃表面颗粒和油脂污染物,利用显微镜、暗场成像法、紫外-可见-近红外分光光度计、X 射线光电子能谱仪等方式检测清洗效果,结果表明清洗效果良好。

关键词 激光技术;激光清洗;砂岩;镀金 K9 玻璃

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.s103005

Laser Cleaning of the Contamination on the Surface of Sandstones and Optics

Ye Yayun¹ Qi Yang² Yuan Xiaodong¹ Cheng Xiaofeng¹ Wang Haijun¹
Luan Xiaoyu¹ Qin Lang¹ Wang Hongbin¹ He Qun¹ Ma Zhiqiang¹

¹ Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China
² China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China
³ Key Scientific Research Base on the Stone and Brick Materials' Conservation of State Administration of Cultural Heritage, Xi'an, Shaanxi 710075, China

Abstract Compared the conventional cleaning methods (chemical cleaning, ultrasonic cleaning), laser cleaning is recognized as a effective cleaning method without damage, precise removal, avoiding environments pollution and it is widely studied and used. According to the different mechanisms, laser cleaning can be classified as dry laser cleaning, steam laser cleaning and laser plasma shockwave. In the fields of cultural relics protection, the diseases on the surface of stone relics will affect the conservation and artistic quality of relics. In the high-power laser facility, contaminations on the surface of optics seriously limit normal operation of the facilities. Laser cleaning is used for removal the ink mark contamination on the surface of sandstone and the particles and grease contamination on the surface of gold-coated K9 glass. The laser cleaning effect has been characterized by optical microscopy, dark-field imaging, ultraviolet-visible-near infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy. The results indicated the cleaning effect is obvious and effective.

Key words laser technique; laser cleaning; sandstone; gold-coated K9 glass

OCIS codes 140.7240; 240.6690; 160.6030

1 引 言

激光清洗技术是基于激光与物质相互作用的一

种新型清洗技术,能达到清除物体表面污染物的目的。经过多年发展,激光清洗技术已发展出干式激

收稿日期: 2012-01-05; 收到修改稿日期: 2012-02-29

基金项目: 国家科技支撑计划(2009BAK53B05-3)资助课题。

作者简介: 叶亚云(1986-),女,硕士,主要从事激光清洗技术方面的研究。E-mail: yeyayun8617@163.com

* 通信联系人。E-mail: 429319369@qq.com

光清洗法^[1~3]、湿式激光清洗法^[4~6]和激光等离子体冲击波法^[7~9]等清洗方式。与其他清洗方法(化学清洗、超声波清洗等)相比,激光清洗技术具有以下优势:1)无损情况下有效地清除基底表面微米量级污染物;2)对基底不产生附加污染;3)可精确定位的精细清洗;4)清洗效率高;5)远距离清洗,清洗难以到达的部位;6)“绿色”环保等。目前在海外,激光清洗技术正在被广泛的研究和应用,从应用领域上可分为三类^[10~16]:1)精密清洗,例如电子线路板、半导体元件和硅片;2)清洗大型物体,例如建筑物外墙、文物;3)在线清洗,例如模具、脱漆。而在国内,激光清洗技术的研究一直到近几年才开始进行,还处于理论研究和实验室阶段,未开展应用研究^[17~19]。

在文物保护领域中,中华民族数千年文明留下了许多令人瞩目的石质文物古迹。但是,石质文物表面的污染物影响文物美观,更严重威胁着文物的保存。因此,需开展石质文物表面污染物的清洗技术研究。目前,国内外的石材和石质文物的清洗技术(化学清洗、蒸汽喷射、粒子喷射和激光清洗)中,激光清洗技术有着明显优于其他技术的优势,开展了激光清除石材表面墨迹污染物的实验研究。另外,在高功率固体激光装置中,光学元件表面的污染物严重影响了激光系统的正常运行。有些特殊光学元件(例如镀金光栅)表面具有精细的结构,常规清洗技术无法解决其污染问题,激光清洗技术的提出为清洗特殊光学元件开辟了新的途径。本文介绍了激光清洗镀金 K9 玻璃表面的颗粒和油脂污染物的清洗效果。利用显微镜、暗场成像法、紫外-可见-近红外分光光度计和 X 射线光电子能谱仪等方式检测砂岩和镀金 K9 玻璃清洗后的清洗效果。

2 基本原理

干式激光清洗法、湿式激光清洗法和激光等离子体冲击波法的污染物去除机理不同。干式激光清洗法是利用激光直接辐照待清洗物,其污染物去除机理有两种:1)基底或表面污染物吸收激光产生热膨胀作用,产生很强的克服吸附力的弹出加速度,脱离基底表面;2)污染物吸收激光温度升高,蒸发、汽化,从而脱离表面。湿式激光清洗法是在激光辐照以前,人为地在待清洗物表面涂覆一层液膜,利用液体薄膜在激光作用下的骤然气化膨胀,将污染物抛掉。激光等离子体冲击波清洗法是利用激光诱导待清洗物上方的介质气体产生等离子体冲击波,等离子体冲击波清除污染物。对于不同的基底和其表面

污染物,应根据其特点,使用适合的激光清洗方式。

3 清洗方法及结果

3.1 清洗石质材料

3.1.1 实验过程

砂岩是我国石质文物的主要原材料之一,墨迹污染物是石材表面常见的污染物。分别利用干式激光清洗法和湿式清洗清洗法清洗砂岩表面的墨迹污染物。砂岩表面的墨迹污染物的制备方法是将墨汁均匀涂刷在砂岩样品表面 3 次,每次间隔 3 天,户外存放 30 天以上。

清洗实验光路图如图 1 所示,调 Q 的 Nd:YAG 激光器,波长 1064 nm,脉宽 10.7 ns。分束镜放置在光路中,将主激光分出一部分进入能量计,用于实时监测激光能量,同时将激光二极管发出的光导入光路。激光二极管的光与主激光共轴,用于确定主激光辐照在样品表面的位置。样品放置于电动平移台上。激光器发出的脉冲激光经透镜聚焦后辐照在样品表面。

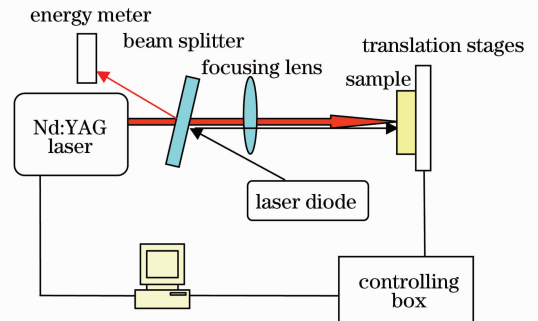


图 1 清洗实验光路图

Fig. 1 Experimental setup of laser cleaning

首先进行单点清洗实验,设置激光参数,使样品表面激光光斑直径 2.93 mm、激光重复频率 1 Hz、每个辐照区域辐照次数为 10 次。先用干式激光清洗法进行清洗实验,利用不同激光能量密度的激光辐照污染样品表面的不同区域,得到清洗效果与激光能量密度之间的关系。再用湿式激光清洗法进行清洗(实验中液膜使用纯水),使用与干式激光清洗实验相同的激光参数,比较干式激光清洗和湿式激光清洗的清洗效果。在此基础上,开展扫描清洗实验,利用显微镜记录分析清洗效果。

3.1.2 结果与讨论

图 2 显示了干式激光清洗方式下,样品在不同能量密度的激光辐照后的表面显微形貌图,图 2(a)为表面有墨迹污染样品的原始形貌显微照片,

图 2(b)、(c) 分别为激光能量密度为 0.30 J/cm^2 、 0.86 J/cm^2 的激光辐照后的显微照片。图 2(a) 中，砂岩经过墨迹污染后，整个表面覆盖了一层黑色污染层，经过激光清洗后，图 2(b)、(c) 显示了砂岩表面有墨迹污染物脱离的现象，露出了砂岩的本底。

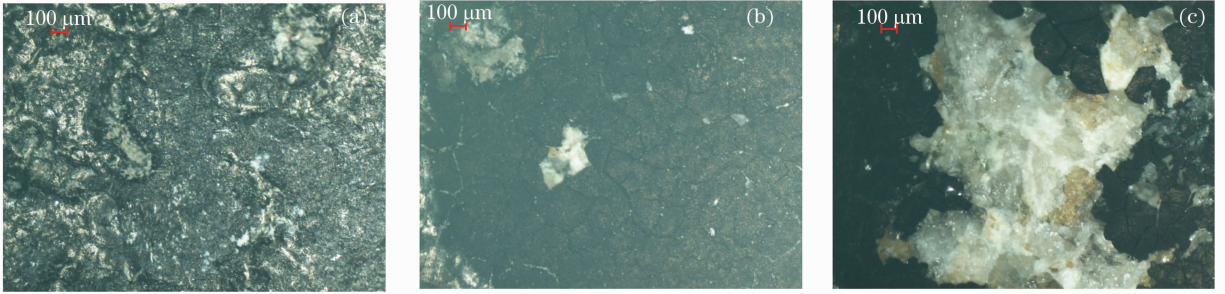


图 2 污染样品在激光清洗前和不同激光能量密度辐照后的表面形貌图。(a)清洗前；(b) 0.30 J/cm^2 激光辐照后；(c) 0.86 J/cm^2 激光辐照后

Fig. 2 Surface morphological image of the contaminated sample before cleaning and after laser cleaning at different laser energy densities. (a) Before cleaning; (b) after 0.30 J/cm^2 laser irradiation; (c) after 0.86 J/cm^2 laser irradiation

图 3 是同一激光参数下(激光光斑直径 2.93 mm 、激光重复频率 1 Hz 、辐照 10 次、激光能量密度 0.68 J/cm^2)，干式激光清洗和湿式激光清洗后的效果对比图，图 3(a) 为干式清洗后的效果图，图 3(b) 湿式清洗后的效果图。结果表明，同一样品在同一激光参数下，湿式激光清洗法清除砂岩表面墨迹污染物

实验结果表明，当激光能量密度为 0.30 J/cm^2 时，样品表面开始有清洗效果，因此 0.30 J/cm^2 为干式激光清洗法清洗砂岩表面此种污染物的清洗阈值，而随着激光能量密度的增加，被清洗的面积越大，清洗效果越明显。

的清洗效果比干式激光清洗法的更明显。由于墨迹污染物的主要成分为 C 元素，因此干式激光清洗墨迹污染物时，在激光辐照过程中，伴随着较大的噼啪声和亮光，而湿式激光清洗过程中，由于液膜的加入，使辐照过程中的声响和亮光明显减弱。

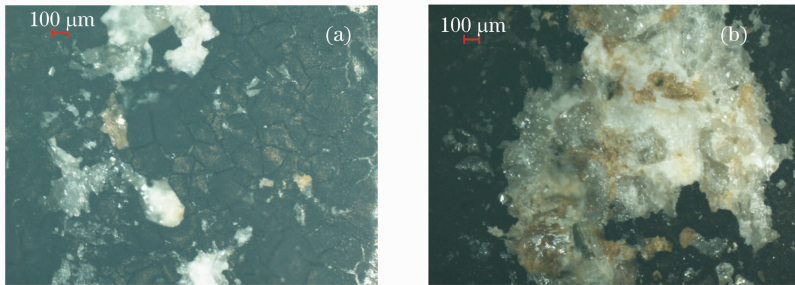


图 3 同一激光参数下，干式激光清洗及湿式激光清洗的清洗效果图。(a)干式激光清洗后；(b) 湿式激光清洗后

Fig. 3 Surface morphological image of the samples at the same laser parameters. (a) After dry laser cleaning; (b) after steam laser cleaning

图 4 是墨迹污染样品经过激光扫描后的照片，样品的左侧为砂岩的原始形貌，表面没有经过污染处理，呈现了砂岩的原来形貌，右侧的黑色部分是经过墨迹污染后的，表面有一层黑色污染层。利用激光在墨迹污染区清洗了 6 块区域，从图中可以看出共有 3 行清洗区，三行清洗区从上之下分别是经过激光扫描 1、2、3 次后的形貌。扫描 1 次后，有明显的清洗效果，但是清洗区域中仍有墨迹污染物残留，扫描 2 次后，基本无墨迹污染残留，经过 3 次扫描后，无肉眼可见的墨迹污染物在清洗区域内，并且清洗后的形貌与样品左侧的原始形貌基本相同，说明清洗效果好。

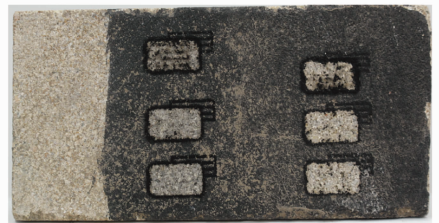


图 4 污染样品经过激光扫描后的照片

Fig. 4 Picture of the contaminated sample after laser scanning cleaning

3.2 清洗光学元件

在光学元件表面，颗粒和油脂污染物是其表面

常见的两种污染物,由于特殊光学元件(例如,镀金光栅)价格昂贵,所以利用镀金 K9 玻璃作为基底进行实验。

3.2.1 颗粒污染物的清除

在实验室环境中,光学元件表面颗粒污染物的主要成分是 SiO_2 颗粒,本文利用激光等离子体冲击波法清除镀金 K9 玻璃表面的 SiO_2 颗粒污染物。样品的制备方法清洗方法如文献[20],实验利用调 Q 的 Nd:YAG 激光,波长 1064 nm,脉宽 10.7 ns,能量可达到 600 mJ。将光束利用透镜聚焦,激光束与样品表面平行入射并聚焦在样品上方,在焦点处空气被快速加热产生等离子体冲击波。

图 5(a)是利用激光清洗后镀金 K9 玻璃的暗场照片,图中可看到明显的清洗分界线,左边区域是激光作用区,右边是激光未作用区,两边对比可看出明显的清洗效果。图 5(b)和图 5(c)分别是清洗区和未清洗区放大 50 倍的显微照片,图 5(c)中看到有 SiO_2 颗粒分布在样品表面上,图 5(b)表明经激光清洗后表面已观察不到 SiO_2 颗粒,清洗效果很好。图 6 是激光清洗前后镀金 K9 玻璃的反射率曲线,图中曲线分别是洁净的镀金 K9 玻璃、污染后、激光清洗后样片的反射率曲线。由图中可看到污染后的镀金 K9 玻璃片反射率比洁净样品的反射率低,清洗后样品的反射率明显升高,并与洁净镀金 K9 玻璃反射率差别不大,说明了此方法的清洗效果。图 7 是镀金 K9 样品在清洗前后的 X 射线光电子能级谱图,图 7(a)是镀金样品污染后 $\text{Si}_{2p_{3/2}}$ 能级谱线,可看出在 101~107 eV 范围内,有一个明显的 $\text{Si}_{2p_{3/2}}$ 峰,图 7(b)是镀金样品清洗后 $\text{Si}_{2p_{3/2}}$ 能级谱线,图中

$\text{Si}_{2p_{3/2}}$ 峰消失,说明 SiO_2 颗粒被清除。

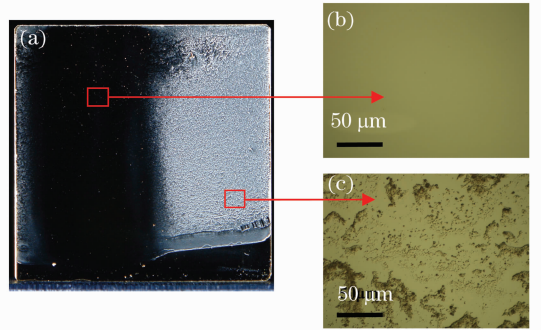


图 5 (a)镀金 K9 玻璃样品在清洗后的暗场照片;(b)清洗区域放大 50 倍表面形貌;(c)未清洗区域放大 50 倍表面形貌

Fig. 5 (a) A dark-field picture of the gold-coated K9 glass after laser cleaning; (b) 50 × surface morphological image of the cleaned area; (c) 50 × surface morphological image of the un-cleaned area

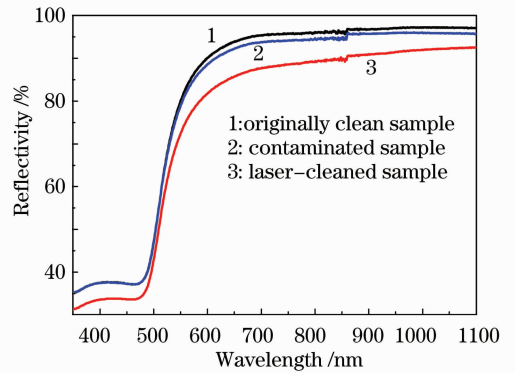


图 6 镀金 K9 玻璃样品在清洗前后的反射率曲线
Fig. 6 UV-vis-NIR reflectivity of the gold-coated K9 glass before and after laser cleaning

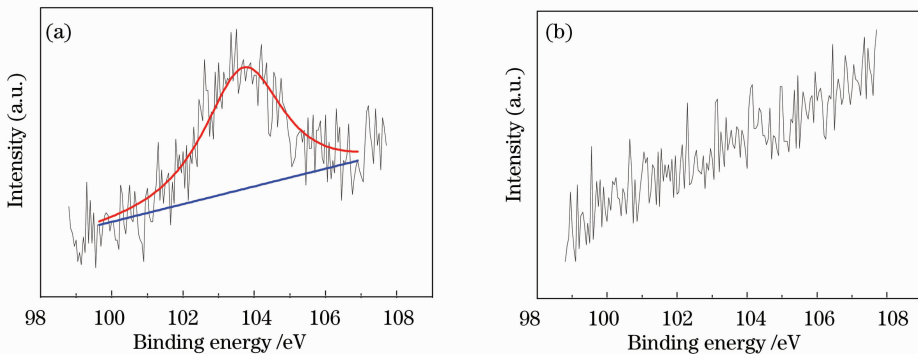


图 7 镀金 K9 玻璃在激光清洗前后的 X 射线光电子能级谱图。(a)清洗前;(b)清洗后

Fig. 7 X-ray photoelectron spectra of the gold-coated K9 glass. (a) Before laser cleaning; (b) after laser cleaning

3.2.2 油脂污染物的清除

二甲基硅油是光学元件表面常见的一种油脂污染物,利用 CO_2 激光清洗镀金 K9 玻璃表面的二甲

基硅油污染物。清洗机理是:由于金膜对 CO_2 激光反射率极高,基本不吸收激光,而二甲基硅油在 573K 时开始蒸发汽化,脱离表面,从而可在不损伤

基底条件下清除二甲基硅油。污染物的制备方法及清洗方法见文献[21]。

图8为利用显微镜记录的同一点在CO₂激光辐照前后的清洗效果对比图,其中,图4(a)是基底的原始形貌,图8(b)是硅油污染后的原位形貌,图8(c)是10.80 W的激光辐照10 s后的形貌。图8(a)可以看出,原始基底上有几个小缺陷。经过硅油污染后,在这些缺陷处聚集了大量的硅油污染物,呈现出黑点

状,在硅油附着的其它区域,颜色比基底本色浅,如图8(b)所示。经过激光清洗后,图8(c)中红色圈标注的区域为激光辐照区,可看到此区域中部基本无硅油液滴残留,露出金膜基底,并且图8(b)中黑色圈标注的硅油聚集点在激光清洗后消失,说明CO₂激光清洗镀金K9玻璃表面的二甲基硅油污染物,清洗效果良好,且在清洗过程中未观察到损伤现象发生。

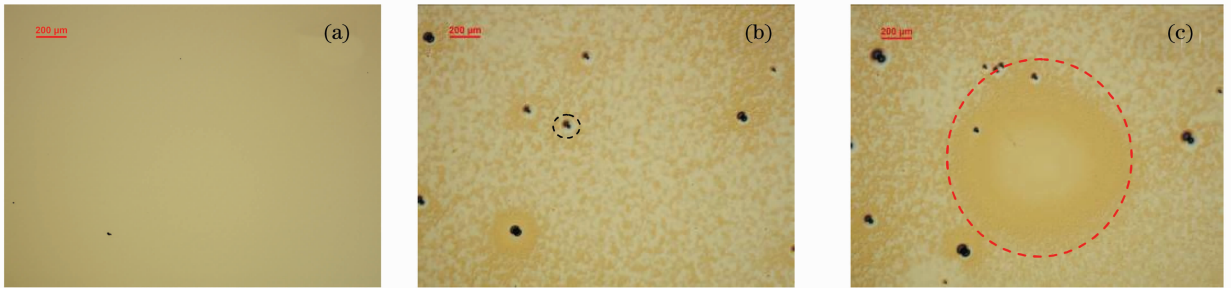


图8 镀金K9玻璃在不同状态下表面形貌图。(a)污染前;(b)污染后;(c)激光清洗后

Fig. 8 Surface morphology of the gold-coated K9 glass. (a) Before contamination; (b) after contamination; (c) after laser cleaning

4 结 论

Nd:YAG激光对砂岩表面墨迹污染物有良好的清洗效果,实验表明,0.30 J/cm²为干式激光清洗法清除墨迹污染物的清洗阈值,且随着激光能量密度的增加,被清洗的面积越大,清洗效果越明显。比较干式激光清洗和湿式激光清洗法的清洗效果表明,同一样品在同一激光参数下,湿式激光清洗法清除砂岩表面墨迹污染物的清洗效果比干式激光清洗法的更明显。扫描清洗实验的结果更直观地表明清洗效果良好。另外,激光能有效地清除镀金K9玻璃表面的SiO₂颗粒污染物和二甲基硅油污染物,显微镜、暗场成像法、紫外-可见-近红外分光光度计和X射线光电子能谱仪等方式检测,证明清洗效果良好。

参 考 文 献

- 1 Y. F. Lu, W. D. Song, K. D. Ye *et al.*. A cleaning model for removal of particles due to laser-induced thermal expansion of substrate [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36** (10A): L1304~L1306
- 2 Y. F. Lu, W. D. Song, B. W. Ang *et al.*. A theoretical model for laser removal of particles from solid surfaces [J]. *Appl. Phys. A*, 1997, **65**(1): 9~13
- 3 J. M. Lee, C. Curran, K. G. Watkins. Laser removal of copper particles from silicon wafers using UV, visible and IR radiation [J]. *Appl. Phys. A*, 2001, **73**(2): 219~224
- 4 K. Imen, S. J. Lee, S. D. Allen. Laser-assisted micron scale particle removal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58** (2):

203~205

- 5 W. Zapka, W. Ziemlich, A. C. Tam. Efficient pulsed laser removal of 0.2 μm sized particle from a solid surface [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(20): 2217~2219
- 6 A. C. Tam, W. P. Leung, W. Zapka *et al.*. Laser-cleaning techniques for removal of surface particulates [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(7): 3515~3523
- 7 N. A. Lammers, A. Bleeker. Laser shockwave cleaning of EUV reticles [C]. *SPIE*, 2007, **6730**: 67304P
- 8 Hyunkyu Lim, Deoksuk Jang, Dongsik Kim *et al.*. Correlation between particle removal and shock-wave dynamics in the laser shock cleaning process [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97** (5): 054903
- 9 J. M. Lee, K. G. Watkins. Removal of small particles on silicon wafer by laser-induced airborne plasma shock waves [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(11): 6496~6500
- 10 A. C. Tam, W. P. Leung, W. Zapka *et al.*. Laser cleaning techniques for removal of surface particulates [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(7): 3515~3523
- 11 Roberto Pini, Salvatore Siano, Renzo Salimbeni *et al.*. Application of a new laser cleaning procedure to the mausoleum of theodoric [J]. *J. Cultural Heritage*, 2000, **1**(s1): S93~S97
- 12 D. J. Kong, A. X. Feng, Y. K. Zhang *et al.*. Experiment study on CO₂ laser cleaning rubber sulfuring mould [C]. *SPIE*, 2006, **6028**: 60281K
- 13 W. Zapka, A. C. Tam, W. Ziemlich. Laser cleaning of wafer surfaces and lithography masks [J]. *Microelectron. Engng.*, 1991, **13**(1-4): 547~550
- 14 Samantha Sportum, Martin Cooper, Ann Stewart *et al.*. An investigation into the effect of wavelength in the laser cleaning of parchment [J]. *J. Cultural Heritage*, 2000, **1**(s1): S225~S232
- 15 J. M. Lee, J. E. Yu, Y. S. Koh. Experimental study on the effect of wavelength in the laser cleaning of silver threads [J]. *J. Cultural Heritage*, 2003, **4**(s1): s157~s161
- 16 Hannelore Romich, Klaus Dickmann, Peter Mottner *et al.*. Laser cleaning of stained glass windows—Final results of o

- research project[J]. *J. Cultural Heritage*, 2003, **4**(s1): s112~s117
- 17 Song Feng, Zhou Wanfang, Tian Bin *et al.*. Model of one-dimensional thermal stress applied in paint removal by Q-switched short pulse laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(11): 1577~1581
宋 峰, 邹万芳, 田 彬 等. 一维热应力模型的调 Q 短脉冲激光除漆中的应用[J]. *中国激光*, 2007, **34**(11): 1577~1581
- 18 Wu Dongjiang, Xu Yuan, Wang Xuyue *et al.*. Experimental and theoretical study on laser cleaning Al₂O₃ particle on silicon wafer surface [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2006, **14**(5): 764~770
吴东江, 许 媛, 王续跃 等. 激光清洗硅片表面 Al₂O₃ 颗粒的试验和理论分析[J]. *光学 精密工程*, 2006, **14**(5): 764~770
- 19 Zhang Ping, Bian Baoming, Li Zhenhua. Ejecting removal of particles in laser-induced plasma shockwave cleaning [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(10): 1451~1455
张 平, 卞保民, 李振华. 激光等离子体冲击波清洗中的颗粒弹出移除[J]. *中国激光*, 2007, **34**(10): 1451~1455
- 20 Yayun Ye, Xiaodong Yuan, Xia Xiang *et al.*. Laser plasma shockwave cleaning of SiO₂ particles on gold film [J]. *Opt. & Lasers in Engng.*, 2011, **49**(4): 536~541
- 21 Ye Yayun, Yuan Xiaodong, Xiang Xia *et al.*. CO₂ laser-cleaning of dimethylsilicone contamination on gilded film surface[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(5): 968~972
叶亚云, 袁晓东, 向 霞 等. 用激光清洗金膜表面硅油污染物[J]. *强激光与粒子束*, 2010, **22**(5): 968~972

栏目编辑: 宋梅梅