

基于离轴积分腔吸收光谱技术的低浓度水蒸气测量

杨荟楠^{1,2}, 陈宁^{1,2}, 陈军^{1,2*}

¹上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093;

²上海理工大学上海市动力工程多相流动与传热重点实验室, 上海 200093

摘要 水蒸气的浓度是半导体密封元器件生产过程的重要指标之一,水蒸气的浓度超标将对半导体的产品质量造成严重影响,开发高灵敏度、高精度的实时水蒸气检测技术至关重要。搭建了一套基于离轴积分腔吸收光谱技术的低浓度水蒸气测量实验装置,反射镜的反射率为 0.99920,有效光程为 250 m,探测时间为 0.025 s。通过激光光束离轴入射到激光谐振腔提高了谐振腔的模式密度,从而提高了积分腔输出吸收光谱的信噪比。利用该装置对水蒸气在 7036.5 cm^{-1} 附近的吸收进行测量,探测灵敏度为 $7.07 \times 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$,测量误差小于 5%。分别向腔内注入不同浓度的水蒸气,对系统的在线连续测量性能进行了测试,结果表明该系统可达到工艺应用的要求。

关键词 测量; 浓度; 积分腔吸收光谱技术; 水蒸气离轴入射

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0212005

Measurement of Low-Concentration Water Vapor Based on Off-Axis Integrated Cavity Absorption Spectroscopy

Yang Huinan^{1,2}, Chen Ning^{1,2}, Chen Jun^{1,2}

¹School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

²Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer in Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

Abstract The concentration of water vapor is one of the important indices during semiconductor sealing element manufacturing process, and excessive water vapor has seriously influence on the quality of semiconductor. Therefore, a real-time water vapor measurement technique with high sensitivity and high precision is crucial. In the work, a low-concentration water vapor measurement system based on off-axis integrated cavity absorption spectroscopy is developed, the reflectivity of the mirror is 0.99920, effective optical path length is 250 m, and measurement time is 0.025 s. The mode density of the resonant cavity can be improved when the light is off-axis transmitted into the laser resonant cavity, thus the signal-to-noise ratio is significantly increased. The system is utilized to investigate the absorption line of water vapor near 7036.5 cm^{-1} , it is found that the sensitivity of the system is $7.07 \times 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$, and measurement error is less than 5%. By injecting different concentrations of water vapor into the cavity, the on-line continuous measurement performance of the system is tested, the result reveals that the system can meet the process requirement.

Key words measurement; concentration; integrated cavity absorption spectroscopy; water vapor off-axis incidence

OCIS codes 120.1880; 140.2020

1 引 言

高纯气体中痕量水蒸气的浓度是半导体工艺过程中的重要技术参数,如果生产过程中水蒸气的浓

度超标,就会严重影响半导体产品的光学及电学性能^[1-2]。目前,国内外普遍采用的痕量水汽测量方法有电解法、露点法、傅里叶红外光谱法等。电解法的设备虽然便宜,但其测量灵敏度不高。露点法、

收稿日期: 2017-09-07; 收到修改稿日期: 2017-10-22

基金项目: 国家自然科学基金(51676130,51306123)

作者简介: 杨荟楠(1983—),女,博士,副教授,硕士生导师,主要从事激光光谱测量技术方面的研究。

E-mail: yanghuinan@usst.usst.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: j.chen@usst.edu.cn

傅里叶红外光谱法能够测量较低浓度的水蒸气,但设备昂贵,维护保养困难^[3]。因此,需要一种高精度、高灵敏度、无干扰、可实时测量低浓度水蒸气的测量方法。

可调谐半导体激光直接吸收光谱技术基于比尔-朗伯定律可反演出水蒸气的浓度^[4]。为了提高探测的灵敏度,一方面可通过优选光谱吸收线和抑制探测噪声(如波长调制技术^[5])的方式,另一方面可通过增加有效光程^[6]的方式,如采用多次反射吸收池^[7-9],但此类吸收池只能有限地提高有效光程,无法满足对极低浓度水蒸气的测量要求。随着激光技术的发展,O'Keefe等^[10-11]提出了腔衰荡吸收光谱技术,其优点是不受激光光强波动的影响,可以获得较高的灵敏度,广泛应用于大气中痕量气体的探测^[12]以及自由基分子光谱^[13]、高灵敏分子吸收光谱^[14]研究中。Romanini等^[15-17]通过对谐振腔输出的激光强度信号进行积分或选取透射光的峰值来测量谐振腔内激光衰荡的时间,提出了积分腔输出吸收光谱技术。2001年,Paul等^[18]提出了离轴入射方法,通过激光偏离光轴入射有效降低了法布里-珀罗干涉效应,提高了系统的探测灵敏度。积分腔输出吸收光谱技术无需对腔模式进行匹配,提高了系统的稳定性及实际操作性,受到了广泛关注。Baer等^[19]使用积分腔输出吸收光谱技术测量了空气中各种成分的浓度,Engel等^[20]将该技术用于大气环境变化的实时监测。在国内,安徽光学精密机械研究所、大连理工大学等单位已对积分腔输出吸收光谱技术进行了研究,赵卫雄等^[21-22]采用该技术测量了二氧化碳、甲醛等的吸收光谱,Li等^[23]将该技术用于二氧化氮气体的检测,裴世鑫等^[24-25]将其应用于甲烷和水汽的检测。

本文建立了一套基于离轴积分腔吸收光谱技术的高精度、高灵敏度的低浓度水蒸气测量系统,选择水蒸气在 7036.5 cm^{-1} 附近的吸收线对该系统的性能进行检测,对该系统的测量精度和测量下限进行了探讨。此外,向腔内注入不同浓度的氮气,通过测量水蒸气浓度的动态变化情况,验证了该系统的动态测量性能。

2 实验原理

积分腔输出吸收光谱的吸收池主要由两片高反射平凹反射镜构成,两片反射镜构成了稳定的球面腔。通过分析透过谐振腔的透射光强可以获得气体的浓度信息。Fiedler等^[11]已针对积分腔输

出光谱建立了完整的数学模型。基于比尔-朗伯定律,频率为 ν 的光通过光学谐振腔时,其透射光强满足:

$$I = I_0 \exp[-\alpha(\nu)L] = I_0 \exp[-N\sigma(\nu)L], \quad (1)$$

式中 I 为腔内有吸收介质时的透射光强, I_0 为无吸收介质时的透射光强, α 为吸收系数, L 为有效光程, N 为分子数密度, σ 为吸收截面。忽略由散射引起的光强损耗,当一束光强为 I_{in} 的光入射到一个由两片反射率为 R 的反射镜组成的稳定谐振腔(腔长为 d)时,通过腔的透射光强为

$$I = I_{\text{in}} \frac{(1-R)^2 \exp(-ad)}{1-R^2 \exp(-2ad)}. \quad (2)$$

当腔内无吸收介质时,透射光强为

$$I_0 = I_{\text{in}} \frac{1-R}{1+R}. \quad (3)$$

由(2)式与(3)式联立可得吸收系数为

$$\alpha = \frac{1}{d} \left| \ln \left\{ \frac{1}{2R^2} \left[\sqrt{4R^2 + \left[\frac{I_0}{I} (R^2 - 1) \right]^2} + \frac{I_0}{I} (R^2 - 1) \right] \right\} \right|. \quad (4)$$

对于高反射率的反射镜, R 趋近于 1,则(4)式可简化为^[11]

$$\alpha = \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) (1-R), \quad (5)$$

则有效吸收光程可近似为

$$L_{\text{eff}} = d/(1-R). \quad (6)$$

由(6)式可知,与传统的吸收光谱技术相比,积分腔输出吸收光谱技术的光程增大了 $1/(1-R)$ 倍,由于反射镜的反射率趋近于 1,所以积分腔输出吸收光谱的有效光程可得到大幅度提高。

3 实验装置及信号处理

本课题组建立的低浓度水蒸气测量系统如图 1 所示,光源为分布式反馈(DFB)半导体激光器,激光线宽小于 1 MHz,由激光控制器(TED8020, LDC8002, Thorlabs)控制激光器的电流与温度,扫描频率为 40 Hz。光学谐振腔的腔长为 20 cm,腔镜的反射率约为 0.9997(HRM01-1550R50, Semrock)。激光经过准直器后耦合到谐振腔中,偏离光轴入射,调节激光的入射方向,激发出较多的横模。透过腔的光强信号用 InGaAs 探测器(PDA10CS, Thorlabs)接收,放大后被 BNC2110 型数据采集卡(DAQ)采集。数据的采集和处理均在 LabVIEW 程序控制下进行。由于采用离轴入射的方式,腔的模式更加密集,模与模之间的自由光谱范围(FSR)

将会明显减小,系统的腔模噪音也将减小。图2选择的是水蒸气在 7036.5 cm^{-1} 的吸收线,分别为正轴入射、离轴入射和离轴入射并经过100次平均后的透射信号。受法布里-珀罗效应的影响,采用正轴入射方式的透射光强峰值波动剧烈,限制了该方法的探测灵敏度。采用离轴入射方式可激发出更多的高阶横模,使腔的模式更加密集,可有效地提高信噪比。为了获得更高信噪比的探测信号,对信号进行100次累加后求平均值,如图2(c)所示,明显的腔模信号已经消失,其透射模式已经很接近传统的直接吸收光谱技术的透射信号,信噪比提高了10倍以上。

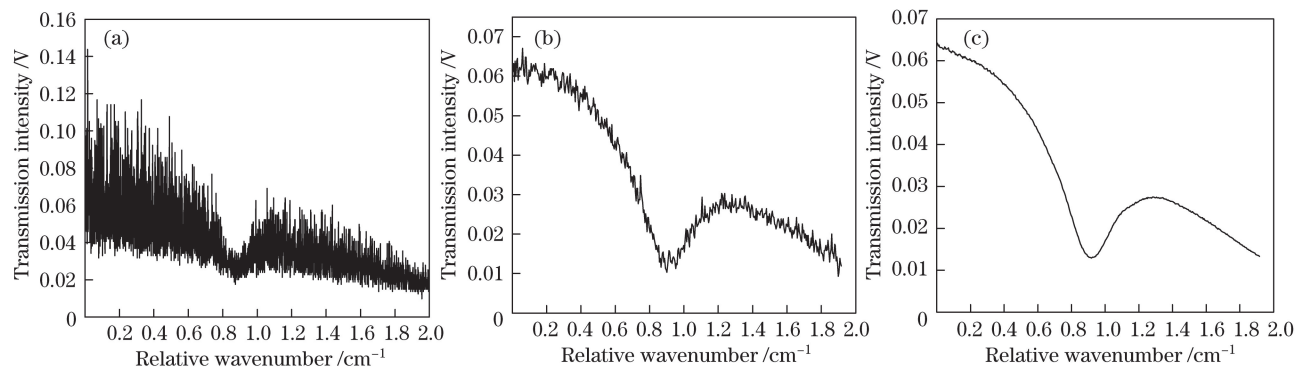


图2 经过离轴积分腔的透射光强。(a)正轴入射;(b)离轴入射;(c)100次平均后的信号
Fig. 2 Transmission light intensity through off-axis integrated cavity. (a) Positive axis incidence; (b) off-axis incidence; (c) signal after 100 times average

4 实验结果与分析

积分腔输出吸收光谱通过光在腔镜往返反射来获得分子的浓度信息。文献[22]分析了采用(1)式进行拟合的吸收谱线拟合和采用(5)式进行拟合的吸收系数拟合这两种方法得到的结果与真实值的对比,结果表明,采用吸收系数拟合的方法准确度更高。由(5)式可知,在弱吸收的条件下,吸收系数与 $(I_0/I-1)/d$ 和 R 有关。因此反射镜的反射率对吸收系数的确定至关重要。通常有两种方法可对透镜的反射率进行标定^[26]。一种方法是测量光在腔中的衰荡时间,另一种方法是测量腔内已知浓度气体的吸收光谱。本研究通过测量已知浓度的水蒸气的吸收光谱来计算透镜的反射率,通过混合不同流量的空气(已知含水率)和氮气获得不同浓度的水蒸气。

表1 不同水蒸气浓度对应的反射率

Table 1 Reflectivity corresponding to different water vapor concentrations

Pressure /hPa	0.189	0.361	0.438	0.504	0.601	0.719
$R(7036.5\text{ cm}^{-1})$	0.99912	0.99919	0.99922	0.99923	0.99922	0.99920

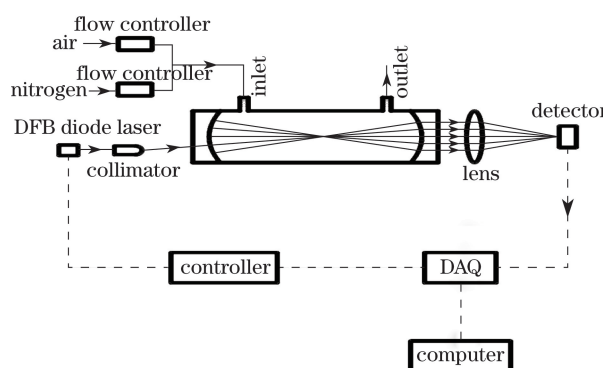


图1 离轴积分腔输出光谱的实验装置图
Fig. 1 Experimental setup of off-axis integrated cavity output spectrum

图3(a)是不同分压下(0.189,0.438,0.504,0.601,0.361,0.719 hPa)水蒸气的吸收光谱。由图3(b)可见,不同分压下水蒸气的积分吸收度与其分压呈良好的线性关系,对应的反射率如表1所示,反射率平均值为0.99920。标定的反射率与厂家的标称数据相差0.05%,这主要是由实验系统中的两片镜片不能完全对齐或镜片上可能有细微附着物引起的。

为了验证系统的探测灵敏度,测量了空气/氮气混合气体在 7036.5 cm^{-1} 附近的吸收光谱,该处吸收谱线的强度为 $3.824 \times 10^{-22}\text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$,实验结果如图4所示,氮气和空气混合气体中水蒸气的体积分数为0.2%。测得的吸收峰峰值为0.201,采用Voigt拟合后,拟合残差对应的标准差为0.005,从而可推算出信噪比为40,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐的以三倍信噪比

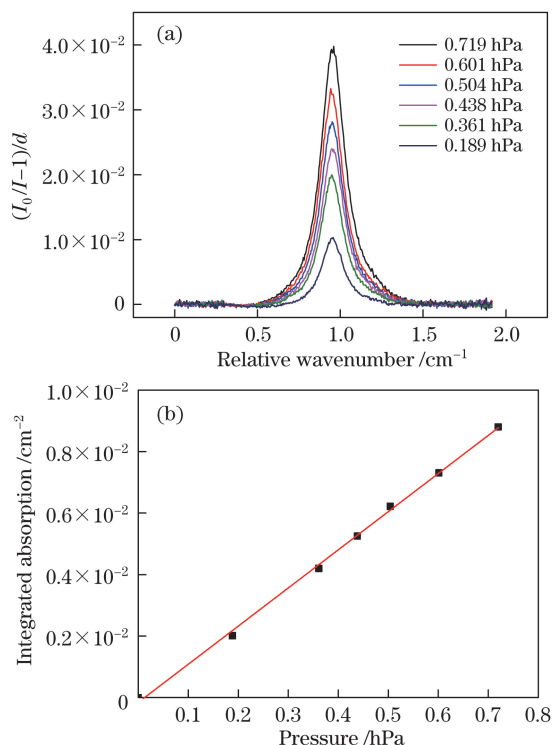


图 3 (a)不同分压下水蒸气的吸收光谱;
(b)水蒸气分压力与积分吸收的关系

Fig. 3 (a) Absorption spectra of water vapor at different partial pressures; (b) relationship between water vapor partial pressure and integrated absorption

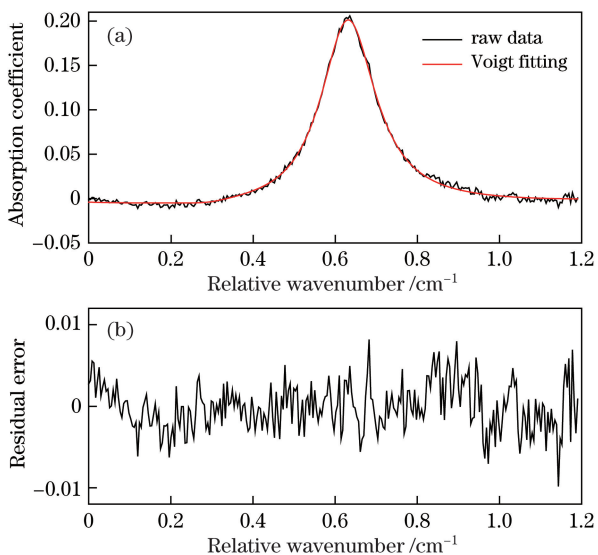


图 4 水蒸气吸收系数拟合图。(a)实验数据及拟合线;
(b)对应的拟合残差

Fig. 4 Fitting diagrams of absorption coefficient of water vapor.
(a) Experimental data and fitting line;
(b) fitting residual error

为检测下限可推出系统的测量下限为 15×10^6 , 从而可推算出该系统的测量灵敏度为 $7.07 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ 。为了对该系统的测量精度进行研究, 通过改变氮气

和空气的混合比例, 制备了水蒸气体积分数分别为 2.3×10^{-5} 、 5.0×10^{-5} 、 1.0×10^{-4} 、 1.9×10^{-4} 、 3.0×10^{-4} 、 4.0×10^{-4} 的混合气体。已知浓度和计算数据之间的比较结果如图 5 所示。由图 5 可见, 水蒸气浓度的测量值与已知值匹配良好, 测量偏差小于 5%。

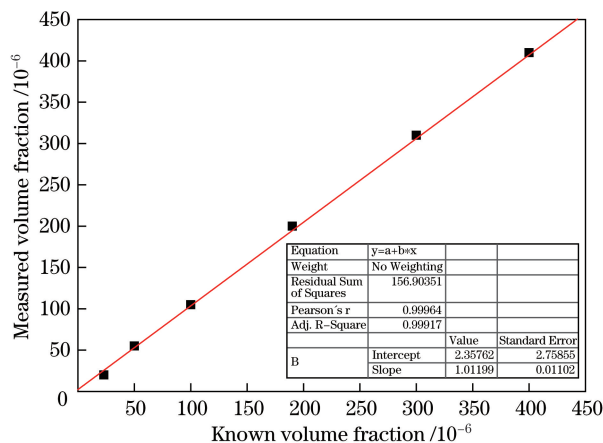


图 5 测量浓度与已知浓度的对比
Fig. 5 Comparison of measured concentration and known concentration

进一步向腔内充入不同流量 (600, 500, 400, 200 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 的氮气, 通过测量注气以及停止注气过程中水蒸气浓度的变化来验证系统的在线连续测量性能。由图 6 可知, 刚注入氮气时, 腔内水蒸气的浓度呈线性降低, 下降的速率分别为 4.936×10^{-4} 、 3.82×10^{-4} 、 2.38×10^{-4} 、 $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 此时氮气和腔内空气并没有完全混合。随后, 水蒸气浓度变化呈指数衰减的趋势。当水蒸气浓度接近常数时, 停止注入氮气, 此时水蒸气浓度在 2500 s 内从零缓慢增加到 0.005, 如图 7 所示。由图 7 可看出, 随着腔内水蒸气浓度增加, 腔内外水蒸气的浓度差逐渐减小, 周围空气中的水蒸气扩散到腔内的速率也逐渐减小。

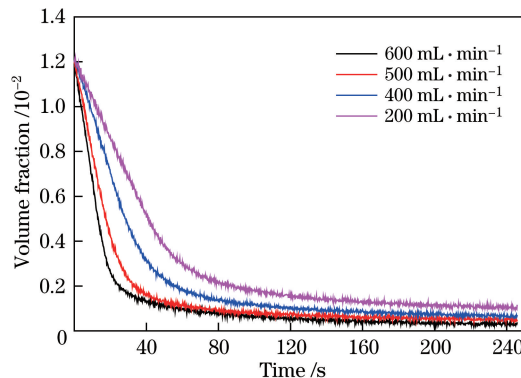


图 6 不同流量的氮气注入腔内时水蒸气浓度的变化
Fig. 6 Variation of water vapor concentration with the injection of nitrogen with different flows

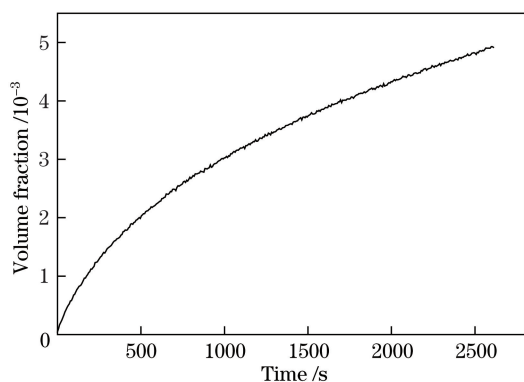


图 7 水蒸气浓度的变化

Fig. 7 Variation of water vapor concentration

5 结 论

利用中心波长为 1420 nm 的分布式反馈半导体激光器以及由两块高反射平凹透镜组成的光学谐振腔,搭建了一套基于积分腔输出吸收光谱的低浓度水蒸气测量系统,该系统可获得较长的有效光程,具有高灵敏度、高精度、测量下限低等优点。针对水蒸气在 7036.5 cm^{-1} 附近的吸收线进行了测量,结果表明该系统的测量下限为 1.5×10^{-5} 。在半导体工业的实际应用中,高纯气体含量小于 1×10^{-6} ,可以选择较强的吸收线和增加腔镜距离的措施来降低测量下限。进一步研究后发现,如果选择水蒸气在 7181.19 cm^{-1} 附近的强吸收线,吸收线强可增加 30 倍,假设腔长同时增加 10 倍到 2 m,则测量下限可低至 5.0×10^{-8} ,通过增加腔镜的有效反射率完全可以将测量下限降低至 1.0×10^{-8} 级,该方法可满足半导体生产工艺过程中对低浓度水蒸气的监测要求。

参 考 文 献

- [1] Thomas R W. Moisture myths and microcircuits[J]. IEEE Transactions on Parts, Hybrids and Packaging, 1976, 12(3): 167-171.
- [2] Zheng T G, Xu A B. Analysis of components of airborne electronic equipment subjected to reliability growth and qualification tests[J]. Electronic Product Reliability and Environmental Testing, 1998(4): 25-29. 郑廷圭, 徐爱斌. 机载电子设备可靠性增长与鉴定试验中元器件失效分析[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 1998(4): 25-29.
- [3] Zhou S, Han Y L, Li B C. Trace moisture measurement with $5.2\text{ }\mu\text{m}$ quantum cascade laser based continuous-wave cavity ring-down spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(12): 3848-3852.
- [4] Bohren C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles[M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2004.
- [5] Cui X J, Dong F Z, Zhang Z R, *et al.* Studies on improving measurement sensitivity of HONO based on second harmonic wavelength modulation technology[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(6): 0630006. 崔小娟, 董凤忠, 张志荣, 等. 基于二次谐波调制技术提高 HONO 测量灵敏度的方法研究[J]. 光学学报, 2015, 35(6): 0630006.
- [6] Yang B, Pan K W, Yang H N, *et al.* Application conditions of scan-wavelength direct absorption spectroscopy for combustion diagnosis[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2015, 37(5): 445-449. 杨斌, 潘科玮, 杨荟楠, 等. 波长扫描直接吸收光谱法燃烧诊断技术适用情况讨论[J]. 上海理工大学学报, 2015, 37(5): 445-449.
- [7] White J U. Long optical paths of large aperture[J]. Journal of the Optical Society of America, 1942, 32(5): 285-288.
- [8] White J U. Very long optical paths in air[J]. Journal of the Optical Society of America, 1976, 66(5): 411-416.
- [9] Herriot D R, Schulte H J. Folded optical delay lines[J]. Applied Optics, 1965, 4(8): 883-889.
- [10] O'Keefe A, Deacon D A G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources[J]. Review of Scientific Instruments, 1988, 59(12): 2544-2551.
- [11] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A. Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 371(3/4): 284-294.
- [12] O'Keefe A, Paul J B. Cavity ring down laser absorption spectroscopy: History, development, and application to pulsed molecular beams[J]. Chemical Reviews, 1999, 97(1): 25-51.
- [13] Cheskis S, Derzy I, Lozovsky V, *et al.* Cavity ring-down spectroscopy of OH radicals in low pressure flame[J]. Applied Physics B, 1998, 66(3): 377-381.
- [14] Macko P, Romanini D, Mikhailenko S N, *et al.* High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of water in the region of the $1.5\text{ }\mu\text{m}$ atmospheric window[J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2004, 227(1): 90-108.
- [15] Romanini D, Kachanov A A, Sadeghi N, *et al.* CW cavity ring down spectroscopy[J]. Chemical Physics

- Letters, 1997, 264(3/4): 316-322.
- [16] Engeln R, Berden G, Peeters R, *et al.* Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy[J]. Review of Scientific Instruments, 1998, 69(11): 3763-3769.
- [17] O'Keefe A, Scherer J J, Paul J B. CW integrated cavity output spectroscopy[J]. Chemical Physics Letters, 1999, 307(5/6): 343-349.
- [18] Paul J B, Lapson L, Anderson J G. Ultra sensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment[J]. Applied Optics, 2001, 40(27): 4904-4910.
- [19] Baer D S, Paul J B, Gupta M, *et al.* Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy[J]. Applied Physics B, 2002, 75(2): 261-265.
- [20] Engel G S, Drisdell W S, Keutsch F N, *et al.* Ultrasensitive near-infrared integrated cavity output spectroscopy technique for detection of CO at 1.57 μm : New sensitivity limits for absorption measurements in passive optical cavities[J]. Applied Optics, 2006, 45(36): 9221-9229.
- [21] Zhao W X, Gao X M, Deng L H, *et al.* Absorption spectroscopy of formaldehyde at 1.573 μm [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2007, 107(2): 331-339.
- [22] Zhao W X, Gao X M, Zhang W J, *et al.* High-sensitivity off-axis integrated cavity output spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(8): 1260-1264.
赵卫雄, 高晓明, 张为俊, 等. 高灵敏度离轴积分腔输出光谱技术[J]. 光学学报, 2006, 26(8): 1260-1264.
- [23] Li S C, Yu Q X, van Herpen M, *et al.* Cavity enhanced absorption spectroscopy for N₂O detection at 2.86 μm using a continuous tunable color center laser[J]. Chinese Optics Letters, 2003, 1(6): 361-363.
- [24] Pei S X, Cui F P, Zhang C Y, *et al.* Detection of water vapor based on integrated cavity output spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(12): 3655-3659.
裴世鑫, 崔芬萍, 张成义, 等. 基于积分腔输出光谱技术的水汽探测研究[J]. 光学学报, 2010, 30(12): 3655-3659.
- [25] Wu T, Xu D, He X D, *et al.* Off-axis integrated cavity output spectroscopy technique based on wavelength modulation[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(8): 0830002.
吴涛, 徐冬, 何兴道, 等. 基于波长调制的离轴积分腔输出光谱技术[J]. 光学学报, 2017, 37(8): 0830002.
- [26] Zhao W, Gao X, Chen W, *et al.* Wavelength modulated off-axis integrated cavity output spectroscopy in the near infrared[J]. Applied Physics B, 2007, 86(2): 353-359.