

新颖的激光清洗技术*

王 豫 陆冬生 安承武

(华中理工大学激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要 利用激光来清除各种器件及材料表面上吸附的各种微粒及污染物, 是近年来激光技术应用的一个迅速发展的方向. 文章概述了激光清洗技术的最新发展, 介绍了激光清洗技术的基本工艺过程及物理机制, 讨论了其应用及发展方向等有关问题.

关键词 激光应用, 污染物, 清洗技术

Abstract The removal of contaminants from device and material surfaces is a newly developing aspect of laser technology application. These laser cleaning techniques are outlined; the basic process, physical mechanism and related problems of future applications and developments are discussed.

Key words laser application, contaminant, cleaning technique

谈到清洗, 我们很容易联想到水或其他液体. 因为用液体来清洗固体表面的污染是目前生产和生活中最常用的方法. 而说到利用激光来实现各种清洗过程, 则不免使人感到有几分新颖, 光和水毕竟相差太远. 其实, 激光清洗技术的优点是现有任何一种清洗技术所不能比拟的. 激光清洗技术不但具有巨大的应用前景, 而且其中也不乏重要的科学价值. 本文拟就此做一些基本的介绍.

1 清洗的意义及常规清洗方法的不足

器件和材料表面的清洗一直是工业生产和科学研究中的一个重要环节, 因为各种污染物可能会造成器件和材料的严重损坏. 例如, 在半导体生产过程中, 50% 的损失来源于等离子体蚀刻及喷镀工艺中的尘埃粒子污染^[1]. 随着现代科学技术的发展, 电子器件的尺度和精密机械的配合间隙愈来愈小, 亚微米级微粒的污染也会带来很大危害, 这就对清洁程度提出了更为苛刻的要求. 为了消除各种污染, 人们作出了很大努力, 发展很多清洗技术, 如超声清洗、高压喷射清洗、化学溶液清洗、真空中的热清

洗, 等等. 可是, 这些传统的清除污染技术已经不能适应科学和技术的发展了. 这有两个主要的原因: 首先, 传统的清洗技术, 都是通过溶解、化学反应或施加机械力等手段来清除表面上的污染物质, 而传统的清洗技术很难除去亚微米级的吸附粒子. 其次, 传统的清洗方法往往会造成更大范围的新污染. 例如, 广泛使用的超声清洗方法, 要求把被清洗物体置于一些化学溶液之中, 常用的有 CFC(碳氟化合物)等, 这些化学物质, 尤其是 CFC, 可以破坏臭氧层, 并且危害人体的健康^[2]. 90 年代发展的激光清洗技术不仅克服了传统清洗技术的上述两个主要不足, 而且还有一些新的优越之处. 在这方面国外的研究已经相当深入, 基本达到实用化, 在国内则起步较晚. 目前, 华中理工大学激光技术国家重点实验室也开展了此项研究工作.

2 激光清洗的工艺过程和基本机理

激光清洗过程实际上是激光与物质相互作用

* 激光技术国家重点实验室资助项目.

1996 年 1 月 22 日收到初稿, 1996 年 4 月 15 日收到修改稿.

用过程. 它在很大程度上取决于污染物质在固体表面上的附着(吸附)方式. 因此, 研究激光清洗时首先应该了解污染物质与表面的基本相互作用.

2.1 几种基本的附着(吸附)力

一般来讲, 污染物质是依靠范德瓦耳斯力、

毛细力和双静电层力来附着在基体表面上的. 这三种力如图 1 所示.

范德瓦耳斯力是微米级污染物的主要附着力. 它起因于一个物体中的瞬时偶极矩和另一个物体中感生的偶极矩间的相互作用. 设附着的粒子是直径为 d 的球体, 那么可求得此小球

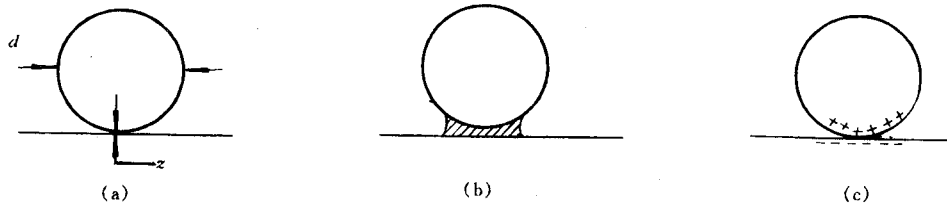


图 1 微粒在固体表面上吸附时的三种基本力示意图^[3]

与一个平面基体间的范德瓦耳斯吸引力为

$$F_v \approx hd/16\pi z^2, \quad (1)$$

式中 h 是与材料有关的列弗西兹 - 范德瓦耳斯常数, z 是小球与基体的微观最近距离, 见图 1(a). 考虑到平面及小球会有畸变, 实际上的范德瓦耳斯力可以比(1)式给出的值大很多.

毛细力来自于很薄的液体层(如大气湿度)在粒子和基体表面之间微小空隙处产生的凝聚, 如图 1(b)所示. 其大小为

$$F_o = 2\pi\gamma d, \quad (2)$$

γ 是液体的单位面积表面能.

粒子和基体间也可出现电荷的输运而使得两者带异性电荷. 此时有吸引的双静电力存在, 如图 1(c)所示. 其值为

$$F_e = \pi\epsilon_0 U^2 d/2z, \quad (3)$$

式中 U 为接触势差, ϵ_0 为真空介电常数.

重要的是, 这些附着力比重力大几个数量级且都与粒子直径 d 有关. 随着粒子半径减小, 这些力呈很慢的线性衰减. 由牛顿定律, $F = ma$, 而粒子质量 $m \sim d^3$, 于是 $a \sim d^{-2}$, 可见, 当一个粒子附着于表面之后, 它的尺度越小, 清除它所需的加速度就越大, 对于常规的清洗技术而言也就越困难.

2.2 激光清洗的工艺流程

图 2 是激光清洗的基本框图. 激光器输出所要求的激光, 自动化光束传输系统主要保证

激光能量在其截面上分布均匀, 而且根据指令自动调整光路等. 控制系统自动监视和管理污染层的清除, 包括激光的控制和样品运动的控制等. 必要时还应加上废气处理系统, 以处理带有被清除掉的污染粒子的空气. 根据清洗时所需条件的不同, 激光清洗有干法和湿法两种方式. 干法清洗是指激光直接辐照在被清洗表面上, 而湿法清洗则要求先在物体表面上形成一层连续的辅助液体膜之后再激光辐照.

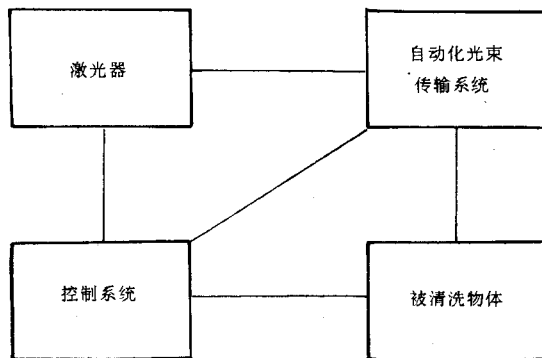


图 2 激光清洗装置的基本框图

衡量激光清洗的优劣有三个方面的判断标准: 第一是清洗效果, 即是否完全清除了污染物质; 第二是清洗效率, 达到同样清洗效果时所需激光的能量密度及脉冲个数越少, 其清洗效率也就越高; 第三是被清洗物体表面的损伤程度.

Tam 等人^[3] 使用脉宽为 20ns、能量为

350mJ/cm² 的脉冲准分子激光清除了干燥的 Si 基体表面上尺寸为 0.3μm 的氧化铝吸附粒子。他们发现清除效果很好,甚至可以把表面上沟道内的粒子清除。Lu 等人^[2] 使用能量为 450mJ/cm² 的准分子激光,只用了 25 个脉冲,就完全清除了金属表面上的环氧树脂污染物。这种入射激光为基体所吸收的干法激光清洗技术具有十分重要的应用价值。

Kelley 等人^[4] 报道了激光为污染物所吸收的干法清洗工作。采用脉宽 20ns、能量为 650mJ/cm² 的 Nd:YAG 激光可从锂铌酸盐及体表面上除去微米级钨粒子,其清洗效果为 95% 左右。但是同样条件下对环氧树脂的清洗效果不到 5%。因此,光能只被污染物吸收的干法激光清洗技术只适用于除去特定的污染物质。

Tam 等人^[3] 发现,使用波长为 248nm、能量为 200mJ/cm² 的脉冲激光干法清洗 Si 表面上 0.2μm 的金粒子时,清洗效果几乎为零,如果增加激光能量,金粒子就开始熔化,甚至变大,清洗效果并没有提高。但是,施加了微米级的辅助水膜之后,只用了相同能量的 4 个激光脉冲就使清洗效果猛增到几乎百分之百。湿法清洗由于辅助液膜的引入而显著提高了清洗效果。但是,当选择入射激光波长,使之仅为液体膜所吸收时,清洗效果却明显降低,与干法清洗的情况相同,增加激光能量并不能提高清洗效果。Imen 等人^[5] 使用 CO₂ 激光器作为光源,让辐射一部分为基体吸收,另一部分为液膜所吸收,清除了 Si 表面上的 Al₂O₃ 粒子。但是,他们使用的激光能量达到了几十 J/cm² 量级,其清洗效率并不高。可见,只有基体吸收的湿法清洗技术具有最高的清洗效率。这就意味着,达到同样甚至更好清洗效果时此种方法所需要的激光能量或脉冲数目都是最小的,这就明显降低了损伤基体表面的可能性,也降低了清洗成本和时间。

无论激光是被何种物质所吸收,清洗效果都与脉冲激光的时宽有极大关系。在同样的条件下,ns 级脉冲的清洗效果最好,μs 级脉冲的

清洗效果不大,而 ms 级脉冲的清洗效果基本上为零。影响清洗效果的因素还有液体的种类^[3],但这方面的工作尚有待系统研究。

湿法清洗和干法清洗比较而言,二者各有优劣。从前述的三个判断标准来看,湿法清洗的效果和效率都是最好的,也不会损伤被清洗物体。但是,湿法清洗以在基体上首先形成适当的液膜为条件,这就大大限制了其应用。干法清洗虽然在某些情况下清洗效率及清洗效果逊色于湿法清洗,但它不需要辅助的液体,可在大气中直接进行清洗,也可很方便地实现原位 (in situ) 清洗和选区清洗。

2.3 激光清洗的基本机制

激光清洗的基本机制包括一系列复杂的物理及化学效应。到目前为止,还没有一个统一全面的定量理论模型。激光清洗过程中的基本动力学过程是,物质吸收入射光能之后,产生瞬态超热 (superheating), 温度骤然升高,没有辅助液膜时,虽然这个温升尚不足以使基体表面蒸发(否则就会造成表面损伤),但由此而带来的基体表面热膨胀产生了一个很大的加速度,使得吸附的微粒被喷射出去。这一过程可以认为是在脉冲激光持续时间内完成的。我们可以通过一个简单的估算来说明这一物理机制。考虑自由固体表面,单位面积入射激光能量为 F , 脉宽为 τ , 那么表面的温升 ΔT 近似为

$$\Delta T = (1 - R)F/\rho c \mu, \quad (4)$$

式中 R 是表面的激光反射率, ρ 是基体密度, c 是其比热, μ 是激光持续时间 τ 内基体中的热扩散长度。

由上述温升 ΔT 导致的基体线膨胀(沿垂直基体表面方向) H 为

$$H \approx \alpha \mu \Delta T = (1 - R)F\alpha/\rho c, \quad (5)$$

式中 α 是热膨胀系数。假设是强吸收且取 $F = 1\text{J}/\text{cm}^2$, $\alpha = 1 \times 10^{-5}\text{K}^{-1}$, $\rho = 3\text{g}/\text{cm}^3$, $c = 0.4\text{J}/\text{gK}$, 那么, H 约为 10^{-6}cm 量级。取 $\tau = 10\text{ns}$, 就有

$$a \sim H/\tau^2 \sim 10^{10}\text{cm}/\text{s}^2.$$

可见,激光清洗产生的加速度约为重力加速度的 10^6 倍。正是这个巨大的加速度产生了

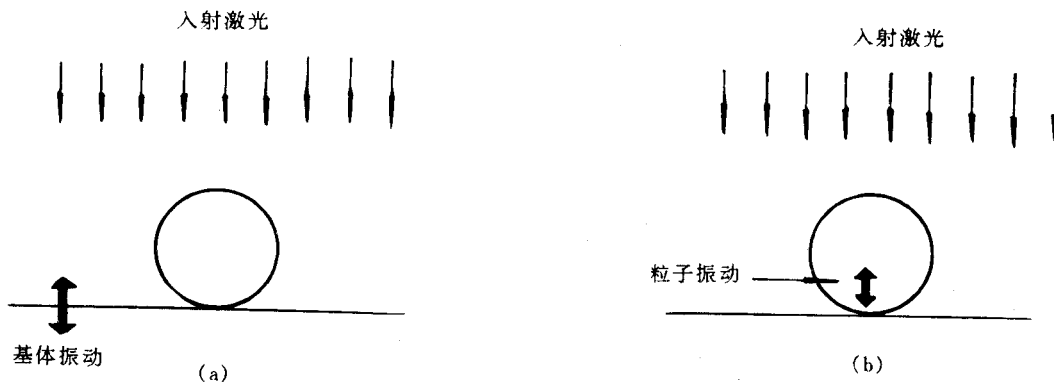


图3 干法激光清洗的动力学过程示意图^[3]
(a)激光为基体所吸收; (b)激光为吸附粒子所吸收

吸附微粒的急剧喷射. 图3是干法清洗的动力学过程示意图.

有液膜存在时, 基体/液膜界面处的瞬间升温远超过液体的汽化(蒸发)温度, 形成液体的爆炸性蒸发, 产生很强的瞬态压力. 由于此过程涉及到液体的相变过程, 而且缺乏对于液体瞬时爆炸性蒸发的深入研究, 所以很难给出定量的描述. Park等人报道了脉冲约为200ns的

TEA CO₂ 脉冲激光可把水微滴加热至305℃, 在2μs左右爆炸. Tam等人认为在激光清洗中水膜的超热可能会达到370℃, 此时产生的瞬态最大压力约为200个大气压. 对直径为1μm的粒子而言, 此压力约为其重量的10亿倍. 如此巨大的压力完全可以克服粒子和基体间的各种附着力.

当光能完全为液体膜所吸收时, 上述的爆

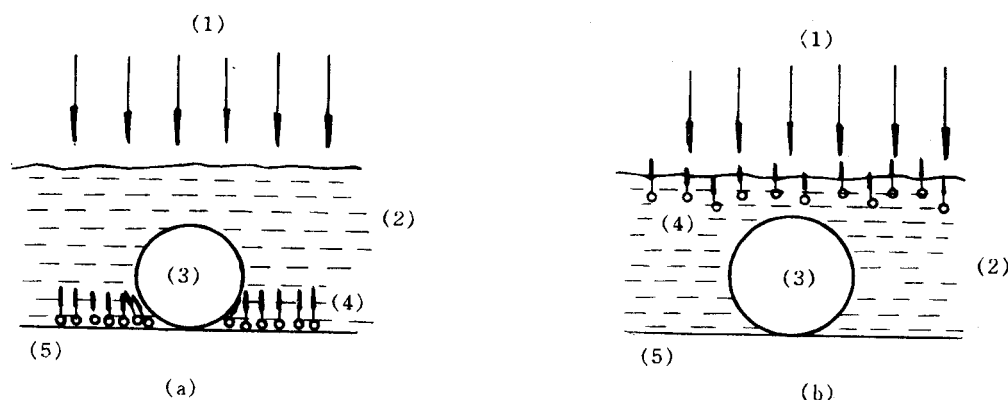


图4 有液膜存在时激光清洗的基本机制示意图^[3]
(a)激光完全被基体吸收; (b)激光完全被液体吸收
1——入射激光; 2——液体膜; 3——污染粒子;
4——爆炸性蒸发; 5——基体(被清洗物质)

炸性蒸发和瞬态冲击力产生于液膜的上部, 由于吸附微粒在液膜的下部, 这就大大降低了吸附粒子所受到的作用, 也就明显降低了清洗效果和清洗效率. 如图4所示.

3 激光清洗的应用及发展方向

迄今为止, 已报道的被清洗样品有半导体、

金属、陶瓷、各种电磁元件、宝石、金属薄膜、聚合物甚至古画等,所清除的污染物有金属粒子、化合物粒子、灰尘、各种有机物等。可见,激光清洗技术的应用前景十分广阔。半导体微电子学工业是最需要也是最适合应用激光清洗技术的生产领域。实际上,由于激光清洗技术的众多优点,它还可望在下列几个方面得到广泛的应用。

3.1 飞机和舰船表面的清洗

飞机和舰船的表面由于各种需要而喷有特殊涂料。飞机通常每4-6年需重新喷涂一次,目前采用化学方法清除原涂层,环境污染严重。另外,新型复合飞机材料对化学品的耐受力也较差。对于舰船来讲,为保证航速及机动能力,也需要定期停航清洗,重新喷涂保护层,这种方法比较费时、费力,也有污染环境的危险。如果采用激光清洗,那么不仅避免了环境污染,而且也大大缩短了清洗时间,降低了劳动强度。在德国已有专门化的激光清洗公司。据报道,他们采用400Hz的2kW CO₂激光器,激光束通过带有传感头的机械手有序地工作,一小时内很容易地清除掉飞机上10m²的油漆。而美国试用1.8kW的Nd:YAG激光器和Polymicro光纤传输系统,可对150m之外的物体进行激光清洗。这在常规清洗技术中是难以做到的。

3.2 电瓷绝缘子的清洗

在各种输电线路中少不了电瓷绝缘子,其表面很容易沾染各种污秽,如尘埃,鸟粪等。这些污染物,在环境湿度增加使得绝缘子表面湿润时,其绝缘电阻迅速下降,形成沿绝缘子表面的污秽闪络放电,往往造成电网大面积停电。统计表明,雾天的污闪事故占电力线路事故的21%。目前防污闪的主要措施是带电水清洗,定期清扫,涂覆硅脂甚至更换绝缘子。这些方法的工作量很大,劳动强度也很大。据统计,冲洗和更换绝缘子占线路检修工作量的60-70%^[9]。因此,对电瓷绝缘子的清洗是电力部门一直没有很好解决的问题。由于激光清洗的上述优点,它极有希望在此领域得到广泛应用。

3.3 医疗器械的清洗

在医院中,医疗器械的清洗消毒是一项非

常重要的工作。一般的清洗消毒过程是先用水或其他溶液清洗之后再用高温高压消毒灭菌。由于中间环节多,增加了疾病传染的可能性,清洗消毒时间较长,而且产生大量污水污物。而利用脉冲激光在材料表面产生高压高温,不但可以快速地清除医疗器件上的各种污迹,而且也可以杀死各种细菌与病毒,同时达到了清洗和消毒的双重目的,大大减少了中间环节,节约了清洗时间。

3.4 文物古董的清洗

文物古董等珍贵物品由于其特有的“娇气”而使得其清洗很困难。但这却是激光清洗技术大显身手的领域。英国用激光清洗了伦敦国会议事堂的雕像,法国也用激光清除了亚眠大教堂雕塑表面上的污垢物。在希腊,人们甚至用紫外激光清洗了18世纪部分圣像画的表面,其激光能量为100mJ/cm²,仅用了10-15个脉冲^[10]。所有这些工作都得到了令人满意的结果。

以上这些只是激光清洗技术应用的少数几个例子。就目前的状况看,一方面要充分发挥激光清洗的巨大潜力,另一方面也要进行很多的前期研究。实际上,激光清洗技术是多学科交叉渗透的产物,它的发展有赖于众多学科的发展,如激光物理、表面及界面物理、团簇物理、等离子体物理、应用光学,等等。反过来,对激光清洗的实验和理论研究也将有力地促进相关学科的进一步发展。预计激光清洗技术的近期发展方向将是:

(1)在现有工作基础上积累更多的实验数据,确定激光能量、波长与各种基体和各种污染物的关系,确定各种基体在不同条件下的损伤阈值,深入研究各种瞬态动力学过程,建立相应的物理模型;

(2)研究多种形式的激光应用于清洗的可能性,寻找合适的辅助方法,提高清洗效果,改善清洗效率,开发简单的和多用途的激光清洗设备,也针对具体应用制备特定的激光清洗装置。

参 考 文 献

- [1] 李芳, 物理, **23**(1994), 518.
[2] Y.F. Lu et al., *Appl. Phys.*, **A59**(1994), 281.
[3] A.C. Tam et al., *J. Appl. Phys.*, **71**(1992), 3515.
[4] J.D. Kelley et al., *SPIE Proc.*, **1415**(1991), 211.
[5] K. Imen, S. J. Lee and S. D. Allen, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 203.
[6] B.S. Park et al., *Opt. Lett.*, **15**(1990), 206.
[7] 晓晨, 国外激光, No. 12(1994), 41.
[8] 友清, 国外激光, No. 5(1993), 29.
[9] 朱德恒、严璋主编, 高电压绝缘, 清华大学出版社, (1992), 311.
[10] 友清, 激光与光电子学进展, No. 5(1995), 39.

超声波在油田开发中的应用及作用机理*

郑茂俊 严焯培 储俊

(石油大学数理系, 山东东营 257062)

摘 要 综合介绍了近年来超声波在石油开采中的应用, 较详细地讨论了超声波的可能的作用机理.

关键词 超声波, 增产, 机理

1 引言

一般把频率高于 20kHz 的弹性机械波称为超声波, 由于超声波具有强烈的空化作用、机械振动作用和热效应的特点, 使它在油田开发中得到广泛的应用^[1,2], 世界上以前苏联和美国发展较快. 据国外资料报道, 经过超声波处理的油井产量可提高 40—50%, 采收率提高 10—15%, 成功率达 80% 以上. 超声技术在我国油田开发中的应用起步较晚, 应用范围还不小. 我国玉门油田自 1989 年以来共施工 170 多口井, 有效率达 87%, 累计增油近万吨. 大庆油田 1994 年从俄罗斯引进两台小直径声波作用仪, 投入现场应用之后, 也取得了一定的效果. 实验表明, 超声波还能起破乳、降粘、清蜡、防垢的作用. 本文将综合介绍近年来超声技术在石油开采中的一些主要应用, 较全面地分析、讨论其作用机理. 这有助于超声技术在我国油田开发中的应用研究及推广.

2 利用超声技术增加原油产量及其机理

随着石油及天然气的不断开采, 地层压力会下降, 此外, 在油田开发过程中, 由于油层伤害、堵塞, 加上原油和地下水在地层和设备中结垢和结蜡等原因, 油气通道被堵, 使油层渗透率降低, 产量下降, 使相当一部分油井成为低产井或停产井. 美国曾在西德克萨 9 个分开的产油区, 在 240km² 的范围内进行了 21 口井的超声波处理试验, 这些油井的总增油量为 $1.11 \times 10^4 \text{m}^3$, 投资与效益之比为 1:7.75. 前苏联在曼格什拉克、西西伯利亚、格鲁吉亚等油田采用频率为 12—80kHz, 声强为 1—2W/cm² 的声场对 18 口油井进行了处理, 处理后日净增产 201.75t, 平均增油率为 73%, 其中 6 口井有效

* 1996 年 1 月 29 日收到初稿, 1996 年 3 月 19 日收到修改稿.