

Prozessüberwachung beim Laserreinigen und Laserschichtabtrag durch Anwendung der Plasmaanalyse mittels "low resolution" Spektrometer

Dipl. Ing., Marco Lentjes, Laserzentrum FH Münster, Steinfurt, Deutschland
Prof. Dr., Klaus Dickmann, Laserzentrum FH Münster, Steinfurt, Deutschland
Prof. Dr., Johan Meijer, Universität Twente, Enschede, Niederlande

Kurzfassung

Bei der Laserreinigung und dem Laserabtrag an Mehrschichtsystemen ist es von großer Bedeutung, eine Beschädigung der zu erhaltenden Schicht zu vermeiden. Ein Verfahren zur Überwachung des Laserabtragsprozesses ist die "Laser Induzierte Plasma Spektroskopie" (LIPS) [1,2,3,4]. Unterschiede im Schichtaufbau bewirken Veränderungen im Spektrum und der Intensität des Plasmas. Ein Nachteil gebräuchlicher LIPS-Systeme sind die hohen Investitionskosten und die komplexe Handhabung. Neueste Entwicklungen in der Spektrometer-Technologie bieten inzwischen sehr kompakte Systeme mit einfacher Handhabung und niedrigen Investitionskosten [5,6]. Im Laserzentrum der FH Münster wurde ein "low cost"-LIPS-System zur Laserreinigung/-abtrag in einem Excimer-Laser und Nd:YAG-Laser (mit Frequenzvervielfachung) integriert, um den Abtragprozess zu überwachen und ggf. zu regeln. Die Schichterkennung funktioniert über lineare Korrelation mit vorher aufgenommenem Referenzspektrum [7,8,9]. Wenn der Korrelationskoeffizient sich einem vorher festgelegten Wert nähert, wird der Abtrags-/Reinigungsprozess gestoppt. Erste Tests haben positive Ergebnisse gezeigt und werden zusammen mit dem Verfahren in diesem Artikel beschrieben.

1 Einleitung

Im Allgemeinen findet das Abtragen von Schichten mit gepulster Laserstrahlung bei hohen Intensitäten statt; hieraus resultiert ein Plasma über der bestrahlten Fläche. Die Eigenschaften des Plasmas sind vornehmlich abhängig von der Laserwellenlänge, Laserintensität und chemischen Zusammensetzung der abgetragenen Materialien. Die Plasmastrahlung wird charakterisiert durch Dauer, Spektrum und Intensität.

Spektroskopische Untersuchungen von laserinduzierten Plasmen werden in vielen verschiedenen Bereichen angewendet. Die bekannteste ist die quantitative und qualitative Elementerkennung zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung [10]. Die besonderen Vorteile von LIPS liegen in seiner Schnelligkeit und der Möglichkeit, Materialien bei allen Aggregatzuständen analysieren zu können.

LIPS als Prozesskontrolle bei der Laserreinigung von Kulturgütern ist schon in vielen Applikationen erfolgreich getestet worden. Die Schichtidentifikation erfolgt hier mittels Elementerkennung mit konventionellem, hochauflösendem Spektrometer, basierend auf "intensified CCD-arrays". Diese besitzen ein großes Signal-/ Rausch-Verhältnis und eine hohe Empfindlichkeit. Nachteilig sind die hohen Investitionskosten, Komplexität und die aufwendige Handhabung des Systems.

In dieser Studie wird die Plasmastrahlung verwendet zur Online-Prozessüberwachung bei der Laserreinigung und dem Laserabtrag mittels eines "low resolu-

tion" Spektrometer "mit non-intensified CCD-array". Dieses Spektrometer ist gekennzeichnet durch seine große spektrale Bandbreite, niedrigere Auflösung und Empfindlichkeit. Die Investitionskosten und die Komplexität sind deutlich niedriger als bei gebräuchlichen LIPS-Systemen.

Durch diese Eigenschaften eignet sich dieses System nicht zur Bestimmung einzelner Elemente. Es hat sich jedoch gezeigt, dass für die Schichterkennung dieses nicht zwingend nötig ist [11,12]. Jede Schicht hat ihren eigenen spektralen "fingerprint" und unterscheidet sich hiermit von den anderen Schichten in einem Mehrschichtsystem. Mittels linearer Korrelation ist es trotz Spektrometer mit geringerer Auflösung möglich, einzelne Schichten anhand von Referenzspektren zu detektieren.

2 Laserinduziertes Plasma

Für das Induzieren von Plasmen bei LIPS-Experimenten werden gepulste Laser angewendet. Eine Vielzahl unterschiedlicher Prozesse findet statt, abhängig von verschiedenen Parametern wie: Laserwellenlänge, Pulsdauer, Pulsenergie, Spotgröße und elementare Zusammensetzung der Probe. Das physikalische Prinzip kann unterteilt werden in drei Zeitabschnitte (**Bild 1**).

Im ersten Zeitabschnitt (a) erwärmt und verdampft der Laser eine dünne Schicht der Probe durch linearer oder nicht-linearer Absorption der Laserstrahlung.

Die einzelnen freien Elektronen in dem Dampf absorbieren weiterhin Photonen und erwärmen sich durch inverse Bremsstrahlung. Es bildet sich eine Elektronenwolke, die in einem Lawineneffekt ionisiert wird. So entsteht Plasma, ein Mix von Atomen, Ionen und Elektronen.

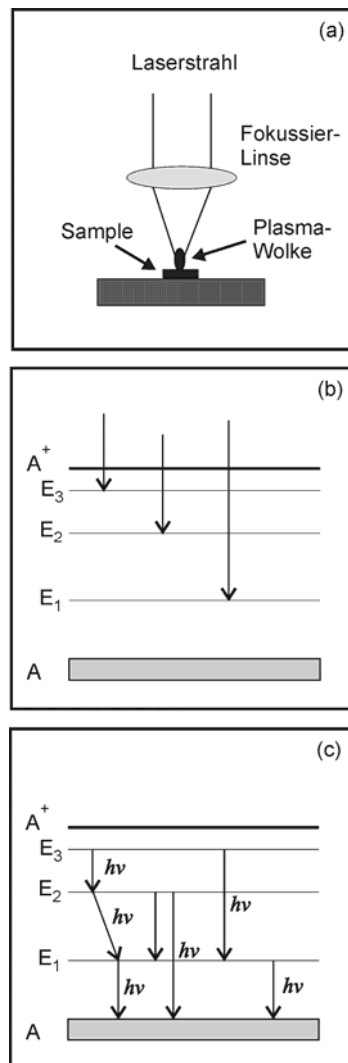


Bild 1 Zeitlicher Verlauf von laserinduzierten Plasmen (a) Plasma-Erzeugung (b) Breitband-Weiß-Licht-Emission (c) Atom-Linien-Emission [13]

Der zweite Zeitabschnitt (b: Dauer von einigen Hundert Nanosekunden) ist gekennzeichnet durch eine kontinuierliche, breitbandige Weißlicht-Strahlung, die verursacht wird durch die Bremsstrahlung der freien Elektronen und Elektron-Ion-Rekombination. Einige Linien ragen aus dem Strahlungsspektrum hervor und können als elementare Linien identifiziert werden.

Der letzte Zeitabschnitt (c: Dauer von einigen Mikrosekunden) wird dominiert durch diskrete Spektrallinien, verursacht durch Rückfall im Energie-Niveau (z. B. von $E_3 \rightarrow E_2$ unter Ausstrahlung von $h \cdot \nu$), kor-

respondierend zu den Elementen in der Probe. Die Intensität der Linien ist dabei proportional zu der Konzentration der Elemente in der Probe. Dieser Zeitabschnitt wird verwendet für konventionale LIPS-Messungen.

Dass Material für die LIPS-Analyse verdampft werden muss, ist in diesem Fall kein Nachteil, da lediglich die Plasma-Strahlung dieses Prozesses genutzt wird. Durch die Anwendung von optimalen Laserparametern beim Abtragen und Reinigen kann die Laserenergie nicht beliebig erhöht werden, um eine helle Plasma-Strahlung zu erzeugen. Im Fall von geringer Plasma-Strahlung wird das Detektieren mit einfachem Spektrometer kritisch oder evt. unmöglich.

Dadurch, dass die Schichterkennung bei einfachem Spektrometer nicht via Elementerkennung geschieht, ist man nicht beschränkt auf den Zeitabschnitt c, sondern kann auch Zeitabschnitt b nutzen. Der Vorteil von Abschnitt b ist die höhere Plasma-Intensität als in Abschnitt c. Der Nachteil ist die geringere Differenz zwischen Spektren von unterschiedlichen Schichten durch die starke, kontinuierliche Weißlicht-Strahlung.

3 Integration des Spektrometers in zwei Lasersysteme (IR,UV)

Zum Testen der Möglichkeiten des Miniatur-Spektrometers als Überwachungssensor während der Laserreinigung und des Abtrags ist das Spektrometer-System implementiert in zwei Lasersysteme, ein KrF-Excimer-Laser und ein Nd:YAG-Reinigungssystem.

Das Spektrometer ist kundenspezifisch konfiguriertes „Ocean Optics HR2000 UV-VIS“ Miniatur Faser Optik Spektrometer. Zur Einkopplung der Plasma-Strahlung in das Spektrometer wird eine 2 m lange 600 μm Glasfaser benutzt. Die Plasma-Strahlung wird mittels eines Kollimators in die Glasfaser fokussiert. Die Liniendichte des Gitters (300 Linien/mm) und der Eintrittsspalt ergeben eine Spektralbandbreite von 200 bis 1100 nm mit einer Auflösung von 2 nm. Das Spektrometer ist außerdem ausgestattet mit einer LIPS-Erweiterung, die es ermöglicht, eine Trigger-Verzögerungszeit von $-125 \mu\text{s}$ bis $+125 \mu\text{s}$ einzustellen. Ein Computerprogramm steuert Laser und Spektrometer. Der elektronische „Shutter“ hat eine fixe Belichtungszeit von 2 ms.

Der erste experimentelle Aufbau hat als Laserstrahlquelle einen KrF-Excimer-Laser (Lambda Physics LPX 305i, 248 nm, 1 – 50 Hz, 20 – 40 ns). Der optische Aufbau ist ein Standard-Aufbau, der beim spezifischen Excimer-Masken-Abbildungsverfahren eingesetzt wird [14] (**Bild 2**). Die Kollimatorlinse und Glasfaser sind hinter dem letzten dielektrischen Spiegel angebracht, was sich in der Praxis als vorteilhaft erweist.

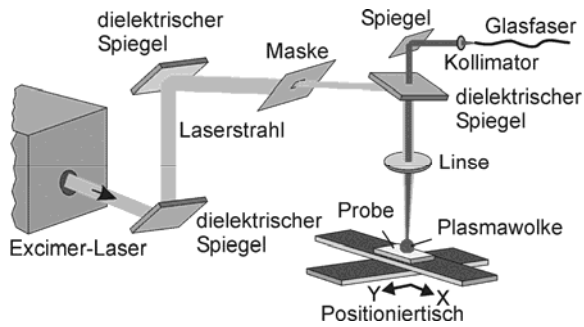


Bild 2 Glasfaser und Kollimator implementiert im 248 nm Excimer-Masken-Abbildungsverfahren-Aufbau

In dem zweiten Aufbau sind Kollimator und Glasfaser integriert in das Handstück des Nd:YAG-Reinigungslasers mit beweglichem Spiegelarm (**Bild 3**). Der Reinigungslaser Typ SAGA 220/10 von Thales ist ein blitzlampengepumpter, gütegeschalteter Nd:YAG-Laser mit Möglichkeit zur Frequenz-Verdopplung, -Verdreifachung und Vervierfachung (1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm, 1 - 10 Hz, 7 ns), basierend auf dem Oszillator-/Verstärker Prinzip. Kollimator und Glasfaser sind in dem letzten Spiegelhalter hinter dem 45°-Spiegel angeordnet.

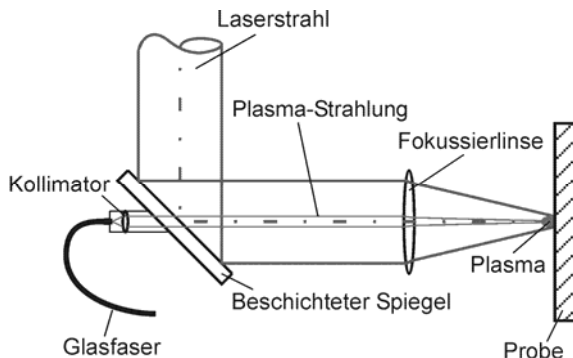


Bild 3 Strahlengang im Handstück des beweglichen Spiegelarms (Nd:YAG-Reinigungslaser); Kollimator und Glasfaser sind im letzten Spiegelhalter vor der Fokussierlinse integriert

4 Korrelationskoeffizient zum Erkennen von Schichten

Der Unterschied eines konventionellen hochauflösenden Spektrometers zu einem Miniatur-Spektrometer mit einfachem (non-intensified) CCD-array (niedrige Auflösung) liegt in der Information, die aus dem Plasmaspektrum herausgezogen werden kann. Beim hochauflösenden Spektrometer ist die Schichtenkennung via Elementerkennung möglich. Da diese Methode aufgrund der niedrigen Auflösung beim Miniatur-Spektrometer sehr schwierig ist, muss hier eine

andere Technik angewendet werden, um Schichten via Plasma-Spektroskopie voneinander zu unterscheiden. Spektren verschiedener Schichten sind einzigartige "fingerprints", die sich in der spektralen Intensität und totalen Intensität unterscheiden (s. **Bild 8a bis d**). Es gibt mehrere Möglichkeiten diese "fingerprints" durch Vergleich mit Referenzspektren einer Schicht zuzuweisen.

In dieser Studie wurde das Erkennen von Schichten via lineare Korrelation mit vorher aufgenommenen Referenzspektren durchgeführt.

Der lineare Korrelationskoeffizient ist ein dimensionsloser Index mit dem Wertebereich $-1 \leq r \leq 1$ und ein Maß dafür, inwieweit zwischen zwei Datensätzen eine lineare Abhängigkeit besteht. Der lineare Korrelationskoeffizient r wird wie folgt ausgedrückt:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (1)$$

Hierin ist \bar{x} der Mittelwert von allen x_i -Werten und \bar{y} der Mittelwert von allen y_i -Werten. Ein Datensatz besteht maximal aus 2048 x - und y -Werten, wenn zwei Spektren miteinander korreliert werden (das angewendete Spektrometer verfügt über einen CCD-array mit 2048 Pixel). Die Intensität der Pixel des Referenzspektrums formen den x -Datensatz, und die Intensität der Pixel von dem neu gemessenen Spektrum formen den y -Datensatz. Jedes Pixel resultiert hierdurch in einen x_i -Wert (Referenzspektrum) und in einen y_i -Wert (neu gemessenes Spektrum), der in eine Punkt-Grafik übereinander aufgetragen werden kann (**Bild 4**).

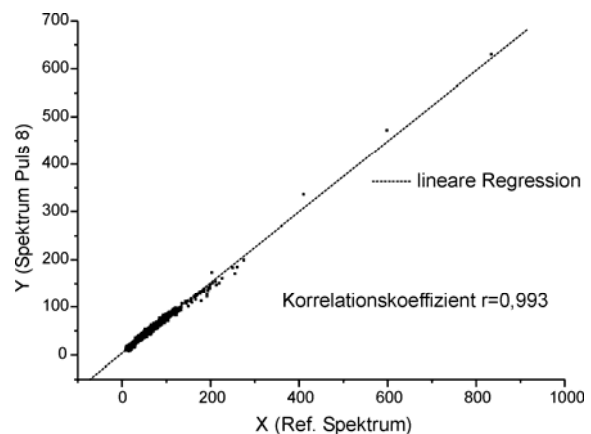


Bild 4 Korrelation vom Spektrum des 8. Abtragspulses mit einem vorher gespeichertem Referenzspektrum. Der Wert des Korrelations-Koeffizienten von $r = 0,993$ zeigt für diesen Fall einen nahezu idealen linearen Zusammenhang des x_i, y_i -Werte

Die Grafik in **Bild 4**, die die Korrelation zwischen einem Abtragspuls und einem vorher gespeicherten Referenzspektrum darstellt, hat einen Korrelationskoeffizienten, der dem Wert 1 sehr nahe kommt. Es ist erkennbar, dass beide Spektren fast identisch sind, woraus in den meisten Fällen die Schlussfolgerung gezogen werden kann, dass beide Spektren zur gleichen Schicht (Material) gehören.

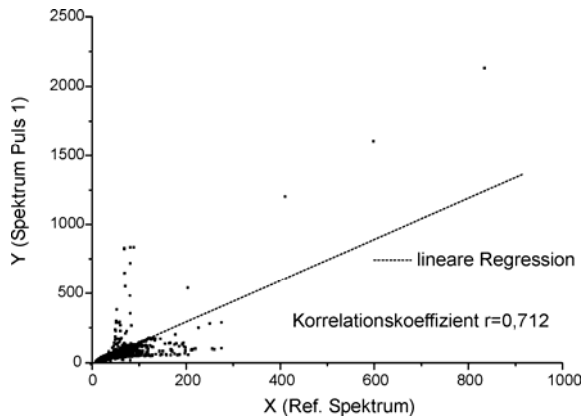


Bild 5 Korrelation vom Spektrum des 1. Abtragspulses mit einem vorher gespeicherten Referenzspektrum. Geringer linearer Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen (x_i, y_i) Werten. Korrelationskoeffizient $r = 0,712$

Bild 5 stellt eine Grafik dar mit einer geringeren linearen Abhängigkeit der einzelnen Punkte als in Bild 4. Das Spektrum des ersten Laserpulses wird korreliert mit dem Referenzspektrum einer abweichenden Schicht. Diese beiden Spektren haben eine geringe Korrelation, die in der Grafik durch eine "chaotische Punkteverteilung" erkennbar ist und einen niedrigen Korrelationskoeffizienten, $r = 0,712$ ergibt.

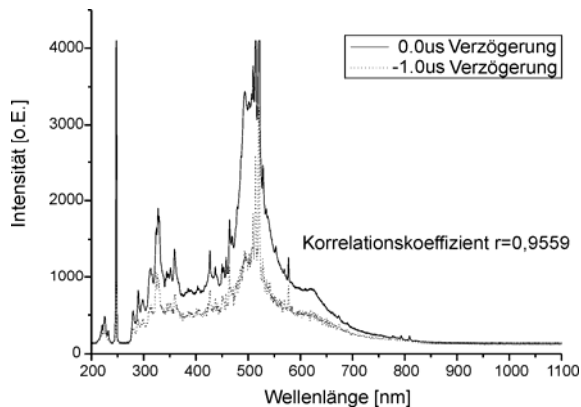


Bild 6 LIPS-Spektren von reinem Kupfer, gemessen mit unterschiedlicher Zeitverzögerung. (plasma-induziert mittels Excimer-Laser, 248 nm, 0,13 GW/cm², Spotgröße 2,6 mm²)

Ein großer Vorteil dieser Korrelationsmethode ist das Herausfiltern von Plasma-Intensitäts-Schwankungen, verursacht durch z.B. Variation der Laserpulsparame-

ter und Variationen in der Verzögerungszeit. **Bild 6** zeigt zwei Kupfer-Spektren gemessen mit unterschiedlicher Zeitverzögerung. Trotz unterschiedlicher Intensitäten sind sich beide Spektren ähnlich im Linienverlauf, woraus sich ein Korrelationskoeffizient von $r = 0,9559$ ergibt.

5 Experimentelle Resultate

Zum Testen des Korrelationskoeffizienten als Entscheidungsfaktor für kontrollierte Laserreinigung oder -abtrag, wurden Versuche an einem definierten Mehrschichtaufbau durchgeführt. Das hierfür angewendete Mehrschichtsystem ist eine „3M Laserbeschriftbare Folie“ Typennummer 7848 (Schichtaufbau dargestellt in **Bild 7**).



Bild 7 Schichtaufbau "3M Laserbeschriftbare Folie"

Diese Probe wurde verwendet, da sie aus bekannten homogenen Schichten besteht. Diese können bei gleichem Laserparameter mit wiederholbaren Pulszahlen abgetragen werden, was die Kontrolle des Miniatur-Spektrometers als Prozessüberwachungssystem vereinfacht.

Zuerst wurde von jeder Schicht ein Referenzspektrum aufgenommen (**Bild 8a bis 8d**).

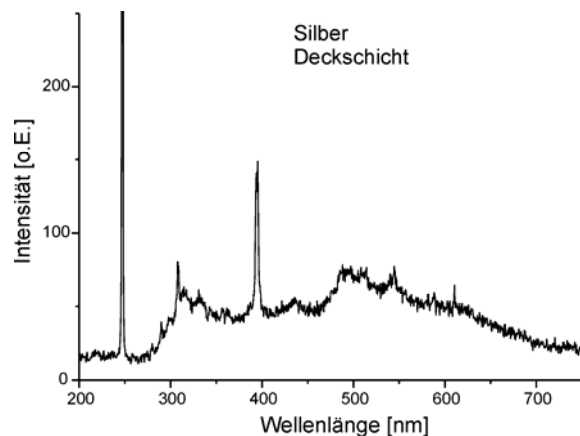


Bild 8a Referenzspektrum der silbernen Deckschicht. Aufgenommen beim 3. Laserabtragspuls, Zeitverzögerung 0,5 µs, Excimer-Laser, 248 nm, 0,05 GW/cm², Spotgröße 1 mm²

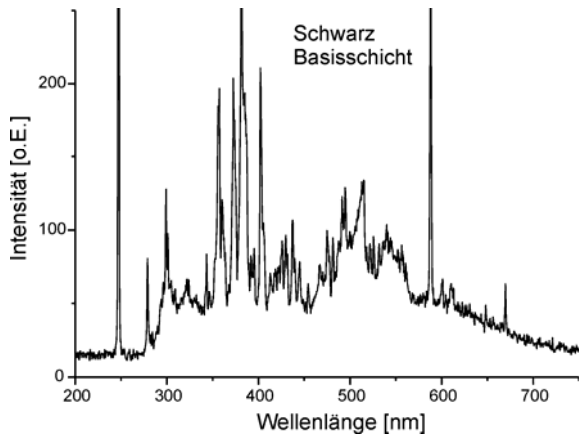


Bild 8b Referenzspektrum schwarze Basisschicht. Aufgenommen beim 8. Laserabtragspuls, Zeitverzögerung 0,5 μ s, Excimer-Laser, 248 nm, 0,05 GW/cm², Spotgröße 1 mm²

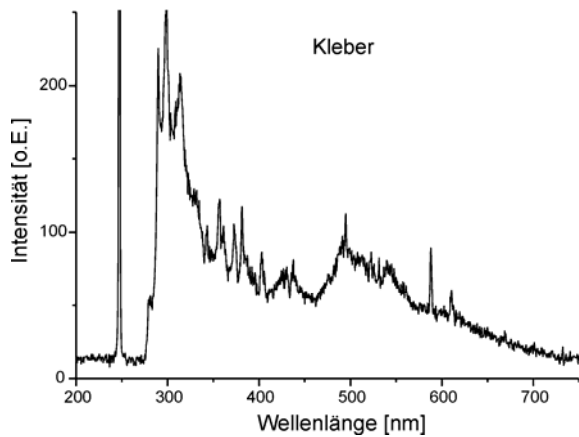


Bild 8c Referenzspektrum Kleberschicht. Aufgenommen beim 45. Laserabtragspuls, Zeitverzögerung 0,5 μ s, Excimer-Laser, 248 nm, 0,05 GW/cm², Spotgröße 1 mm²

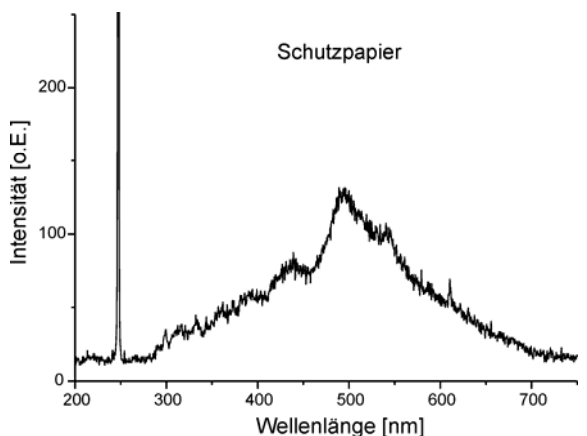


Bild 8d Referenzspektrum Schutzpapierschicht. Aufgenommen beim 58. Laserabtragspuls, Zeitverzögerung 0,5 μ s, Excimer-Laser, 248 nm, 0,05 GW/cm², Spotgröße 1 mm²

Die in allen Spektren stark ausgeprägte 248 nm-Linie kommt durch Sättigung der Pixel aufgrund der starken Laserstrahlung zustande.

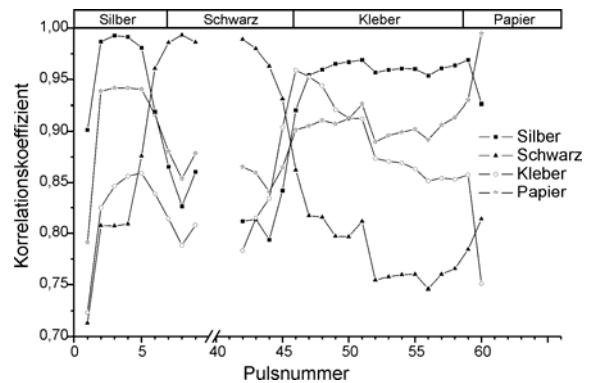


Bild 9 Korrelationskoeffizienten aufgetragen über die Anzahl der Laserabtragspulse für die vier Referenzspektren

Die Korrelationskoeffizienten wurden beim Laserabtrag nach jedem Laserpuls zwischen dem aufgenommenen Spektrum und den vier Referenzspektren berechnet. In **Bild 9** sind die Korrelationskoeffizienten über die Pulsnummern für die vier Referenzspektren aufgetragen. Der Balken oben in der Grafik zeigt, innerhalb welcher Schicht abgetragen wird. Betrachtet man die Linie, die zur Korrelation dem schwarzen Referenzspektrum zugewiesen ist, ist zu erkennen, dass sich beim Eintreffen in die schwarze Schicht der Korrelationskoeffizient dem Wert Eins nähert. Der höchste Korrelationswert wird erreicht bei gleicher Pulszahl (8), bei dem auch das Referenzspektrum aufgenommen wurde.

Die Korrelation mit den weiteren drei Referenzspektren ergibt das gleiche Ergebnis; der höchste Wert wird erreicht bei fast gleicher Pulszahl wie das Referenzspektrum aufgenommen wurde. Geringe Änderungen der Pulszahl werden verursacht durch Laserpulsvariationen.

Somit konnte gezeigt werden, dass die Anwendung des Korrelationskoeffizienten geeignet ist, um definiert den Reinigungs- bzw. Abtragsprozess in einer vorgegebene Schicht zu stoppen.

6 Zusammenfassung

Erste Tests an einer Mehrschicht-Testfolie haben gezeigt, dass das Miniatur-Spektrometer mittels linearer Korrelation ein geeignetes Sensor-System für kontrollierte Laserreinigung und Laserschichtabtrag ist. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es möglich ist, den Prozess des Laserabtrags in einer vorher festgelegten Schicht anzuhalten.

In einem nächsten Schritt soll ein Computerprogramm den Prozess in Echtzeit automatisch ausführen, so dass der PC entweder den Abtragsprozess stoppt oder ein Signal emittiert, wenn der Laser die zu erhaltende Schicht erreicht hat.

Das Korrelieren von Spektren mit Referenzspektren und der Korrelationskoeffizient als Entscheidungsfaktor in diesem Prozess bringen den großen Vorteil, dass Laserpuls-Variationen keinen bedeutenden Einfluss haben auf einen positiven Verlauf des Prozesses. Geringere Laserpuls-Variationen könnten sonst bereits große Änderungen in einem LIPS-Spektrum bewirken. Dadurch, dass beim Korrelieren von Spektren nicht einzelne Linien miteinander verglichen wurden, sondern der lineare Zusammenhang von zwei vollständigen Spektren miteinander verglichen wird, werden diesen Änderungen herausgefiltert.

In Fällen von fast gleichen LIPS-Spektren für zwei unterschiedliche Schichten wird das Unterscheiden beider Schichten via lineare Korrelation sehr schwierig oder unmöglich.

7 Danksagung

Dieses Projekt wird gefördert von der EUREGIO (INTERREG III Program) innerhalb des Vorhabens "EUREGIO CENTER für Art Restauration Technology" (ECEACT).

8 Literatur

- [1] R. Teule, H. Scholten, O.F. vd Brink, R.M.A. Heeren, V. Zafirooulos, R. Hesterman, M. Castillejo, M. Martin, U. Ullenius, I. Larsson, F. Guerra-Librero, A. Silva, H. Gouveia, M.B. Albuquerque, Controlled UV laser cleaning of painted artworks: a systematic effect study on egg tempera paint samples, *Journal of Cultural Heritage* 4, 2003, pp. 209-215
- [2] J.H. Scholten, J.M. Teule, V. Zafirooulos, R.M.A. Heeren, Controlled laser cleaning of painted artworks using accurate beam manipulation and on-line LIBS-detection, *Journal of Cultural Heritage* 1, 2000, pp. 215-220
- [3] S. Klein, J. Hildenhagen, K. Dickmann, T. Straoudaki, V. Zafirooulos, LIBS spectroscopy for monitoring and control of the laser cleaning process of stone and medieval glass, *Journal of Cultural Heritage* 1, 2000, pp. 287-292
- [4] I. Gobernado-Mitre, A.C. Prieto, V. Zafirooulos, Y. Spetsidou, C. Fotakis, On-Line Monitoring of Laser Cleaning of Limestone by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Laser-Induced Fluorescence, *Appl. Spectr.* Vol. 51, No. 8, 1997, pp. 1125-1129
- [5] M. Sabsabi, R. Heon, V. Detalle, L. St-Onge, A. Hamel, Comparison between intensified CCD and non-intensified gated CCD detectors for LIPS analysis of solid samples, *Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications*, Vol. 81 of OSA Trends in Optics and Photonics Series, OSA, Washington D.C., 2002, pp. 128-130
- [6] J.E. Carranza, E. Gibb, B.W. Smith, D.W. Hahn, J.D. Winefordner, Comparison of nonintensified and intensified CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Optics*, Vol. 42, No. 30, 2003, pp. 6016-6021
- [7] I.B. Gomushkin, B.W. Smith, H. Nasajpour, J.D. Winefordner, Identification of Solid Materials by Correlation Analysis Using a Microscopic Laser-Induced Plasma Spectrometer, *Anal. Chem.* Vol. 71, No. 22, 1999, pp. 5157-5164
- [8] I.B. Gomushkin, A. Ruiz-Medina, J.M. Anzano, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Identification of particulate materials by correlation analysis using a microscopic laser induced breakdown spectrometer, *Journal of analytical atomic spectrometry*, Vol. 15, 2000, pp. 581-886
- [9] J.M. Anzano, I.B. Gomushkin, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Laser-Induced Plasma Spectroscopy for Plastic Identification, *Polymer engineering & science*, Vol. 40, 2000, pp. 2423-2429
- [10] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Morone, A. Santagata, A. Giardini, LIBS used as a diagnostic tool during the laser cleaning of ancient marble from Mediterranean areas, *Appl. Phys.* 79, 2004, pp. 213-219
- [11] M. Lentjes, D. Klomp, K. Dickmann, Sensor concept for controlled laser cleaning via photodiode, abstract book LACONA V, 5th International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks, Osnabrück, Germany, September 15-18, 2003, pp. 193-195
- [12] M. Lentjes, K. Dickmann, Sensor-System für Echtzeitkontrolle bei der Laserreinigung, *Journal of the University of Applied Sciences Mittweida*, No. 1, 2003, pp. 68-71
- [13] M. Kompitsas, F. Roubani-Kalantzopoulou, I. Bassiotis, A. Diamantopoulou, A. Giannoudakos, Laser induced plasma spectroscopy (LIPS) as an efficient method for elemental analysis of environmental samples, *EARSel eProc.*, Vol 1, No. 1, Paris 2001, pp. 130-138
- [14] K.-H. Gerlach, J. Jersch, K. Dickmann, L.J. Hildenhagen, Design and performance of an excimer-laser based optical system for high precision microstructuring, *Optics and Laser Technology*, Vol. 29, No. 8, 1997, pp. 439-447