

硅掺杂辉光放电聚合物薄膜的热稳定性研究

张颖¹⁾²⁾ 何智兵^{1)†} 李萍²⁾ 闫建成¹⁾

1)(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

2)(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2010年12月25日收到;2011年7月18日收到修改稿)

采用等离子体辉光放电聚合技术,在不同四甲基硅烷(TMS)流量条件下制备了硅掺杂辉光放电聚合物(Si-GDP)薄膜,采用傅里叶变换红外光谱、X射线光电子能谱和热重(TG)分析技术分析了不同TMS流量对Si-GDP薄膜结构与热稳定性的影响.结果表明:随着TMS流量在0—0.06 cm³/min范围变化,Si-GDP薄膜中Si的原子含量C_{Si}为0—16.62%;含Si红外吸收峰的相对强度随TMS流量的增加而明显增大;Si-GDP薄膜的TG分析显示,温度在300℃时,随TMS流量的增加,Si-GDP薄膜的失重减少,热稳定性增强.

关键词: 硅掺杂辉光放电聚合物薄膜, X射线光电子能谱, 热稳定性

PACS: 65.60.+a, 33.60.+q, 81.15.Gh

1. 引言

空心玻璃微球(HGM)是惯性约束聚变(ICF)实验的重要靶丸,具有高强度、高稳定性、耐辐射、对氦或氙保气半寿命长等优点.制备HGM传统的方法是液滴法和干凝胶法^[1],然而,这两种方法无法制备大直径、薄壁的HGM.2000年,Hoppe^[2,3]基于降解芯轴的硅掺杂辉光放电聚合技术实现了HGM直径和厚度的高度可控性.文献[2,3]中的制备方法是以聚 α 甲基苯乙烯(PAMS)为芯轴,在其表面沉积掺硅的辉光放电聚合物(Si-GDP)薄膜,从而形成了PAMS/Si-GDP微球,该微球经过芯轴热解和玻璃化两个处理阶段后,转变成HGM.在制备HGM的过程中,芯轴需要在氩气保护下升温至约300℃进行热解^[4],所以对Si-GDP薄膜的热稳定性提出了较高的要求.一些国家在该研究领域已开展了大量的研究工作,其中,美国已成功制备出基本满足ICF物理实验所需的HGM^[2-4].我国在该领域的研究才刚起步,因此开展对Si-GDP薄膜结构及热稳定性的研究具有十分重要的意义.

本文采用低压等离子体增强化学气相沉积(LPPE-CVD)装置,在不同的四甲基硅烷(TMS)流量下制备了Si-GDP薄膜.通过傅里叶变换红外(FTIR)光谱、X射线光电子能谱(XPS)、热重(TG)

分析仪,分析了不同TMS流量对Si-GDP薄膜结构和热稳定性的影响.本文所得结果对HGM的研究具有参考价值.

2. 实验

图1所示为LPPE-CVD实验装置,该装置主要由气体流量控制系统、真空系统、等离子体发生区、射频电源及其匹配器组成,其中真空系统由机械泵和分子泵构成,等离子体发生区由电感螺线管和石英管组成.实验选用单晶硅(100)面作为衬底,TMS、反式二丁烯(T₂B)和H₂作为工作气源,本底真空度为 1.0×10^{-4} Pa,通过质量流量控制计分别调节工作气体的流量直到实验所需工艺参数后,在射频功率源的触发下使石英管内的气体分子发生电离,从而沉积Si-GDP薄膜,所沉积的Si-GDP薄膜都用氩等离子体原位处理2 h.实验制备工艺参数如下:射频功率为40 W,工作压强为10 Pa,T₂B流量 Q_{T_2B} 为0.2 cm³/min,H₂流量 Q_{H_2} 为5 cm³/min,TMS流量 Q_{TMS} 分别为0.00,0.02,0.04,0.06 cm³/min.

采用EQUINOX55型FTIR光谱仪分析Si-GDP薄膜的红外吸收光谱,该仪器的波数扫描范围在4000—400 cm⁻¹,分辨率优于0.01 cm⁻¹.采用Thermo-VG Scientific公司生产的ESCALAB-250型

† 通讯联系人. E-mail: he_zhibing@126.com

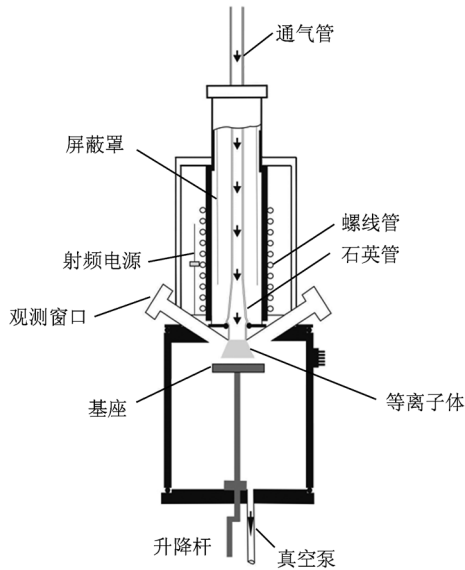


图1 LPPE-CVD 实验装置示意图

电子能谱仪对 Si-GDP 薄膜进行 XPS 测试分析,仪器以 Al 的 $K\alpha$ 线为 X 射线源,分析室真空度为 2.5×10^{-9} Pa,单色 XPS 的技术灵敏度为 $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$,能量分辨率为 0.6 eV. 利用 Netch STA 449C 型 TG 分析仪对样品进行 TG 分析和微分热重 (DTG) 分析.

3. 结果及分析

3.1. TMS 流量对 Si-GDP 薄膜结构的影响

图 2 所示为不同 TMS 流量下制备得到的 Si-GDP 薄膜的 FTIR 谱. 从图 2 可以看出:与不掺硅的 GDP 薄膜相比, Si-GDP 薄膜多了几个明显的特征吸收峰,其中包括位于 612 和 798 cm^{-1} 处的 Si—C 伸缩振动峰、位于 835 cm^{-1} 处的 Si—H 摆动振动峰、位于 1038 cm^{-1} 处的 Si—O 伸缩振动峰和位于 1253 cm^{-1} 处的 Si—CH₃ 弯曲振动峰;此外,不掺硅 GDP 薄膜与 Si-GDP 薄膜都在 $2870\text{—}3000 \text{ cm}^{-1}$ 频段和 1400 cm^{-1} 附近出现了 C—H 伸缩振动峰和 C—H 弯曲振动峰. 上述结果与文献[5—13]的报道相符.

对不同 TMS 流量下 Si-GDP 薄膜的 FTIR 光谱进行比较可知,随着 TMS 流量的增加, Si—C, Si—H, Si—O, Si—CH₃ 等与 Si 有关的吸收峰相对强度明显增大,而 C—H 吸收峰的相对强度逐渐减小. 这是由于 TMS 的流量增大,辉光等离子体发生区的 Si 元素含量增多,从而与 C, H, O 发生化学结合的

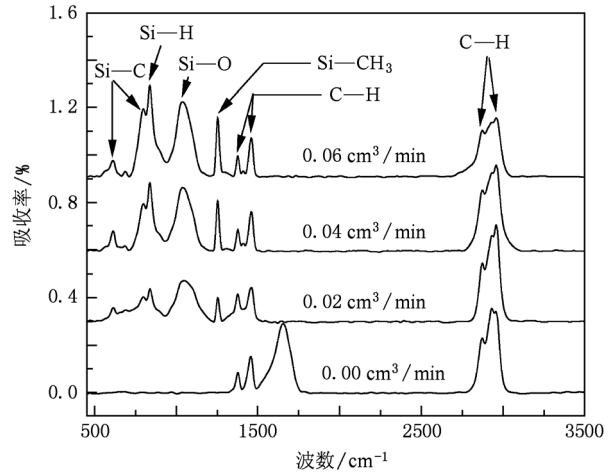


图2 不同 TMS 流量下制备得到的 Si-GDP 薄膜的 FTIR 谱

概率增大,导致了含 Si 吸收峰(包括 Si—C, Si—H, Si—O, Si—CH₃)的相对强度随之增大.

3.2. Si-GDP 薄膜的 XPS 分析

通过 XPS 测量来分析 Si-GDP 薄膜中掺入 Si 的含量以及 Si 和 C 的化学结构,根据各元素原子光电子能谱峰面积及各元素灵敏度因子,可以通过以下公式来确定 Si-GDP 薄膜中元素 Si 与元素 C 的原子数之比 $n_{\text{Si}}/n_{\text{C}}$.

$$\frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{C}}} = \frac{I_{\text{Si}}/S_{\text{Si}}}{I_{\text{C}}/S_{\text{C}}}. \quad (1)$$

一般情况下,薄膜中任一元素 x 的原子含量 C_x 可表示为

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_x n_x} = \frac{I_x/S_x}{\sum_x I_x/S_x}, \quad (2)$$

其中 I 为 XPS 的峰面积, n 为原子数, S 为原子灵敏度因子. C1s, Si2p, O1s 和 N1s 的灵敏度因子的值分别取^[14]0.25, 0.26, 0.66 和 0.20. 表 1 为不同 TMS 流量下制备得到的 Si-GDP 薄膜中各元素对应的 XPS 峰面积, 结合 (2) 式可以得到, TMS 流量在 $0\text{—}0.06 \text{ cm}^3/\text{min}$ 范围内, Si-GDP 薄膜中 Si 原子含量 C_{Si} 分别为 0, 6.57%, 14.11%, 16.62%. 由 (1) 式可求得 Si 与 C 两元素的原子数之比 $n_{\text{Si}}/n_{\text{C}}$ 分别为 0, 10.66%, 35.08%, 50.18%. 从以上所得结果可知,随着 TMS 流量的增加, Si-GDP 薄膜中 Si 含量也随之增大.

为了进一步分析随着 TMS 流量的变化, Si-GDP 薄膜中含 Si 键的变化趋势, 对不同 TMS 流量下制备得到的 Si-GDP 薄膜的 C1s 分谱进行了高斯拟合.

图3所示为不同TMS流量下制备得到的Si-GDP薄膜的高斯拟合结果及TMS流量为0.02 cm³/min的样品全谱.从图3(d)可以看出,Si-GDP薄膜中含有Si,C,O和N元素,而且Si元素含量相对C元素含量比较低.图3(a),(b),(c)的拟合结果表明:C1s谱可分解为三个峰,分别是C=C,C-C,Si-C键,

其中位于284.4和285.5 eV处的峰分别对应sp²C=C和sp³C-C键.由于Si元素电负性较小,Si外层电子云偏向C原子,从而导致Si-C键中的C1s结合能低于C-C和C=C键中的C1s结合能,因此拟合的三个峰中最小的结合能(282.6 ± 0.3) eV对应于Si-C键.

表1 不同TMS流量下Si-GDP薄膜中各元素对应的XPS峰面积I

$Q_{TMS}/\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	$I(\text{C}1s)$	$I(\text{Si}2p)$	$I(\text{O}1s)$	$I(\text{N}1s)$	$n_{\text{Si}}/n_{\text{C}}$
0.02	35436.33	3929.82	37327.29	3334.95	10.66%
0.04	19435.03	7090.68	50081.78	2459.68	35.08%
0.06	20678.31	10792.47	73036.17	2986.23	50.18%

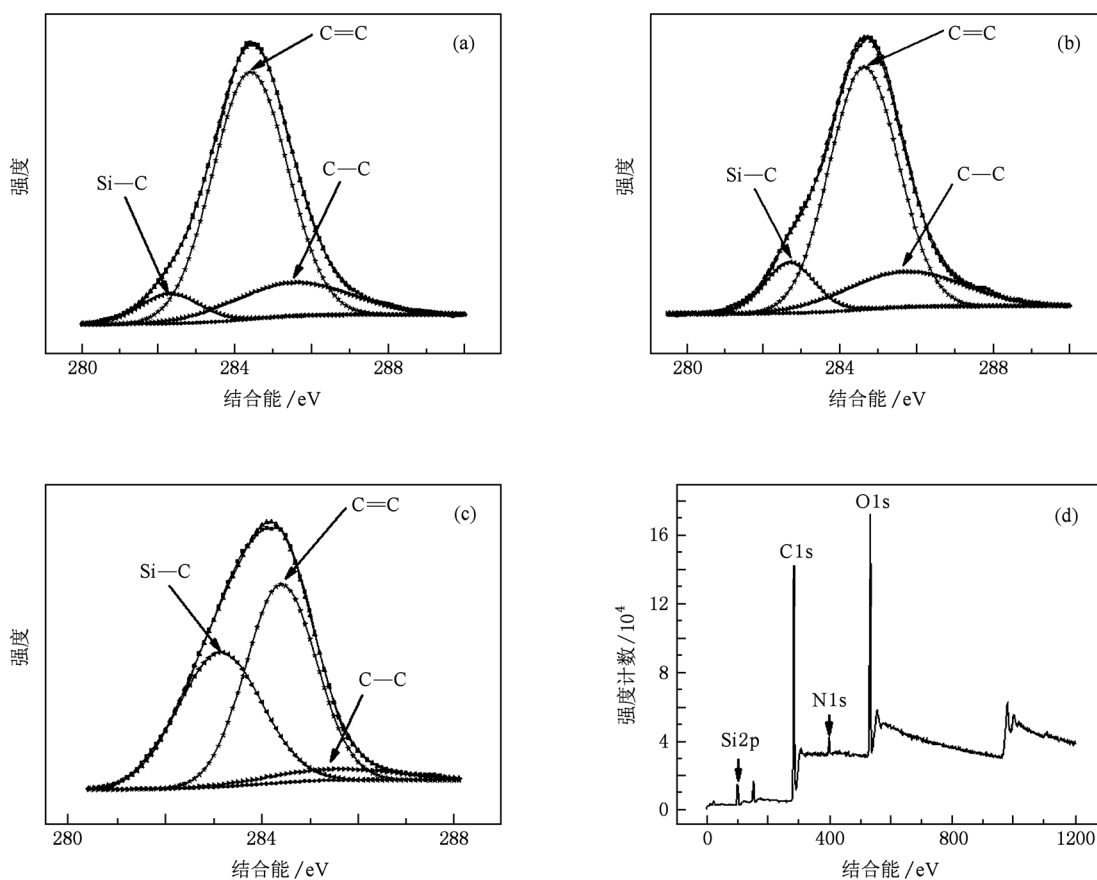


图3 不同TMS流量下制备得到的Si-GDP薄膜的XPS拟合结果及流量为0.02 cm³/min的样品全谱 (a) $Q_{TMS} = 0.02$ cm³/min,拟合结果;(b) $Q_{TMS} = 0.04$,拟合结果;(c) $Q_{TMS} = 0.06$ cm³/min,拟合结果;(d) $Q_{TMS} = 0.02$ cm³/min的测试全谱

从图3可以看到:随着TMS流量的增加,Si-C键所对应的XPS峰强明显增加,而C-C,C=C键所对应的峰强相对减小.这是由于Si原子核外有四个未成键电子,易与C形成sp³Si-C键^[15],当TMS流量 Q_{TMS} 增大,等离子发生区含Si基团的浓度增加,从而使Si和C结合形成的sp³Si-C键增多,

这与(1),(2)两式计算得出Si含量随着TMS流量的增加而增加的结果相符合.

3.3. TMS流量对Si-GDP薄膜热稳定性的影响

图4给出了不同TMS流量条件下制备得到的Si-GDP薄膜的TG和DTG曲线.从图4(a)可以看

到:温度在 300 °C 时, TMS 流量为 0, 0.02, 0.04, 0.06 cm³/min 的失重率分别为 11.87%, 4.97%, 3.79%, 2.86%. 由此可知, 在 300 °C 时 Si-GDP 薄膜的失重率随 TMS 流量 Q_{TMS} 的增大而减小, 这为 ICF 物理实验中 PAMS 芯轴降解提供了重要参考.

在温度达到 500 °C 以后, 分解基本结束, 当 TMS 流量为 0.06 cm³/min 时, 所对应的失重率为 83.84%. 薄膜在失重过程中, 由于分解成氢气、甲烷、乙烯等短链小分子气体后被氩气带走, 只留下了硅碳残留物.

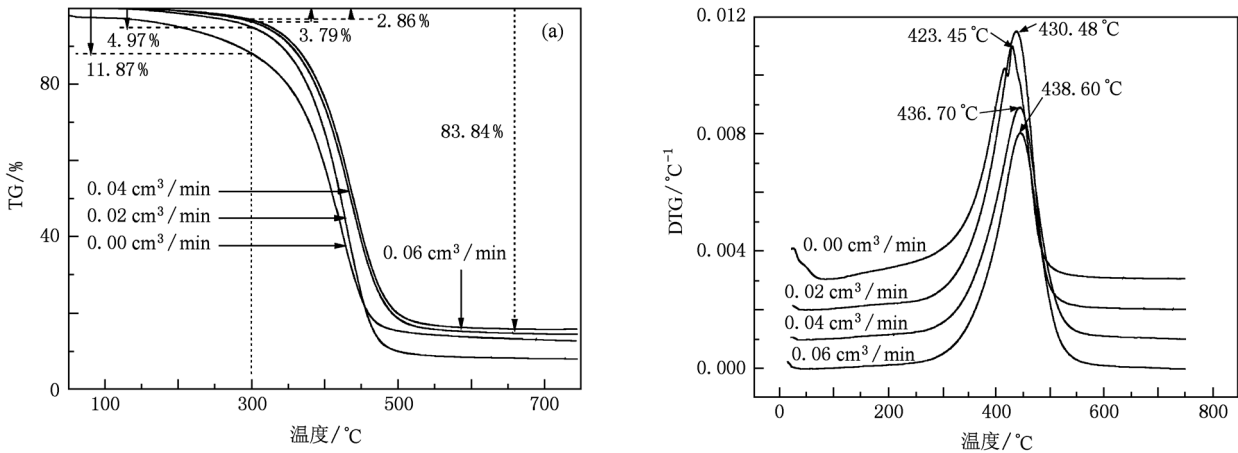


图 4 不同 TMS 流量下制备得到的 Si-GDP 薄膜的 TG 和 DTG 曲线 (a) TG 曲线, (b) DTG 曲线

DTG 曲线反映了瞬时失重速率. 图 4(b) 为不同 TMS 流量下制备得到的 Si-GDP 薄膜的 DTG 曲线. 从图 4(b) 可以看到: 所有 DTG 曲线上都有失重速率最大值, 而且 TMS 流量为 0, 0.02, 0.04, 0.06 cm³/min 的最大分解速率分别出现在 423.45, 430.48, 436.70, 438.60 °C 处. 由此可知, TMS 的流量越大, Si-GDP 薄膜在最大分解速率处的温度越高. 在失重速率最大处, 薄膜内部发生剧烈反应并产生大量氢气、甲烷、乙烯等短链小分子气体, 使分解速率大大加快, 从而使该处的薄膜失重最为显著. 由于 Si 含量的增加, 薄膜内部形成了更多的 Si—C 键和 sp³C—C 杂化键, 从而使得薄膜结构变得稳定^[8], 这为制备满足 ICF 物理实验所需热稳定性条件的 Si-GDP 薄膜提供了重要依据.

4. 结 论

本文采用 TMS, T₂B 和 H₂ 作为工作气源, 利用 LPPE-CVD 技术制备了不同 TMS 流量的 Si-GDP 薄膜. 结果表明: Si-GDP 薄膜中主要以 Si—C, Si—H, Si—O, Si—CH₃, C—H 的键合形式存在; 随着 TMS 流量在 0—0.06 cm³/min 范围内变化, Si-GDP 薄膜中 Si 的原子含量从零逐渐增加到 16.62%; 随 TMS 流量的增加, Si-GDP 薄膜在 300 °C 时的失重逐渐减少, 热稳定性逐渐增强. 这为制备出 ICF 物理实验所需热稳定性的 Si-GDP 薄膜提供了重要的参考价值.

[1] Nikroo A, Steinman D A 1999 *Fusion Technol.* **35** 212
 [2] Hoppe M L 2000 *Fusion Technol.* **38** 42
 [3] Hoppe M L 2000 *General Atomics Report* (San Diego: General Atomics) GA-A23356
 [4] Hoppe M L, Steinman Sr, Steinman D A 2007 *General Atomics Report* (San Diego: General Atomics) GA-A25664
 [5] Ray S C, Bao C W, Tsai H M, Chiou J W, Jan J C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4022
 [6] Demichelis F, Pirri C F, Tresso E, Stapinski T 1992 *J. Appl.*

Phys. **71** 5641
 [7] Anma H, Toki J, Ikeda T, Hatanaka Y 2000 *Vacuum* **59** 665
 [8] Wu W J, Hon M H 1999 *Surf. Coat. Technol.* **111** 134
 [9] Katayama Y, Usami K, Shimada T 1981 *Philos. Mag.* **B 43** 283
 [10] Demichelis F, Crovini G, Pirri C F, Tresso E 1993 *Philos. Mag.* **B 68** 329
 [11] Liu B, Tang W J, Song Z X, Chen Y S, Xu K W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2042 (in Chinese) [刘波、唐文进、宋忠孝、陈亚苟、徐可为 2009 物理学报 **58** 2042]

- [12] Bounouh Y, Thèye M L, Dehbi-Alaoui A, Matthews A, Stoquert J P 1995 *Phys. Rev. B* **51** 9597 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Eden Praire: Perkin-Elmer) p221
- [13] Zhang B L, He Z B, Wu W D, Liu X H, Yang X D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6436 (in Chinese) [张宝玲、何智兵、吴卫东、刘兴华、杨向东 2009 物理学报 **58** 6436]
- [14] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, Bomben K D 1992
- [15] Zhao D C, Ren N, Ma Z J, Qiu J W, Xiao G J, Wu S H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1935 (in Chinese) [赵栋才、任妮、马占吉、邱家稳、肖更竭、武生虎 2008 物理学报 **57** 1935]

Thermal stability of Si-doped glow discharge polymer films

Zhang Ying¹⁾²⁾ He Zhi-Bing^{1)†} Li Ping²⁾ Yan Jian-Cheng¹⁾

1) (Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

2) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 25 December 2010; revised manuscript received 18 July 2011)

Abstract

The Si-doped glow discharge polymer (Si-GDP) films are deposited by glow discharge polymerization technology at different tetramethylsilane (TMS) flows. The chemical structure, the composition and the thermal stabilities of Si-GDP films are analyzed by the Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and thermal gravimetric analysis. The results show that the Si content increases from 0 to 16.62%, when the flow of TMS changes from 0 to 0.06 cm³/min. The relative content of Si—C, Si—H, Si—O, Si—CH₃ increases with TMS flow rate increasing. As TMS flow increases, the thermal stability of Si-GDP film becomes good.

Keywords: Si-doped glow discharge polymer films, X-ray photoelectron spectrum, thermal stability

PACS: 65.60.+a, 33.60.+q, 81.15.Gh

† Corresponding author. E-mail: he_zhibing@126.com