

辉光放电聚合物结构及力学性质研究

何智兵^{1)†} 阳志林¹⁾²⁾ 闫建成¹⁾ 宋之敏²⁾ 卢铁城²⁾

1) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

2) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

(2010年6月25日收到; 2011年2月15日收到修改稿)

采用低压等离子体聚合技术, 通过调整工作气压和反式二丁烯(T_2B)与 H_2 流量比制备了辉光放电聚合物(GDP)涂层. 利用傅里叶变换红外吸收光谱和元素分析法讨论了工作气压和 T_2B 与 H_2 流量比对GDP涂层内部H原子含量及结构的影响, 并且通过纳米压痕技术对GDP涂层的硬度及杨氏模量进行了表征. 研究表明: 降低工作气压和 T_2B 与 H_2 流量比, GDP涂层内 $sp^3 CH_3$ 基团与H原子含量随之逐渐降低, $sp^2 CH_2$ 基团、 $sp^3 CH_2$ 基团和 $sp^3 CH$ 基团含量随之增加, 涂层的网络结构交联化程度增强, 硬度和杨氏模量增大.

关键词: 傅里叶变换红外光谱, 纳米压痕, 杨氏模量, 硬度

PACS: 68.60.Bs, 73.61.At

1. 引言

在惯性约束聚变(ICF)物理实验中需要使用高质量的塑料靶丸, 因此, 近20年来相关的研究已成为一个热点. 辉光放电聚合物(GDP)涂层由于具备较低的原子序数、热稳定性好、表面粗糙度小等优异性能, 通常被选作为ICF物理实验用靶丸的烧蚀层材料^[1-5]. 在ICF物理实验过程中, 为降低瑞利-泰勒不稳定性, 需要提高GDP靶丸的表面光洁度(在涂层厚度100 μm 以上时, 功率谱高模数下方根粗糙度不大于20 nm)、壁厚均匀性(高于99%). 为了某些物理实验需求, 还要求GDP靶丸具备较高的耐压强度(不低于 10^8 Pa)等性能^[6]. 随着我国ICF研究的深入, 虽然已较系统地开展了对GDP薄膜及较厚微球涂层(约30 μm)的表面光洁度及壁厚均匀性的相关研究^[7,8], 但是目前对于GDP涂层制备技术研究尚存在诸多难点, 如微球表面突起产生的机理、微球GDP涂层的力学性能和热稳定性等. 美国等国家在GDP靶丸的制备技术及性能研究方面已取得显著的进展^[9], 而国内对GDP涂层力学性质的研究尚未见公开报道. 因此, 开展GDP涂层的力学性质研究对于我国ICF物理实验用靶制备工作非常重要.

基于ICF物理实验靶丸制备的需求, 本文采用

低压等离子体聚合技术在不同参数条件下制备了GDP涂层. 采用纳米压痕仪表征了GDP涂层的模量 E 和硬度 H , 并结合傅里叶变换红外(FTIR)光谱的信息和CH原子比分析了GDP涂层结构对涂层力学性能的影响. 这为制备满足ICF物理实验需求的靶丸烧蚀层和强度较大的GDP聚合物涂层有重要的指导意义.

2. 实验

2.1. GDP涂层的制备

实验利用低压等离子体增强化学气相沉积装置制备GDP涂层, 装置如图1所示. 实验装置的真空系统由机械泵和分子泵组成, 等离子体发生室由匝数可调的电感线圈与锥形石英管组成. 纯度为99.995%的反式二丁烯(T_2B)和纯度为99.9999%的 H_2 的混合气体在13.56 MHz射频源的触发下在石英管内产生等离子体, 在直径为13 mm、高度为1 mm溴化钾单晶和直径为10 mm、高度为0.3 mm单晶硅基底上聚合成GDP涂层. 实验前将硅衬底先后置入三氯乙烯、丙酮、酒精浴中利用超声波清洗机各清洗5 min, 然后在流动 N_2 下进行干燥. 工作室本底真空度为 5.0×10^{-4} Pa. 本文GDP薄膜样品分为压强系列与流量系列. 压强系列的工艺参数如

† E-mail: he_zhibing@126.com

下: T_2B 和 H_2 的流量分别为 0.08 和 $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 射频功率 $P = 20 \text{ W}$, 工作气压 p 分别为 $75, 25, 10, 3 \text{ Pa}$. 流量系列的工艺参数如下: 功率 $P = 20 \text{ W}$, 工作气压 $p = 5 \text{ Pa}$, T_2B 的流量为 $0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, H_2 流量分别为 $0.2, 2, 10, 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

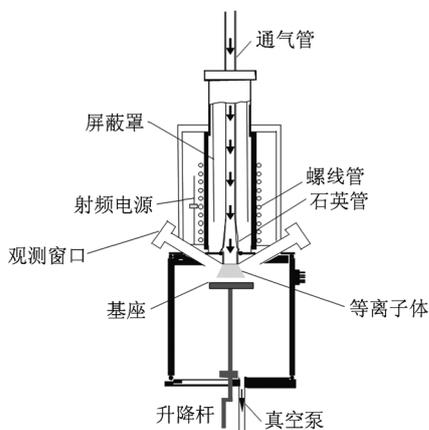


图1 低压等离子体聚合实验装置示意图

2.2. 测试与表征

实验采用美国 Thermo 公司生产的 Nicolet NEXUS670 型 FTIR 分光光度计, 在波数为 $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测试了厚度在 $1\text{--}2.5 \mu\text{m}$ 的 GDP 涂层的红外吸收光谱. 采用意大利 CARLO ERBA 公司生产的 EA1106 型元素分析仪测量了聚合物涂层内 C, H 元素的原子含量比. 采用扫描电子显微镜对 GDP 涂层厚度进行了测试. 采用 MTS 系统公司生产的 Nano Indenter XP 型纳米压痕仪用连续刚度法对涂层进行纳米压入测试^[10], 根据荷载-位移深度曲线计算涂层的硬度及杨氏模量^[11].

3. 结果及分析

3.1. GDP 涂层结构分析

图2和图3分别为在不同压强 p 和 T_2B 与 H_2 流量比 R 下得到的 GDP 涂层的 FTIR 吸收光谱. 表1列出了非晶碳氢聚合物材料的各 C—H 基团伸缩振动和弯曲振动频率. 由表1可知: C—H 伸缩振动区包含有 $sp^3 \text{ CH}_3$ 反对称吸收峰 (2956.3 cm^{-1}), $sp^3 \text{ CH}_2$ 反对称吸收峰 (2929.3 cm^{-1}) 和 $sp^3 \text{ CH}_3$ 对称吸收峰 (2873.4 cm^{-1})^[12]; C—H 弯曲振动区包含有

$sp^3 \text{ CH}_3$ 反对称吸收峰 (1457.9 cm^{-1}) 和 $sp^3 \text{ CH}_3$ 对称吸收峰 (1375 cm^{-1})^[13]; 乙烯基区包含有含甲基的 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (1712.5 cm^{-1}) 和不含甲基的 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (1375.2 cm^{-1})^[14].

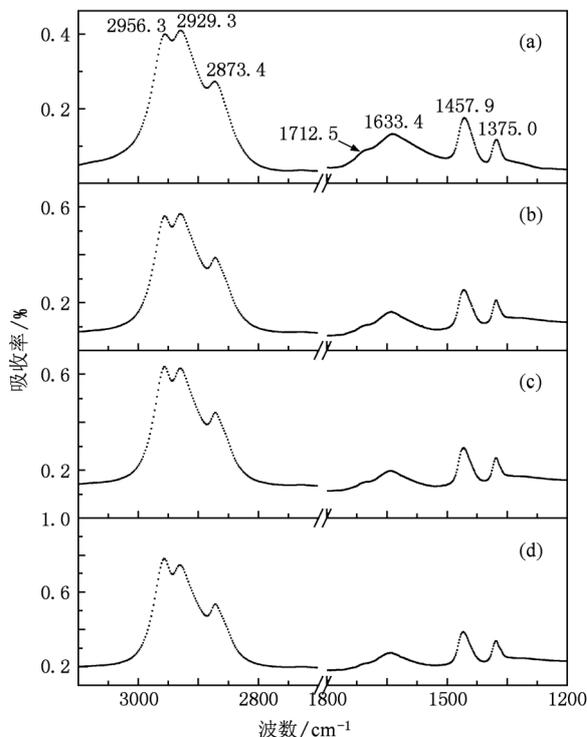


图2 不同压强 p 下得到的 GDP 涂层红外吸收谱 $P = 20 \text{ W}, R = 0.04$. (a) $p = 3 \text{ Pa}$, (b) $p = 10 \text{ Pa}$, (c) $p = 25 \text{ Pa}$, (d) $p = 75 \text{ Pa}$

从压强系列的 GDP 涂层样品红外谱可以明显发现, 随着气压的降低, $sp^3 \text{ CH}_3$ 对称与反对称吸收峰相对强度逐渐变小, $sp^3 \text{ CH}_2$ 反对称吸收峰的相对强度明显增加, 这说明随着工作气压的逐渐降低, GDP 涂层中所含的 C—CH₃ 基团依次减少. C—H 伸缩振动吸收峰的这种变化规律主要是由于 $sp^3 \text{ CH}_3$ 基团比 $sp^3 \text{ CH}_{1,2}$ 基团更容易被择优刻蚀的结果, Shinohara 等^[15] 的研究也得到了类似的结果.

流量系列的 GDP 涂层样品红外谱表明: 在将 T_2B 与 H_2 流量比 R 从 0.1 降低至 0.001 时, C—H 各振动峰明显宽化. 尤其是当流量比 R 降低至 0.001 时, 与 2956.3 cm^{-1} 对应的 $sp^3 \text{ CH}_3$ 反对称伸缩振动尖峰消失, 而与 2929.3 cm^{-1} 对应的 $sp^3 \text{ CH}_2$ 反对称振动峰形成一个宽峰; 且与 1735 cm^{-1} 对应的 $sp^3 \text{ CH}_3$ 对称振动峰吸收强度也显著减弱. 因此, 根据图3的红外光谱波数为 $2800\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ 的信

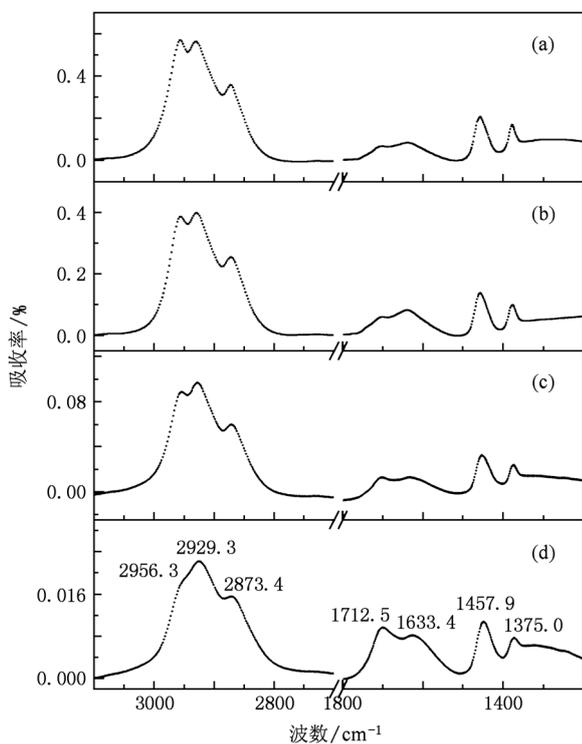


图3 不同 T_2B 与 H_2 流量比 R 下得到的 GDP 涂层红外吸收谱 $P=20\text{ W}, p=5\text{ Pa}$. (a) $R=0.1$, (b) $R=0.01$, (c) $R=0.002$, (d) $R=0.001$

息可知,在低工作气压下提高 H_2 流量会使 GDP 涂层的网络结构中 $C-CH_3$ 基团含量明显降低. 一般认为,这是高能粒子轰击效应和 H 离子刻蚀作用的结果^[16,17],在等离子体聚合形成 GDP 涂层过程中,单体 T_2B 在等离子体发生区域中被裂解成 CH 活性片段. 当在较低的气压下逐渐将 H_2 流量不断提高时,将使得 H 等离子体浓度不断增加, H 离子的轰击、离化作用就更为显著. 这一方面能更有效地将 T_2B 单体分子中的共价键打断,使等离子体中 CH_3^+ 的浓度降低, CH^+ , CH_2^+ 等片段浓度增加;另一方面, H 离子能够到达新生表层并与之发生碰撞,使得吸附在网络结构中的甲基键断裂,同时大量的 H 原子也与 CH_3^+ 结合形成甲烷从而进一步减少了 CH_3^+ 的浓度^[18]. 这两种效应的综合效果使得 GDP 涂层网络结构中的 $C-CH_3$ 基团含量下降显著.

根据文献^[19-21]报道的 CH 涂层红外分析可知, $C-H$ 伸缩振动在 2900 cm^{-1} 附近的宽峰内化学键的耦合强烈. 为定量分析其中所包含的振动模式对吸收峰的影响,将 FTIR 谱线进行了高斯拟合,结果如图 4 所示.

表1 GDP 涂层 $C-H$ 伸缩振动和弯曲振动频率(单位为 cm^{-1})

振动模式	文献[12-14]的结果	本文的结果
C—H 伸缩振动		
$sp^2\text{ CH}_2$ (烯烃,对称)	2980	2971—2973
$sp^3\text{ CH}_3$ (反对称)	2952—2972	2954—2957
$sp^3\text{ CH}_2$ (反对称)	2916—2936	2927—2929
$sp^3\text{ CH}$	2880—2900	2908—2915
$sp^3\text{ CH}_3$ (对称)	2862—2882	2869—2873
$sp^3\text{ CH}_2$ (对称)	2843—2880	2854—2856
C—H 弯曲振动		
$sp^3\text{ CH}_2$ (烯烃)	1440—1460	1448—1458
$sp^3\text{ CH}_3$ (对称)	1370—1380	1373—1375
C=C 伸缩振动模式		
	1620—1680	1630—1643

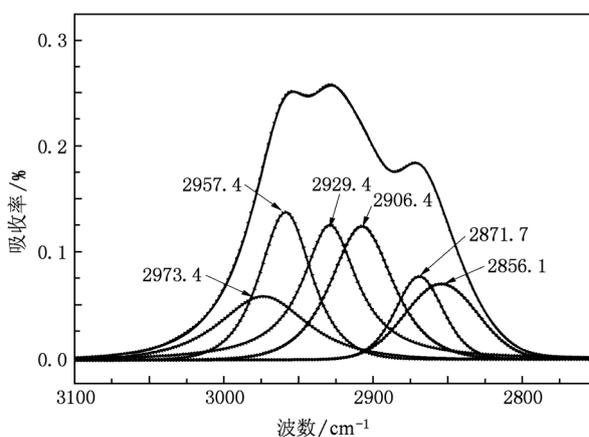


图4 FTIR 谱线的高斯拟合结果

根据拟合结果得出 GDP 涂层各基团相对含量如图 5 所示. 由图 5(a)可知,随着气压的降低,涂层内 $C-CH_3$ 基团相对含量从 41.57% 减少至 28.75%, $C-CH_{1,2}$ 基团相对含量从 54.46% 增加至 56.97%, $C=CH_2$ 基团相对含量从 3.97% 增大至 14.28%. 图 5(b)可知,随着 T_2B 与 H_2 流量比从 0.1 降低至 0.001,薄膜内 $C-CH_3$ 基团相对含量从 39.49% 减少至 24.2%, $C-CH_{1,2}$ 基团相对含量从 57.56% 增加至 67.71%, $C=CH_2$ 基团相对含量从 6.96% 增加至 21.48%. 这种变化规律表明,GDP 薄膜网络结构中甲基群减少,双键($C=C$)与交联链接的碳键($C-CH_{1,2}$)增加,即薄膜内支链减少、碳链逐渐增加且 H 含量也随之逐渐减少.

图 6 为烧蚀法测量得到的不同组分 GDP 涂层的 H, C 元素的原子含量比 $r_{H/C}$ 随工作气压 p 和流量比 R 的变化. 从图 6(a)可以看出,当降低工作气压

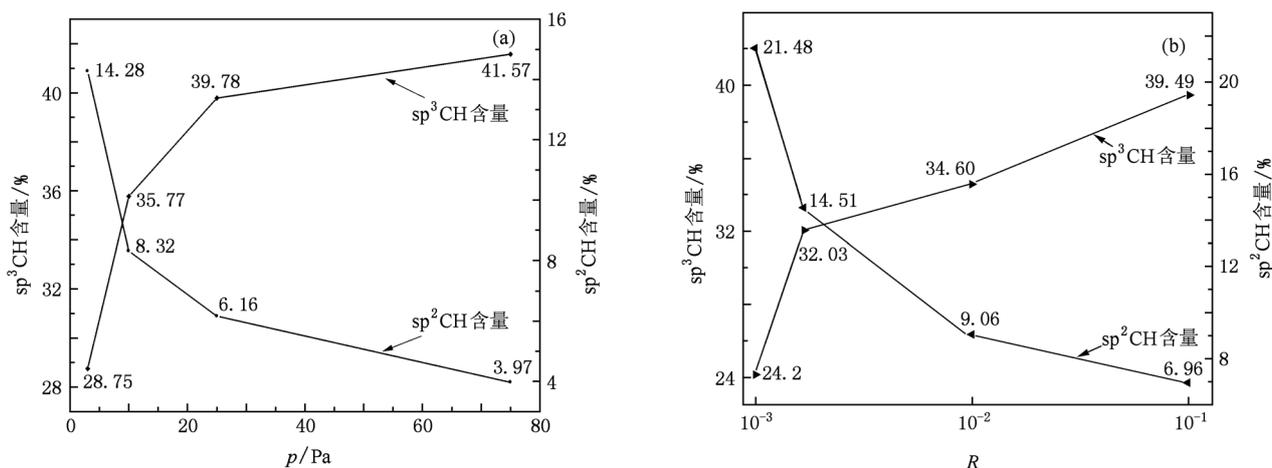


图5 GDP涂层内 sp²CH 和 sp³CH 的相对含量随工作气压 p 和 T₂B 与 H₂ 流量比 R 的变化 (a) sp²CH 和 sp³CH 的相对含量随工作气压 p 的变化, (b) sp²CH 和 sp³CH 的相对含量随 T₂B 与 H₂ 流量比 R 的变化

p 时,涂层内 H 与 C 的比例由 1.50 降低至 1.29, 涂层内 H 含量大约从 60% 降低至 56.3%. 图 6 (b) 表明,当 H₂ 的流量从 0.2 cm³ · min⁻¹ 增至 20 cm³ · min⁻¹ 时,涂层内 H 与 C 的比例由 1.49 降

低至 1.31, 涂层内 H 含量大约从 59.8% 降低至 56.65%. 这与通过红外光谱信息分析不同制备条件下薄膜内部 H 元素含量的总体变化趋势一致.

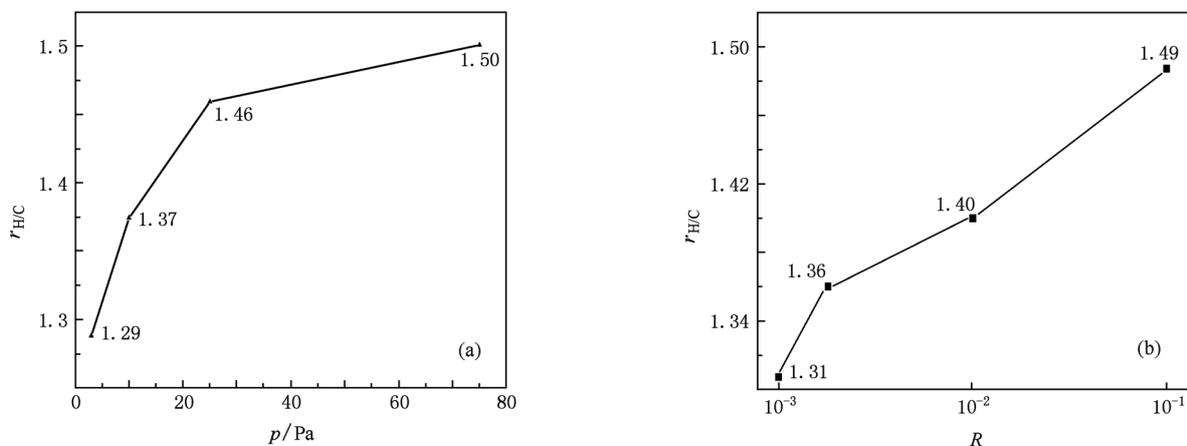


图6 GDP涂层内 H 与 C 的原子含量比 r_{H/C} 随工作气压 p 和 T₂B 与 H₂ 流量比 R 的变化 (a) r_{H/C} 随工作气压 p 的变化, (b) r_{H/C} 随 T₂B 与 H₂ 流量比 R 的变化

3.2. GDP 薄膜的力学性质分析

图 7 为压强系列与流量系列 GDP 涂层的硬度 H 和杨氏模量 E 随工作气压 p 和流量比 R 的变化. 由图 7(a) 可知,当工作气压 p 从 75 Pa 降低至 3 Pa 时,制备的 GDP 薄膜的硬度 H 和杨氏模量 E 分别由 0.32 和 5.61 GPa 增加至 0.69 和 8.47 GPa. 图 7(b) 表明,当 T₂B 与 H₂ 流量比例由 0.1 降低至 0.001 时,制备的 GDP 薄膜的硬度和杨氏模量分别由 0.27 GPa

和 5.21 GPa 增加至 1.04 GPa 和 9.5 GPa. 结合不同制备条件下 GDP 薄膜的红外分析结果可知. 硬度和强度较大的涂层网络结构中 H 含量较低,乙烯基团 (C=CH₂) 含量较高,且网络结构中支链相对较少,碳键交联化程度相对较强. 硬度和强度较低的涂层网络结构中 H 含量相对较高,支链较多,乙烯基团 (C=CH₂) 含量较低,碳键交联化程度相对较弱. 由此可知,GDP 涂层的硬度和强度主要受涂层网络结构中 H 含量、碳键交联化程度和双键含量的影响.

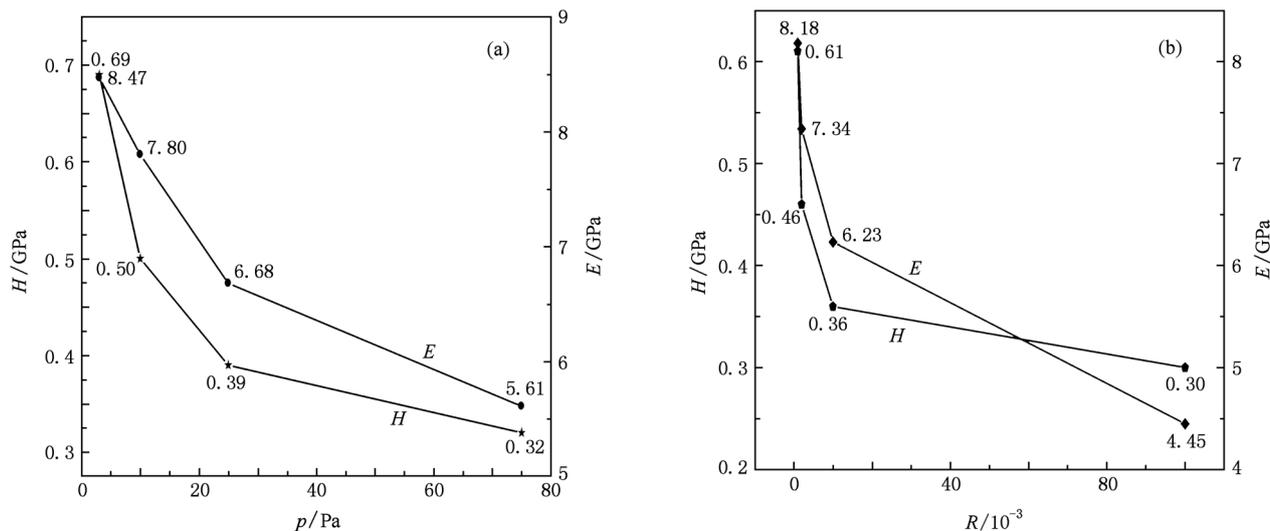


图7 GDP涂层的硬度 H 和杨氏模量 E 随工作气压 p 和 T_2B 与 H_2 流量比 R 的变化 (a) H 和 E 随工作气压 p 的变化,(b) H 和 E 随 T_2B 与 H_2 流量比 R 的变化

4. 结 论

采用低压等离子体聚合方法,通过调整工作气压 p 和 T_2B 与 H_2 流量比 R 制备了GDP涂层. GDP涂层的FTIR吸收光谱和元素分析结果表明:随着工作气压 p 和 T_2B 与 H_2 流量比 R 逐渐降低,GDP涂层内H原子与 sp^3 CH_3 基团(即甲基团)含量随之逐渐降低,而 sp^2 CH_2 基团(即乙烯基团)和 sp^3 $CH_{1.2}$ 基团含

量随之增加,即网络结构中支链减少,碳键交联化程度增强. 随着工作气压 p 从75 Pa降低至3 Pa,GDP涂层的硬度 H 逐渐增大,由0.27 GPa增加至0.69 GPa,杨氏模量 E 逐渐变大,由5.21 GPa增加至8.47 GPa. 随着 T_2B 与 H_2 流量比 R 从0.1降低至0.001时,GDP涂层的硬度 H 由0.32 GPa增加至1.04 GPa,杨氏模量 E 由5.61 GPa增加至9.5 GPa. 这种变化规律主要是受到涂层内H含量降低,双键含量增加和碳键交联化程度强化三重影响的结果.

[1] Aisenberg S, Chabot R 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 2953

[2] Zhang Q, Yoon S F, Rusli, Yang H, Ahn J 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 1349

[3] Ju J H, Xia Y B, Zhang W L, Wang L J, Shi W M, Huang Z M, Li Z F, Zheng G Z, Tang D Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2311 (in Chinese) [居建华、夏义本、张伟丽、王林军、史为民、黄志明、李志锋、郑国珍、汤定元 2000 物理学报 **49** 2311]

[4] 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]

[5] Gram R Q, Immesoete C K, Kim H, Forsley L 1988 *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** 2998

[6] Theobald M, Dumay B, Chicanne C, Barnouin J, Legaie O, Baclet P 2004 *Fusion Sci. Technol.* **45** 176

[7] Zhang B L, He Z B, Wu W D, Liu X H, Yang X D, Ma X J, Yang M S, Lin H P 2008 *High Power Laser and Particle Beams* **20** 1109 (in Chinese) [张宝玲、何智兵、吴卫东、刘兴华、杨向东、马小军、杨蒙生、林华平 2008 强激光与离子束 **20** 1109]

[8] Huang Y, Wu W D, Wei S, Luo J S, Zhang J C, Zhang Z W 2002 *At. Ener. Sci. Techn.* **36** 343 (in Chinese) [黄勇、吴卫东、魏胜、罗江山、张继成、张占文 2002 原子能科学技术 **36** 343]

[9] Nikroo A, Czechowicz D, Chenk C, Dicken M, Morris C, Rews R, Greenwood A L, Castillo E 2003 *Mechanical Properties of Thin GDP Shells Used as Cryogenic Direct Drive Targets at OMEGA* (San Diego: General Atomics) GA-A24457

[10] Zhang T H, Huan Y 2005 *Compos. Sci. Technol.* **65** 1409

[11] Oliver Z W C, Pharr G M 1992 *J. Mater. Res.* **7** 1564

[12] Pastel P W, Varhue W J 1991 *J. Vac. Sci. Technol.* **9** 1129

[13] Ristein J, Stief R T, Ley L 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3836

[14] Bounouh Y, Thèye M L, Dehbi-Alaoui A, Matthews A, Stoquert J P 1995 *Phys. Rev. B* **51** 9597

[15] Shinohara M, Cho K, Shibata H, Nakatani T, Matsuda Y, Fujiyama H 2008 *Thin Solid Films* **516** 4379

- [16] Bubenzer A, Dischler B, Brandt G, Koidl P 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 4590
- [17] Frenklach A, Spear K 1988 *J. Mater. Res.* **3** 133
- [18] Czechowicz D G, Castillo E R, Nikroo A 2002 *Fusion Sci. Technol.* **41** 188
- [19] Grill A, Patel V 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2089
- [20] Hayashi Y, Hagimoto K, Ebisu H, Kalaga M K, Soga T 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 4088
- [21] Piazza F, Golanski A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 358

Structure and mechanical property of glow discharge polymer

He Zhi-Bing^{1)†} Yang Zhi-Lin¹⁾²⁾ Yan Jian-Cheng¹⁾ Song Zhi-Min²⁾ Lu Tie-Cheng²⁾

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

2) (College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 25 June 2010; revised manuscript received 15 February 2011)

Abstract

Different glow discharge polymer (GDP) thin-films are prepared at various working pressures and flux ratios of trans-2-butene (T_2B) to H_2 by using low-pressure plasma enhanced chemical vapor deposition technology. Hydrogen atomic content and network structure of GDP thin-film are characterized by element analysis and Fourier transform infrared spectrum. The hardness and modulus of GDP coating are measured by nanoindentation. It is found that when working pressure and flux ratio between T_2B and H_2 gradually decrease, hydrogen content and $sp^3 CH_3$ groups decrease, $sp^2 CH_2$ and $sp^3 CH_{1,2}$ groups increase and hardness H and Young's modulus E of GDP coating and the cross-linking degree of carbon network increase.

Keywords: Fourier transform infrared spectrum, nanoindentation, Young's modulus, hardness

PACS: 68.60.Bs, 73.61.At

† E-mail: he_zhibing@126.com