

射频功率对辉光放电 $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 等离子状态的影响*

李蕊¹⁾²⁾ 何智兵^{1)2)†} 何小珊²⁾ 牛忠彩¹⁾²⁾ 杨向东¹⁾

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2012年4月17日收到; 2012年5月23日收到修改稿)

采用辉光放电技术和等离子体质谱诊断技术, 研究了 $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 混合气体等离子体中正离子成分及主要正离子能量随射频功率的变化规律, 并分析了 $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 混合气体主要的离解机理和形成过程. 研究表明: 随着射频功率的增加, 碳氢碎片离子的浓度增加, 在 20 W 时达到最大值, 25 W 后有所减小. 当射频功率小于 10 W 时, $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 混合气体等离子体中 C_4H_9^+ 相对浓度最大, 当功率大于或等于 10 W 时, C_3H_3^+ 相对浓度最大. 随着射频功率的增大, 碳氢碎片离子的能量逐渐增加. 对 $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 混合气体等离子体的组成与能量进行的定性分析, 将为 $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 混合气体辉光放电聚合物涂层工艺参数优化提供参考.

关键词: 辉光放电聚合技术, 等离子体, 质谱诊断

PACS: 52.70.-m, 81.15.Gh, 95.55.Ym

1 引言

辉光放电聚合物 (GDP) 涂层具有良好的热稳定性、光学透过性、化学稳定性以及力学性能等优点, 常被用作激光惯性约束聚变 (ICF) 物理实验中的靶丸烧蚀层^[1,2]. 近几年来, GDP 涂层一直是国内外研究的热点与重点. 在 GDP 靶丸涂层的制备过程中, 射频功率、气体流量比及工作气压等工艺参数对 GDP 涂层的化学结构有很大的影响, 因此要制备符合 ICF 物理实验需求的 GDP 靶丸, 就需要对其 GDP 涂层的反应过程和生长机理展开研究. 我国在该研究领域的起步相对较晚, 在 GDP 涂层生长机理的等离子体诊断与分析方面, 开展的研究工作很少^[3]. 质谱分析作为一种定性、定量的分析检测技术, 是等离子体诊断和有机结构研究的重要手段. 它能快速地对处于激发态或非激发态的等离子体组分的全貌及信号强度进行在线诊断^[4]; 可以灵活地对等离子体中的各种反应基团的信息进行实时探测, 也可以用来分析等离子体中的离子成

分及能量大小, 有助于深入认识放电等离子体的反应过程及产生机理.

迄今为止, 国内外对 GDP 涂层的生长机理和辉光放电等离子体的反应过程鲜有研究. 为了揭示 GDP 涂层生长过程, 优化 ICF 靶丸 GDP 涂层的工艺参数, 本文利用等离子体辉光放电技术, 研究了不同射频功率条件下 H_2 和 C_4H_8 混合气体形成的等离子体状态及参数. 研究中采用 PSM003 等离子体分析仪对 H_2 和 C_4H_8 混合气体等离子体参数、状态进行了实时跟踪与在线诊断. 主要研究了 $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 混合气体辉光放电等离子体中的正离子成分及其能量随射频功率的变化, 探讨了 $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 等离子体中的正离子成分的裂解机理和形成过程.

2 实验装置

实验采用的低压等离子体聚合装置如图 1 所示. 装置主要由真空室、气体流量计、干泵、分子泵、等离子体发生系统、射频电源及匹配器组

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974139, 10964002) 资助的课题.

† E-mail: he_zhibing@126.com

成. 实验所用工作气体为 C_4H_8 和 H_2 , 采用射频电感耦合方式将其电离. 实验参数如下: 本底真空度 1.0×10^{-4} Pa, 工作压强为 10 Pa, C_4H_8 和 H_2 的流量分别为 10 和 $0.4 \text{ cm}^3/\text{min}$, 三倍频功率分别为 5, 8, 10, 15, 20 和 25 W.

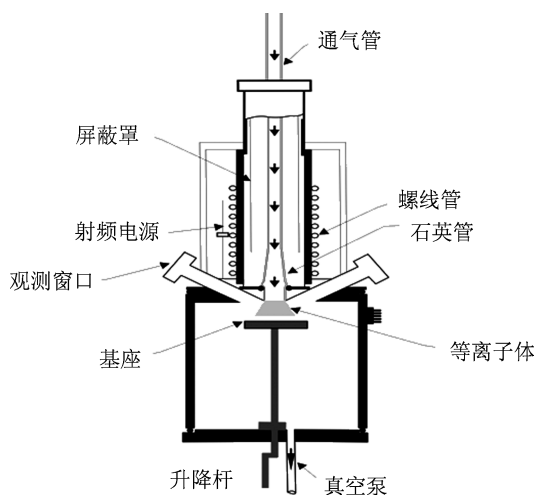


图1 LPPE-CVD 装置

实验过程中的等离子体分析采用的是英国 Hi-den Analytical 公司生产的 PSM 003 型等离子体分析仪, 主要由如图 2 所示的进样系统、离子源、四极杆离子质量分析器和离子检测器等组成. 在等离子体沉积镀膜过程中, 用直接进样的方法分析 H_2/C_4H_8 混合气体辉光放电所形成的等离子体成分, 并对其正离子的质谱成分与能量进行实时检测. 由于辉光放电等离子体的主要成分为阳离子, 因此本实验采用正离子谱检测 (+ion SIMS) 模式, 以得到实验所需的质谱数据.

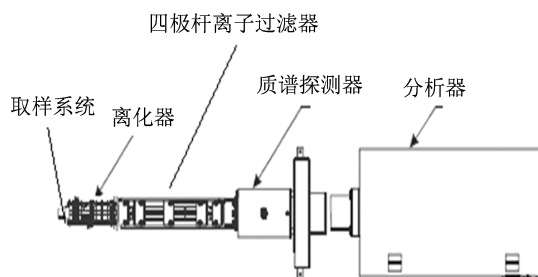


图2 HAL 7 RC(7 U) 型四极质谱仪的基本组成

等离子体分析仪的工作参数如下: EI 电离方式, 电离能 70 eV; 电子倍增器增益电压 1900 V; 全扫描测定方式, 质量扫描范围 m/e 0.4—300 amu; 正

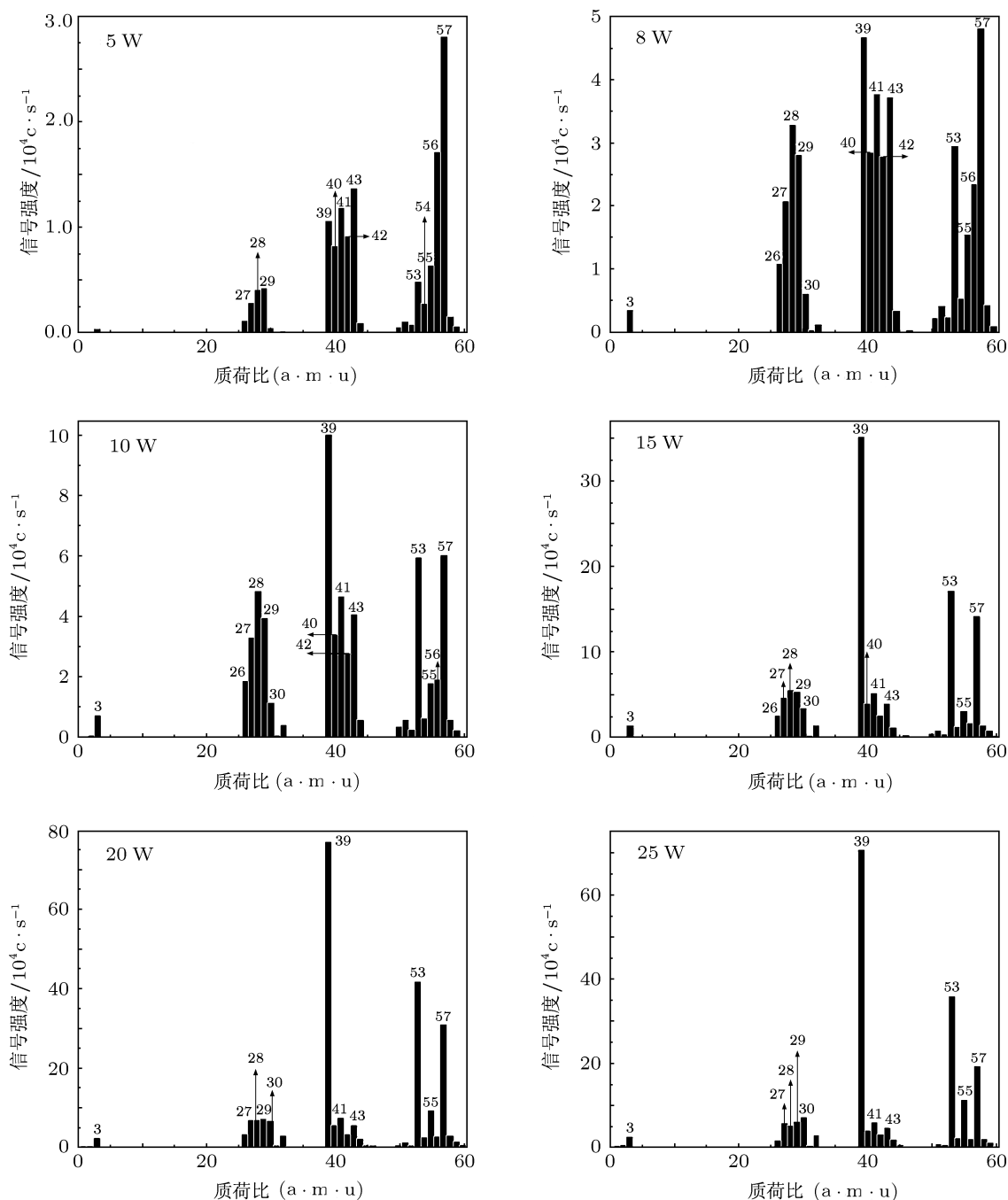
负/离子分析, 脉冲离子计数检测器; 能量分析范围 ± 1000 eV; 检测极限 5 ppb.

3 结果与讨论

3.1 不同射频功率下 H_2/C_4H_8 的正离子谱分析

本文主要研究了射频功率 (RF) 分别为 5, 8, 10, 15, 20 及 25 W 时, H_2/C_4H_8 混合气体等离子体中的正离子变化规律, 如图 3 所示. 为了避免水蒸汽等杂质引起的不必要的干扰, 主要检测了质荷比为 1—10 和 20—60 范围内的正离子组分. 可以看出, 不同的射频功率下, H_2/C_4H_8 混合气体的较强质谱峰主要有 m/e 39, 57, 43, 41, 53, 28, 29, 27, 56, 55, 40, 42, 26 等, 可见含有质子化的 $(M+H)^+$ 、阳离子化的 $(M+cat)^+$ 和去质子化的 $(M-H)^+$ 分子离子^[5] 及烯烃(基)的系列离子 27(29), 41(43), 55(57) 等^[6], 另外也都有少量的 m/e 54, 58, 44, 51, 32, 3 等碎片离子, 它们都可以反映对应分子 M 的结构特征. 当功率较小, 分别为 5 和 8 W 时, 质谱图中的基峰均为准分子峰 m/e 57; 当功率较大, 分别为 10, 15, 20 以及 25 W 时, 基峰为特征离子峰 m/e 39. 由以上质谱图中离子特征峰的位置和强度可以看出, H_2/C_4H_8 混合气体等离子体中出现的碎片离子很多, 这是因为 C_4H_8 的电离电势比较低 (约为 9.1 eV), 被电离后会进一步裂解成带有结构特征的碎片离子^[7], 其中典型的特征离子峰有: m/e 39($C_3H_3^+$), 53($C_4H_5^+$), 57($C_4H_9^+$), 41($C_3H_5^+$), 56($C_4H_8^+$), 28($C_2H_4^+$), 27($C_2H_3^+$), 29($C_2H_5^+$) 和 55($C_4H_7^+$) 等. 这与标准谱库中反式二丁烯的标准质谱图基本相符, 无干扰峰出现, 说明实验过程中未引入杂质离子. 这些特征离子的相对强度随射频功率的变化规律如图 4 所示. 可以看出, 随着射频功率的提高, 小分子碳氢碎片离子的相对浓度逐渐增加, m/e 39 和 m/e 53 的相对浓度先后超过了 m/e 57 的离子浓度, 各碎片离子的浓度先增大后减小, 在 20 W 情况下, 小分子碳氢碎片离子相对浓度达到最大, 到 25 W 后, 有所减小.

分析原因, 主要是射频功率较小时, C_4H_8 只丢失一个电子, 电离成为分子离子 m/e 56 后的剩余能量较小, 进一步碎裂的几率小; 又由于等离子体发生区的氢离子比较多, 大量的分子离子 m/e 56 会结


 图3 不同射频功率下 $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 的正离子谱图

合高能 H 形成 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 型准分子离子 m/e 57, 因此, 检测到的最强峰为 m/e 57. 随着功率的逐渐增大, 伴随的自偏压增大, 电子或离子能量增加, 轰击到丁烯分子或离子的能量也更大, 导致丁烯分子或离子的剩余能量更多, 更容易进一步断裂^[8], 因此大量的 C_4H_8^+ 会连续失去甲基和 H_2 形成 $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{H}_2]^+$ 型特征离子 m/e 39, 部分会结合高能 H 形成 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 型准分子离子, 或连续失去 H_n

($n = 1, 2$) 形成 m/e 53, 这与其他作者对有机分子碎裂模式的研究结果^[9,10] 及一般质谱的裂解规律是一致的. 在 20 W 时, H_2 和 C_4H_8 几乎完全电离, 伴随的离解反应最剧烈, 丁烯断键裂解所形成的小分子碳氢碎片离子最多, 因此相对浓度达到最大. 功率为 25 W 时, 特征峰离子的信号强度略有下降, 主要是由于射频功率增加时, 一方面会导致碳氢分子的电离与离解, 另一方面电离与离解后的碳氢离

子随着能量与浓度的增加, 平均自由程缩短, 离子碰撞几率以及离子与离子、离子与电子碰撞结合的几率增大, 导致了离子浓度减小. 所以当射频功率超过 20 W 到 25 W 后, 小分子碳氢离子浓度有所下降.

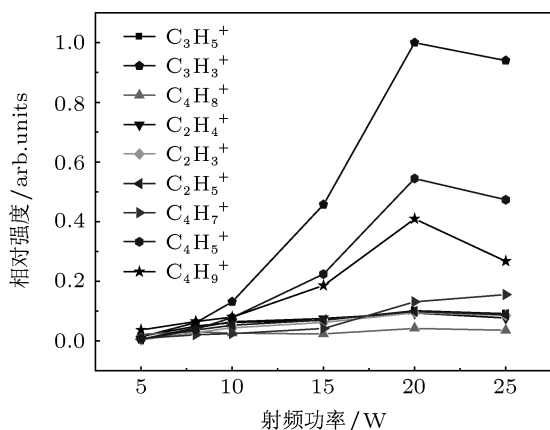


图4 典型正离子的强度随射频功率的变化图

有研究^[11]表明, 适当增大射频功率有利于反应基团的解离, 从而使得参加薄膜生长反应的等离子体密度增大, 有助于薄膜沉积和生长速率的提高. 功率较低时薄膜的生长速率随其增加而增大, 随着功率的不断增大沉积速率有一个峰值存在, 当功率

超过一定值时, 沉积速率反而减小. 这和本研究中离子浓度在较小射频功率下随功率的提高先增后减, 且在 20 W 时离子浓度达到最大的变化规律是一致的. 因此结合本实验研究可以得到如下结论: 随着射频功率的适当增大, 参加 GDP 涂层生长反应的 m/e 39 ($C_3H_3^+$), 53 ($C_4H_5^+$), 57 ($C_4H_9^+$) 等活性离子的浓度会逐渐增大, 从而更有助于薄膜的沉积和生长. 且在功率为 20 W 时, H_2 和 C_4H_8 电离离解反应最剧烈, 得到的小分子碳氢碎片离子浓度最大, 因此在小功率下沉积 ICF 靶丸 GDP 涂层时, 将射频功率设置为 20 W, 则更有益于其生长.

根据图 3 中 H_2/C_4H_8 的出峰顺序谱图及主要离子峰对应的化学组成, 可以推断出不同射频功率下可能的裂解过程, 如图 5 所示, 主要有 11 种裂解方式. 当功率为 5 W 时, 主要的裂解反应为方式 1 和方式 8; 功率为 8 W 时, 主要的裂解反应为方式 2 和方式 1; 功率大于或等于 10 W 时, 主要的裂解反应为方式 2 和方式 4. 可以看出, 分子离子 m/e 56 ($C_4H_8^+$) 或其碎片离子容易失去甲基、乙基、乙烯基及 H 等自由基, 或失去 H_2 , CH_4 和 C_2H_4 等中性小分子, 而进一步碎裂得到各种小分子碳氢碎片离子. 且射频功率越大, 越有利于分子离子 m/e 56 的进一步离解得到 m/e 39, 53 等特征离子.

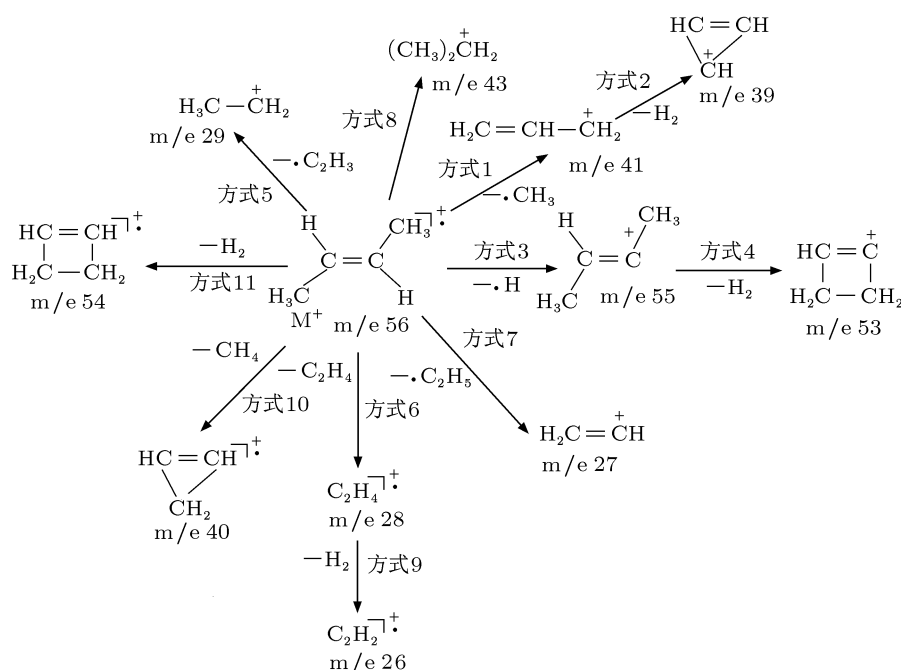


图5 不同功率下可能的质谱裂分方式解析

3.2 不同射频功率下 H_2/C_4H_8 典型正离子的能量分析

从前面的研究可以看出, 射频功率对碳氢等离子体的组分有很大影响. 为了进一步探讨 H_2/C_4H_8 混合气体形成 GDP 薄膜的成膜过程, 需要考虑随射频功率的变化不同碳氢碎片离子的能量变化规律. 不同射频功率下, H_2/C_4H_8 混合气体形成的等离子体主要为 m/e 39, 57, 53 等正离子, 其能量分布曲线如图 6 所示. 可以看出, 当功

率为 5 W 时, 高强度离子 m/e 57, 56 的能量主要分布在 15.25 eV, 且前者的强度约为后者的 2 倍; 当功率为 8 W 时, 高强度特征离子 m/e 57, 39 的能量主要分布在 17.35 eV, 且两者的强度很接近; 当功率为 10 W 时, 高强度特征离子 m/e 39, 57 的能量主要分布在 17.75 eV, 此时前者的强度明显高于后者; 当功率分别为 15, 20 和 25 W 时, 高强度特征离子 m/e 39, 53 的能量主要分布在 20.5, 26.4 和 26.5 eV, 且前者的强度均约为后者的 2 倍.

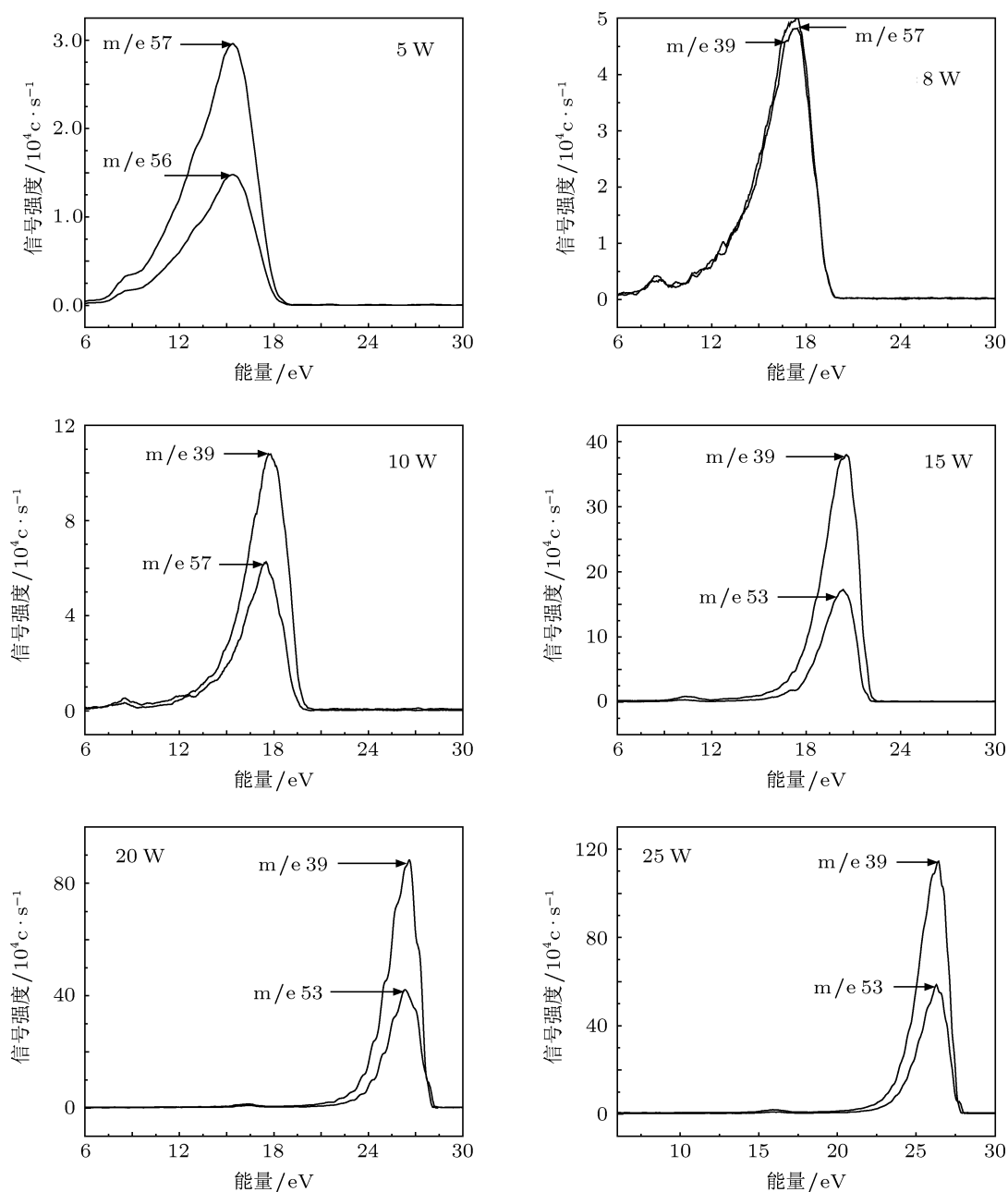


图 6 不同射频功率下主要特征离子的能量分布

研究发现, 相同的射频功率下, 其他的碳氢碎片离子的能量与主要离子的能量很接近, 几乎相等. 当射频功率大于 10 W 后, $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 混合气体等离子体中的相对强度最高的质谱成分均为 m/e 39 (C_3H_3^+), 因此本文中主要研究了 C_3H_3^+ 的能量分布随射频功率的变化, 如图 7 所示. 从图中可以看出, 随着射频功率的增加, 各离子的能量及其对应的相对强度均在不断增加, 在功率为 10, 15 和 20 W 时增加得较快, 功率较高或较低时增加得较为缓慢. 有关碳氢碎片离子能量随射频功率的变化规律可以根据功率与分子平均耗散能 E_{mean} 的关系式 [12]:

$$E_{\text{mean}} = \frac{P}{N} \times \tau_{\text{residence}} = \frac{P}{\Phi} \quad (1)$$

来解释. (1) 式中, E_{mean} 表示气体源分子的平均耗散能, P 表示射频功率, N 表示活性粒子的数量, $\tau_{\text{residence}} = N/\Phi$ 表示气体源分子停留在等离子体区域的时间, Φ 表示气体的流量. 由上式可得, 随着射频功率的增加, $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 混合气体的平均耗散能 E_{mean} 增大, 自偏压增大, 等离子体中的 H , H_n^+ ($n = 1, 2$) 及碳氢碎片离子增多, 离子能量增大, 这些高能离子不断轰击 C_4H_8 分子或离子, 导致更多的 C_4H_8 分子被充分电离, 离化后产生的碳氢碎片离子的能量也更高. 从质谱分析中看出, 射频功率的增加加剧了分子离子 m/e 56 (C_4H_8^+) 的断裂反应, 越来越多的 m/e 56 会优先失去甲基和中性小分子 H_2 形成了 m/e 39 的碳氢碎片离子, 另一部分会连续丢失 H_n ($n = 1, 2$) 形成 m/e 53 (C_4H_5^+). 因此, 随着射频功率的增加, $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 混合气体等离子体中的主要正离子能量增加, 浓度增大 (< 25 W 时).

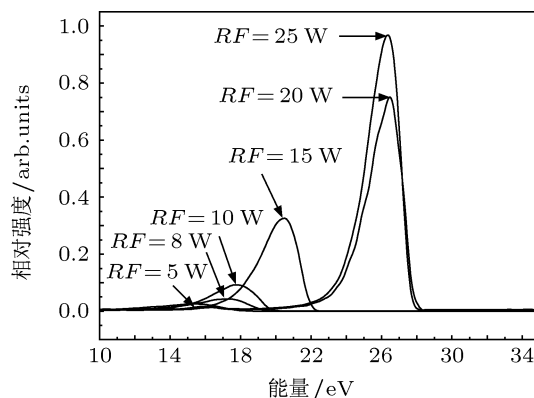


图 7 主要特征离子的能量随射频功率的变化

4 结论

本文利用辉光放电和质谱技术研究了 $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 混合气体辉光放电等离子体中的正离子的成分、浓度及能量随射频功率的变化规律. 结果表明: $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 混合气体辉光放电等离子体中主要以氢原子、甲基、乙基、乙烯基等自由基或 H_2 , CH_4 和 C_2H_4 等中性小分子的简单断裂伴随从环境中夺取氢原子的过程为主. 离解过程出现了易于鉴别的准分子离子峰、特征性很强的碎片峰和其他合理的碎片离子峰. 随着射频功率的增加, 碳氢碎片离子的浓度增加, 在 20 W 时达到最大值, 25 W 后有所减小. 当射频功率小于 10 W 时, $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 混合气体等离子体中 C_4H_9^+ 相对浓度最大, 当功率大于或等于 10 W 时, C_3H_3^+ 相对浓度最大. 小功率下, 20 W 时 m/e 39 (C_3H_3^+), 53 (C_4H_5^+), 57 (C_4H_9^+) 等活性离子的浓度最大, 更有益于 ICF 靶丸 GDP 涂层的生长. 随着射频功率的增大, 碳氢碎片离子的能量逐渐增加.

- [1] Zhang B L, He Z B, Wu W D, Liu X H, Yang X D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4636 (in Chinese) [张宝玲, 何智兵, 吴卫东, 刘兴华, 杨向东 2009 物理学报 **58** 6436]
- [2] Mcquillan B W, Nikroo A, Steinman D A, Elsner F H, Czechowicz D G, Hoppe M L, Sixtus M, Miller W J 1996 *Fusion Technol. (USA)* **31** 381
- [3] Ristein J, Stief R T, Ley L, Beyer J 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3836
- [4] Auciello O, Flamm D L (Translated by Zheng S B, Hu J F, Guo S J, Hong M Y) 1994 *Plasma Diagnostics* (vol. 1): Discharge Parameters and Chemistry (Beijing: Electronic Industry Press) p38 (in Chinese) [奥切洛 O, 弗拉姆 D L 著 (郑少白, 胡建芳, 郭淑静, 洪明苑译) 1994 等离子体诊断 (第一卷): 放电参量和化学 (北

京: 电子工业出版社) 第 38 页]

- [5] Benninghoven A 1994 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** 1023
- [6] Zhao Y X, Sun X Y 2010 *The Spectrum Analysis on Structure of Organic Molecules* (Beijing: Science Press) p1 (in Chinese) [赵瑶兴, 孙祥玉 2010 有机分子结构光谱解析 (北京: 科学出版社) 第 1 页]
- [7] Zhang Q 2003 *Modern Technique and Characterization Methods* (Self-Complied Teaching Materials by Sichuan University) p154 (in Chinese) [张倩 2003 近代测试技术及表征 (四川大学自编讲义) 第 154 页]
- [8] Zhao Y X, Sun X Y 2010 *The Spectral Identification on Structure of Organic Molecules* (2nd Edn.) (Beijing: Science Press) p16(in

- Chinese) [赵瑶兴, 孙祥玉 2010 有机分子结构光谱鉴定 (第二版) (北京: 科学出版社) 第 16 页]
- [9] VanLeyen D, Hagenhoff B, Niehuis E, Benninghoven A, Blets I V, Hercules D M 1989 *J. Vac. Sci. Technol.* **A7** 1790
- [10] Hittle L R, Hercules D M 1994 *Surf. Interface Anal.* **21** 217
- [11] Ding J N, Qi H S, Yuan N Y, He Y L, Cheng G G, Fan Z, Pan H B, Wang J X, Wang X Q 2009 *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **29** 188 (in Chinese) [丁建宁, 祁宏山, 袁宁一, 何宇亮, 程广贵, 范真, 潘海彬, 王君雄, 王秀琴 2009 真空科学与技术学报 **29** 188]
- [12] Bauer M, Schwarz-Selinger T, Jacob W 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 73302

Influence of radio-frequency power on the state of H_2/C_4H_8 glowing discharge plasma*

Li Rui¹⁾²⁾ He Zhi-Bing^{2)†} He Xiao-Shan²⁾ Niu Zhong-Cai¹⁾²⁾
Yang Xiang-Dong¹⁾

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

2) (Centre of Laser Fusion Research, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 17 April 2012; revised manuscript received 23 May 2012)

Abstract

Taking advantage of the glowing discharge technology and plasma mass spectrometry diagnosis technology, the variation rules of positive ion species and energy with power in H_2/C_4H_8 mixture gas are investigated. The characteristic ions are measured and their forming process is discussed. The results show that the intensity of the C-H segment ions in the H_2/C_4H_8 plasma increases with radio-frequency (RF) power increasing, the intensity reaches a maximum at an RF power of 20 W, and then reduces after the RF power has reached 25 W. The relative concentration of m/e 57 ($C_4H_9^+$) is highest when the power is less than 10 W, and when the power is more than 10 W, the relative concentration of m/e 39 ($C_3H_3^+$) reaches a maximum. The energy of the C-H segment ions increases gradually with the increase of RF power. The qualitative analyses of H_2/C_4H_8 plasma composition and energy will be beneficial to improving the fabrication technology of glowing discharge polymer coating.

Keywords: the glowing discharge technology, plasma, mass spectrometry diagnosis

PACS: 52.70.-m, 81.15.Gh, 95.55.Ym

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974139, 10964002).

† E-mail: he_zhibing@126.com