

# 工作压强对射频辉光放电 $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 等 离子状态的影响\*

李蕊<sup>1)2)</sup> 何智兵<sup>1)†</sup> 杨向东<sup>2)</sup> 何小珊<sup>1)</sup> 牛忠彩<sup>1)2)</sup> 贾晓琴<sup>1)2)</sup>

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)

(2012年6月8日收到; 2012年10月9日收到修改稿)

利用辉光放电技术采用等离子体质谱诊断的方法研究了不同工作压强下  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  混合气体等离子体中主要正离子成分及其能量的变化规律, 并分析了压强对  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  混合气体的离解机理以及主要正离子形成过程的影响. 结果表明: 随着工作压强的增加, 碳氢碎片离子的浓度和能量均逐渐减小. 当工作压强为 5 Pa 时,  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  混合气体等离子体中  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  相对浓度最大; 压强为 10 Pa 时,  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  相对浓度最大; 压强为 15, 20 Pa 时,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  相对浓度最大; 压强为 25 Pa 时,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  相对浓度最大. 对  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  等离子体中的主要组分及其能量分布所进行的定性分析, 将为  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  混合气体辉光放电聚合物涂层的工艺参数优化提供参考技术基础.

**关键词:** 辉光放电技术, 等离子体质谱诊断, 工作压强

**PACS:** 81.15.Gh, 52.77.Dq, 52.50.-b

**DOI:** 10.7498/aps.62.058104

## 1 引言

在惯性约束聚变 (inertial confinement fusion, ICF) 物理实验中, 射频辉光放电聚合物 (glow discharge polymer GDP) 涂层具有较高的强度、较低的原子序数和较好的热稳定性, 常被用作 ICF 内爆靶丸烧蚀层<sup>[1-8]</sup>. 由于在 GDP 靶丸涂层的制备过程中, 工作压强、气体流量比以及射频功率等工艺参数对其沉积过程和化学结构有极大的影响, 因此要制备出符合 ICF 物理实验用靶需求的内爆靶丸, 需要深入理解靶丸 GDP 涂层的反应过程和生长机理. 目前, 等离子体质谱诊断技术是研究有机结构的重要手段, 它可以在线诊断等离子体组分的全貌及强度<sup>[9]</sup>, 可以实时探测等离子体中各种反应基团的组分和能量, 所以在不同的工艺参数下, 开展对

GDP 靶丸涂层制备过程中的等离子体的质谱诊断工作, 有助于我们深入认识放电等离子体的反应过程及产生机理, 是帮助我们逐步认识 GDP 涂层的生长过程、优化 ICF 靶丸 GDP 涂层的工艺参数、进而提高 GDP 涂层质量的基础与关键. 然而我国在 GDP 涂层生长机理的等离子体诊断与分析方面, 起步较晚, 研究较少<sup>[10]</sup>, 因此开展对 GDP 涂层沉积过程中的等离子体质谱诊断和研究工作十分必要.

目前, 有关辉光放电等离子体反应过程和 GDP 涂层生长机理的文献, 国内外尚未见报道. 本文利用射频辉光放电技术和 PSM003 等离子体分析技术, 对  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  混合气体等离子体状态及参数随工作压强的变化情况进行了在线诊断, 对其中的典型正离子及其能量随工作压强的变化, 以及主要正离子组分的裂解机理和形成过程进行了重点研究和

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

† 通讯作者. E-mail: he.zhibing@126.com

## 2 实验装置

实验采用的是低压等离子体聚合装置和英国 Hidden Analytical 公司生产的 PSM 003 型等离子体分析仪, 具体装置和基本组成分别如图 1 和图 2 所示. 其中, 装置 1 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成; 等离子体分析仪主要由进样系统、离子源、四极杆离子质量分析器和离子检测器等组成. 实验采用射频电感耦合方式将工作气体  $C_4H_8$  和  $H_2$  电离, 在沉积 GDP 涂层过程中, 用等离子体分析仪检测  $H_2/C_4H_8$  混合气体放电等离子体的组分, 并对其中的质谱成分与能量进行诊断和分析. 由于沉积 GDP 涂层过程中辉光放电等离子体的主要组分为正离子, 因此本实验选用正离子谱检测 (+ion SIMS) 模式来获取实验所需的质谱数据.

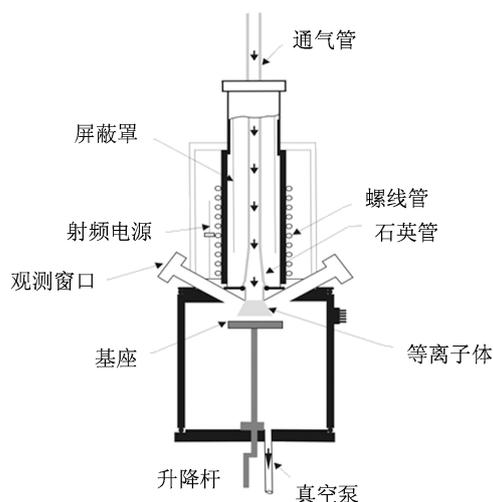


图 1 LPPE-CVD 装置

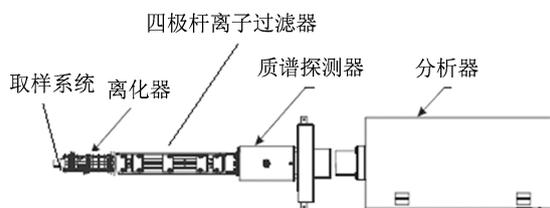


图 2 PSM 003 型四极质谱仪的基本组成

实验工艺参数: 本底真空度  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa, 射频功率 15 W,  $C_4H_8$  和  $H_2$  的流量 0.4 和  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,

工作压强 5, 10, 15, 20 和 25 Pa.

等离子体分析仪的工作参数: EI 电离方式; 电子倍增器增益电压 1900 V; 质量扫描范围质荷比 0.4—300 amu; 脉冲离子计数探测器; 能量分析范围  $\pm 1000$  eV; 检测极限 5 ppb.

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同工作压强下 $H_2/C_4H_8$ 的正离子谱分析

工作压强分别为 5, 10, 15, 20 及 25 Pa 时,  $H_2/C_4H_8$  等离子体中正离子组分的强度变化规律如图 3 所示. 为了避免水蒸汽等杂质的干扰, 主要检测了质荷比为 1—10 和 20—60 范围内的正离子谱. 由于  $C_4H_8$  的电离电势约为 9.1 eV, 相对较低, 因此  $C_4H_8$  被电离后的剩余能量较高, 进一步裂解的概率大, 得到的能反映结构特征的碎片离子多<sup>[11]</sup>. 由图可知, 不同压强下的主要特征离子峰有:  $m/e$  27( $C_2H_3^+$ ), 28( $C_2H_4^+$ ), 29( $C_2H_5^+$ ), 39( $C_3H_3^+$ ), 40( $C_3H_4^+$ ), 41( $C_3H_5^+$ ), 42( $C_3H_6^+$ ), 43( $C_3H_7^+$ ), 53( $C_4H_5^+$ ), 55( $C_4H_7^+$ ), 56( $C_4H_8^+$ ) 和 57( $C_4H_9^+$ ) 等. 可见含有烯烃(基)的特征碎片离子 27(29), 41(43), 55(57) 等<sup>[12]</sup>, 以及质子化、阳离子化和去质子化的分子离子 57, 56, 55<sup>[13]</sup>, 和少量的碎片离子  $m/e$  3, 26, 30, 51, 54 等, 它们均可以反映对应分子  $M$  的结构特征. 由图可知随着压强的提高, 这些碎片离子的相对强度有显著的差别. 当压强为 5 Pa 时, 质谱图中的基峰为特征离子峰  $m/e$  41, 其次是  $m/e$  27; 10 Pa 时, 基峰为特征离子峰  $m/e$  39, 其次是  $m/e$  53; 15 Pa 时, 基峰为特征离子峰  $m/e$  29, 其次是  $m/e$  28; 20 Pa 时, 基峰为特征离子峰  $m/e$  29, 其次是  $m/e$  43; 25 Pa 时, 基峰为特征离子峰  $m/e$  57, 其次是  $m/e$  43. 并且随着工作压强的增加, 各碎片离子的相对浓度显著减小.

分析原因, 主要是压强较小时意味着电子和离子的平均自由程较大, 会导致传递获得的能量高而碰撞损失的能量少, 因此气体分子最终的能量较大, 辉光放电后的离化率较高. 所以在压强为 5 Pa 时,  $C_4H_8$  丢失一个电子电离成为分子离子  $m/e$  56 后的剩余能量较大, 进一步碎裂的概率大<sup>[14]</sup>, 又由于甲基不稳定, 因此大量的分子离子  $m/e$  56 会断

裂脱去一个甲基形成离子  $C_3H_5^+$ , 部分脱去乙基或乙烯基得到  $C_2H_3^+$ ,  $C_2H_5^+$ , 且得到的碎片离子的浓度均很高; 当压强为 10 Pa 时, 大量的  $C_4H_8^+$  会连续丢失甲基和  $H_2$  形成  $[M-CH_3-H_2]$  型特征离子  $m/e$  39, 部分会连续失去  $H_n (n=1, 2)$  形成  $m/e$  53, 或结合高能 H 形成  $[M+H]^+$  型准分子离子, 或断裂丢失一个甲基形成离子  $C_3H_5^+$ . 压强为 15 Pa 时, 大量的  $C_4H_8^+$  会脱去乙烯基或乙烯小分子分别形成  $C_2H_5^+$ ,  $C_2H_4^+$ , 或连续丢失甲基和  $H_2$  形成  $C_3H_3^+$ , 抑或失去甲基和乙基分别形成  $C_3H_5^+$ ,  $C_2H_3^+$ , 部分会结合高能 H 形成准分子离子  $C_4H_9^+$ . 压强为 20 Pa 时,  $C_4H_8^+$  会失去乙烯基形成  $C_2H_5^+$ , 或失去 CH 片段

和甲基分别形成  $C_3H_7^+$ ,  $C_3H_5^+$ , 部分会失去乙烯或相继失去甲基、 $H_2$  分别形成  $C_2H_4^+$ ,  $C_3H_3^+$ . 压强为 25 Pa 时, 大部分  $C_4H_8^+$  会结合高能 H 形成准分子离子, 抑或失去 CH 和甲基分别形成  $C_3H_7^+$ ,  $C_3H_5^+$ , 部分相继失去甲基、 $H_2$  或乙烯基分别形成  $C_3H_3^+$ ,  $C_2H_5^+$ . 这些均符合一般质谱的裂解规律, 跟文献 [15, 16] 中关于有机分子碎裂模式的研究结果也是一致的. 同理, 由于压强增大, 意味着电子、离子浓度的增大以及它们平均自由程的减小, 这就导致气体分子获得的能量减小, 辉光放电后的离化率降低, 因此离子的相对浓度随压强的增大显著减小.

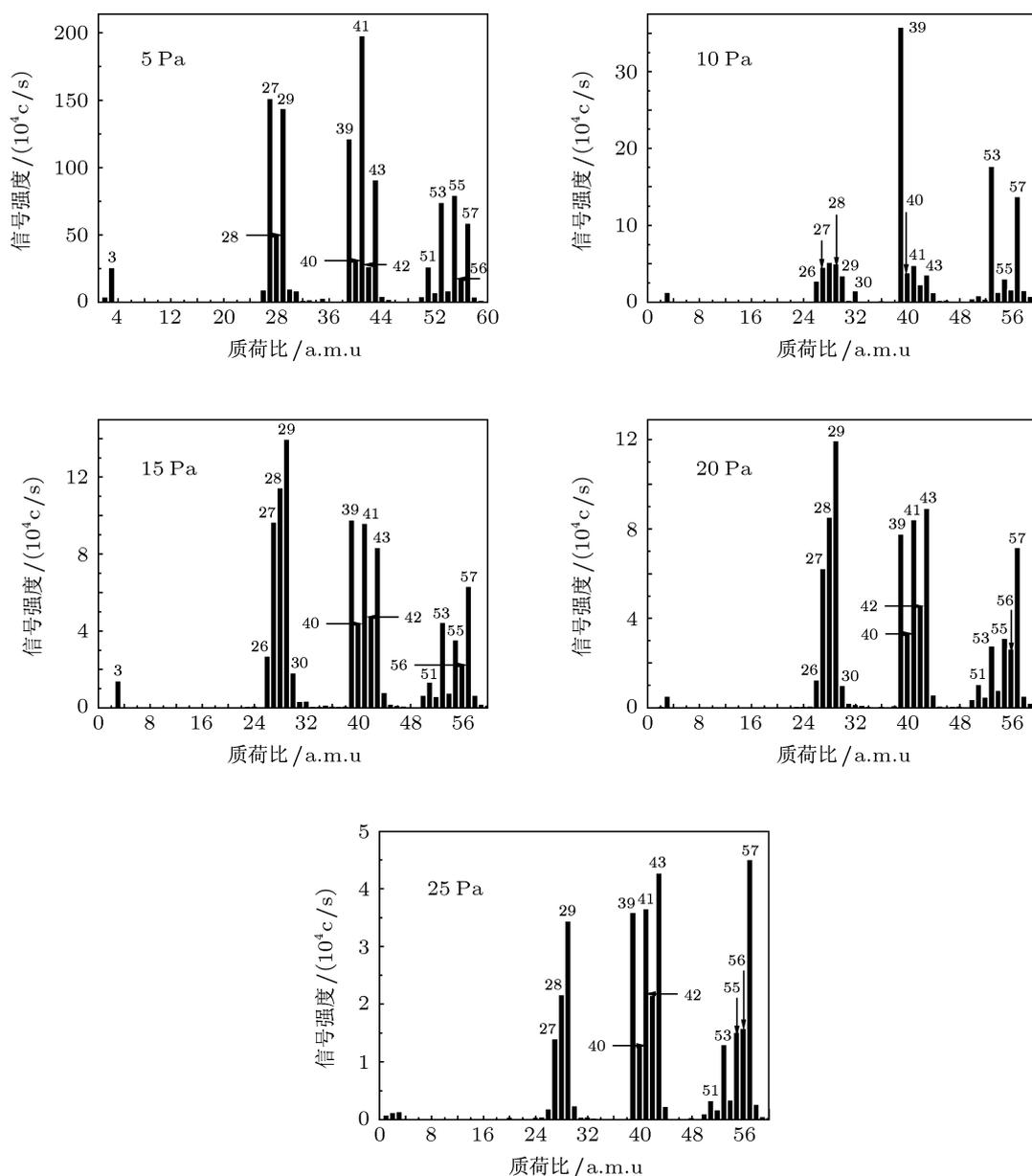


图3 不同工作压强下  $H_2/C_4H_8$  的正离子谱图

由图 3 中出峰谱图的特点及主要谱峰对应的化学组成可知, 在不同压强下,  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  射频辉光放电后主要有 11 种可能的裂解方式, 分别如图 4 所示. 当压强为 5 Pa 时, 主要的裂解方式有 1, 2, 3, 4 四种; 10 Pa 时, 主要的裂解方式有 4 和 7 两种; 15 Pa 时, 主要的裂解方式有 1, 2, 3, 4, 5, 8 等六种; 20 Pa 时, 主要的裂解方式有 1, 2, 3, 4, 5, 7 和 8 等七种; 25 Pa 时, 主要的裂解方式有 1, 3, 4, 5, 8 等五种. 显而易见, 分子离子  $\text{C}_4\text{H}_8^+$  或其碎片离子在进一步发生裂解反应时, 容易失去甲基、乙基、乙烯基、H 及 CH 等自由基, 或失去  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  等中性小分子. 且压强越大, 越不益于分子离子  $m/e$  56 的进一步离解.

### 3.2 不同工作压强下 $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ 典型正离子的能量分析

综上所述, 工作压强对碳氢等离子体的组分有很大影响, 为了分析  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  混合气体 GDP 薄膜的生长过程, 本文进一步研究了不同碳氢碎片离子的能量分布随工作压强的变化情况, 如图 5 所示.

可知, 当压强为 5 Pa 时, 高浓度离子  $m/e$  41, 27, 29 和 39 的能量主要分布在 23.45 eV, 且  $m/e$  41 的强度约为后三者的 1.5 到 1.6 倍; 当压强为 10 Pa 时, 高浓度离子  $m/e$  39, 53 的能量主要分布在 20.55 eV, 且  $m/e$  39 的强度约为后者的 2.2 倍; 当压强为 15 Pa 时, 高浓度离子  $m/e$  29, 39 和 28 的能量主要分布在 12.25 eV, 13.05 eV, 12.00 eV, 且  $m/e$  29 的强度分别为  $m/e$  39 和 28 的 1.3 倍和 2.1 倍; 当压强为 20 Pa 时, 高强度离子  $m/e$  29, 43 和 39 的能量主要分布在 9.3 eV, 且  $m/e$  29 的强度明显较高; 当压强为 25 Pa 时, 高强度离子  $m/e$  57 和 43 的能量主要分布在 5.85 eV, 6.65 eV, 两者的强度比较接近. 并且研究发现, 相同的工作压强下, 其他浓度较低的碎片离子的能量与主要离子的能量很接近, 几乎相等. 从图中可以看出, 随着压强的增加, 各离子的能量及其对应的相对强度均在不断减小, 在压强为 5 Pa, 10 Pa, 15 Pa 时减小得较快, 15 Pa 以后减小得较为缓慢. 在较低气压下, 几种主要的碎片离子能量差异较大, 随着压强的增大, 碎片离子能量差异逐渐减小.

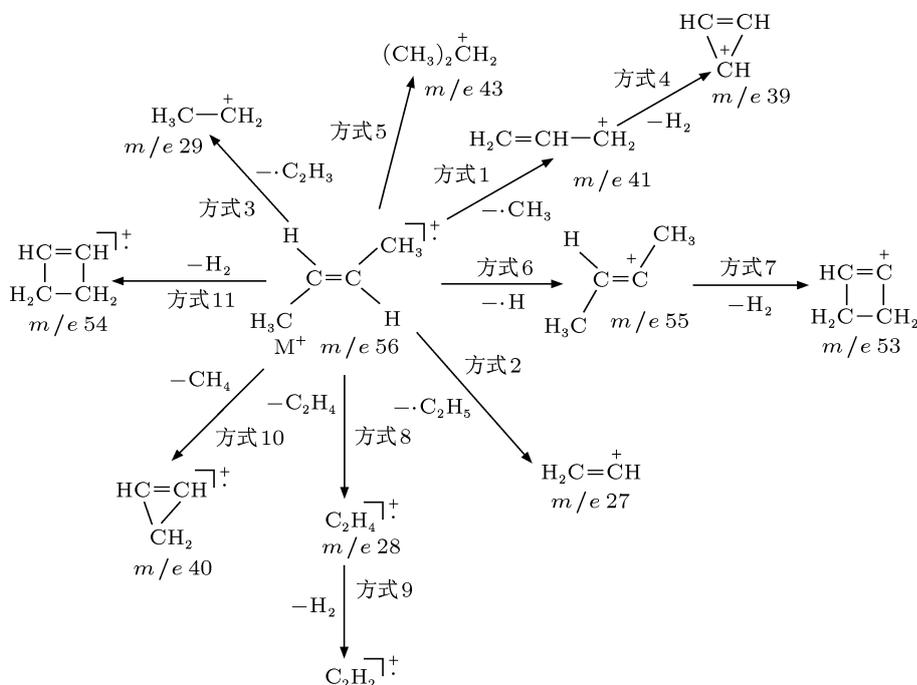


图 4 不同压强下, 可能的质谱裂分方式解析

分析原因,主要是当气体的种类和温度一定时,等离子体中的离子平均自由程  $\lambda$  与压强  $P$  成反比,满足关系下式<sup>[17]</sup>:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}, \quad (1)$$

其中  $k$  为波尔兹曼常数,  $T$  为工作温度,  $d$  为分子直径. 且用来沉积 GDP 涂层的活性片段的能量  $E$  与碰撞离子平均自由程  $\lambda$  密切相关,离子平均自由程减小时,活性片段的能量也减小<sup>[18,19]</sup>. 因此,压强较低时意味着混合气体  $C_4H_8/H_2$  中分子、电子和

离子的平均自由程较长,获得的能量较高,那么辉光放电后得到的分子离子的剩余能量高,离化率也随之升高,因此得到的碎片离子的浓度大,能量高;同理,压强较高则意味着混合气体  $C_4H_8$  和  $H_2$  的平均自由程较短,获得的能量较低,那么辉光放电后得到的分子离子的剩余能量低,离化率较低,因此得到的碎片离子的浓度小,能量低. 所以随着压强的逐渐增大,  $H_2/C_4H_8$  混合气体等离子体中的正离子浓度减小,能量降低.

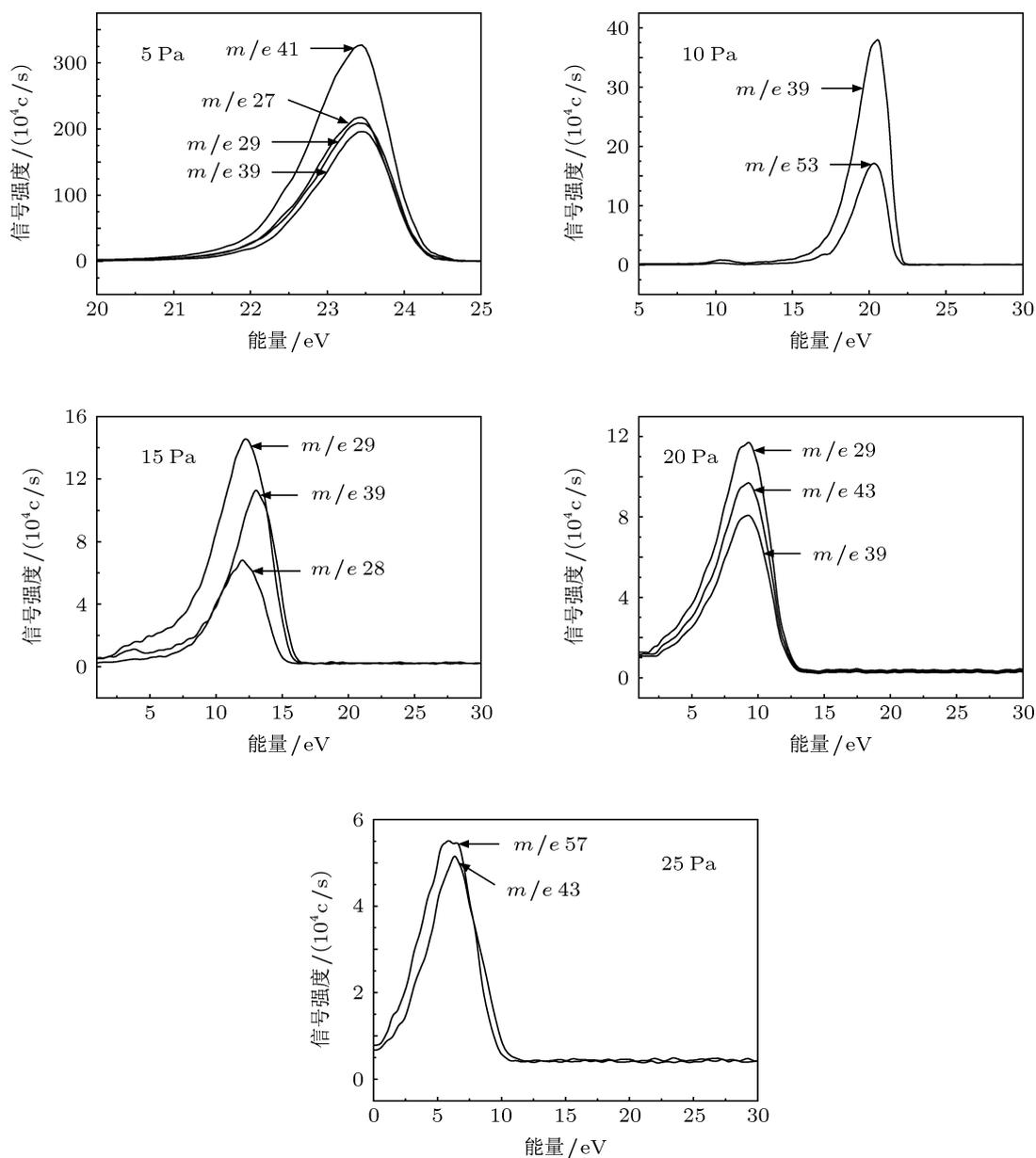


图5 不同工作压强下,主要特征离子的强度随能量的变化

## 4 结 论

本文采用射频辉光放电和质谱技术,对  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  混合气体等离子体中正离子的组分、浓度及能量随压强的变化规律进行了研究. 研究表明: 在不同的压强下,  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  谱图中出现的准分子离子峰、特征性很强的碎片峰以及其他合理碎片离子峰的浓度有显著的变化, 离子的相对浓度随压强的增大显著减小; 裂解方式主要是丢失 CH

片段、氢原子、甲基、乙基、乙烯基等自由基, 或  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  等中性小分子, 并伴随着夺取环境中的氢原子; 随着压强的增加, 碳氢碎片离子的浓度显著减小. 当压强为 5 Pa 时,  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  混合气体等离子体中  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  相对浓度最大, 压强为 10 Pa 时,  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  相对浓度最大, 15 和 20 Pa 时,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  的相对浓度最大, 25 Pa 时,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  的相对浓度最大; 随着压强的增大, 各碳氢碎片离子的能量逐渐减小.

- [1] Zhang Q, Yoon S F, Rusli, Yang H, Ahn J 1998 *J. Apply. Phys.* **83** 1349
- [2] Gram R Q, Immesoete C K, Kim H, Forsley L 1988 *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** 2998
- [3] 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]
- [4] 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.* **11** 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 **11** 2311]
- [5] Nikroo A, Pontelandolfo J M, Castillo E R 2002 *General atomics report GA-A23757*
- [6] Mcquillan B W, Nikroo A, Steinman D A, Elsner F H, Czechowicz D G, Hoppe M L, Sixtus M, Miller W J 1997 *Fusion Technology(USA)* **31** 381
- [7] Zhang Y, He Z B, Yan J C, Li P, Tang Y J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 6803 (in Chinese) [张颖, 何智兵, 闫建成, 李萍, 唐永建 2011 物理学报 **60** 6803]
- [8] Niu Z C, He Z B, Zhang Y, Wei J J, Liao G, Du K, Tang Y J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 6804 (in Chinese) [牛忠彩, 何智兵, 张颖, 韦建军, 廖国, 杜凯, 唐永建 2012 物理学报 **61** 6804]
- [9] Zheng S B, Hu J F, Guo S J, Hong M Y 1994 *Plasma Diagnostics (Vol.1)* (Beijing: Electronic Industry Press) p38 (in Chinese) [郑少白, 胡建芳, 郭淑静, 洪明苑 1994 等离子体诊断 (上卷) (北京: 电子工业出版社) 第 38 页]
- [10] Ristein J, Stief R T, Ley L, Beyer J 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3836
- [11] 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]
- [12] 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]
- [13] Benninghoven A 1994 *Angew. Chem. Int Ed Engl.* **33** 1023
- [14] Zhao Y X, Sun X Y 2010 *The Spectral Identification on Structure of Organic Molecules (2nd Ed.)* (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]
- [15] VanLeyen D, Hagenhoff B, Niehuis E, Benninghoven A, Blets I V, Hercules D M 1989 *J. Vac. Sci. Technol.* **A7** 1790
- [16] Hittle L R, Hercules D M 1994 *Surf. Interface Anal.* **21** 217
- [17] Ohring M 1992 *The Materials Science of Thin Films* (New York: Academic Press) p451
- [18] Chapman B N 1980 *Glow Discharge Process* (New York: John Wiley & Sons) p21
- [19] Ryu H J, Kim S H, Hong S H 2000 *Materials Science And Engineering* **277** 57

# Influence of working pressure on the state of $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ glowing discharge plasma\*

Li Rui<sup>1)2)</sup> He Zhi-Bing<sup>1)†</sup> Yang Xiang-Dong<sup>2)</sup> He Xiao-Shan<sup>1)</sup>  
Niu Zhong-Cai<sup>1)2)</sup> Jia Xiao-Qin<sup>1)2)</sup>

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

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

(Received 8 June 2012; revised manuscript received 9 October 2012)

## Abstract

The variations of the main positive ion components and their energies for the plasma of  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  gas mixture under different working pressures are investigated using the glow discharge technique and plasma mass spectrometry diagnostic method, and the effects of work pressure on both the dissociation mechanism of the mixed gas  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  and the forming process of the main positive are analyzed. The results show that both the intensity and energy of the C-H segment ions in  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  plasma decrease with pressure increasing. The relative concentration of  $m/e$  41( $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ) reaches a maximum when work pressure is 5 Pa. And when the pressure is 10 Pa, the relative concentration of  $m/e$  39( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ) is largest; when the pressures are 15 Pa and 20 Pa, the relative concentration of  $m/e$  29 ( $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ) is highest; when the pressure is 25 Pa, the relative concentration of  $m/e$  57( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ) is biggest. The component and its energy distribution of  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_8$  plasma are qualitatively analyzed. The results will serve as a reference to the optimization of parameters for glow plasma polymer coatings.

**Keywords:** the glowing discharge technology, mass spectrometry diagnosis of plasma, pressure

**PACS:** 81.15.Gh, 52.77.Dq, 52.50.-b

**DOI:** 10.7498/aps.62.058104

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

† Corresponding author. E-mail: he\_zhibing@126.com