

文章编号 1004-924X(2018)10-2389-06

## 辉光放电清洗在同步辐射光束线上的应用

李 波<sup>1,2\*</sup>, 陈 明<sup>1</sup>, 吴佳兴<sup>1</sup>, 刘俊男<sup>1</sup>, 薛 松<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201204; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**同步辐射光束线上存在的碳污染是影响光束线特别是软 X 光束线传输效率的重要原因, 污染的生成与镜箱腔壁上存在有少量的油有关。为了获得更加洁净的真空室, 通过辉光放电对镜箱真空室壁进行清洗, 力争从源头上减少光学元件碳污染的产生。设计并搭建了一套应用在同步辐射光束线镜箱上的辉光放电清洗系统, 并研究了装置在不同真空度下辉光的伏安特性。利用四极质谱对辉光放电前后及过程中镜箱内的残气进行分析。研究得出, 真空室表面残留油分子的初步裂解产物主要是分子量为 69 的粒子。通过辉光放电清洗, 真空室内残存的微量油大分子的(分子量为 39, 41, 43, 55, 57, 69, 71)减少幅度达到 50%。辉光放电清洗对真空腔体内表面油分子有明显的去除效果。本文研究的内容对于减少光束线站特别是软 X 射线光束线上碳污染具有重要意义。

**关键词:**同步辐射光束线; 碳污染; 质谱分析; 辉光放电清洗

中图分类号: O434.1 文献标识码: A doi: 10.3788/OPE.20182610.2389

## Applications of glow discharge cleaning in synchrotron radiation beamlines

LI Bo<sup>1,2\*</sup>, CHEN Ming<sup>1</sup>, WU Jia-xing<sup>1</sup>, LIU Jun-nan<sup>1</sup>, XUE Song<sup>1</sup>

(1. *Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China;*  
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

\* *Corresponding author, E-mail: libo1208\_ok@126.com*

**Abstract:** Carbon contamination in a synchrotron radiation (SR) beamline is a significant factor affecting the transmission efficiency in the beamline, particularly in a soft X-ray beamline. Currently, the main solution to carbon contamination is to clean or replace the contaminated optical components. A large number of experimental studies have shown that the formation of carbon contamination is related to the presence of a small amount of oil on the chamber wall. Therefore, the purpose of this study was to clean the vacuum chamber wall of the mirror box and obtain a cleaner vacuum chamber by glow discharge, striving to fundamentally prevent the formation of carbon contamination. This paper applied the Glow Discharge Cleaning (GDC) system to the Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF) beamline mirror chamber. The volt-ampere characteristics of the device under different vacuum pressures were studied. Mass spectrometry was then performed to analyze the residual gas in the mirror chamber before and after the glow discharge as well as the GDC process. The result shows that the

收稿日期: 2018-03-17; 修订日期: 2018-04-25.

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(No. Y319071061); 中国科学院上海应用物理研究所青年学者发展协作组资助项目(No. Y329051061)

primary cracking products of residual oil molecules in the vacuum chamber were mainly particles with molecular weight of 69. After being cleaned by glow discharge, the quantity of oil molecules (molecular weight 39, 41, 43, 55, 57, 69, 71) can be reduced by 50%, proving that glow discharge has a remarkable effect on removing oil molecules from the surface of the mirror chamber in the beamline. The GDC system is of great significance to reduce carbon contamination, especially in soft X-ray beamlines.

**Key words:** synchrotron radiation beamline; carbon contamination; mass spectrometry; glow discharge cleaning

## 1 引言

光学元件表面在长期同步辐射光的照射下会产生碳污染,造成反射率下降,同时会降低能量的分辨率,特别是软 X 光束线中<sup>[1-4]</sup>。在上海光源的软 X 射线谱学显微光束线站的 M1 镜箱中,工作了两年多的镜子表面出现了一条明显的深色薄膜。日本科学家 Takashi Naito 在 2004 对同步辐射光束线上碳污染的形成原因进行了研究,发现真空室内微量油分子的存在是造成碳污染的主要原因<sup>[5]</sup>。

对于已污染的光学元件,可以直接更换,这种方法虽然简单但不经济,而且光学元件的精确复位和超高真空环境的恢复会占用大量的实验时间。而清洗被污染光学元件的主要手段有直流放电清洗<sup>[6-7]</sup>、射频等离子体放电清洗<sup>[8-10]</sup>、紫外光/臭氧照射<sup>[11-13]</sup>等,但这些方法均是在产生碳污染之后进行在线或离线清洗,不可避免会对镜面造成一定损伤。减少碳污染最好的方法是获得无碳氢基团的更清洁的超高真空,虽很难避免微量油大分子的存在,但可以在已有基础上获得更加洁净的无油真空,以降低碳薄膜的沉积速率和抑制碳薄膜的生成。目前,辉光放电清洗已经广泛应用于托卡马克装置的真空室器壁锻炼,例如国内的托卡马克 HT-7<sup>[14-15]</sup>、HL-1M<sup>[16]</sup>和 HL-2AM<sup>[17]</sup>和国外的 Tora Supra<sup>[18]</sup>等。

针对同步辐射软 X 射线光束线运行中出现的光学元件碳污染问题,本文借鉴已有直流辉光放电清洗系统对真空室器壁锻炼及原位处理的经验,搭建了可应用于光束线镜箱的辉光放电清洗装置。对对镜箱真空室腔壁进行辉光放电清洗,力争从源头上减少光学元件的碳污染。

## 2 实验系统与过程

实验采用的直流辉光放电清洗装置的真空系统如图 1 所示。实验系统主要包括:气源与真空系统、直流电气系统及真空测量系统。

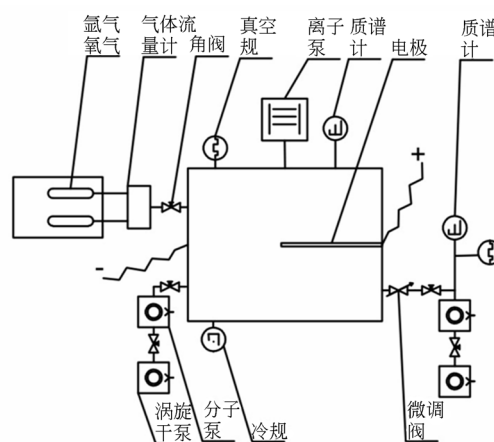


图 1 Ar/O<sub>2</sub> 辉光放电清洗系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Ar/O<sub>2</sub> glow discharge cleaning system

### 2.1 气源与真空系统

辉光放电过程使用的氛围气体为 Ar 和 O<sub>2</sub>。通过质量流量计来控制混合气体进入真空室,同时采用干泵-分子泵真空机组对真空室进行抽气,使腔体稳定保持在所需要的真空度。实验前和实验后的超高真空使用离子泵进行抽气。正常辉光期间真空度维持在 5 Pa,由于分子工作在此相对较低的真空度会产生大量热量,为防止分子泵发热,在正常辉光期间将分子泵的转速调整为正常的 1/2(980 r/min)。

### 2.2 直流电气系统

实验用的辉光电源为直流稳压电源,电源正高压输出连接不锈钢电极,真空腔壁作为阴极并接地。

### 2.3 真空测量系统

腔体的超高真空通过冷规进行测量。当正常辉光时,真空室处于高真空,利用皮拉尼规进行测量。通过腔体上的四极质谱仪对辉光实验前后真空室内残气进行分析,进而对辉光放电的清洗效果进行分析<sup>[19-20]</sup>。在试验过程中,也会使用四极质谱计记录辉光清洗实验过程中气体成分及其分压的变化。

由于辉光放电清洗过程中气压在 5 Pa 左右,超过了四极质谱计的量程(小于  $110^{-2}$  Pa),所以在测试试验的过程中采用差分结构来使残余气体分析仪正常工作。正常辉光时,差分系统的真空度约为  $110^{-3} \sim 210^{-4}$  Pa,符合四极质谱的工作范围,四极质谱计正常工作。

辉光放电清洗技术利用低温等离子体产生电子、反应离子和自由基的特性。清洗过程主要是等离子体溅射和刻蚀所带来的物理化学变化,特别是化学性质非常活跃的自由基可以与其他元素形成 CO、CO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>O 气体,最终被泵抽走。

辉光放电开始前,用离子泵将真空室抽到超高真空,利用安装在镜箱上的四极质谱计测量清洗前真空室内的残气谱图。关闭离子泵,开始通入工作气体 Ar/O<sub>2</sub>,维持真空度在 5 Pa 左右,接通高压(约 300 V 左右)进行辉光清洗。辉光过程中,利用差分结构上的四极质谱计对清洗过程中真空腔内的气体成分及其分压的变化进行记录。辉光清洗实验结束后,关闭阀门,再次将真空室抽到超高真空,测量真空室内的残气谱图。通过比较实验前后残气谱图的变化,可以得出直流辉光放电等离子体的清洗效果。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 直流辉光放电清洗的伏安特性

辉光系统的启辉电压  $U$  与工作气压、气体成分、电极间距、电极材料及温度等因素有关。图 2 所示为直流辉光放电清洗系统的启辉电压与工作气压的关系。当电极间距一定时,在直流辉光放电合适的气压范围内,电压随气体压力的减少而下降。与平板电极系统相似,启辉电压同样遵从帕邢定律。

辉光清洗时,气压过高时辉光会不稳定,也容易打火。为了得到更大的清洗范围,气压应该尽

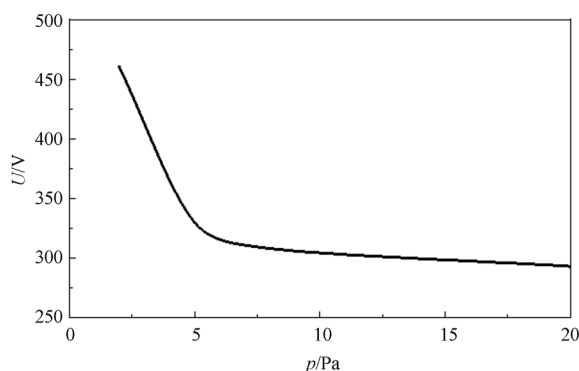


图 2 启辉电压  $U$  与气压  $p$  关系

Fig. 2 Variation of pressure with starting voltage

可能低,不过气压过小会导致无法启辉。图 3 为不同气压下直流辉光放电清洗的伏安( $U$ - $I$ )特性曲线,这是维持稳定辉光放电的必备条件。由图 3 可以看出,当气压为 2, 5, 8 Pa 时,  $U_a$  几乎不随  $I_a$  变化,属于正常辉光。经反复实验,气压一般选取在 1~10 Pa 之间。在恒气压的条件下,通过调节电压来维持一定的电流。实验所用的直流稳压电源的额定电流为 200 mA,当实验电流增加到 180 mA 时辉光出现弧光;电流减小后辉光明显变弱,清洗功率的减小会降低清洗效果,而且当电流降低到 100 mA 时辉光出现不稳定。综合考虑,电流选取 120~140 mA 较为适宜。

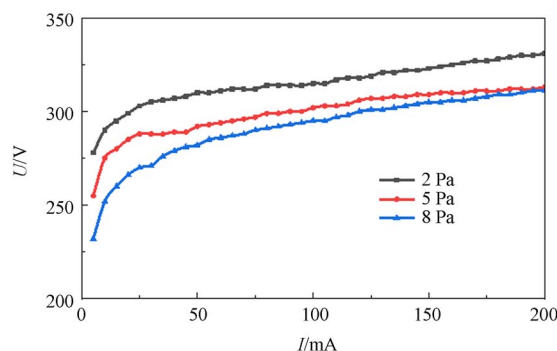


图 3 不同气压下辉光放电清洗的伏-安特性曲线

Fig. 3 Volt-ampere characteristic curve of glow discharge cleaning under different pressures

### 3.2 实验过程中油蒸气分子的变化

2015 年十月,对上海光源 02B 光束线上的 M1、M2、M3 三个镜箱分别进行多次直流辉光等离子体清洗。电流设置为 120 mA,辉光击穿后电压设置在 300~350 V,工作气压设置在 5 Pa 左右。

图 4 给出了辉光放电清洗过程中油分子特征峰(39,41,43,55,57,69,71)的分压变化趋势。辉光放电清洗过程中最终产物主要有 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 及相关裂解峰(分子量 17,18 均代表 H<sub>2</sub>O,28,44 分别代表 CO 和 CO<sub>2</sub>),其分压变化趋势如图 5 所示。

从图 4 可以明显看出,特征峰 39,41,43,55,57,69,71 有着相似的变化趋势,先迅速减少后又增加,说明大分子量的碳氢化合物在辉光放电清洗的作用下被裂解成较小分子量的粒子。其中,69 特征峰相较其他油分子的特征峰变化明显,可以推测 69 分子量粒子是真空室内油分子最主要的裂解产物。最后随着直流辉光放电清洗的进行,大分子量的碳氢化合物及其裂解产物最终变为 H<sub>2</sub>O,CO,CO<sub>2</sub>,并被真空泵抽走。

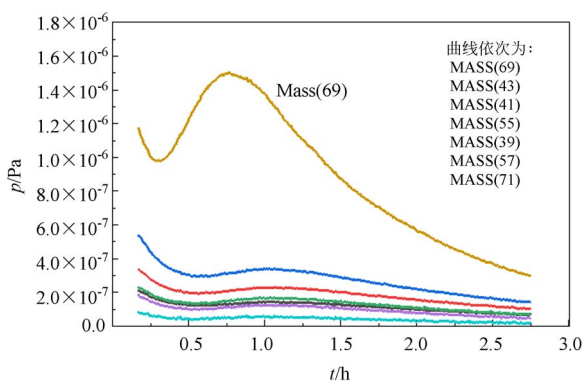


图 4 辉光放电清洗过程中油分子特征峰的分压变化趋势

Fig. 4 Variation of partial pressure of characteristic oil-molecule peaks during glow discharge cleaning

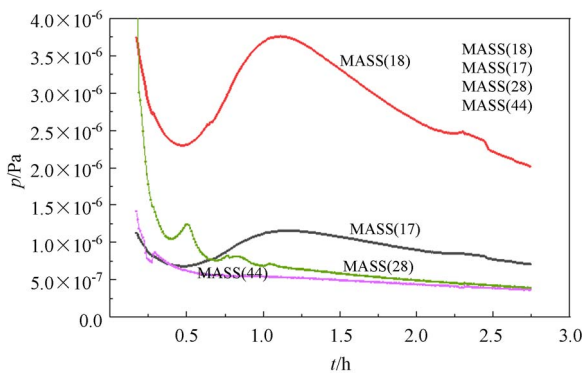


图 5 辉光放电清洗过程中 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 及相关裂解峰的分压变化趋势

Fig. 5 Variations of partial pressure of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and its fragment peaks with time

### 3.3 实验前后油蒸气分子的变化

图 6 所示是 02B 光束线镜箱在氩氧直流辉光放电清洗前后真空室内的残余气体谱图(相对

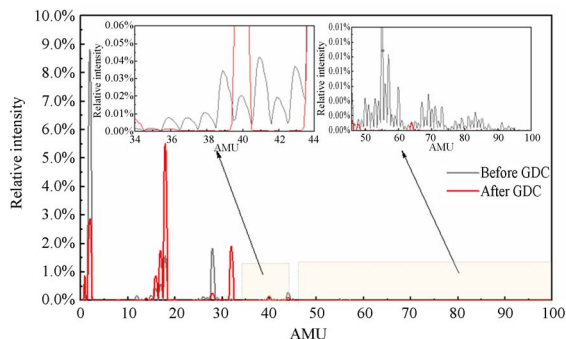


图 6 02B 光束线镜箱在辉光放电清洗前后真空室内的残余气体谱图(相对强度)及局部放大图

Fig. 6 Residual gas spectra in mirror vacuum chamber before and after glow discharge cleaning (relatively intensity) and partially enlarged details

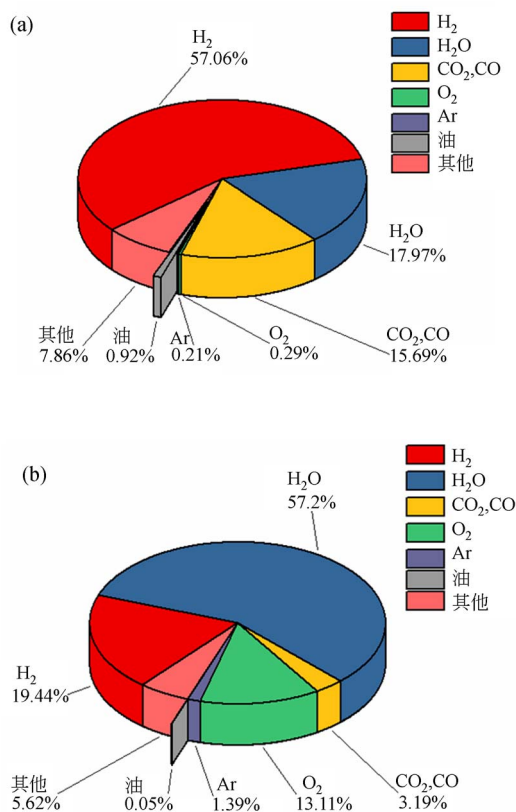


图 7 02B 光束线镜箱在辉光放电清洗前(a)和后(b)真空室内残余气体的主要成分

Fig. 7 Composition of residual gas in mirror vacuum chamber before (a) and after (b) glow discharge cleaning

强度)及局部放大图。图 7 是 02B 光束线镜箱在直流辉光放电清洗前后真空室内残余气体的主要成分。

从图 6 质谱图中可以看出,在直流辉光处理之前,真空室内的主要气体是  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  和  $CO$  等,辉光放电后主要气体是  $H_2$ ,  $H_2O$  和  $O_2$  等。由于  $H_2$  会与工作气体  $O_2$  发生化学反应,所以  $H_2$  在残余气体占比从实验前的 57.06% 下降到实验后的 19.44%。

直流辉光放电清洗的产物主要是  $H_2O$ ,  $CO_2$  和  $CO$ 。对比实验前后真空室残余气体成分,可以发现  $H_2O$  在残余气体中的占比从 17.97% 上升到 57.2%,而  $CO_2$  和  $CO$  占比从 15.69% 下降到了 3.19%。其原因在于真空泵对不同气体成分的抽运能力不同。真空泵对  $CO_2$  和  $CO$  抽速较大,而在辉光放电过程中产生的水蒸汽较难被真空泵抽走,因此辉光放电清洗后需要进一步烘烤除水汽。

从图 6 局部放大图可以看出,在辉光放电清洗前真空室内存在微量的碳氢化合物(油蒸汽),因为存在 39,41,43 和 55,57,69 两组明显的碳氢化合物特征峰,总占比为 0.92%。而在辉光放电清洗后,这些油的特征峰显著减弱,下降到了 0.05%,幅度超过 50%。由此表明,辉光放电清洗对镜箱内大分子量油分子的去除效果明显。

直流辉光放电清洗后,32,40 特征峰有所增

加, $O_2$  和  $Ar$  占比会分别从 0.29%、0.21% 增加到 13.11%、1.39%,这是由于辉光放电清洗的工作气体是  $O_2$  和  $Ar$ 。

## 4 结 论

本文从产生碳污染的源头出发,研究了上海同步辐射光源光束线镜箱的直流辉光放电清洗。利用直流辉光放电清洗系统对 02B 光束线镜箱进行了清洗,同时使用四极质谱计记录了实验前后及过程中的残气变化。通过分析直流辉光放电前后真空室内的残气谱图,得出分子量为 69 的粒子是真空室壁残留油分子的主要初步裂解产物。辉光放电清洗使得大分子量的油分子(分子量为 39,41,43,55,57,69,71)占比从 0.92% 下降到 0.05%,证明了辉光放电清洗可以有效去除真空腔体内表面的油分子。

作者根据实验结果对上海光源光束线特别是软 X 光束线镜箱真空预处理工艺进行改进,在镜箱内部机构的安装调试前对经化学清洗的真空室增加辉光放电清洗,可以获得更加洁净的超高真空。目前,该方法已应用于 02B 光束线镜箱的真空清洗中。

## 参考文献:

- [1] ROSENBERG R A, MANCINI D C. Deposition of carbon on gold using synchrotron radiation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1990, 291(1-2):101-106.
- [2] JOHNSON E D, GARRETT R F. In situ reactive cleaning of X-ray optics by glow discharge [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1988, 266(1):381-385.
- [3] ROSENBERG R A, SMITH J A, WALLACE D J. Plasma cleaning of beamline optical components: Contamination and gas composition effects [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1992, 63(1):1486-1489.
- [4] HANSEN R WC, WOLSKE J, WALLACE D, et al.. Cleaning of optical surfaces with photogenerated reactants [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1994, 347(1-3):249-253.
- [5] NAITO T, TADANO M, TERUNUMA N, et al.. Investigation of carbon contamination on SR-irradiated devices [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2004, 527(3):624-631.
- [6] KOIDE T, YANAGIHARA M, AIURA Y, et al.. Glow-discharge cleaning in oxygen of carbon-contaminated optical elements [J]. *Physica Scripta*, 1987, 35(3):313-317.
- [7] KOIDE T, SHIDARA T, TANAKA K, et al.. In situ dc oxygen - discharge cleaning system for optical elements [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1989, 60(7):2034-2037.

- [8] 宋源, 卢启鹏, 龚学鹏, 等. 极紫外光刻机多层膜反射镜表面碳污染的清洗[J]. 光学精密工程, 2017(11):2835-2844.  
SONG Y, LU Q P, GONG X P, *et al.*. Cleaning of carbon pollution on the surface of multilayer film reflector of polar ultraviolet lithography [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2017 (11): 2835-2844. (in Chinese)
- [9] CUXART M G, REYES-HERRERA J, SICS I, *et al.*. Remote plasma cleaning of optical surfaces: Cleaning rates of different carbon allotropes as a function of RF powers and distances [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 362(Supplement C):448-458.
- [10] ZHANG Y F, LUO H X, GUO Z, *et al.*. Cleaning of carbon-contaminated optics using O<sub>2</sub>/Ar plasma [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2017, 28(9):16-20.
- [11] ZHONG P F, ZHOU H J, HO T L, *et al.*. Study on the activation oxygen of synchrotron radiation in the process of cleaning optical elements[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007 (12): 1921-1925.
- [12] TOYOSHIMA A, KIKUCHI T, TANAKA H, *et al.*. In situ removal of carbon contamination from optics in a vacuum ultraviolet and soft X-ray undulator beamline using oxygen activated by zeroth-order synchrotron radiation [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2012, 19(5):722-727.
- [13] 李加宏, 胡建生, 王小明, 等. EAST 超导托卡马克装置真空室壁处理的研究[J]. 物理学报, 2012, 61(20):310-316.  
LI J H, HU J SH, WANG X M, *et al.*. Study on the vacuum chamber wall treatment of the EAST superconducting tokamak [J]. *Journal of Physics*, 2012, 61 (20): 310-316. (in Chinese)
- [14] 毕海林, 胡建生, 余耀伟, 等. HT-7 托卡马克全金属壁及锂化条件下辉光放电清洗的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(7):731-736.  
BI H L, HU J SH, YU Y W, *et al.*. Study on glow discharge cleaning of HT-7 tokamak under Full metal wall and lithium condition [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2014, 34 (7):731-736. (in Chinese)
- [15] LI J, SHIMADA M, ZHAO Y, *et al.*. Wall conditioning towards the utilization in ITER [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 415 (1): S35-S41.
- [16] 王志文, 严东海, 张年满, 等. HL-1M 装置氦辉光放电清洗的实验研究[J]. 真空与低温, 2002, 8 (2):46-50.  
WANG ZH W, YAN D H, ZHANG F M, *et al.*. Experimental study on helium glow discharge cleaning of HL-1M device [J]. *Vacuum and Low Temperature*, 2002, 8 (2): 46-50. (in Chinese)
- [17] 蔡潇, 曹曾, 黄向玫, 等. 射频辅助的直流辉光放电清洗在 HL-2A 装置上的应用[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(6):645-649.  
CAI X, CAO Z, HUANG X M, *et al.*. Application of RF-assisted DC glow discharge cleaning in HL-2A device [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2014, 34(6):645-649. (in Chinese)
- [18] BUCALOSSI J, BROSSET C, GARNIER D, *et al.*. The conditioning procedures in Tore Supra after CIEL implementation [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 313-316:263-268.
- [19] CHRISTIAN. DAY. The use of a high-resolution quadrupole gas mass spectrometer system for selective detection of helium and deuterium [J]. *Vacuum*, 1998, 51(1):21-30.
- [20] HUANG T B, CHEN X, TIAN X Q, *et al.*. Improvement of materials surface properties by RF glow discharge treatment [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2006, 24(4):1568-1571.

#### 作者简介:



李波(1989—),男,安徽舒城人,博士研究生,主要从事真空和等离子体清洗方面的研究。E-mail: libo1208\_ok@126.com

#### 导师简介:



薛松(1962—),男,天津人,研究员,博士生导师,1984年毕业于于东北工学院真空专业,主要研究方向为同步辐射光束线工程的研制。E-mail: xuesong@sinap.ac.cn