

高真空空间模拟检测装置和 部分元件的残气分析

刘仲阮

摘要: 用国产 SJX-1 小型四极质谱分析仪探测了高真空空间模拟检测装置在 $P = 10^{-7}$ torr 级的残气质谱。对所记录的质谱图做了定性识别, 肯定了系统中有碳氢化物和矿物油的存在, 分析了各种残气的来源。对部分元件进行了残气质谱分析, 以相对比较法对谱图做了半定量性的对比分析, 提出了对所测的元件可否用于本真空系统中的建议。

一、引言

为检测软 x 线望远镜的软 x 线光学性能而设计和制造了一台专用装置。根据软 x 线在大气中被吸收的特性而要求本装置应达到 1×10^{-6} torr 的工作真空度; 为使望远镜头不受污染又要求真空系统内尽量减少油或碳氢化物的含量。为此, 本装置附有一台残余气体分析器用作监测真空系统内残余气体的成分。

本装置的容积为 1.5×10^4 l, 属于大型高真空设备, 验收后于 1983 年在 $P = 10^{-7}$ torr 级下对其进行了试探性的残余气体分析。其后, 在设备尾部光源腔内进行了真空导线、步进电机及泡沫塑料等元件和材料的真空性能测试, 并测得若干残气质谱图。现将初步结果报告如下。

二、对本底谱的探讨

1. 残气判别

图 1 和图 2 是本装置检测舱部的残气质谱图, 图 3 是尾部光源腔的残气质谱图。图中主要的谱峰是 M/Z 1、2、12、14、15、16、17、18、26、27、28、30、32、36、37、38、39、40、41、42、43、44、50、51、52、53、55、56、57、67、68、69 及 71。

根据分子式和结构式, 参考有关的碎片图形, 认为这些谱峰表明系统内主要残余气体是 H_2 、 H_2O 、 CO 、 N_2 、 CO_2 、 Ar 、 O_2 、 NH_3 、饱和直链烃类 C_nH_{2n+2} 和不饱和烃 C_nH_{2n} 及 C_nH_{2n-2} 。根据未列出的不明显峰形判断, 还有少量有机溶剂 C_2H_6O 和 C_3H_8O 等。

2. 残气来源

- 1) 冶炼和加工过程中不锈钢本身溶解一些气体杂质。
- 2) 系统暴露于大气后其内表面吸附和溶解一些气体。
- 3) 由于泵的规格和结构及抽运时间等因素的作用, 使系统内各组分的气体有不同量的残留。
- 4) 外部气体通过波纹管 and 玻璃规管等渗透到系统内。
- 5) 系统有实漏, 外部气体由漏孔进入系统内。

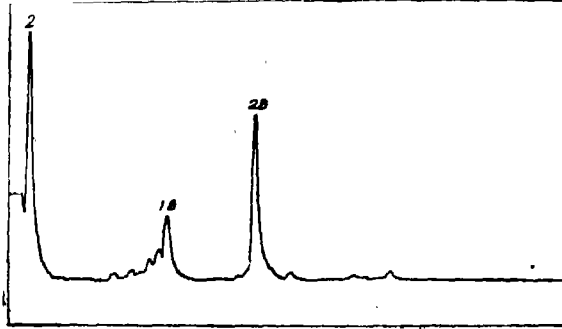


图1 检测舱部残气质谱图

$P = 4 \times 10^{-7}$ torr $0 \sim 60$ A.M.U 10^{-11} A, $R 6:10$ 0.5 mV

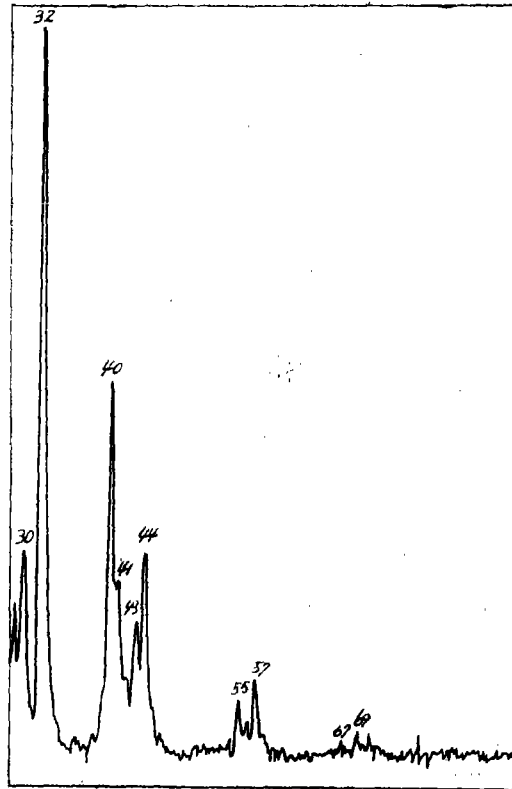


图2 检测舱部残气质谱图

$P = 3.3 \times 10^{-7}$ torr 10^{-12} A $R 6:10$ 1 mV $30 \sim 90$ A.M.U

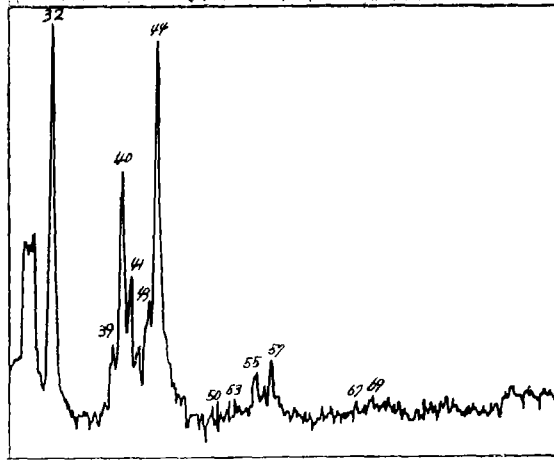


图3 光源腔部残气质谱图

$$P = 4 \times 10^{-7} \text{ torr} \quad 10^{-13} \text{ A} \quad 1 \text{ mV} \quad R 6 : 30 \quad 30 \sim 90 \quad \text{A.M.U}$$

- 6) 因泵本身的工作特性和操作规程不适当而引起机械泵油和分子泵轴承冷却油的返流而进入系统。
- 7) 实验部件及人体进入系统而引起的污染残留。

在真空抽运过程中由于压力的变化、热激发的由液态变为气态的蒸发作用、热激发使吸附于内表面的气体或蒸汽分子被释放的热解吸作用、电子或离子与器壁表面碰撞而使气体从表面上被释放的电子—离子激发的解吸作用等等，使溶解和吸附于器壁的前述气体和液体被释放到系统内的空间，这些被释放的气体与系统内原有的气体在被泵体抽运的同时也被残气分析器的探头所探测，并由记录仪记录下不同的质谱峰。

3. 对比分析

与一般高真空和超高真空系统比较，本系统的残气谱中有几个峰强度很大。分析其原因是：

- 1) 系统的内表面积是 115 m^2 ，表面吸附是主要残气来源。水经 200°C ，氢经 400°C 以上的真空烘烤才能去掉，而本系统设计为非烘烤系统，所以残气谱中的水和氢的质谱峰很强。
- 2) 又残气谱中氢峰大于水峰。其原因是 H_2 的 $M/Z = 2$ 峰来源很多—空气中有 H_2 的分压强 $4 \times 10^{-4} \text{ torr}$ ，系统上密封用的无氧铜可释放 H_2 ，残气中碳氢化物被电子碰撞而产生 $^1\text{H}_2^+$ 及 $^1\text{H}^+$ ，水被电子碰撞后也可形成离子碎片 $^1\text{H}_2^+$ ，不锈钢管路的内表面积很大就有相当大的 H_2 吸附及溶解，涡轮分子泵对 H_2 的压缩比很小，越到高真空时 H_2 就不易被抽掉，上述这些原因就造成了质谱图中氢峰最强。
- 3) O_2 峰相对较强。空气中 O_2 的分压强是 159.20 torr ，但分子泵对 O_2 的抽运系数与对 N_2 的抽运系数相当。所以一般情况下系统中 O_2 的分压强很小或测不出来。本系统的质谱图中 $M/Z = 32$ 峰很明显，结合 M/Z 16、28 及 14 来判断，是系统有微小的实漏。
- 4) 氩峰相对较强。空气中 Ar 的分压强只是 7.10 torr ，不锈钢中混入的 Ar 也不多，渗透的 Ar 量就更少了。但是 Ar 在常温下很难脱附，在 $280 \sim 300^\circ\text{C}$ 时 Ar 的释放速率才达极大值。又本系统以离子泵作为主泵，三极式溅射离子泵对 Ar 的抽速与对 N_2 的

抽速之比其最大值只为0.3左右。所以由于Ar的难于解吸、难于抽运，又电离截面较大等原因而使质谱图中Ar峰相对较强。实验也证实了离子泵对Ar的抽运能力很低。图4中Ar的 $M/Z = 40$ 峰低于与其相比较的 $M/Z = 39$ 峰，而图5中 $M/Z = 40$ 就高于 $M/Z = 39$ 峰了。

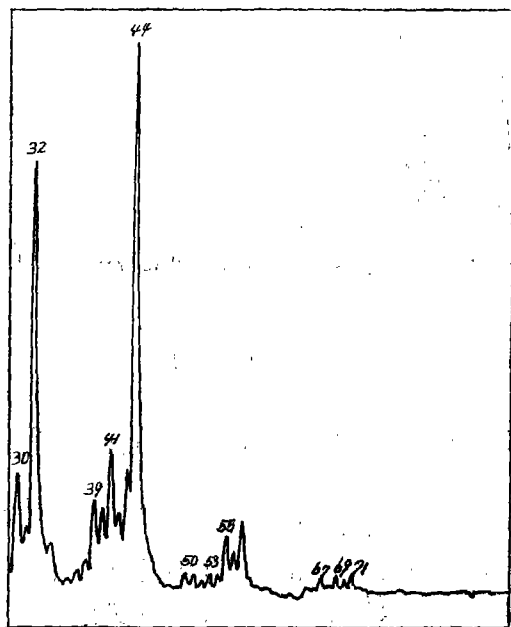


图4 分子泵与离子泵共同工作时测的残气质谱图
 $P = 2.8 \times 10^{-6}$ torr $R 6 : 30, 10^{-18}$ A 5mV 30~90 A.M.U

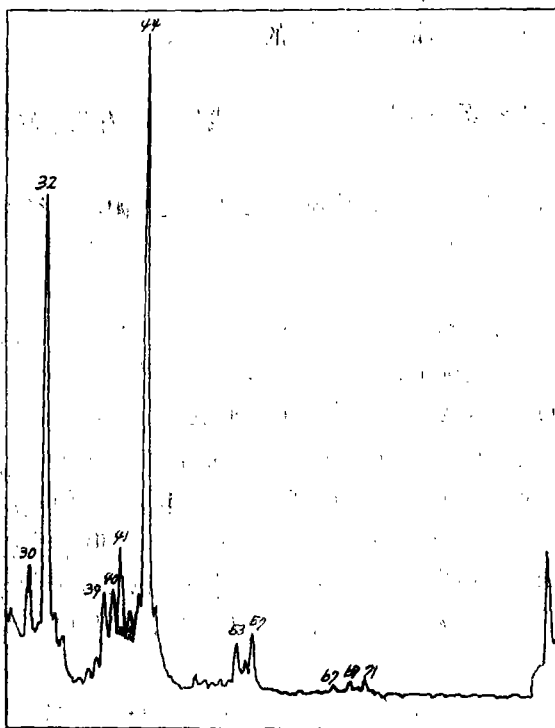


图5 分子泵停止工作离子泵单独工作30分钟后测的质谱图
 $P = 2.8 \times 10^{-6}$ torr $R 6 : 30, 10^{-18}$ A 5mV 30~90 A.M.U

- 5) 矿物油污染。谱图中 $M/Z = 39, 41, 43, 55, 57, 67, 69$ 及 71 峰明显, 由此可证明系统中有碳氢化物类。本装置并非是全无油系统, 因为分子泵启动时系统中压力在 $P = 10^{-2}$ torr级, 使机械泵在低压力下工作而使泵油的返流加大。又停分子泵后高真空阀门关闭不紧, 因内外压差大而使分子泵返油。

4. 关于残气含量

因为仪器的分辨率参量对离子流的强度影响最大, 在小范围内可内插外推, 超过一定范围就无规可循; 压力对时间的关系必须记录准确, 否则计算误差增大; 仪器的发射电流和电子能量都是在小范围内成线性关系; 不同元素在相同电子能量轰击下产生的离子流不同, 要有齐全的电离截面数据对照; 两种或两种以上元素形成的叠加峰因仪器的分辨率低等因素的影响而很难处理。所以一般质量的残余气体分析器只能用作对质量数50以内的简单气体的定性分析。

为评估本底图中碳氢化物的大概量级, 最简单的办法是把谱图中所有谱峰的高度换算成mV数, 再将各mV数相加而作为总压强数。第二步是把所有碳氢化物的谱峰相加除以总压强数, 所得的商就做为碳氢化物在该压强下的百分数。再进一步单独计算油峰的百分数就困难了。本系统的设计要求是避免油, 也包括其它碳氢化物, 因此把所有的碳氢化物峰选出来也就可以了。经反复估算, 本系统中的油类及其它碳氢化物占总压强 $P = 10^{-7}$ torr级时的 10^{-2} 量级。由于测量探头被污染而有记忆效应, 还有电离截面的差别没进行数据修正等因素的原因, 则碳氢化物实际约占总压强的 10^{-3} 量级, 即分压强为 $P = 10^{-10}$ torr。这一参量修正是参阅有关资料后在一定的依据情况下决定的。

三、相对比较法

质谱计所扫描的质谱图只能代表瞬时情况。如果想确定某种元素在两张不同的谱图中含量是高或低是不可能的。例如某元素在甲图中的峰强比在乙图中的强度大, 而实际很可能是乙图所测的该元素含量高。

基于上述事实, 就产生了相对比较的想法。在本底图上如 A 峰与其它峰有一定的强度比率, 其后所测的谱图上 A 峰与其它峰又有各自的比率。这样, 不是比较某一峰在两张图上的强度大小, 而是比较该峰在两张图上的比率变化大小。经观察分析后决定以 N^{+}_{14} 作为碳氢化物在 C_1 组的比较标准, 以 Ar^{+}_{40} 峰作为 C_3 组及 C_4 组的相对比较标准。当然要知道 $M/Z = 14$ 又是 CO^{+} 和 CH_2^{+} 的叠加峰, $M/Z = 40$ 又是 C_3H_8 、 C_4H_8 、 C_5H_{10} 及某种扩散泵油等的碎片峰。但 $M/Z = 40$ 是偶数, 根据碳氢化物油的质谱峰分布规律, 是奇数峰强。所以即使有叠加, 其量也很小。另一根据是在三极式溅射离子泵抽运情况下, Ar^{+}_{40} 峰基本稳定。

本实验在系统压力、仪器的离子流量程、分辨率等参数一定的情况下, Ar^{+}_{40} 峰的强度变化很小, 极个别的偏离值也不大于100%, 并可找出偏离原因。所以它作为量级比较的数据还是可信的。

就是用这种峰强比率相对比较的办法对所测的几种元件的残气谱进行了碳氢化物含量大小的评估。

四、几种元件的残气分析

1. 真空导线

19股、截面 0.32mm^2 、长10m的一条白色真空导线装入光源腔内，通过真空电极与外电源相连。系统压力达 10^{-8}torr 后通电。所测结果是：

1) 初始阶段水量较大， $M/Z18$ 是 $M/Z28$ 峰高的2倍。但3小时后 $M/Z18$ 与28的峰高相等，之后水量继续减少。

2) 初始阶段 $M/Z14 \leq M/Z12$ ，之后 $M/Z12$ 是 $M/Z14$ 的1.5倍高。说明 C_1 组碳氢化物逐步放出。

3) $M/Z27, 26, 25$ 和30峰均明显可见，说明 C_2 组碳氢化物存在。

4) $M/Z44$ 峰高比本底增加3倍以上，说明导线释放出大量的 CO_2 ，但不排除有 C_3H_8 的碎片峰。

5) 通电400分钟后放气量达极值，之后减小。 $M/Z39, 41$ 和43峰的相对比率明显增加，说明碳氢化物高于本底值。

6) $M/Z32$ 峰明显增高，说明系统有小的实漏，也可能是导线释放出 O_2 。

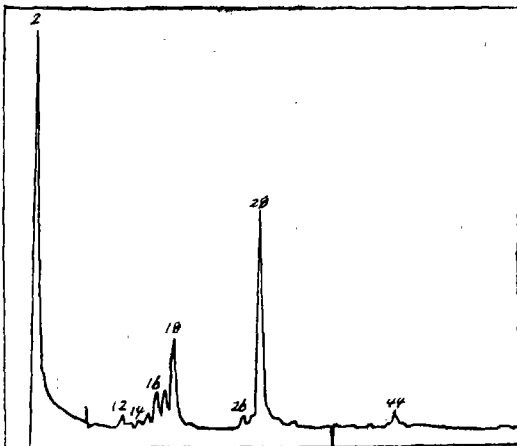


图6 真空导线残气质谱图
通电 $0.5\text{A} \times 150\text{v}$ 30分钟后测
 $P=1 \times 10^{-8}\text{torr}$ 0~60A.M.U
R6:20 10^{-11}A 0.5mV

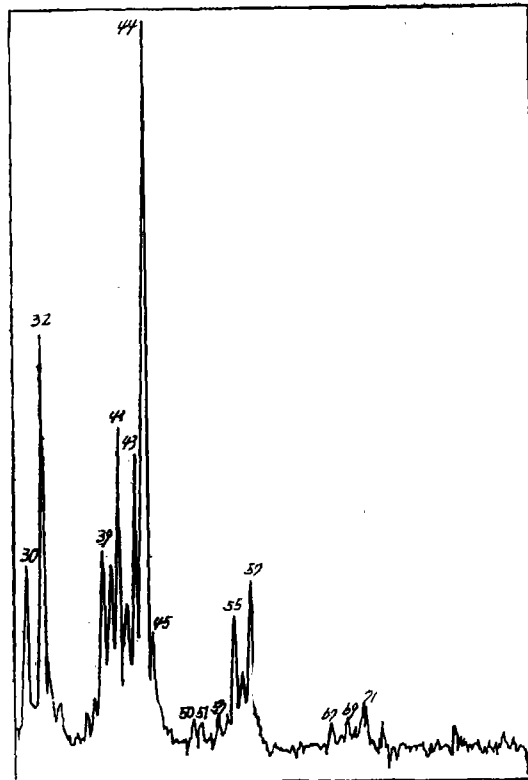


图7 真空导线残气质谱图
通电100分钟后测
 $P=7 \times 10^{-7}\text{torr}$ 30~90A.M.U
 10^{-13}A R6:30 1mV

总之，该导线对系统的真空度影响不大，释放的主要气体是CO₂，其次是小量的碳氢化物。未发现与本底不同的其它峰形。图6和图7是真空导线的残气质谱图。

2. 常州1#步进电机

电机放在离子泵口边缘处。测量了步进机转动前、转动过程中和停转后的残气质谱图。从所测的谱图可见：

- 1) 不同谱图上各峰的相对高度变化较大，说明不同物质在不同时期内的释放量不等。初期释放CO₂较多。有些峰随着转动加热而减低，可能是表面污染。
- 2) 步进机转动不久就释放出碳氢化物。经估算，C_nH_m总量比本底高1倍以上。
- 3) 有一定的含氧化物。

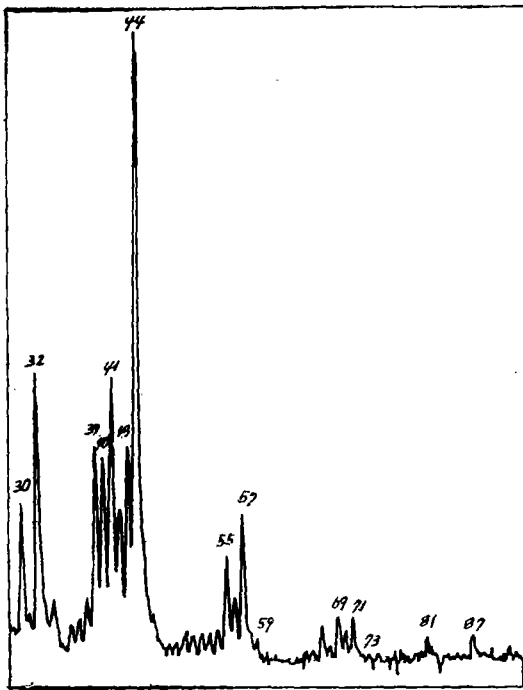


图8 常州1#步进机残气质谱图
电机未转动前测
 $P = 2.1 \times 10^{-8}$ torr 10^{-13} A R6:57
30~90A.M.U

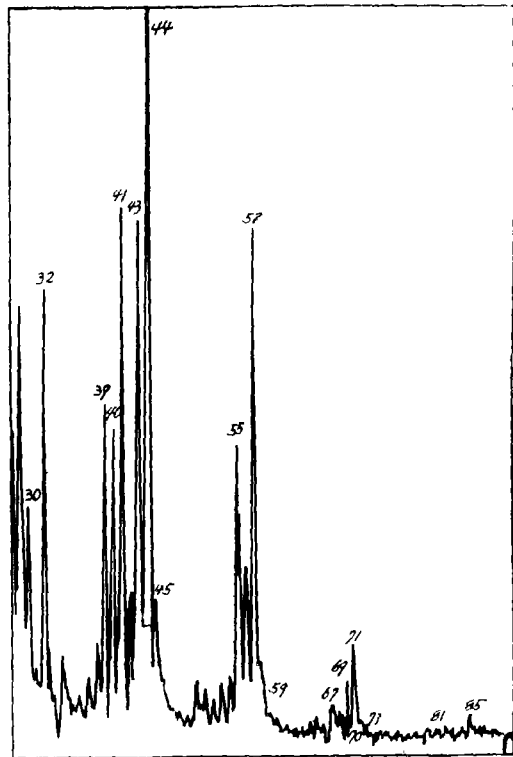


图9 常州1#步进机残气质谱图
电机转动20分钟后测
 $P = 3 \times 10^{-6}$ torr R6:50
 10^{-13} A 1mV 30~90A.M.U

4) 系统压力随步进机转动而升高，对系统（300 L容积）的极限真空度影响约半个数量级。

图8、图9和图10是该步进机的残气质谱图。因温升高、释放碳氢化物等气体量大而不够真空电机的条件。

3. 泡沫塑料

一块 $1 \times 1 \times 30$ cm³的泡沫塑料被悬吊于距探头约30cm处。测试结果如图11和图12。从图中可见：

- 1) 谱峰呈现典型的碳氢化物分组规律。因仪器限制，只测到C₆组（M/Z = 72 - 86）。

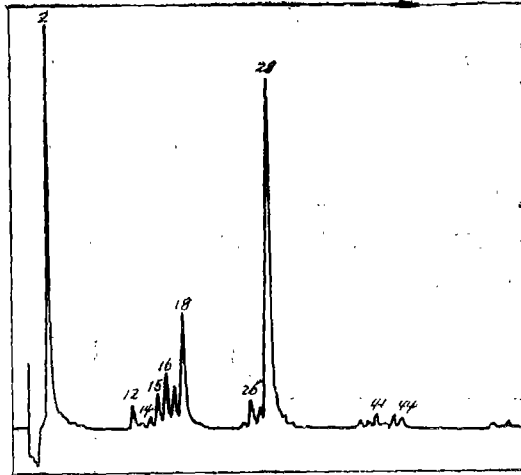


图10 常州‘步进机残气质谱图 转3小时后停45分钟测
 $P=1.6 \times 10^{-6}$ torr 10^{-11} A $R6:60$ 1mV
 Ie 4:10 0~60A.M.U

2) $M/Z55 > M/Z57$, $M/Z41 > M/Z43$, 可见除释放出与本底相同的饱和直链烃外, 还有量更大的不饱和烃。 $M/Z45, 59$ 、和73均明显可见, 放出有含氧的碳氢化物。

3) 抽运1.5~2小时期间放气量最大, 全部放出的气体比本底高2倍以上。

该材料放出的碳氢化物量大, 还有其它气体。对本系统有污染又影响极限真空度, 因此不宜用于本系统中。

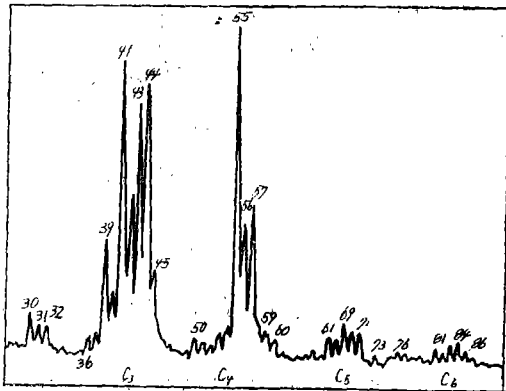


图11 泡沫塑料放气质谱图 抽运106分钟后测
 $P=6 \times 10^{-6}$ torr $R6:50$ 1mV
 10^{-12} A 30~90A.M.U

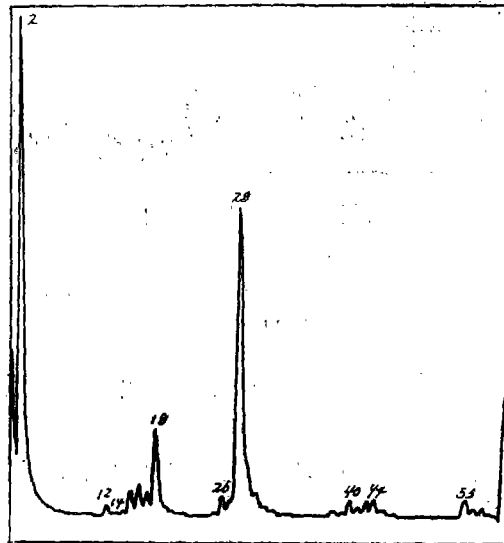


图12 泡沫塑料放气质谱图抽运200分
 钟后测 $P=3 \times 10^{-6}$ torr
 $R6:50$ 1mV 10^{-11} A $v_3:45$ V
 0~60A.M.U

五、展 望

高真空和超高真空系统的残气分析工作是真空技术向更科学化发展的标志。在国外，它始于六十年代，到七十年代已经很普及了。在国内，也有人开始从事这项工作了。随着空间模拟技术、加速器装置及薄膜技术等方面的发展和高真空与超高真空装置的建立，则其相应的残气分析技术也将被很快地推广和普及。

参 考 文 献

- [1] 真空设计手册编写组,《真空设计手册》,国防工业出版社,1981.
- [2] 杨承宗主编,《第二次全国质谱学会资料选编》,原子能出版社,1982.
- [3] P.A.Readhead et al,《The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum》,(Chapman and Hall LTD,London,1968).
- [4] J.F.O'hanlon,《A User's Guide to Vacuum Technology》,(John Wiley & Sons Inc.,1980).
- [5] Harris,Vacuum,1980,30,No.4/5,175.
- [6] T.J.Partric,Vacuum,1981,31, No. 8 — 9 ,351.
- [7] G.F.Weston,Vacuum,1978,28,No.12,209.
- [8] J.Henning,Vacuum,1980,30,No.4/5,183.
- [9] R.A.Haefer,Vacuum,1972,22,No.8,303.