

复合高功率脉冲磁控溅射放电等离子体特性*

李小婵¹, 柯培玲¹, 许 辉², 张 栋¹, 汪爱英¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2. 宁波盾戈涂层技术有限公司, 浙江 宁波 315000)

摘 要: 高功率脉冲磁控溅射具有高的金属离子化率, 在薄膜制备表现出巨大的优势, 成为当前磁控溅射技术领域一个新的发展趋势。高功率脉冲磁控溅射的放电特性、等离子体特性等微观参数对薄膜质量控制具有决定性作用, 分析宏观参数如何影响微观参数, 有利于提高薄膜质量, 稳定工艺。因此, 本文研究了脉冲与直流电源并联模式的复合高功率脉冲磁控溅射过程中, 脉冲电压(400~800 V)对 Ti、Cr 靶在 Ar 气氛中的放电特性、等离子体参数(等离子体电势、电子温度、电子密度)、基体电流的影响。结果表明: 复合高功率脉冲磁控溅射 Ti、Cr 靶放电过程中, 脉冲电压的增加有利于脉冲作用期间的靶电压、靶电流、基体电流增加; 当 Ti 靶脉冲电压为 600 V 或 Cr 靶脉冲电压为 700 V 时, 电子密度出现较大值。Cr 靶与 Ti 靶放电相比, 前者的靶电流、基体电流、等离子体电势、电子温度比后者更高, 而电子密度却更低。

关键词: 高功率脉冲磁控溅射; 复合; 放电特性; 等离子体特性

中图分类号: TB79; TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-0322(2015)01-0004-05

doi: 10.13385/j.cnki.vacuum.2015.01.02

Plasma characteristics of hybrid high power impulse magnetron sputtering discharge

LI Xiao-chan¹, KE Pei-ling¹, XU Hui², ZHANG Dong¹, WANG Ai-ying¹

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;
2. Ningbo Dun Ge Coating Technology Co. Ltd., Ningbo 315000, China)

Abstract: High power impulse magnetron sputtering(HIPIMS) has a higher ionization rate of sputtered atoms. It is beneficial to the thin films growth with improved adhesion, microstructure and uniform deposition onto complex-shaped substrates. Hybrid HIPIMS is a new-generation of HIPIMS technique with a pulse and direct current power supply paralleled connection operation. The influence of pulse voltage(400~800 V) was investigated on important factors of Ti, Cr discharge and plasma parameters(plasma potential, electron temperature and electron density) in Ar atmosphere. The results show that, with the increasing of pulse voltage, the absolute value of target voltage, target current, substrate current and electron density increases while the plasma potential and electron temperature decrease. However, the plasma potential, electron temperature increases and the electron density decreases after about 600 V, 700 V for Ti, Cr, respectively. We found that the target current, substrate current, plasma potential and electron temperature of Cr are lower than Ti at the same conditions whereas the electron density is higher, which indicates the number of charged ions on Ti discharge is higher.

Key words: high power impulse magnetron sputtering; hybrid; discharge characteristic; plasma characteristic

高功率脉冲磁控溅射^[1-4](high power impulse magnetron sputtering, HIPIMS)是一种利用高脉冲峰值功率和低脉冲占空比来产生高溅射原子离子化率的磁控溅射技术,是当前磁控溅射技术领域

一个新的发展趋势。高的溅射原子离子化率能够产生高密度等离子体^[5-6],从而增强反应活性,提高薄膜质量,并有利于实现复杂形状工件的薄膜沉积^[7-12]。

收稿日期: 2014-10-29

作者简介: 李小婵(1988-),女,湖北省恩施土家族苗族自治州利川市人,硕士。 通讯作者: 柯培玲,研究员。

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(51375475),宁波市创新团队项目(2011B81001);
宁波市智团创业项目(201301B7005008)资助的课题。

薄膜的质量主要取决于薄膜沉积过程中的微观参数例如等离子体电势、电子温度、等离子体电子密度等,建立宏观工艺参数与微观参数之间的作用规律,有利于反馈优化。本文采用脉冲与直流电源并联模式的复合 HIPIMS,针对 Ti、Cr 靶研究脉冲电压对复合 HIPIMS 过程中的靶电压、靶电流、电子密度(N_e)、电子温度(T_e)、等离子体电势(V_s)以及基体电流等微观参数的影响。

1 实验设备与方法

本文实验设备为磁过滤阴极真空电弧复合溅射薄膜沉积设备(P600-1型),由课题组自主研发设计,与韩国 JNL 公司合作加工制造,其原理图见文献[22]。复合 HIPIMS 由脉冲与直流电源并联,分别采用恒压和恒流模式同时作用于等离子体负载,如图 1 所示。实验在 Ar 气氛中进行,溅射靶为 Ti、Cr(质量分数 99.9%),本底真空度 3×10^{-3} Pa,工作气压 0.3 Pa。复合 HIPIMS 直流电源部分耦合直流电流保持常数 1.0 A;脉冲电源部分,脉冲宽度和频率分别为 200 μ s 和 100 Hz,脉冲电压值变化范围为 400~800 V。

复合 HIPIMS 过程中,靶电压和电流分别采用 Tektronix TPP0101 电压探针和 LT 58-S7 电流传感器进行检测,通过 Tektronix TDS1012c-sc 示波器输出波形。基体电流通过检测分别与基体架和大地相连的 100 Ω 电阻的电压,利用 Ohm 定律计算获得,如图 2^[13]所示。基体电流测量过程中,基体偏压 0 V,基架面积为 144 cm²,基体与阴极靶的距离为 17.5 cm。MMLAB-prob1 Langmuir 单探针用于分析复合 HIPIMS 放电时的等离子体参数 V_s , T_e , N_e , 探头为直径 0.2 mm,长 5 mm 圆柱形钨丝,探针与 Cr 靶的距离为 7.5 cm。图 3 为复合 HIPIMS 放电过程中的 Langmuir 探针伏安特性曲线,横轴是探针的扫描电压(E),纵轴是探针收集的电流(I),取电子电流(I_e)为正,离子电流(I_i)为负。图中 a, b, c 三个区域分别为离子电流饱和区,过渡区,电子电流饱和区。探针电流为 0 时的电势为等离子体悬浮电势 V_f (a 区)。探针伏安特性曲线一阶导数最大或二阶导数为 0 的点对应电位为 V_s ^[14],对应电流为饱和电子电流(I_{es});伏安特性曲线上使 $\ln(I_e) - E$ 满足线性关系区域(b 区)的电流、电压代入式(1)^[14]求得 T_e ; N_e 由式(2)^[14]确定;式中 A 为探针收集电流的有效面积, k 为 Boltzmann 常数, m 为电子质量。

$$kT_e = \left(\frac{\partial E}{\partial \ln(I_e)} \right) \quad (1)$$

$$N_e = \frac{I_{es}}{eA} \left[\frac{2\pi m}{kT_e} \right]^{1/2} \quad (2)$$

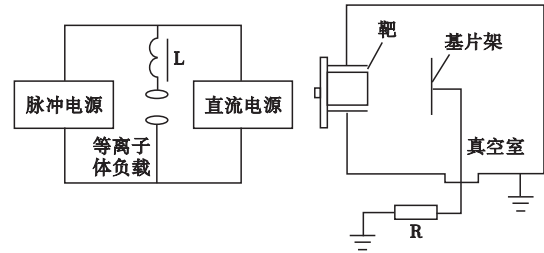


图1

图 1 脉冲与直流电源并联的复合 HIPIMS 原理图

Fig.1 Schematic of hybrid HIPIMS with the pulse and direct current power parallel connection mode (L-an inductive coil)

图 2 基体电流测试原理图

Fig.2 Schematic of substrate current measurement (R-a resistor)

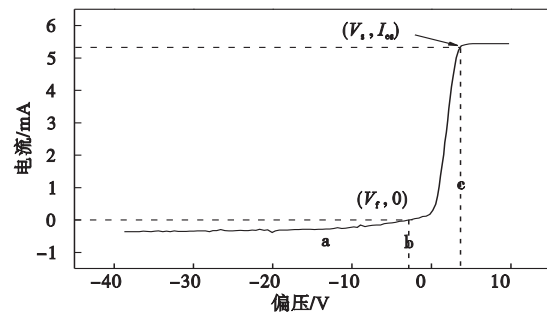


图 3 复合 HIPIMS 放电时 Langmuir 探针伏安特性曲线

Fig 3 Langmuir probe current-voltage characteristic curve (V_f , V_s and I_{es} stands for floating potential, plasma potential, and saturated electron current, respectively) on hybrid HIPIMS discharge

2 结果与讨论

2.1 脉冲电压对放电特性的影响

图 4 为不同脉冲电压作用下, Ti 靶电压和电流随时间的变化曲线。由图 4(a)可知,脉冲电压从 500 V 增加到 800 V,靶电压绝对值增加。这是因为放电过程中,高压脉冲部分由恒电压模式控制,脉冲电压是控制放电功率供应的关键因素,脉冲电压增加,靶电压绝对值增加。但是,靶电压值小于加载于靶上的脉冲电压,这可能是由于电源内部功率损耗引起的。从图 4(b)可以看出,脉冲电压增加,靶电流升高。靶电流通常由离子电流和二次电子电流组成。Ti 放电过程中,电流随时间变化而出现峰值,可归因于气体离子电流和气体热效应引起的气体稀薄现象^[15]使碰撞平均自由程^[16]线性增加。溅射过程中,二次电子的发射由入射离子的动能和势能决定^[16]。实验过程中,随着脉冲电压增加,阴极位降区电场作用增加,气体离子向靶表面迁移速度增加,入射离子能量增大,通过靶表面的二次电子和气体离子电量总和增加,放电增强,靶电流升高。

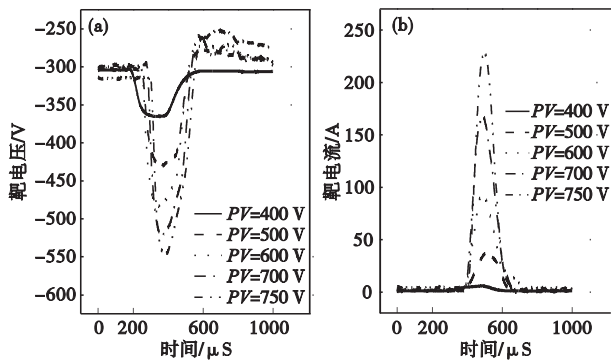


图 4 脉冲电压对复合 HIPIMS Ti 靶电压和电流的影响

Fig 4 Influence of pulse voltage(PV) on hybrid HIPIMS Ti target voltage (a) and current (b)

图 5 为不同脉冲电压作用下 ,Cr 靶电压和电流随时间变化曲线。Cr 靶放电过程中 ,脉冲电压增加 ,靶电压和电流增加 ,与脉冲电压对 Ti 放电时靶电压和电流的影响结果一致。Cr 靶的靶电压波形与 Ti 靶相比 ,在脉冲作用时间内 ,靶电压比较稳定 ,随时间的变化曲线接近矩形。Ti 靶放电电压随时间的变化曲线具有峰值 ,在脉冲持续时间内不是常数。实验中 ,放电电压的时间演变主要依赖于具有时间依赖性的等离子阻抗。Cr、Ti 靶电压波形出现差别说明靶材物质对等离子体阻抗的时间依赖性具有重要影响。然而 ,在相同脉冲电压下 ,Cr 靶电流比 Ti 靶电流低 ,这与二次电子的势能发射有关^[16]。对单价离子而言 ,二次电子的势能发射要求入射靶表面离子势能(第一电离能)大于靶材物质功函数的 2 倍 ,即满足式(3)^[16] :

$$\gamma_{PSEE}=0.032(0.78E_i-2\phi) \quad (3)$$

式(3)中 , E_i 表示入射靶表面离子的势能 ; ϕ 表示溅射靶物质的功函数 ;2 倍表示一个电子用于中和离子 ,另一个用于发射。对于多价态金属离子 :

$$\sum_{Q'}^Q E_{Q' \rightarrow Q'+1} > (Q+1)\phi \quad (4)$$

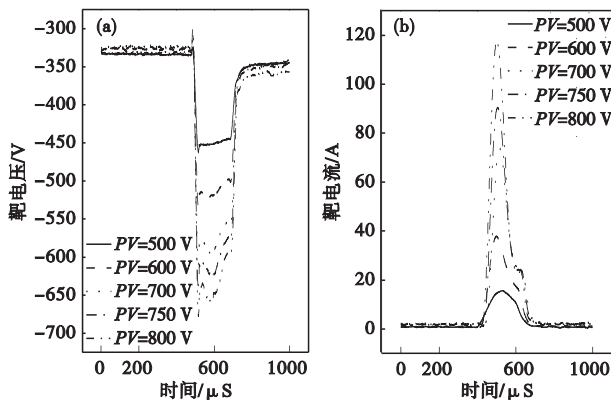


图 5 脉冲电压对 Cr 靶电压与电流的影响

Fig.5 Influence of pulse voltage on the Cr target voltage (a) and current (b)

式(4)^[16]表示所有离子的离化势能之和以及所有发射电子的功函数之和 , Q 是入射离子的电价数 ,至少有 1 个电子被激发。放电过程中 ,一方面 ,Cr 获得二价离子的离化势能(第二电离能)为 16.50 eV ,比 Ti 的第二电离能高 2.92 eV , Cr^{2+} 浓度较低 ;另一方面 ,Cr 的功函数比 Ti 高 0.2~0.4 eV ,不利于 Cr 靶二次电子的势能发射 ;同时 ,在相同温度下 ,Cr 靶的阻抗高于 Ti 靶阻抗 ,Cr 靶放电过程中热功率损耗更高 ,气体稀薄效应的影响可能更强烈。因此 ,在相同脉冲电压下 ,Cr 靶电流小于 Ti 靶电流。

2.2 脉冲电压对等离子体特性的影响

图 6 为 Ti 靶放电等离子体参数随脉冲电压的变化情况。可知 ,脉冲电压增加 ,等离子体电势(V_s)、电子温度(T_e)先降低后增加 ,等离子体电子密度(N_e)先增加后降低。HIPIMS 放电过程中 ,每个二次电子都将贡献于许多电子—离子对的产生。脉冲电压的增加有利于入射离子能量增加 ,促进溅射原子和二次电子发射 ,离化平均自由程减小 ,电子与中性粒子之间的碰撞增强 ,气体离子数目增加 ,电子温度降低 ,电子密度和等离子体密度增加。为了维持体等离子体中等离子体的准中性 ,等离子体电势降低 ,从而促进电子运输。然而 ,伴随着脉冲电压的增加 ,溅射过程中的热效应增加 ,气体稀薄效应增强 ,溅射能量损失增加 ,溅射的功率效率^[17]降低 ,离化碰撞频率反而降低。因此 ,当脉冲电压 >600 V ,电子温度、等离子体电势呈现上升趋势 ,等离子体电子密度呈现下降趋势。

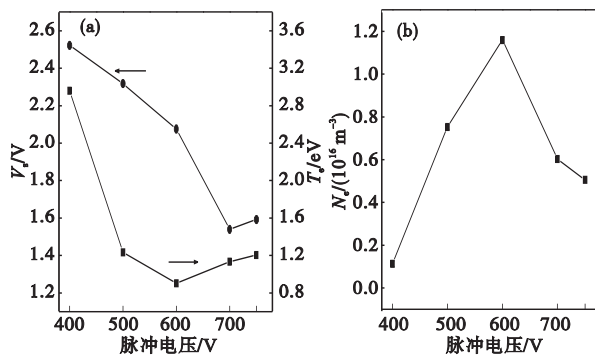


图 6 脉冲电压对复合 HIPIMS Ti 靶放电等离子体参数的影响
Fig.6 Influence of pulse voltage on plasma potential V_s , electron temperature T_e (a) and plasma electron density N_e (b) of hybrid HIPIMS Ti discharge

图 7 表示不同脉冲电压下 Cr 靶放电时等离子体参数的变化情况。与脉冲电压对 Ti 放电等离子体特性的影响结果相似 ,Cr 靶放电过程中 ,脉冲电压增加 ,等离子体电势和电子温度降低 ,等

离子体电子密度增加。当脉冲电压 >700 V,等离子体电势和电子温度出现上升趋势,等离子体电子密度出现下降趋势。磁控溅射放电过程,重离子的溅射产额高于轻离子,靶材元素外层 d 电子数目增加,溅射产额增加。Cr、Ti 元素外层 d 电子数目分别为 5 和 2,相对原子质量分别为 52.00 和 47.87。可见,Cr 元素的外层 d 电子数目更多,相对原子质量更高。因此,在同一条件下,Cr 靶溅射产额高于 Ti 靶。Cr 具有相对较高的功函数和第二电离能,不利于二次电子的势能发射。然而,Cr 的第一电离能却比 Ti 低 0.05 eV,Cr⁺ 浓度相对较高,有利于二次电子的动能发射。高的溅射产额和 Cr⁺ 离子密度有利于粒子间的碰撞,促进等离子体离子化率和等离子体密度增加。所以,与 Ti 靶放电相比,Cr 靶放电时的等离子体电势和电子温度相对较低,等离子体电子密度相对较高。Cr 靶放电时等离子体参数变化趋势出现转折点时的脉冲电压高于 Ti 靶,这是因为 Cr 靶阻抗高于 Ti 靶阻抗,在相同功率下,Cr 靶发热引起的功率消耗更高,溅射能量损失更大,而实际用于溅射的功率较低。因此,通过 Cr 靶放电时提高脉冲电压,从而增加靶溅射功率,促进放电的维持。

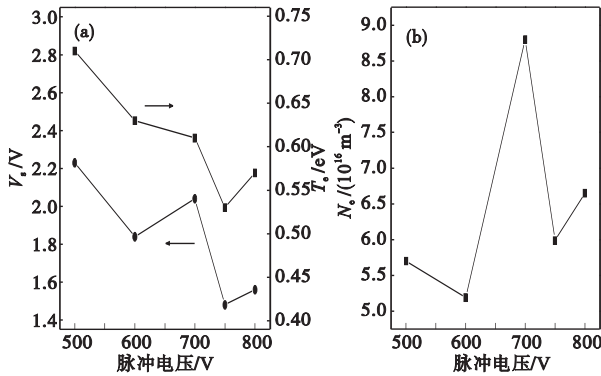


图 7 脉冲电压对复合 HIPIMS Cr 靶放电等离子体参数的影响
Fig.7 Influence of pulse voltage on plasma potential V_s , electron temperature T_e (a) and plasma electron density N_e (b) of hybrid HIPIMS Cr discharge

2.3 脉冲电压对基体电流的影响

图 8 为不同脉冲电压时复合 HIPIMS Ti 靶基体电流随时间的变化曲线。基体电流由等离子体中的离子和电子电流组成。脉冲电压增加,放电强度增加,电位时间内到达基体的等离子体增加,基体电流增加。由图 6(b)可知,当脉冲电压超过一定范围后,复合 HIPIMS 放电的等离子体电子密度随着脉冲电压增加而降低。然而,脉冲电压增加,靶电流和基体电流都增加。由于电子碰撞离子时,新的电子与离子将成对出现。因此,可以推测,复合 HIPIMS 放电过程中存在高价态

离子;这从侧面反映了在一定范围内,脉冲电压的增加提高等离子体离子化率。

图 9 为不同脉冲电压时复合 HIPIMS Cr 靶基体电流随时间变化曲线。可知,脉冲电压增加,基体电流增加。相同脉冲电压下,与 Ti 靶相比,Cr 靶基体电流更低,表明 Cr 靶放电时的高价态离子密度小于 Ti 靶放电时的高价态离子密度。

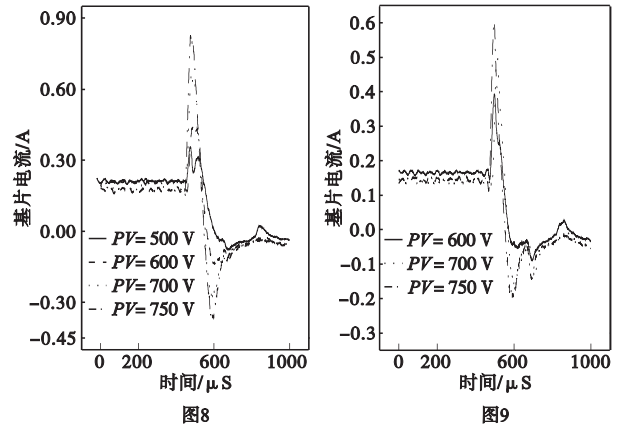


图 8 脉冲电压对复合 HIPIMS Ti 靶放电基体电流的影响
Fig.8 Influence of pulse voltage on substrate current of hybrid HIPIMS Ti discharge

图 9 脉冲电压对复合 HIPIMS Cr 靶放电基体电流的影响
Fig.9 Influence of pulse voltage on substrate current of hybrid HIPIMS Cr discharge

3 结论

(1) 脉冲电压增加,电源供应功率的增加促进脉冲作用期间靶电压绝对值增加;阴极位降区电场作用的增强有利于靶表面二次电子和气体离子电量总和增加,促进脉冲作用期间靶电流增加。放电强度的增加同样也促使基体电流峰值增大。

(2) 脉冲电压增加,入射离子的能量和碰撞离子化频率增加,促进 V_s 和 T_e 降低, N_e 增加;当 Ti 靶脉冲电压 >600 V 或 Cr 靶脉冲电压 >700 V 时,溅射功率效率降低,导致 V_s 和 T_e 增加, N_e 降低。

(3) Cr 靶与 Ti 靶相比,相同脉冲电压下,前者靶电流、基体电流、 V_s 和 T_e 更低,而 N_e 更高,这说明复合 HIPIMS 放电过程中存在高价态离子,相同脉冲电压条件下 Cr 靶放电的高价态离子密度小于 Ti 靶的高价态离子密度。

参考文献

[1] Kouznetsov V, Macak K, Schneider J M, et al. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122: 290-293.

[2] Helmersson U ,Lattemann M ,Bohlmark J ,et al.Ionized physical vapor deposition(IPVD) :A review of technology and applications[J].Thin Solid Films ,2006 ,513(1-2) :1-24.

[3] Gudmundsson J T.Ionized physical vapor deposition(IPVD) : magnetron sputtering discharges [J].Journal of Physics : Conference Series ,2008 ,100(8) :1-4.

[4] 段伟赞.高功率复合脉冲磁控溅射放电特性及氮化物薄膜制备[D].哈尔滨 :哈尔滨工业大学 ,2010.

[5] Joshy N V ,Isaac J ,Jayaraj M K.Characterization of ZnO plasma in a radio frequency sputtering system[J].Journal of Applied Physics ,2008 ,103(12) :2112.

[6] DRACHE S ,STRANAK V ,HERRENDORF A-P ,et al. Time-resolved Langmuir probe investigation of hybrid high power impulse magnetron sputtering discharges[J].Vacuum , 2013 ,90 :176-181.

[7] Cada M ,Hubicka Z ,Adamek P ,et al.Time-resolved plasma parameters in the HiPIMS discharge with Ti target in Ar/O₂ atmosphere [J].Surface and Coatings Technology , 2011 ,205 :S317-S321.

[8] Bobzin K ,Bagcivan N ,Immich P ,et al.Advantages of nano-composite coatings deposited by high power pulse magnetron sputtering technology[J].Journal of Materials Processing Technology ,2009 ,209(1) :165-170.

[9] Ehiasarian A P ,Wen J G ,Petrov I.Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion[J].Journal of Applied Physics , 2007 ,101(5) :054301-1-10.

[10] Ehiasarian A P ,Hovsepian P E ,Hultman L ,et al.Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique [J].Thin Solid Films ,2004 ,457(2) :270-277.

[11] Alami J ,Elund P ,Andersson J M ,et al.Phase tailoring of Ta thin films by highly ionized pulsed magnetron sputtering [J].Thin Solid Films ,2007 ,515(7-8) :3434-3438.

[12] Reed A N ,Lange M A ,Muratore C ,et al.Pressure effects on HiPIMS deposition of hafnium films [J].Surface and Coatings Technology ,2012 ,206 :3795-3802.

[13] Janssen G C A M ,Kamminga J D.Stress in hard metal films [J].Applied Physics Letters ,2004 ,85(15) :3086-3088.

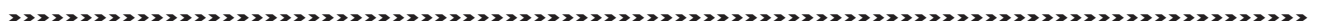
[14] 李希平.高功率复合脉冲磁控溅射等离子体特性及 TiN 薄膜制备[D].哈尔滨 :哈尔滨工业大学 ,2008.

[15] 叶超 ,宁兆元 ,江美福 ,等.低气压低温等离子体诊断原理与技术[M].北京 :科学出版社 ,2010.

[16] Lu J ,Kushenr M J.Effect of sputter heating in ionized metal physical vapor deposition reactors[J].Journal of Applied Physics ,2000 ,87(10) :7198-7207.

[17] Anders A ,Andersson J ,Ehiasarian A.High power impulse magnetron sputtering :Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering[J].Journal of Applied Physics ,2007 ,102(11) :113303-1-10.

[18] 田民波.薄膜技术与薄膜材料[M].北京 :清华大学出版社 ,2006.



关于重新编辑出版 《真空设备选型与采购指南》的通知

由徐成海任主编 ,陆国柱、谈治信、陈荣发任副主编 ,在 2009 年 5 月出版的《真空设备选型与采购指南》已经售完。还有不少企、事业单位来信来函要求购买 ,所以该书拟重新修订、编辑出版。

近年来 ,我国的真空设备行业在国际经济形势大好的前提下高速增长 ,增长的同时 ,企业发展也出现了良莠不齐的现象 ,给设备采购厂家造成了混乱并增加了成本。

为规范真空设备采购市场,引导企业正确采购设备 ,节约采购成本 ,同时也为了更好地宣传真空设备领域的优秀企业 ,应部分企业的要求,中国化工出版社重新编辑出版《真空设备选型与采购指南》。《真空设备选型与采购指南》是了解市场和掌握行情的指导性教材和工具书 ,它覆盖了真空技术应用的各个领域 ,对真空设备行业进行全面盘点分析 ,同时对国内外真空设备制造企业及特色产品进行全面展示。本书原版为 2009 年 5 月出版 ,经过 4 年的发展变化和采纳部分读者的意见 ,原书的第一部分 ,真空设备选型内容将有所修改 ;原书中第二部分 ,企业名录将有变化 ,有些企业、厂家的名称、地址、联系方式将有所变化 ,新的企业在诞生 ;原书第三部分真空设备采购指南将重新修订。因此 ,希望原书作者、真空设备生产企业给以大力支持 ,积极参与、提供信息 ,以免被遗漏。

联系人 :戴燕红 电话 :010-64519512
 编辑 :化学工业出版社 账号 :0200004209089198263
 开户行 :工商银行北京和平里支行营业室