

复合高功率脉冲磁控溅射技术的研究进展

李春伟^{1,2}, 苗红涛³, 徐淑艳¹, 张群利¹

(1.东北林业大学 工程技术学院, 哈尔滨 150040; 2.东北林业大学 林业工程博士后流动站, 哈尔滨 150040; 3.河南牧业经济学院 包装与印刷工程学院, 郑州 450046)

摘要: 高功率脉冲磁控溅射技术 (HIPIMS) 是一门新兴的高离化率磁控溅射技术。概述了 HIPIMS 的技术优势, 包括高膜层致密度和平滑度、高膜基界面结合强度以及复杂形状工件表面膜层厚度均匀性好等。同时归纳了 HIPIMS 存在的问题, 包括沉积速率及低溅射率金属靶材离化率低等。在此基础上, 重点综述了近年来复合 HIPIMS 技术的研究进展, 其中复合其他物理气相沉积技术的 HIPIMS, 包括复合直流磁控溅射增强 HIPIMS、复合射频磁控溅射增强 HIPIMS、复合中频磁控溅射增强 HIPIMS、复合等离子体源离子注入与沉积增强 HIPIMS 等; 增加辅助设备或装置的 HIPIMS, 包括增加感应耦合等离子体装置增强 HIPIMS、增加电子回旋共振装置增强 HIPIMS, 以及增加外部磁场增强 HIPIMS 等。针对各种形式的复合 HIPIMS 技术, 分别从复合 HIPIMS 技术的放电行为、离子输运特性, 及制备膜层的结构与性能等方面进行了归纳。最后展望了复合 HIPIMS 技术的发展方向。

关键词: 高功率脉冲磁控溅射; 高离化率; 物理气相沉积; 辅助装置

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)06-0082-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.013

Research Progress of Hybrid High Power Impulse Magnetron Sputtering

LI Chun-wei^{1,2}, MIAO Hong-tao³, XU Shu-yan¹, ZHANG Qun-li¹

(1.College of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2.Post-doctoral Mobile Research Station of Forestry Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 3.College of Packaging and Printing, Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450046, China)

ABSTRACT: High power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) is a novel technique magnetron sputtering with high ionized fraction. The advantages of HIPIMS were summarized, including high film density and smoothness, high bonding strength of film-substrate interface and good thickness uniformity on the surface of complex shape workpiece. The problems of HIPIMS were also induced, including low deposition rate and the ionization rate of low sputtering rate metal target. On this basis, the paper reviewed the recent research progress of hybrid HIPIMS. The hybrid HIPIMS with physical vapor deposition technology included hybrid DC magnetron sputtering enhanced HIPIMS, hybrid radio frequency magnetron sputtering enhanced HIPIMS, hybrid medium frequency magnetron sputtering enhanced HIPIMS, and hybrid plasma ion implantation enhanced HIPIMS. The

收稿日期: 2016-03-23; 修订日期: 2016-05-30

Received: 2016-03-23; Revised: 2016-05-30

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目资助 (2572015CB07); 黑龙江省科学基金项目资助 (QC2016053); 中国博士后科学基金项目资助 (2016M590273); 黑龙江省教育厅科学技术研究项目资助 (12523008)

Fund: Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2572015CB07); The Science Foundation of Heilongjiang Province of China (QC2016053); The China Postdoctoral Science Foundation (2016M590273); The Scientific Research Fund of Heilongjiang Provincial Education Department (12523008)

作者简介: 李春伟 (1981—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为高功率脉冲磁控溅射技术。

Biography: LI Chun-wei(1981—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: high power impulse magnetron sputtering.

hybrid HIPIMS with auxiliary equipment or device included adding the inductively coupled plasma enhanced HIPIMS, adding the electron cyclotron resonance device enhanced HIPIMS and adding the external magnetic field enhanced HIPIMS. In view of various forms of hybrid HIPIMS technology, the discharge behavior, ion transport properties and the structure and properties of the film were summarized, respectively. Finally, the future development trend of hybrid HIPIMS technology was prospected.

KEY WORDS: high power impulse magnetron sputtering; high ionized fraction; physical vapor deposition; auxiliary device

随着薄膜材料和薄膜技术研究和应用的不断深入,不同应用领域对薄膜的制备方法和使用性能提出了更高和更迫切的需求^[1-4]。其中,物理气相沉积技术是薄膜制备的常用技术,它具有沉积涂层温度较低(200℃)、应用基材范围广以及膜层质量容易控制等优点^[5-7],其代表是磁控溅射技术和多弧离子镀技术。磁控溅射技术具有沉积速率高的优点,但其溅射金属离化率较低($<10\%$),且存在膜层不致密和膜基结合较差的缺点^[8-11]。而多弧离子镀技术虽然金属离化率及等离子体密度都比较高,但往往存在金属“大颗粒”问题,导致涂层表面质量变差,严重影响了涂层的综合性能^[12-15]。

1999年瑞典的V. Kouznetsov等人^[16]提出了高功率脉冲磁控溅射技术(HPPMS),该技术利用磁控靶的脉冲(50~200 μs /1500~2000 V)高功率耦合获得了70%以上的溅射金属离化率,并且可产生2价、甚至4价的金属离子^[16],可以在较低温度下获得高化学剂量比的 Al_2O_3 、金刚石相的 TiO_2 ^[18],膜基结合力可以和阴极弧相当($L_c=68\text{ N}$)^[19],等离子体绕射性好、膜层厚度均匀^[20]等。后来一些研究小组将HPPMS技术改称为高功率脉冲磁控溅射技术(HIPIMS)。2011年,美国人Anders^[21]给出了HIPIMS两个层面上的含义:在技术层面上,HIPIMS是一种峰值功率超过平均功率2个数量级以上的脉冲溅射,并且靶面峰值功率密度超过 10^7 W/cm^2 ;在物理层面上,HIPIMS是一种溅射金属靶材高度离化的脉冲溅射技术,并且自溅射的过程完全由金属离子维持的自溅射所主导。

HIPIMS作为一门新兴的电离化磁控溅射技术,在国际上已成为研究热点,备受欧美学者关注,但国内研究还处于初期阶段。HIPIMS经过十余年的发展,其技术局限性也慢慢凸显出来,除了设备的昂贵,最致命的问题是沉积速率太低,如何改善HIPIMS放电行为,进而提高HIPIMS的沉积速率,成为该领域的热点和难点问题。本文在总结HIPIMS优势和不足的基础上,综述了近年来复合

HIPIMS的形式与特征,并从复合HIPIMS技术的放电行为、离子输运过程以及制备膜层的结构与性能等方面进行了综述。

1 HIPIMS的优势与不足

1.1 HIPIMS的优势

一方面,HIPIMS放电时电离出大量的金属(靶材)离子,在真空室内形成高密度的等离子体;另一方面,可以利用基体处的负偏压调制离子的能量,这样在镀膜时就可以获得离子通量和离子能量都可调可控的等离子体束流并使其作定向沉积,进而对膜层质量及镀膜工艺产生许多有益的促进作用,包括高膜层致密度和平滑度,高膜基结合力,膜层厚度均匀性好,高等离子体密度所致的多元膜层反应活性好以及镀膜工艺可控性好(可不需加热)等。

1.1.1 高膜层致密度和平滑度

与常规直流磁控溅射(DCMS)相比,HIPIMS放电具有较高的溅射金属离化率,同时整个真空放电系统也具有较高的等离子体密度(可达 10^{18} m^{-3}),相比DCMS($10^{14}\sim 10^{16}\text{ m}^{-3}$)提高了2~4个数量级^[22],非常有利于薄膜的生长,薄膜在生长过程中的重复形核速率和迁移速率均可得到改善,进而提高了薄膜的致密度和平滑度。Mattias Samuelsson等人^[23]研究了8种不同靶材(Al、Ti、Cr、Cu、Zr、Ag、Ta、Pt),分别采用HIPIMS和DCMS在相同的沉积工艺条件下制备金属膜层。结果表明采用HIPIMS获得的不同膜层的致密度要比DCMS时的致密度高5%~15%,这归因于HIPIMS放电时对膜层生长产生了较高能量的金属离子轰击作用。Mattias Samuelsson等人^[24]分别采用DCMS和HIPIMS两种方法制备了TiC薄膜,膜层截面形貌结果如图1所示,可见采用HIPIMS方法获得的膜层光滑致密平整,而DCMS方法制备的膜层则呈现出较粗糙的表面状态和粗大而疏松的柱状晶组织结构特征。

A. N. Reed 等人^[25]采用 HIPIMS 技术制备了钨膜,在相同的沉积条件下制备的钨膜的表面形貌照片如图 2 所示,从图中可以看出,相比 DCMS 技术, HIPIMS 技术制备的钨膜表面光滑、致密平整。

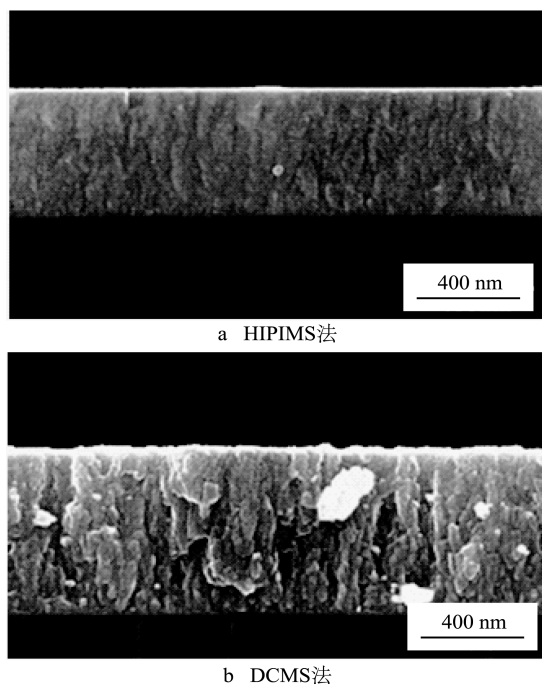


图 1 TiC 薄膜的 SEM 截面形貌^[24]

Fig.1 SEM cross-sectional micrographs of TiC films^[24]:
a) HIPIMS method, b) DCMS method

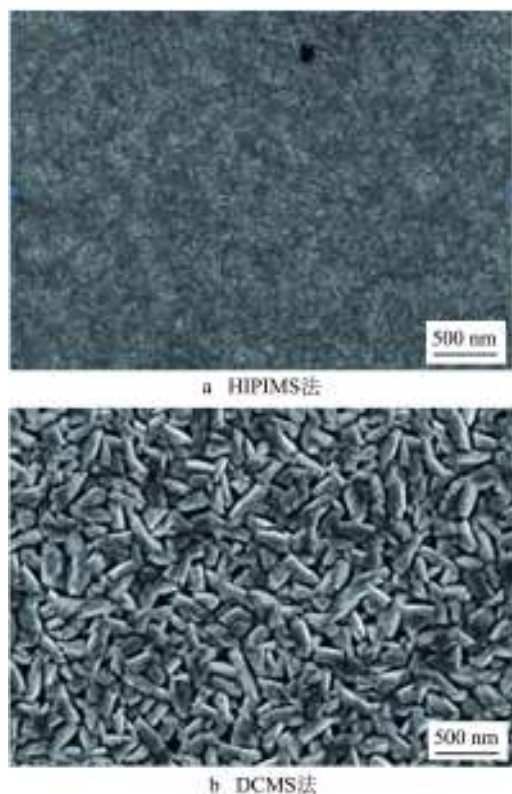


图 2 钨膜的 SEM 表面形貌^[25]

Fig.2 SEM surface micrographs of hafnium films^[25]:
a) HIPIMS method, b) DCMS method

1.1.2 膜基界面结合状况的改善

薄膜与基体之间的结合状况和结合强度是评价薄膜质量优劣的重要性能指标,直接影响薄膜的综合性能和服役寿命^[26-27]。通常镀膜前要对基体表面进行刻蚀清洗,一般可采用氩离子来清洗基体表面^[28],也可以采用金属离子来清洗基体表面^[29],如可采用阴极弧技术产生金属离子,但是阴极弧技术的致命缺点是存在大颗粒,从而可能使膜基界面结合强度变差。将 HIPIMS 技术应用于镀膜前的预处理过程实现了无大颗粒的金属离子清洗,从而显著提高了膜基间的界面结合强度。另一方面, DCMS 放电时溅射金属离化率不足 1%,到达基体处的束流多为氩离子,且在负偏压的作用下氩原子也可能会参与膜层沉积,这将导致沉积的薄膜产生晶格缺陷以及较高的残余应力,此时的膜基界面结合状况较差。而 HIPIMS 放电系统中高密度的金属等离子体将改善这一状况。Hovsepian 等人^[30]先用 HIPIMS 产生的高密度 Cr^+ 和 Ar^+ 对 M2 高速钢基体进行预处理(溅射刻蚀),再用非平衡磁控溅射(UBMS)的方法沉积 CrAlN/CrN 膜层,结果表明经 HIPIMS 预处理后的膜基界面结合较好,膜基结合力可达 65 N。A. P. Ehasarian 等人^[31]分别用 HIPIMS 和电弧结合溅射(ABS)方法在高速钢上沉积了 CrN 基薄膜,先用 HIPIMS 和阴极弧技术在负偏压 1200 V 下对基体进行金属离子刻蚀,然后分别用 HIPIMS 和 UBMS 方法沉积 2~3 μm 的 CrN 和 CrN/NbN 涂层,研究发现 HIPIMS 制备的 CrN 相对 ABS 制备的多孔柱状结构要致密很多,并且膜基结合强度达到了 ABS 制备的水平。C. Reinhard 等人^[32]在 304L 不锈钢和 M2 高速钢上用 UBMS 制备了超晶格 CrN/NbN 薄膜,分别采用 3 种 Nb 离子预处理: HIPIMS, HIPIMS+HIPIMS 沉积 Nb 中间层,阴极弧 CA+CA 沉积 Nb 中间层。研究发现 HIPIMS 预处理可以获得干净无缺陷的界面和致密无孔的薄膜,局部外延生长使得结合力高于阴极弧时的膜基结合力,并且 30 nm 厚的中间层可以进一步增加膜基结合力。M. Lattemann 等人^[33]采用 HIPIMS 预处理钢表面可以增加膜基结合力,由于它可以产生高的离子原子比,包括单电荷和双电荷的离子,增加了到达基体的离子量。当施加负偏压时,由于对基体表面的溅射清洗和在膜基界面处出现金属离子混入,结合力也得到增强。偏压为 400 V 和 1200 V 的预处理获得较好的膜基结合力,临

界载荷为 45 N 和 40 N, 但是偏压 700 V 处理后的膜基结合力较低。这是由于不同的物理机制作用的结果: 偏压为 1200 V 时是由于高能离子再溅射和离子轰击清洗去除了氧化物钝化层; 偏压为 400 V 时是由于柱状晶结构的纯金属沉积促进了薄膜的局部外延生长; 偏压为 700 V 时离子轰击形成了纳米晶的界面层, 接下来的直流竞争生长导致结合力较弱。

1.1.3 复杂形状工件表面膜层厚度均匀性的改善

当在复杂形状工件表面沉积薄膜时, 往往会遇到膜层厚度均匀性较差的问题。在常规 DCMS 镀膜的过程中, 等离子体的初始入射速度角分布和气体散射作用决定了系统中等离子体的运动轨迹。因为 DCMS 过程中等离子体的主要成分为中性粒子, 所以在镀膜过程中中性粒子的运动呈现高度各向异性, 表现为视线沉积过程, 这称为“遮蔽效应”, 由于正对阴极靶位置的沉积束流密度高, 而侧对阴极靶位置的沉积束流密度低, 导致沉积的膜层厚度不均匀、多孔隙^[34-35]和低覆盖率。而对于 HIPIMS 而言, 靶材金属溅射离子化率高, 而且高密度等离子体的离子输运机制为横向和纵向正交运动机制, 这可以大大提高镀膜时的绕射能力, 能在一定程度上实现全方位均匀沉积, 可在复杂形状工件表面制备出厚度均匀结构致密的膜层^[36-37]。K. Bobzin 等人^[38]分别采用 DCMS 和 HIPIMS 方法在车刀表面制备了 TiAlN 膜层, 得出采用 DCMS 方法时车刀正对靶位置和垂直于靶位置的沉积速率分别为 1.46 $\mu\text{m/h}$ 和 0.65 $\mu\text{m/h}$, 而采用 HIPIMS 方法时该两个位置处的沉积速率分别为 1.46 $\mu\text{m/h}$ 和 1.03 $\mu\text{m/h}$, 此时沉积速率相差较小, 表现出较好的厚度均匀性特征。J. Alami 等人^[38]等分别采用 DCMS 和 HIPIMS 方法在 2 cm×1 cm 的凹槽内侧面沉积了 Ta 薄膜, 研究发现采用 DCMS 时的膜层呈现倾斜而疏松柱状晶组织形貌, 而采用 HIPIMS 时的膜层为生长方向与界面相垂直且致密的柱状晶组织。HIPIMS 技术成功地消除了 DCMS 镀膜时的视线性而表现出较好的等离子体绕射性镀膜能力, 这也是由 HIPIMS 放电具有较高的溅射金属离子化率所致。

1.2 HIPIMS 的不足

HIPIMS 技术作为一种高离子化率磁控溅射技术, 具有膜层沉积过程可控性好, 膜层性能 (包括膜基

结合力、力学性能、耐摩擦磨损性能及耐化学腐蚀性能等) 大大改善的优点。但是, 从工业化技术应用的角度来讲, 该技术存在的致命缺点是沉积速率太低, 这可能是制约该技术发展的主要原因。此外, 虽然该技术的离子化率较常规 DCMS 的离子化率高, 但是对于某些低溅射率的金属靶材 (如 Ti、V、Cr 等), 其系统离子离子化率还有待于进一步提高, 这也是限制该项技术推广应用的关键。

Samuelsson 等人^[23]研究了 8 种不同靶材在相同的平均功率下 HIPIMS 和 DCMS 放电时的沉积速率, 发现 HIPIMS 放电时的沉积速率明显低于 DCMS 时的沉积速率, 其中, 采用 Ti 靶镀膜时的沉积速率最低仅为 DCMS 的 30%, 采用 Cr、Zr 和 Al 靶镀膜时为 DCMS 沉积速率的 47%~49%, 采用 Cu 靶镀膜时为 DCMS 沉积速率的 60%, 采用 Ta、Pt 和 Ag 靶镀膜时为 DCMS 沉积速率的 70%~85%。Konstantinidis 等人^[40]研究发现在相同的平均功率时, Ti 膜的沉积速率随脉冲宽度的减小而增加, 当脉宽由 20 μs 减小到 5 μs 时, 沉积速率可由 DCMS 时的 20% 增加到 70%。

针对 HIPIMS 沉积速率低的普遍现象, 研究者们针对其原因展开了研究, 多数研究者认为 HIPIMS 较低的沉积速率与负高电位的阴极靶对离子的回吸效应有关^[41-45]。Christie 等人^[46]研究分析出 HIPIMS 沉积速率低的原因是接近靶表面高离子化率的溅射金属离子被阴极靶所吸回。他们给出的解释是: 当溅射发生时, 靶材金属原子 (M) 被输运到等离子体中并发生碰撞离子化 (M^+), 但由于靶电位较低, 其中一部分在靶附近且没有足够动能的金属离子 (BM^+) 被阴极靶表面吸回, 因此导致了到达基体的溅射金属粒子减少。具体的靶回吸过程如图 3 所示。

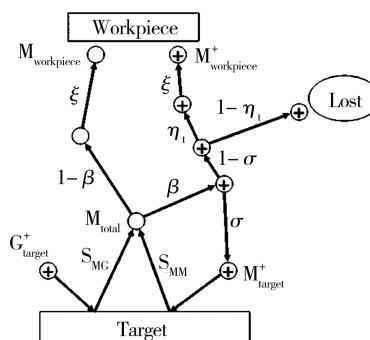


图 3 靶回吸效应示意图^[45]

Fig.3 Schematic of target suction effect^[45]

2 复合 HIPIMS 的发展

基于 HIPIMS 存在的上述问题,研究者展开了针对性的改进研究,以期发挥 HIPIMS 的优势,规避其技术缺陷。相关研究大体集中在两个方面:其一,采用其他 PVD 技术与 HIPIMS 复合的方式来协同增强 HIPIMS 放电;其二,通过增加外部辅助装置/设备来增强 HIPIMS 的放电,从而改变金属离子的输运过程。针对 HIPIMS 开展的两个方向的改进研究,在一定程度上达到了进一步提高溅射材料离子化率、提高薄膜沉积速率或改善薄膜性能的目的。

2.1 复合其他物理气相沉积技术的 HIPIMS

2.1.1 复合直流磁控溅射的 HIPIMS

研究者将 HIPIMS 技术与其他 PVD 技术进行复合,来改善 HIPIMS 沉积速率低的问题。将 HIPIMS 与 DCMS 复合,在沉积薄膜过程中因 DCMS 的沉积速率较高,在镀膜时可获得一个相对较高的沉积速率,同时还可以利用 HIPIMS 的溅射金属离子化率高的优势,进而形成了 DCMS-HIPIMS 复合技术。Q. Luo 等人^[47]采用闭合场非平衡磁控溅射方法,分别采用 1 个 HIPIMS 电源和 3 个 DCMS 电源对 4 个磁控靶供电来制备 TiN 硬质膜,结果表明相比常规的 4 个 DCMS 电源的制备方法,采用 1 个 HIPIMS 电源+3 个 DCMS 电源的复合方法制备膜层时的沉积速率在一定程度上有所增加,同时获得的 TiN 膜层残余压应力显著降低(由 -6.0 GPa 减小到 -3.5 GPa),此外膜层的显微硬度有一定程度的增加(由 34.8 GPa 增加到 38.0 GPa)。

复合 DCMS 技术后的 HIPIMS 不仅在沉积速率方面有所改善,同时 DCMS 对整个放电系统可起到预离化的效果,对提高 HIPIMS 在低气压下放电稳定性与连续性方面也有一定的促进作用。Poolcharuansin 等人^[48]研究了复合 DCMS 后的 HIPIMS 在低溅射率靶材(Ti 靶)时的放电行为,研究发现当放电条件相同时,对于常规 HIPIMS 放电,当工作气压由 0.62 Pa 减小到 0.1 Pa 时,放电电流出现了大约 60 μ s 的延时,但对于 DCMS-HIPIMS 放电,该延时几乎消失,表明 DCMS 的预离化作用可使 DCMS-HIPIMS 技术能够在较低的气压下稳定连续

放电,具体放电电流波形如图 4 所示。此外,研究还发现 DCMS-HIPIMS 放电时出现了多种高价态金属离子,这对于获得较高的膜层质量极为有益。

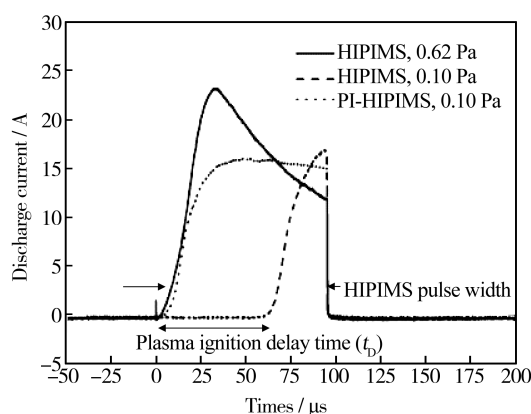


图 4 不同情况下的放电电流波形^[47]

Fig.4 Discharge current waveforms under different conditions^[47]

DCMS-HIPIMS 方法还可以改善膜层组织结构和性能。Greczynski 等人^[49]采用 DCMS-HIPIMS 复合的方式制备了 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层,发现当 HIPIMS 分别施加于 Ti 靶和 Al 靶时的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 膜层表现出不同的组织结构。当 HIPIMS 施加于 Al 靶时,膜层呈单相 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0.55\sim 0.60$) 立方晶体结构,此时膜层硬度较高,为 30 GPa,残余应力较低,为 0.2~0.7 GPa;当 HIPIMS 施加于 Ti 靶时, $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 膜层呈立方和六方两相晶体结构,此时膜层硬度较低,仅为 18~19 GPa,残余应力较高,达 2.7 GPa。Paulitsch 等人^[49]采用 DCMS-HIPIMS 复合方式制备的 CrN/HIPIMS/TiN/DCMS 多层膜层,获得了较高的硬度(25 GPa)和较低的摩擦系数(0.05),并且该项复合技术在基体架多倍转动的情况下具有较高的沉积速率,这对于满足在复杂工件表面镀膜的工业要求至关重要。

将 DCMS 引入到 HIPIMS 放电中,提高了 HIPIMS 放电的稳定性以及沉积速率,但是相比单一的 HIPIMS 放电,损失了系统粒子离子化率及系统的等离子体密度,也就意味着削弱了 HIPIMS 的优势,即 DCMS-HIPIMS 是在寻求离子化率与沉积速率之间的平衡。

2.1.2 复合射频磁控溅射的 HIPIMS

射频磁控溅射(RFMS)具有溅射速率高,溅射靶材适用范围广(既可溅射金属靶材,又可溅射绝缘靶材)等优点。研究者在制备膜层时采用 HIPIMS 与 RFMS 共溅射的方法,在获得较高膜层

沉积速率的同时,又可扩大 HIPIMS 镀膜时选用靶材的范围(金属靶材和非金属靶材),并且制备出综合性能优异的膜层。N. Holtzer 等人^[51]采用 Nb 靶用 HIPIMS 电源供电而 Si 靶用 RFMS 电源供电的复合制备方法获得了 NbSi 薄膜,结果表明该复合方法可在较低气压(0.1 Pa)下工作,同时也获得了较高的沉积速率。与电子束物理气相沉积(Electron Beam Physical Vapor Deposition, EBPVD)方法及 DCMS-RFMS 复合方法相比,RFMS-HIPIMS 制备的 NbSi 薄膜具有更好的超导临界温度过渡效果和标准电阻率。RFMS-HIPIMS 适合一些特定的镀膜场合,如需使用一些非金属靶材制备绝缘膜,但射频电源的能耗及对人体的危害可能限制该项技术的推广。

2.1.3 复合中频磁控溅射的 HIPIMS

中频磁控溅射(MFMS)以两个溅射靶为负载而交替工作,具有可有效抑制靶材弧光放电及靶表面中毒,适合制备复合膜层的优点。研究者将 HIPIMS 与 MFMS 复合,形成了 MFMS-HIPIMS 复合方法,该方法具有以下优点:充分利用了 HIPIMS 脉冲关的时段,可提高沉积速率;可在较低工作气压时工作,MF 的预离化增强 HIPIMS 放电效果等。Olejníček 等人^[52]分别采用了 HIPIMS、MFMS 和 MFMS-HIPIMS 三种方法制备了金红石 TiO₂ 薄膜,研究发现 MFMS-HIPIMS 放电时可有效减少阴极电压边缘和电流开始之间的延时。上述三种方法所获得的 TiO₂ 薄膜均为纯金红石相,但 MFMS-HIPIMS 方法制备的 TiO₂ 薄膜表现出最大的产生光电流的能力,并且 MFMS-HIPIMS 非常适宜在聚碳酸酯基体上制备 TiO₂ 薄膜,这与该方法对基体较低的加热粒子流和相应的等离子体参数有关。

2.1.4 复合等离子体源离子注入与沉积的 HIPIMS

等离子体源离子注入与沉积(PIII & D)常用来注入/沉积具有一定厚度且结合力要求高的膜层,但是该技术往往因采用脉冲阴极弧源作为金属等离子体源而存在大颗粒的问题。将 HIPIMS 溅射靶源替代阴极弧源,可避免产生金属液滴及大颗粒的问题。同时 HIPIMS 低沉积速率由溅射金属离子被靶吸回所导致,只有将金属离子有效地收集并输运到基体附近,才可能减少沉积速率的损失。基于 HIPIMS 技术的高金属离化率特征及 PIII & D 技术

的实现原理,若在工件上施加负高压,即可改变等离子体区间的电势分布,在工件附近形成低电势区,吸引金属离子向工件运动,进而在一定程度上解决 HIPIMS 沉积速率低的问题。基于上述研究思想,田修波等人^[53-54]提出了基于高功率脉冲磁控放电的等离子体注入与沉积技术(HIPIMS-PIII & D),该技术复合了 HIPIMS 和 PIII & D 两种技术的优点,制备的 CrN 涂层具有优于传统磁控溅射的沉积速率,同时有效改善了膜基界面结合状况,并在膜基界面处观察到宽约 40 nm 的混合区,膜基结合力可高达 59.9 N。

采用在 HIPIMS 技术的基础上复合其他 PVD 技术,虽然在一定程度上提高了 HIPIMS 的沉积速率,但同时也牺牲了 HIPIMS 的高溅射金属离化率的优势,而且其他技术的引入增加了镀膜工艺控制的复杂性和可控性,镀膜工艺过程难于重复和控制,从而限制了 HIPIMS 工业化推广。

2.2 增加“辅助装置”的 HIPIMS

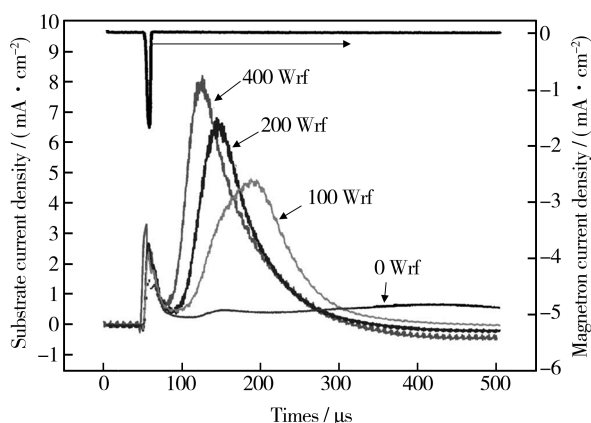
为改善金属离子的离化和输运角度,可以采取在真空室内增加外部“辅助装置”的方法来优化 HIPIMS。

2.2.1 增加感应耦合等离子体装置的 HIPIMS

Konstantinidis 等人^[55]采用增加感应耦合等离子体(ICP)的辅助装置来增强 HIPIMS,并研究了 ICP 射频功率对金属离子输运的影响。研究发现 ICP-HIPIMS 复合方法可增加基体对离子束流的收集,这对于提高沉积速率是有益的,并且收集的离子流以两个连续脉冲的形式到达基体,基体电流密度随射频功率的变化结果如图 5 所示。根据等离子体发射光谱的结果得出了第一个脉冲主要由气体离子组成,而第二个脉冲主要由金属离子组成,同时金属离子流密度随 ICP 供电功率的增加而增加,这可以最小化由自溅射和复合作用产生的沉积速率的减小,因为金属离子由于在靶和基体之间缺少电子而不能离开磁控等离子体。

2.2.2 增加电子回旋共振装置的 HIPIMS

研究者采用电子回旋共振(ECWR)装置辅助 HIPIMS 来改进该技术。Stranak 等人^[56]采用 ECWR 辅助增强 HIPIMS 技术即 ECWR-HIPIMS,其中 ECWR 主要起预离化的作用,可使系统放电在低于常规 HIPIMS 一个数量级的气压(0.05 Pa)下维持

图5 基体电流密度随射频功率的变化^[55]Fig.5 Evolution of substrate current density with the increase of RF power^[55]

稳定,此时几乎所有的溅射粒子处于高度离化状态。ECWR-HIPIMS 放电过程中随着工作气压的减小,电子温度增加。此外,该研究小组^[57]还利用该方法制备了 TiO₂ 薄膜,发现由于 ECWR 的预离化作用可使镀膜工作在较低气压下(0.075 Pa)进行,从而使 HIPIMS 技术可在一个更宽广的工艺范围内调制溅射粒子的能量,进而达到调控 TiO₂ 薄膜结构及性能的目的。

2.2.3 增加外部磁场的 HIPIMS

研究者采用增加外部电磁场来辅助增强 HIPIMS 放电,进而达到改善 HIPIMS 技术的目的。外部磁场的作用主要体现在约束电子/控制电子运动方面, HIPIMS 脉冲开启时产生大量的电子,但这些电子会直接飞向真空室壁,在真空室内存活几率较低。外部磁场的应用可提高 HIPIMS 放电产生的大量电子的利用效率,减少其直接向真空室器壁的逃逸,从而增加电子与真空室内中性粒子的碰撞离化几率,这对于改善 HIPIMS 沉积速率及提高膜层质量都有益。J. Bohlmark 等人^[58]在真空室内铝阴极靶前 20 mm 处放置一个圆柱状电磁线圈,研究了该电磁场在励磁电流分别为 3 A 和 6 A 时对 HIPIMS 沉积速率的影响,发现放置电磁场后,正对靶的膜层沉积速率提高了 80%(线圈电流 6 A),但是由于电磁场的约束作用,侧对靶的样品沉积速率降低。牟晓东等人^[23]采用在磁控靶外加同轴电磁线圈以及在磁控靶前安装空心阴极装置来提高 HIPIMS 沉积速率,研究发现采用该方法后,相比线圈电流 0 A,当线圈电流为 1 A 时, Cu 膜的沉积速率提高了 55.29%。毕明康等人^[59]采用辅助电磁

场增强 HIPIMS 放电,进一步提高了系统粒子的离化率,并利用该复合技术制备了 TiAlN 薄膜,研究发现:辅助电磁场可以显著提高基体收集离子电流;磁场增强 HIPIMS 制备的 TiAlN 薄膜表面平整,表面粗糙度较小;辅助磁场可以显著提高薄膜的硬度和弹性模量,最大可达到 32 GPa 和 391 GPa。

无论是采用 ICP 装置和 ECWR 装置,还是增加外部磁场等方法,在一定程度上均改善了 HIPIMS 技术的放电区间及等离子体输运行为,并提高了 HIPIMS 的沉积速率,但是所使用的辅助装置要么比较复杂、昂贵,要么能耗较高,均存在不易工业化推广应用的问题。

3 结语与展望

HIPIMS 作为一种电离化物理气相沉积技术具有很多突出的技术优势,是一种非常有前景的镀膜技术,但是低沉积速率大大制约了其工业化应用。虽然研究者们采用其他 PVD 技术或增加辅助装置来增强 HIPIMS 放电,并在一定程度上改善了 HIPIMS 在沉积速率等方面的问题,但是从工业化推广应用的角度而言,存在损失离化率或增加镀膜工艺复杂性的问题。HIPIMS 的较高溅射离化率主要与其放电时真空系统内非常高的电子密度有关,但是如何有效利用真空室内的电子,如何进一步提高系统粒子离化率的同时提高沉积速率,以及如何进一步优化真空室内磁场分布,是未来解决 HIPIMS 较低沉积速率并将其工业化推广应用的研究方向。

参考文献

- [1] KUBINSKI J A, HURKMANS T, TRINH T, et al. Perspective for Replacement of Hard Chromium by PVD[J]. *Plat Surf Finish*, 1999, 86: 20—25.
 - [2] KONYASHIN I Y. PVD/CVD Technology for Coating Cemented Carbides[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 71: 277—283.
 - [3] ZHANG Guo-jun, LIN Bin, JIANG Bai-ling, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Multilayer Ti(C,N) Films by Closed-field Unbalanced Magnetron Sputtering Ion Plating[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26(2): 119—124.
 - [4] 沈自才, 牟永强, 吴宜勇. 电子辐照 Kapton/Al 薄膜力学性能退化规律与机理研究[J]. *装备环境工程*, 2015, 12(3): 42—44.
- SHEN Zi-cai, MU Yong-qiang, WU Yi-yong. Study on the

- Mechanical Property Degradation Pattern and Mechanism of the Mechanical Property of Kapton/Al Film by Electron Radiation[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2015, 12(3):42—44.
- [5] HOPWOOD J. Ionized Physical Vapor Deposition of Integrated Circuit Interconnects[J]. *Physics of Plasmas*, 1998, 5(5): 1623—1631.
- [6] SPROUL W D. Physical Vapor Deposition Tool Coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 81: 1—7.
- [7] 李婷, 黄河山, 徐学峰, 等. 射流抛光试验平台柔性加减速控制算法应用研究[J]. *包装工程*, 2015, 36(11): 108—113.
- LI Ting, HUANG He-shan, XU Xue-feng, et al. Application of Flexible Acceleration and Deceleration Algorithm for Jet Polishing Test Platform[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(11):108—113.
- [8] KUSUMOTO Y, FURUTA H, SEKIYA K, et al. Electrical Conductance Behavior of Thin Ni Catalyst Films During Intermittent Direct Current Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2014, 32(3): 031502.
- [9] PANDIAN R, NATARAJAN G, RAJAGOPALAN S, et al. On the Phase Formation of Titanium Oxide Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering: Influence of Oxygen Partial Pressure and Nitrogen Doping[J]. *Applied Physics A*, 2014, 116(4): 1—9.
- [10] ARNELL R D, KELLY P J. Recent Advances in Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 112:170—176.
- [11] KELLY P J, ARNELL R D. Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications[J]. *Vacuum*, 2000, 56(3): 159—172.
- [12] HOU S Q, DAI J J, SONG X, et al. Characteristic of TiN Film Prepared by Multi-arc Ion Plating[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 446: 254—258.
- [13] SUN G D, YI D L, LIU C H. Comparison of Surface Properties of TiN and TiAlN Coating Prepared by Arc Ion Plating for the Improvement of Life-time Extension of Tool Steel[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 887: 1096—1100.
- [14] RANDAWA H, JOHNSON P C. Technical Note: A Review of Cathodic Arc Plasma Deposition Processes and Their Application[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1987, 31: 303—309.
- [15] DAALDER J E. Components of Cathode Erosion in Vacuum Arcs[J]. *J PhysD: (Appl Phys)*, 1976, 9: 2379—2395.
- [16] 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(2/3): 290—293.
- [17] OKS E, ANDERS A. Evolution of the Plasma Composition of a High Power Impulse Magnetron Sputtering System Studied with a Time-of-flight Spectrometer[J]. *J Appl Phys*, 2009, 105: 1—9.
- [18] AIEMPANAKIT M, HELMERSSON U, AIJAZ A, et al. Effect of Peak Power in Reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering of Titanium Dioxide[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205:4828—4831.
- [19] HOVSEPIAN P E, EHIASARIAN A P, RATAYSKI U. CrAlYCN/CrCN Nanoscale Multilayer PVD Coatings Deposited by the Combined High Power Impulse Magnetron Sputtering/Unbalanced Magnetron Sputtering (HIPIMS/UBM) Technology[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203 (9) :1237—1243.
- [20] BOBZIN K, BAGCIIVAN N, IMMICH P, et al. Advantages of Nano-composite Coatings Deposited by High Power Pulse Magnetron Sputtering Technology[J]. *J Mater Process Technol*, 2008, 209:165—170.
- [21] ANDERS A. Discharge Physics of High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(S2): S1—S1.
- [22] ANDERS A. A Review Comparing Cathodic Arcs and High Power Impulse magnetron sputtering (HiPIMS)[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 257: 308—325.
- [23] SAMUELSSON M, LUNDIN D, JENSEN J, et al. On the Film Density Using High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(2): 591—596.
- [24] SAMUELSSON M, SARAOKINOS K, HOGBERG H, et al. Growth of Ti-C Nanocomposite Films by Reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering under Industrial Conditions[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(8): 2396—2402.
- [25] 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(18): 3795—3802.
- [26] ARAI T, FUJITA H, WATANABE M. Evaluation of Adhesion Strength of Thin Hard Coatings[J]. *Thin Solid Films*, 1987, 154(1): 387—401.
- [27] CHOI J, SOEJIMA K, KATO T, et al. Nitriding of High Speed Steel by Bipolar PBII for Improvement in Adhesion Strength of DLC Films[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2012, 272: 357—360.
- [28] 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: 054301.
- [29] LIN J L, JOHN J M, WILLIAM D S, et al. Modulated Pulse Power Sputtered Chromium Coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518: 1566—1570.
- [30] HOVSEPIAN P E, REINHARD C, EHIASARIAN A P. CrAlYN/CrN Superlattice Coatings Deposited by the Combined High Power Impulse Magnetron Sputtering/Unbalanced Magnetron Sputtering Technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(7): 4105—4110.
- [31] 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(4): 270—277.
- [32] REINHARD C, EHIASARIAN A P, HOVSEPIAN P E. CrN/NbN Superlattice Structured Coatings with Enhanced Corrosion Resistance Achieved by High Power Impulse Magnetron Sputtering Interface Pre-treatment[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(7): 3685—3692.
- [33] LATTEMANN M, EHIASARIAN A P, BOHLMARK J, et al. Investigation of High Power Impulse Magnetron Sputtering Pretreated Interfaces for Adhesion Enhancement of Hard Coatings on Steel[J]. *Surface and Coatings Technology*

- ogy, 2006, 200(22): 6495—6499.
- [34] 牟晓东. 高功率脉冲非平衡磁控溅射法制备 CrN_x 膜和 Cu 膜及其沉积特性的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011: 22—25.
- MU Xiao-dong. Study of the Deposition and Properties of CrN_x and Cu Films by High Power Pulsed Unbalanced Magnetron Sputtering[D]. Dalian: Dalian Ligong University, 2011: 22—25.
- [35] 吴志立, 朱小鹏, 雷明凯. 高功率脉冲磁控溅射沉积原理与工艺研究进展[J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 15—20.
- WU Zhi-li, ZHU Xiao-peng, LEI Ming-kai. Progress in Deposition Principle and Progress Characteristics of High Power Pulse Magnetron Sputtering[J]. China Surface Engineering, 2012, 25(5): 15—20.
- [36] 马永乐. 高功率调制脉冲磁控溅射沉积纳米 Cu 薄膜工艺研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2012: 44—50.
- MA Yong-le. Experimental Investigation of Nano Copper Deposition Film by Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2012: 44—50.
- [37] 吴忠振, 朱宗涛, 巩春志, 等. 高功率脉冲磁控溅射技术的发展与研究[J]. 真空, 2009, 46(3): 18—22.
- WU Zhong-zhen, ZHU Zong-tao, GONG Chun-zhi, et al. Development of High-power Pulse Magnetron Sputtering Technology[J]. Vacuum, 2009, 46(3): 18—22.
- [38] BOBZIN K, BAGCIVAN N, IMMICH P, et al. Advantages of Nanocomposite Coatings Deposited by High Power Pulse Magnetron Sputtering Technology[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(1): 165—170.
- [39] 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): 1—24.
- [40] KONSTANTINIDIS S, DAUCHOT J P, GANCIU M, et al. Influence of Pulse Duration on the Plasma Characteristics in High-power Pulsed Magnetron Discharges[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(1): 013307.
- [41] MISHRA A, KELLY P J, BRADLEY J W. The Evolution of the Plasma Potential in a HiPIMS Discharge and Its Relationship to Deposition rate[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2010, 19: 045014.
- [42] EMMERLICH J, STANISLAY M, SNYDERS R, et al. The Physical Reason for the Apparently Low Deposition Rate During High-power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2008, 82: 867—870.
- [43] LAZAR J, VLEK J, REZEK J. Ion Flux Characteristics and Efficiency of the Deposition Processes in High Power Impulse Magnetron Sputtering of Zirconium[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108: 063307.
- [44] MISHRA A, KELLY P J, BRADLEY J W. The Evolution of the Plasma Potential in a HiPIMS Discharge and Its Relationship to Deposition Rate[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2013, 22: 045012.
- [45] BRENNING N, HUO C, LUNDIN D, et al. Understanding Deposition Rate Loss in High Power Impulse Magnetron Sputtering: I. Ionization-driven Electric Fields[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2012, 21: 025005.
- [46] CHRISTIE D J. Target Material Pathways Model for High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2005, 23(2): 330—335.
- [47] LUO Q, YANG S, COOKE K E. Hybrid HIPIMS and DC Magnetron Sputtering Deposition of TiN Coatings: Deposition Rate, Structure and Tribological Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 236: 13—21.
- [48] POOLCHARUANSIN P, LIEBIG B, BRADLEY J. Plasma Parameters in a Pre-ionized HiPIMS Discharge Operating at Low Pressure[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2010, 38(11): 3007—3015.
- [49] GRECZNSKI G, LU J, JOHANSSON M, et al. Selection of Metal Ion Irradiation for Controlling $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ Alloy Growth via Hybrid HIPIMS/Magnetron Co-sputtering[J]. Vacuum, 2012, 86(8): 1036—1040.
- [50] PAULITSCH J, SCHENKEL M, SCHINTLMEISTER A, et al. Low Friction CrN/TiN Multilayer Coatings Prepared by a Hybrid High Power Impulse Magnetron Sputtering/DC Magnetron Sputtering Deposition Technique[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(19): 5553—5557.
- [51] HOLTZER N, ANTONIN O, MINEA T, et al. Improving HiPIMS Deposition Rates by Hybrid RF/HiPIMS Co-sputtering, and Its Relevance for NbSi Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 250: 32—36.
- [52] OLEJNICEK J, HUBICKA Z, KMENT Š, et al. Investigation of Reactive HiPIMS+MF Sputtering of TiO_2 Crystalline Thin Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 232: 376—383.
- [53] WU Z, TIAN X, GONG C, et al. Micrograph and Structure of CrN Films Prepared by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition Using HPPMS Plasma Source[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 229: 210—216.
- [54] WU Z, TIAN X, WEI Y, et al. Graded Nanostructured Interfacial Layers Fabricated by High Power Pulsed Magnetron Sputtering-plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (HPPMS-PIII&D)[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 236: 320—325.
- [55] KONSTANTINIDIS S, DAUCHOT J P, GANCIU M, et al. Transport of Ionized Metal Atoms in High-power Pulsed Magnetron Discharges Assisted by Inductively Coupled Plasma[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(2): 021501.
- [56] STRANAK V, HERRENDORF A P, DRACHE S, et al. Highly Ionized Physical Vapor Deposition Plasma Source Working at Very Low Pressure[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(14): 141604.
- [57] STRANAK V, HERRENDORF A P, WULFF H, et al. Deposition of Rutile (TiO_2) with Preferred Orientation by Assisted High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 222: 112—117.
- [58] BOHLMARK J, ÖSTBYE M, LATTEMANN M, et al. Guiding the Deposition Flux in an Ionized Magnetron Discharge[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4): 1928—1931.
- [59] 毕明康. 磁场增强高功率脉冲磁控溅射放电特性及 TiAlN 薄膜制备研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014: 17—45.
- BI Ming-kang. Discharge Characteristics of Magnetic Field Enhanced High Power Impulse Magnetron Sputtering and Preparation of TiAlN Films[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014: 17—45.