

膜层材料与技术

高功率脉冲磁控溅射技术的离子(粒子)特性及其对薄膜组织结构的影响

吴保华¹, 冷永祥¹, 黄楠¹, 杨文茂², 李雪源²

(1.西南交通大学 材料科学与工程学院 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031;

2.中国工程物理研究院机械制造工艺研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 作为电离物理气相沉积法(I-PVD)家族的新成员, 高功率脉冲磁控溅射技术(HPPMS/HiPIMS)由于其较高的电子密度及金属离子化率, 自发现以来即受到了国内外专家的广泛关注。从高功率脉冲磁控溅射过程中金属离子化率的角度出发, 对高功率脉冲磁控溅射技术的离子化机制、离子化率定义进行了概述。在此基础上, 重点综述了近几年来常用的离子化率测量方法, 包括等离子体发射光谱法、原子吸收光谱法、质谱仪法、多栅式石英微天平法、正电压沉积法等, 并比较了各方法之间的优劣。进一步归纳了影响离子化率的关键因素, 如靶材功率、脉宽、频率、占空比、峰值电流等电学参数以及靶材种类、气体压力、磁场等非电参数。最后, 针对离子化率对薄膜性能的影响等方面的研究进展进行了综述, 分别讨论了离子化率对薄膜组织结构、斜入射沉积及均一性的影响, 并概述了离子化率对薄膜性能的不利影响。该文旨在为更好地调控并优化溅射过程中的离子特性提供借鉴, 为制备性能优异的薄膜提供理论基础。

关键词: 高功率脉冲磁控溅射; 离子化率; 薄膜性能; 等离子体; 组织结构

中图分类号: TG147 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0245-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.038

The Plasma Characteristics in High Power Pulsed Impulsed Magnetron Sputtering (HiPIMS) and Its Effect on Films Properties

WU Bao-hua¹, LENG Yong-xiang¹, HUANG Nan¹, YANG Wen-mao², LI Xue-yuan²

(1.Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education of China, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 2.Institute of Machinery Manufacturing Technology, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT: As a new member of ionized physical vapor deposition (I-PVD) family, high power pulsed magnetron sputtering (HPPMS/HiPIMS) technology has drawn much attention from experts at home and abroad after being discovered due to high-electron density and metal ionization rate. Ionization mechanism and definition of ionization rate of the technology were summa-

收稿日期: 2017-10-30; 修订日期: 2018-01-13

Received: 2017-10-30; Revised: 2018-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(31570958); 四川省科技支撑计划(2016SZ0007)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31570958) and the Key Technology R&D Program of Sichuan (2016SZ0007)

作者简介: 吴保华(1990—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: WU Bao-hua (1990—), Male, Ph.D., Research focus: surface engineering.

通讯作者: 冷永祥(1972—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: LENG Yong-xiang (1972—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

rized from the perspective of metal ionization rate in the process of high power pulsed magnetron sputtering. On this basis, measuring methods of ionization rate which were commonly used in recent years were reviewed, including plasma emission spectrometry, atomic absorption spectrometry, mass spectrometry, multi-gridquartz crystal microbalance, and deposition with positive bias voltage. Advantages and disadvantages of each method were compared. Furthermore, key factors affecting ionization rate were summarized, such as electrical parameters including target power, pulse width, frequency, duty cycle and peak current, as well as non-electrical parameters including target materials, gas pressure and magnetic field. Finally, the effects of ionization rate on properties of films were reviewed. The effects of ionization rate on microstructure, oblique incidence deposition and homogeneity of the films were discussed in detail. The work aims to provide reference for better controlling and optimizing ion characteristics during sputtering and theoretical basis for preparing high-quality films.

KEY WORDS: high power pulsed magnetron sputtering; ionization rate; films properties; plasma; microstructure

作为一种有效的物理气相沉积 (PVD) 表面处理技术, 磁控溅射技术广泛应用于微电子、光学、航天、生物医学等领域, 目前在实际工业生产和科研方面发挥着重要作用。然而, 常规磁控溅射的等离子组分中靶材粒子离子化率较低 ($\sim 5\%$)^[1], 由于沉积过程中“阴影效应”的影响^[2], 薄膜易出现局部脱落以及组织、结构、性能不均匀等问题, 大大限制了产品质量和使用寿命。为了提高磁控溅射过程中的金属原子离子化率, 改善薄膜致密度、结合力及均匀性, 常需要在真空室内额外引入射频线圈^[3]、微波源^[4]或空心阴极^[5]等, 以提高等离子体密度, 促进溅射金属原子离子化。

1999 年, Kouznetsov 等^[6]首次提出了高功率脉冲磁控溅射技术 (High Power Impulse Magnetron Sputtering, HiPIMS) 的概念, 在常规磁控溅射系统的基础上, 仅改变电源输入, 获得了 Cu 离子化率高达 70% 的等离子体。传统直流磁控溅射由于受靶热载荷的限制, 等离子体的密度最高只能达到 $10^{15} \sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$ 。为了避免该限制, HiPIMS 技术通过降低占空比 ($1\% \sim 30\%$), 短时间 ($10 \sim 500 \mu\text{s}$) 内为靶材供应 kW/cm^2 级的瞬时功率密度, 使靶材附近电子密度达 $\sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$ 。电子密度的提高增加了靶材溅射原子与电子碰撞的几率, 有效提高了靶材原子的离子化率 (达 $20\% \sim 100\%$)^[7]。高功率脉冲磁控溅射技术中, 高度离子化的靶材原子形成的金属离子在基片鞘层电压的作用下, 具有一定能量, 大大改善了薄膜质量, 比如致密度^[8,9]、表面粗糙度^[10]、均一度^[10]及结合力^[11]等。此外, 带电粒子 (离子) 会受偏压电场^[12,13]和磁场^[14,15]等作用, 这也为薄膜组织、结构及性能的调控提供了可能。因此在 HiPIMS 沉积过程中, 有效地调控离子 (粒子) 特性是影响薄膜综合性质的关键。本文从 HiPIMS 的离子化率出发, 通过综述国内外 HiPIMS 的相关研究成果, 结合作者团队近年来对 HiPIMS 的研究成果, 对离子化机制、离子化率定义、测量方法及其对薄膜性能的影响等方面的研究进展进行了综述。

1 高功率脉冲磁控溅射离子化机制

气体的电离机制可以看作是电介质类似物被击穿的过程。电离开始前, 真空室存在少量的自由电子, 这些自由电子在阴极 (靶材) 与阳极 (真空室壁或靶罩) 之间的电场作用下加速, 获得动能的电子与中性气体原子碰撞使其离子化, 每离子化一个原子可以释放两个自由电子, 这两个电子进一步与其他中性气体粒子碰撞获得气体离子, 气体离子在电场加速下获得动能, 高速飞向阴极 (靶材), 溅射出靶材粒子。对于 HiPIMS, 当施加一个非常高的瞬时功率密度给靶材时, 在脉冲期间, 靶前的电荷数量会有一个突增, 靶表面离子化区域的电子密度可以达到 $10^{18} \sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$ 。电子密度为 10^{19} m^{-3} 时, 溅射原子的离子化自由程大约为 1 cm。而对于直流磁控溅射, 电子密度仅为 10^{17} m^{-3} , 其离子化自由程大约为 50 cm。因此相对于 DCMS, HiPIMS 中离子碰撞更为频繁, 进而更容易被离子化。

在 HiPIMS 放电过程中, 以真空室中通入氩气为例, 真空室内等离子体组分主要包括氩离子 (Ar^+)、亚稳态的氩原子 (Ar^*)、基态的氩原子 (Ar)、金属原子 (M) 及金属离子 (M^+)。在等离子体中形成高密度的金属离子主要取决于三个主要的反应^[16,17]: 电子与中性金属原子碰撞 (式(1))、潘宁离子化 (式(2)) 及电荷交换机制 (式(3))。



当电子密度 $n_e > 10^{17} \text{ m}^{-3}$ 时, 主要以电子与中性金属原子的碰撞离子化方式为主; 当电子密度 $n_e < 10^{17} \text{ m}^{-3}$ 时, 主要以潘宁离子化为主。J T Gudmundsson 等^[16]利用一个时间球模型研究 HiPIMS 等离子体的离子化机制时发现: 在脉冲放电初期, 等离子体密度可以达到 10^{19} m^{-3} , 溅射出来的金属原子与高能电子发生碰撞, 在此阶段, 电子碰撞离子化是主要的电离机制; 在脉冲放电后期, 等离子体中的电子湮灭或与离子中和, 电

子碰撞电离逐渐减弱,带电荷的粒子与溅射出来的金属原子碰撞产生电荷转移,使金属原子电离,在此阶段,电荷转移机制主导金属原子的电离过程。而潘宁离子化在 HiPIMS 中很少出现。

2 离子化率的测量

离子化率是表征 HiPIMS 等离子体特性的一个重要参量,离子化率的大小将直接影响薄膜的质量和性能。因此,如何定量测定离子化率的大小也是专家、学者们研究的难点与重点。离子化率 (Θ) 是指被电离的原子占全部溅射原子的百分比。一般情况下,离子化率通常有两种表现形式:一种是表示溅射粒子被离化的程度,即电荷的有效性,用粒子密度的比值来表示,即 $\Theta = n_i / (n_i + n_n)$ (n_i 为溅射出的离子的密度, n_n 为溅射的中性原子的密度)^[18];另一种是用到达基片的金属离子的通量与金属离子和原子的通量之和的比值来表示,即 $\Theta = \Gamma_i / (\Gamma_i + \Gamma_n)$ (Γ_i 表示到达基片的金属离子的通量, Γ_n 表示到达基片的中性原子的通量)^[18-20]。前者通常用于分析离子化区的离子化率,而后者多用于计算基片附近的离子化率。

近年来,常用的等离子体离子化率测量方法主要有:等离子体发射光谱法 (Optical Emission Spectrometer, OES)^[21,22]、原子吸收光谱法 (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)^[23-26]、质谱仪法 (Mass Spectrometry, MS)^[27]、多栅式石英微天平法 (G-QCM)^[28-30]、正电压沉积法^[6,31]及离子流检测法^[32]等。

等离子体发射光谱法 (OES) 是物质的分子、原子、离子、离子团等粒子吸收外界能量而激发产生的激发态原子或离子从高能级跃迁回低能级时,多余的能量以光子的形式释放出来而产生的特征光谱。对于某种特定元素,选择激发能相近、分别属于离子和原子的特征波长,采用光谱强度比值可以粗略地表征离子化率^[21,33-35],即 $\rho = I_{M^+} / (I_{M^+} + I_M)$,其中, ρ 代表离子化率, I_{M^+} 和 I_M 分别代表离子和原子的光谱强度。利用 OES 监测等离子体组分时,发现相对于直流磁控溅射,HiPIMS 放电过程中存在大量离化的 Ti 离子,如图 1 所示。Johan Bohlmark^[21]进一步进行校正计算,发现脉冲能量较高时, Ti 的离子化率可达 90%。高功率脉冲磁控溅射等离子体组分在一个脉冲周期内是随着时间变化而变化的。时间分辨光谱 (Time-resolved optical emission spectroscopy) 可以有效地记录某一较短时刻内的等离子体组分,从而得到普通光谱 (积分光谱) 中无法得到的信息。Karol Macák^[36]使用时间分辨光谱发现高功率脉冲磁控溅射在脉冲前期主要以气体离子为主,而在脉冲后期主要以金属离子为主。等离子体发射光谱可以在不接触等离子体的情况下快速地定性检测等离子体组分,但定量分析结果并不精确,易于受到外界环境及光纤传输的影响。

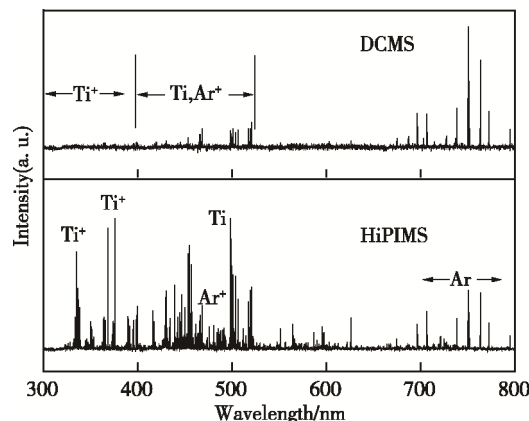


图 1 直流磁控溅射和高功率脉冲磁控溅射的等离子体发射光谱图 (Ti 靶, Ar 气压 0.78 Pa, 平均功率 750 W)

Fig.1 Emission spectrum of DCMS discharge and HiPIMS-treated plasma (Ti target, average power of 750 W, Ar gas pressure of 0.78Pa)

原子吸收光谱法 (AAS) 是基于等离子体组分中被测粒子对由参考光源发出的该粒子的特征性窄频辐射产生共振吸收,其吸光度在一定范围内与等离子体被测元素中的粒子浓度成正比^[37],从而表征离子化率。Konstantinidis^[23]在实验中使用 Ti 空心阴极灯作为参考源,测量了 Ti 原子和 Ti 离子的吸收系数,进而计算出金属离子离子化率。相对等离子体发射光谱,原子吸收光谱可以更为定量地计算粒子的绝对密度^[25]。Britun 使用该技术对 HiPIMS 放电过程中距靶 5cm 处的等离子体组分进行了分析 (如图 2 所示)^[25,26],测量到 Ti 原子和 Ti 离子密度大约为 $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$,而亚稳态的 Ti 原子密度最高只有 10^{10} cm^{-3} 。在脉冲期间,主要以亚稳态的 Ti 原子和 Ar 原子为主,在脉冲结束后,它们的密度迅速下降。但对于 Ti 离子的密度,

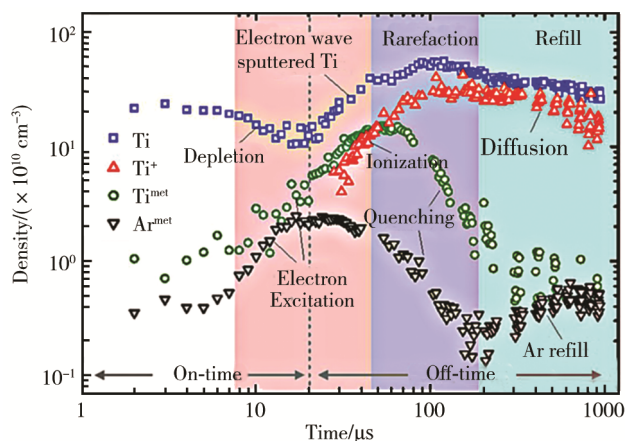


图 2 共振吸收光谱法检测 HPPMS 放电过程中主要粒子绝对密度随时间的变化 (脉宽 20 μs , 距离靶表面 5 cm 处)^[25]

Fig.2 Time-resolved evolution of absolute density of main particles during Ar-Ti HiPIMS discharge measured in the method of resonant optical absorption (ROAS) (pulse width of 20 μs , distance from target surface of 5cm).^[25]

其在脉冲结束后迅速增多。值得注意的是, Ti 原子在整个周期内保持相对稳定。

质谱仪法 (MS) 是根据带电粒子在电磁场中能够偏转的原理, 按物质原子、分子或分子碎片的质量差异进行分离和检测物质组成的方法。在等离子体分析中, 质谱仪可以准确地分析等离子体的成分及能量。Bohlmark^[38]等利用质谱仪对高功率脉冲磁控溅射 Ti 靶过程中的等离子体进行定量分析, 发现真空室内含有大量高度离化的金属离子 ($50\% \text{Ti}^{1+}$ 和 $24\% \text{Ti}^{2+}$), 能量最大值可达 100 eV, 其中高能粒子 ($E_i > 20 \text{eV}$) 的比例超过 50%。然而质谱仪测量也有其局限性, 不适用于检测中性粒子的含量^[28], 且设备较大, 成本较高, 不易于安装。

相对于质谱仪, 多栅式石英微天平 (G-QCM) 更为小巧简单, 也是一种常用的离化率测量装置。它主要由一个栅网能量分析器 (GEA) 和一个石英分析天平 (QCM)^[28,29,39]构成。该装置的主要测试原理是采用两层栅网筛选电子和离子, 如图 3 所示, 第一层加负电压排除电子的干扰, 第二层加一定大小正电压阻挡离子。当第二层栅网上所加的正电压大于等离子体电位时, 金属离子被排斥, 仅中性原子参与成膜; 当第二层栅网上所加的电压小于等离子体电位时, 金属离子和中性原子都参与成膜。利用 QCM 测量两次的沉积速率 R_n 和 R_i , 最终可计算出离化率 ($\Theta = 1 - R_n/R_i$)。近年, Stranak 等^[40]对传统的 g-QCM 方法进行了改进, 他指出 g-QCM 的栅网孔隙率及相关测试信号的损失均会对测量产生影响, 将 G-QCM 的第一层栅网 (负电压) 改成平行放置的磁极, 如图 4 所示。由于电子的回旋半径远远小于离子, 离子可以到达 QCM 的表面, 而电子被磁力线束缚在外面, 进而有效地分离了正负离子。这种装置有效地提高了测量结果的可靠性与准确性。如果将最后的接收极更换成电流测量装置, 通过离子阻挡层正电压变化与接收极离子流大小的关系, 可以定量地分析离子能量的分布。正电压沉积法是多栅式微天平的简化版, 即直接在基板上施加正电压用于阻挡离子到达基片, 比较两次的沉积速率, 从而估算离化率。该方法更为简单, 但测量精度及对靶材的放电干扰较大。

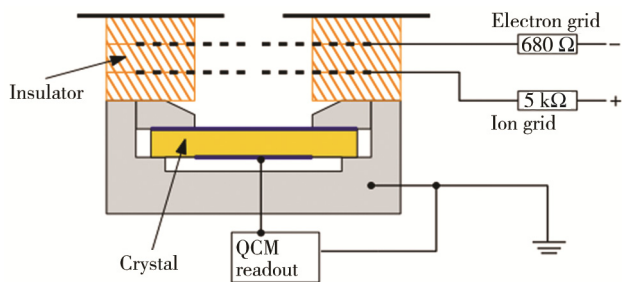


图 3 多栅式石英微天平 (G-QCM) 分析仪示意图^[28]
Fig.3 Schematic diagram of gridded energy analyzer with QCM^[28]

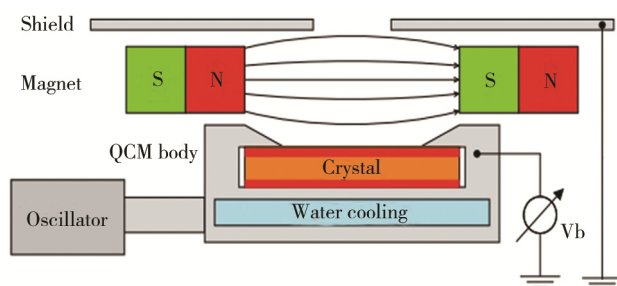


图 4 无栅式磁场石英微天平 (G-QCM) 分析仪示意图^[40]
Fig.4 Schematic diagram of modified grid-free energy analyzer with QCM^[40]

我们使用等离子发射光谱法和多栅式石英微天平法两种测定方法, 分析了不同峰值功率密度对靶前 4 cm 处金属离化率的影响。图 5 是不同峰值功率密度下的等离子发射光谱图, 可以看到随着峰值功率密度的增加, Ti 离子特征峰明显增加, 而 Ti 原子特征峰却下降。选取激发能相近的 Ti 离子特征峰, 采用光谱强度比值可以粗略地计算该处离化率, 计算结果如图 6 所示。图 7 是使用多栅式石英微天平法测得的不同栅网电压下厚度随时间的变化, 通过计算斜率可以得到不同栅网偏压下到达石英微天平的沉积速率。当施加 -100 V 的偏压时, 金属离子和原子都能到达基片; 当施加 +75 V 的正偏压时, 可以有效地阻挡离子到达, 仅原子可以到达基片, 在图 7 中可以看到斜率相对于 -100 V 时有明显下降。比较两种沉积速率得出的离化率可以看到, 两种测量方法计算出的结果有一定偏差, 但都存在峰值功率密度的增加引起金属离化率显著增加的现象 (图 6)。其中, 多栅式微天平法 (G-QCM) 测的结果更接近真实的离化率值, 而等离子发射光谱法 OES 显示出相同的规律, 但由于受到外界光源及光纤传输校正等的影响, 计算结果并不精确, 不过可以定性探究离化率的变化。

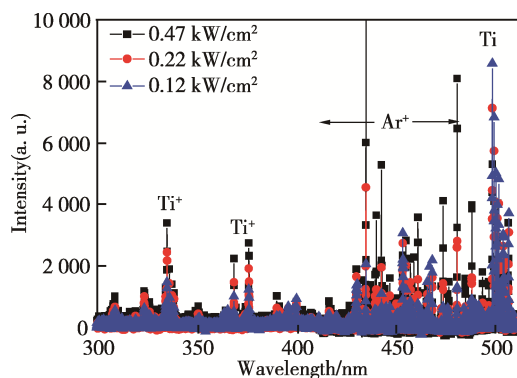


图 5 不同峰值功率的等离子发射光谱图
Fig 5 Optical emission spectrum (OES) of HiPIMS discharge at different power density

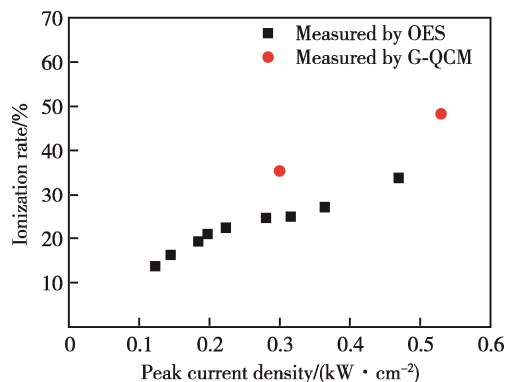


图 6 通过光谱法及多栅式微天平法测得的不同峰值功率密度下的离子化率值

Fig.6 Ionization rates measured at different peak power density in the methods of OES and G-QCM

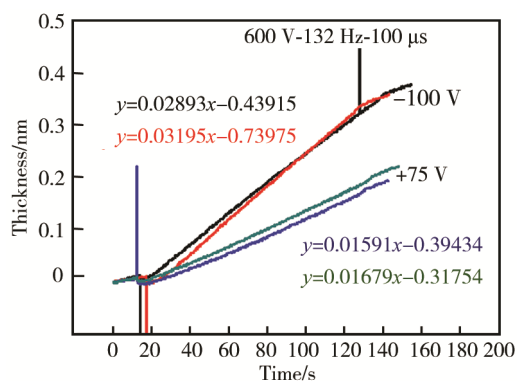


图 7 多栅式石英微天平法测得的不同栅网偏压下厚度随时间的变化 (0.53 kW/cm^2)

Fig.7 Thickness of films at different grid bias in the method of G-QCM as a function of time (0.53 kW/cm^2)

3 离子化率的影响因素

J. T. Gudmundsson^[18]在研究高功率脉冲磁控溅射的放电中提到,适当减小一个中性粒子在被离子化前运动的平均自由程可以更好地离子化溅射原子。增加等离子体的密度可以减小平均自由程,因此保证高的等离子体密度是使溅射材料达到高的离子化率的关键。而等离子体密度的分布与电源的电学参数和沉积时的非电参数等有着密切联系。研究发现,靶功率^[41]、脉宽^[23,42,43]、频率、占空比^[23]、峰值电流^[44-46]等电学参数以及靶材种类^[47]、气体压力^[19,48,49]、磁场^[15,35,50-52]等非电参数均会对金属离子化率产生显著影响。

3.1 脉宽和频率

Konstantinidis^[23]和 Ganesan^[53]都发现脉宽的增加有利于提高金属离子化率,这是因为脉宽的增加使溅射原子在等离子体中停留更长的时间,增加了粒子间碰撞几率,进而促进离子化。

Zhao^[54]等发现在恒定的功率供给下,在一个放电周期内,脉冲关闭时间 t_{off} 越长,即频率更小,电容

会积累,进而为靶供给更高的能量,增加电子密度,导致溅射出来的靶原子被大量离子化,同时,当更多的能量传输给靶材后,电子能量也会增加,这也为靶材粒子的离子化提供了有利条件。

3.2 峰值电流

峰值电流的增加可以显著提高电子密度,增加电子与原子碰撞的几率。Alami 等研究发现^[46],平均功率一定时,当峰值电流密度大于 570 mA/cm^2 , Cr^+/Cr 的比例增加,基片附近的电子密度可达到 $2.3 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$,且高于直流磁控溅射时 2 个数量级。脉宽增加^[23]、频率减小^[55]、触发电压增加^[56,57]及气压增大^[48]都会引起峰值电流增加。

3.3 靶材种类

由于不同材料的原子半径、离子化能、功函数及溅射率等本征因素的影响,靶材材料的不同会引起离子化率的显著变化^[58,59],例如:Ti 90%^[21],Al 65%^[47],Cu 70%^[6],C 5%^[59]。这是因为不同材料的离子化电位 (Ionization potential, IP) 有着较大差异,如 $E_{\text{IP}}(\text{Al})=5.99 \text{ eV}$, $E_{\text{IP}}(\text{C})=11.26 \text{ eV}$,意味着 Al 靶相对于 C 靶更容易被离子化。

3.4 气体种类

在溅射过程中,溅射气体的种类同样会造成离子化率的不同。对于较难离子化的 C 靶,其离子化电位 E_{IP} 为 11.26 eV ,远高于 Cu、Ti、Ta、Al 等元素的离子化能 ($6\sim 8 \text{ eV}$),使用常用的 Ar 气时,C 离子的离子化率仅有 1%^[60]。AsimAijaz 等^[61]发现,使用电离能更大的 Ne 气作为溅射气体时,引起了电子温度的升高,可以有效地提高碳的离子化率。Greczynsk^[62]发现,Ne 气可以显著提高钛靶溅射等离子体组分中二价 Ti 离子 (Ti^{2+}) 的比例,存在多价离子会为薄膜的生长提供更高的能量,例如在基片上施加 -50 V 的偏压,加速二价离子就可以得到 100 eV 的能量,这可能在基体上实现注入效应。

3.5 磁场

磁场的变化分为大小改变和形状改变两种。 $\check{\text{Capek}}$ 等^[35]沉积 Nb 膜时,通过减弱靶后磁场的强度,显著提高了基片附近的离子化率。吴建等^[14]通过降低磁场强度,提高基片前 Ti 离子的比例,所制备的 TiN 薄膜具有较高的硬度和良好的结合力。这是因为由于磁场的作用,靶前会束缚大量的电子,引起靶前负电势增高,在靶材与基片之间形成一个阻碍离子运输的电势,磁场的减弱可以降低电势差的大小,促进金属离子运输到基片附近^[63]。Priya 等^[15,50,64]通过改变靶后磁铁的形状,如图 8 所示,进而改变真空室内磁力

线的分布,增强了垂直于靶材方向的磁场分量,使电子易于向基片附近扩散,带正电的金属离子在电子的吸引下向基片运动(双极性扩散作用^[65]),增加了基片前离子化率。从图8可以看到,相对于常规磁场和 ϵ

型磁场, Tripack 磁场的磁场垂直分量更多,易于使电子扩散,进而吸引更多离子分基片。研究发现,在相同条件下, Tripack 磁场下的金属离子化率相对常规磁场下提高了3倍^[15]。

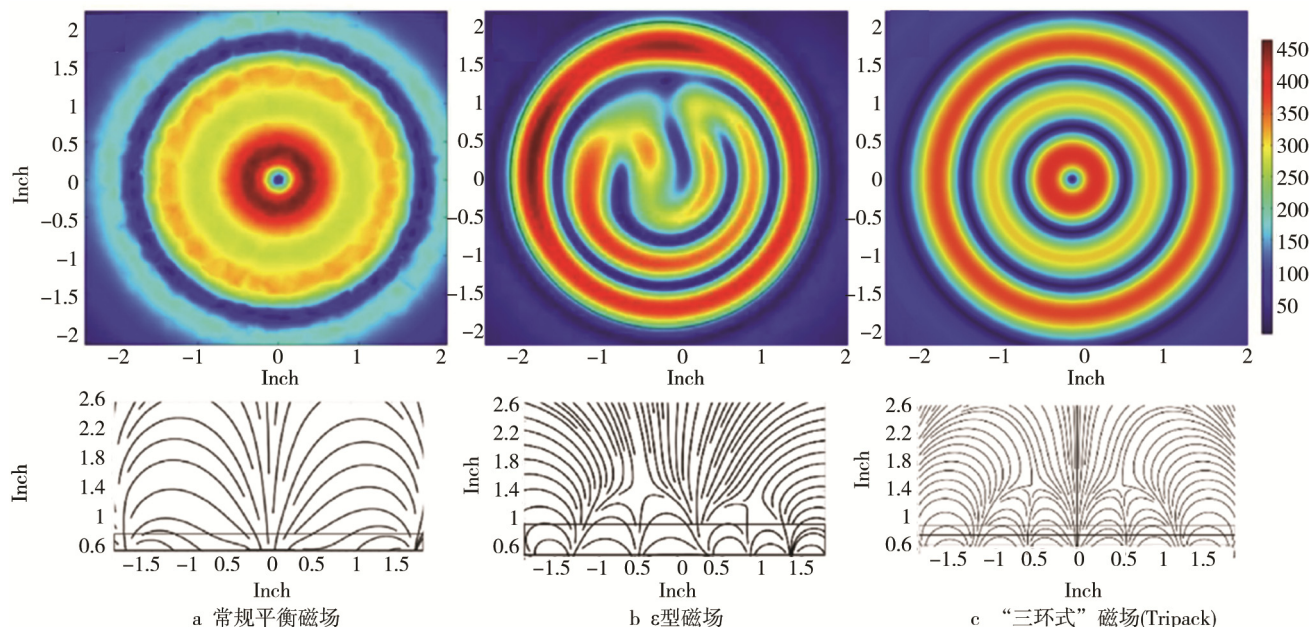


图8 四英寸靶表面磁场平行分量图及靶前断面二维磁力线分布图^[50]

Fig.8 Parallel component diagram of magnetic fields on 4in target surface and 2D magnetic line of fracture surface in front of the target (a) conventional balanced magnetic field, (b) “ ϵ ” shaped magnetic field, (c) Tripack magnetic field^[50]

4 HiPIMS 离子化率对薄膜的影响

4.1 离子化率对薄膜组织结构性能的影响

HiPIMS 沉积薄膜时,高度离化的离子受到鞘层电压的吸引而轰击基片,将动能传输给薄膜表面的原子,有利于原子的迁移和扩散,进而引起薄膜结构、化学组成及内应力的变化。因此,薄膜性能会直接受到等离子体中金属离子化率大小的影响。

在 J Alami 等^[44]的研究中,通过提高峰值电流增加 Cr 金属离子化率,使 CrN 柱状晶的生长受到抑制,如图9所示,随着 HiPIMS 溅射峰值电流的提高,薄膜逐渐转变为球状的纳米晶,表面变得更为致密光滑。Mattias 等^[66]发现,离子化率的提高促进了原子迁移,不仅使 Cr 薄膜粗糙度明显下降,而且使薄膜导电性得到了改善。Ehiasarian^[55]在制备 TiN 薄膜时,通过增加离子化率,有效地提高 TiN 薄膜的硬度。此外,离子化率的大小还可以调控薄膜应力。Hans Högberg 等^[67]发现,提高离子化率后,离子轰击更为强烈, ZrB₂ 薄膜应力从拉应力转化为压应力,同时薄膜变得更为光滑、致密。

4.2 离子化率对斜入射沉积及均一性的影响

在实际生产过程中,基体的形状是不规则的,因

此常常伴随着斜入射沉积。在低离子化率下,等离子组分以中性原子为主,粒子流的方向是各项异性的^[68],由于阴影效应^[2]的影响,复杂形状样品表面各区域薄膜的性能差异较大。研究发现,离子化率的增加有利于斜入射沉积下的阴影效应及改善复杂形状基体上薄

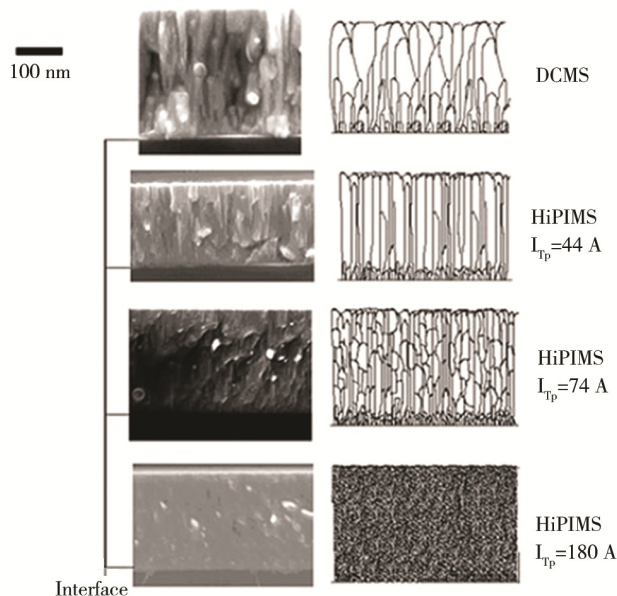


图9 不同峰值电流(I_p)下氮化铬薄膜的断面扫描电镜图^[44]
Fig.9 SEM images of (a) dcMS and HiPIMS films at different peak target current values^[44]

膜的性能与均一性。V. Elofsson 等^[69]在研究斜入射沉积 Cu 薄膜时发现, HiPMS 相对于 DCMS, 可以明显减轻柱倾斜角。通过增加峰值电流密度增加离化率, 薄膜的柱倾斜现象进一步减弱, 从而减弱了阴影效应, 如图 10 所示。Jiang 等^[70]使用 HiPIMS 在不同入射角下制备 TiN 薄膜时, 发现类似的现象, 离化率的增加可减小 TiN 阴影效应的产生, 提高了 TiN 薄膜的硬度、致密度和耐腐蚀能力。

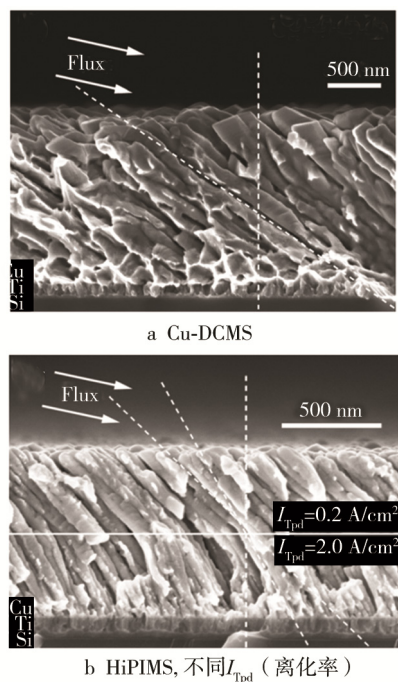


图 10 斜入射沉积的 Cu 膜断面 SEM 形貌^[69]

Fig.10 Cross-sectional SEM images of Cu films prepared in the method of oblique incidence deposition: (a) DCMS, (b) HiPIMS with different target current density (I_{Tpd})^[69]

利用 HIPIMS 离化率高的优势, Alami 等^[71]在 $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的 Si 沟槽上沉积 Ta 薄膜, 通过控制离子的入射方向, 使沟槽侧壁的薄膜同样致密均匀。Bobzin 等^[72]在 WC-Co 材质的刀具基体上制备 (Ti,Al)N 薄膜, 发现高离化的 HiPIMS 技术制备的薄膜的厚度均一性得到有效改善, 且刀具侧面 (垂直与靶表面) 的薄膜也较为致密, 如图 11 所示。

溅射原子高离化率减轻阴影效应及提高均一性的原因主要是: 1) 基片附近形成的鞘层电场会影响离子的入射方向, 高离化率的金属离子易受到基片鞘层电压的作用, 溅射离子垂直基片生长成膜; 2) 更多的离子轰击薄膜并将动能传输给膜表面的原子, 促进原子的迁移, 减轻阴影效应, 而在低离化率下沉积薄膜, 入射离子的生长方向与中性粒子方向一致, 容易产生阴影效应; 3) 高功率脉冲磁控溅射过程中存在特有的反常运动方式^[73, 74], 有大量的离子平行于靶表面飞行, 飞向真空室壁, 这虽然导致了沉积速率的

下降, 但有利于异型样品的沉积, 反常的运输使更多离子以更小入射角度轰击异型基片, 有效减轻了阴影效应。

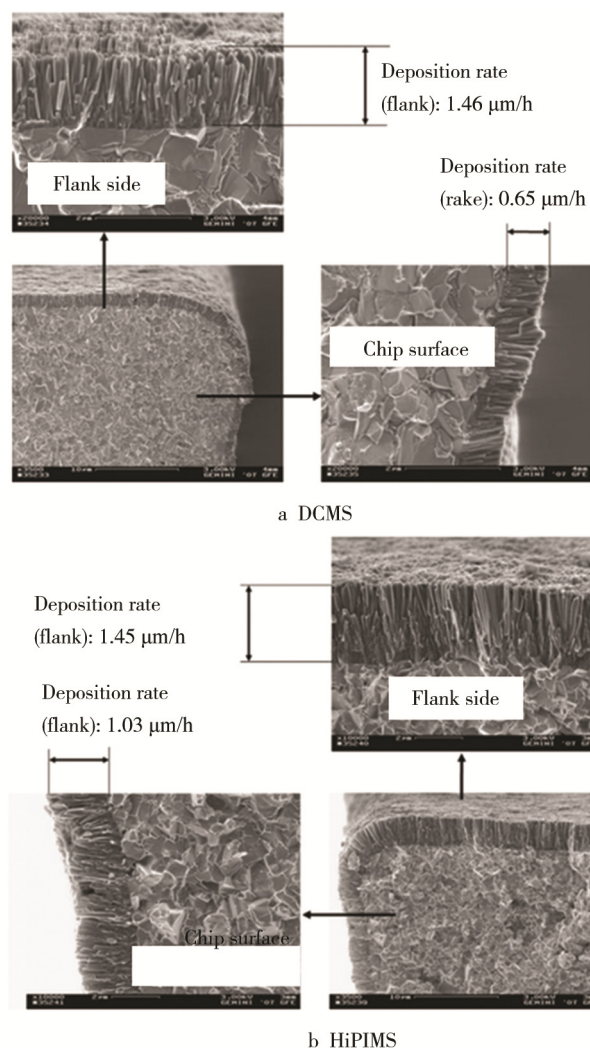


图 11 使用 DCMS 和 HiPIMS 在 WC-Co 材质的刀具基体上制备的 (Ti,Al)N 薄膜 SEM 断面图^[72]

Fig.11 Cross-sectional SEM images of (Ti,Al)N films on WC-Co substrate measured in the method of^[72]

4.3 高离化率配合偏压技术改善薄膜性能

为了更好地调控薄膜的相组成及性质, 高离化率常常需要配合偏压技术一起调控离子能量^[75]。Konstantinidis 等^[76]在 -150 V 条件下, 通过有效的能量轰击, 制备出了高温相氧化钛 (金红石结构)。J. Alami^[77]等通过调节偏压从 -10 V 变化到 -70 V , 实现了 Ta 薄膜从 $\beta\text{-Ta}$ 到 bcc-Ta 的转变。G. Greczynski^[78]等在研究基体负偏压对 CrN_x 膜结构的影响时发现, 随着偏压的增加, 膜表面由致密的柱状结构 ($40\text{ V} \leq V_s \leq \text{自偏压}$) 演化为致密的纳米晶 ($-100\text{ V} \leq V_s \leq -150\text{ V}$)。这是由于在薄膜沉积过程中, 大量的离子被偏压加速, 带有高能量的离子轰击试样表面, 使表面原子获

得足够的能量而迁移到表面空位处,形成致密、无缺陷的薄膜。

进一步提高基片偏压,可以用于薄膜沉积前期对基体的预处理。相比使用弧源产生的离子刻蚀基片,在薄膜沉积前先用高功率溅射出来的金属离子刻蚀基片,可以显著改善薄膜结合力。当在基体上施加一个较高的偏压(几百伏)时,高离化的溅射金属粒子会获得几百至上千电子伏特的能量而渗入基体,从而为薄膜与基体提供良好的过渡层^[71,79]。Lattemann等^[80]利用-1200 V的高偏压在不锈钢表面制备Cr过渡层,高的离子轰击能力不仅可以有效清除基体表面氧化层,还可以使金属离子通过注入效应渗入基体下5~8 nm的深度,加强薄膜与基底的结合。

4.4 离化率对薄膜性能的不利影响

高离化率带来诸多优点的同时,也会带来了一些缺点。首先,相对普通的直流磁控溅射,薄膜沉积速率有明显的下降。在Samuelsson等^[8]的研究中发现,高功率脉冲磁控溅射的薄膜沉积速率只有直流磁控溅射的30%~80%。这主要是由于:(1)由于靶材附近高电压的束缚作用,很多低能金属离子会被靶材吸回(back-attraction),只有一定量的高能粒子可以克服电势差到达基片,大大影响达到基片的离子数量;(2)返回靶材的离子会产生自溅射现象(self-sputtering),但金属离子的靶材溅射率小于气体离子的溅射率^[81],这也导致了沉积速率的下降;(3)高能离子飞向基片的同时会产生再溅射现象(re-sputtering),轰击出结合不稳定的金属粒子,进而降低沉积速率,同时造成薄膜表面粗糙度的提高^[12]。另外,过高能量离子的轰击常会带来应力过大等问题,导致膜基结合失效^[82,83]。

5 结语

作为新一代的PVD技术,国内外对高功率脉冲磁控溅射技术(HiPIMS)的研究方兴未艾。本文从离化率出发,对离化机制、离化率定义、测量方法以及其对薄膜性能的影响等方面的研究进展进行了综述,旨在为制备优良的薄膜提供指导。相对于传统物理气相沉积法,HiPIMS较高的离化率为薄膜的结构、性质的调控提供了无限可能。溅射过程中,离化率的大小常常受到脉宽、占空比、峰值电流等电学参数以及靶材种类、气体压力、磁场等非电参数的影响,适当的离子轰击可以很好地改善薄膜性能。然而离子轰击过强会引起应力过大、结合等问题,因此在沉积过程中应选择适当的工艺参数去调控离子特性,从而获得符合需求的理想薄膜。

目前HiPIMS的研究中,对离子运输、反应溅射

过程的离化机制仍没有合理的解释,众多研究及模型多适用于实验室圆形小面积靶材,需拓展其在工业矩形靶等大尺寸靶材的研究。此外,如何利用好HiPIMS的优势,调控好离子特性去制备多元复合薄膜,扩大其在工业界的应用,也是目前的发展趋势。相信随着技术的不断深入,HiPIMS会对薄膜行业做出更大的贡献。

参考文献:

- [1] VALENTE-FELICIANO AM. HIPIMS: A New Generation of Film Deposition Techniques for Srf Applications[C]//Proceedings of SRF2013. Paris, France: [s.n.] 2013.
- [2] VICK D, FRIEDRICH L J, DEW S K, et al. Self-shadowing and Surface Diffusion Effects in Obliquely Deposited Thin Films[J]. Thin Solid Films, 1999, 339(1): 88-94.
- [3] WANG W, FOSTER J, SNODGRASS T, et al. An RF Sustained Argon and Copper Plasma for Ionized Physical Vapor Deposition of Copper[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(11): 7556-7561.
- [4] POUQUES L D, IMBERT JC, BOISSE-LAPORTE C, et al. Spatial Characterization of an IPVD Reactor: Neutral Gas Temperature and Interpretation of Optical Spectroscopy Measurements[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2005, 14(2): 321-328.
- [5] TONEGAWA A, TAGUCHI H, TAKAYAMA K. Double Hollow Cathode Ion Source for Metal Ion-beam Production[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1991, 55(1): 331-334.
- [6] KOUZNETSOV V, MAC K 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.
- [7] SARA KINOS K, ALAMI J, KONSTANTINIDIS S. High Power Pulsed Magnetron Sputtering: A Review on Scientific and Engineering State of the Art[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(11): 1661-1684.
- [8] 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.
- [9] 王启民, 张小波, 张世宏, 等. 高功率脉冲磁控溅射技术沉积硬质涂层研究进展[J]. 广东工业大学学报, 2013, 30(4): 1-13.
WANG Qi-ming, ZHANG Xiao-bo, ZHANG Shi-hong, et al. Progress of High Power Impulse Magnetron Sputtering for Deposition of Hard Coatings[J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2013, 30(4): 1-13.

- [10] CHUNWEI L, XIUBO T, TIANWEI L, et al. Study on Vanadium Films Deposited on Concave Object by Conventional Direct Current and High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(12): 2437-2441.
- [11] 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(7-8): 3685-3692.
- [12] WU B H, WU J, JIANG F, et al. Plasma Characteristics and Properties of Cu Films Prepared by High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Vacuum*, 2017, 135: 93-100.
- [13] LIN J, MOORE J J, SPROUL W D, et al. Effect of Negative Substrate Bias on the Structure and Properties of Ta Coatings Deposited Using Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2010, 38(11): 3071-3078.
- [14] WU J, WU B H, MA D L, et al. Effects of Magnetic Field Strength and Deposition Pressure on the Properties of Tin Films Produced by High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HPPMS)[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 315: 258-267.
- [15] RAMAN P, WEBERSKI J, CHENG M, et al. A High Power Impulse Magnetron Sputtering Model to Explain High Deposition Rate Magnetic Field Configurations[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120(16): 163301.
- [16] GUDMUNDSSON J T. Ionization Mechanism in the High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) Discharge[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, 100(8): 082013.
- [17] LU J, KUSHNER M J. Effect of Sputter Heating in Ionized Metal Physical Vapor Deposition Reactors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(10): 7198-7207.
- [18] GUDMUNDSSON J T. The High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharge as an Ionized Physical Vapor Deposition Tool[J]. *Vacuum*, 2010, 84(12): 1360-1364.
- [19] KUBART T, ČADA M, LUNDIN D, et al. Investigation of Ionized Metal Flux Fraction in HiPIMS Discharges with Ti and Ni Targets[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 238: 152-157.
- [20] POOLCHARUANSIN P, BOWES M, PETTY T J, et al. Ionized Metal Flux Fraction Measurements in HiPIMS Discharges[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(32): 322001.
- [21] BOHLMARK J, ALAMI J, CHRISTOU C, et al. Ionization of Sputtered Metals in High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2005, 23(1): 18.
- [22] 吴忠振, 田修波, 李春伟, 等. 高功率脉冲磁控溅射的阶段性放电特征[J]. *物理学报*, 2014, 63(17): 196-204.
- [23] WU Zhong-zhen, TIAN Xiu-bo, LI Chun-wei, et al. Phasic Discharge Characteristics in High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Acta Phys Sin*, 2014, 63(17): 196-204.
- [24] 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.
- [25] POUQUES L D, IMBERT J C, BOISSE-LAPORTE C, et al. Study of the Transport of Titanium Neutrals and Ions in the Post-discharge of a High Power Pulsed Magnetron Sputtering Device[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2006, 15(4): 661-669.
- [26] BRITUN N, KONSTANTINIDIS S, SNYDERS R. An Overview on Time-resolved Optical Analysis of HiPIMS Discharge[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2015, 12(9): 1010-1027.
- [27] BRITUN N, PALMUCCI M, KONSTANTINIDIS S, et al. Particle Visualization in High-power Impulse Magnetron Sputtering. II. Absolute Density Dynamics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(16): 163303.
- [28] GRECZYNSKI G, HULTMAN L. Time and Energy Resolved Ion Mass Spectroscopy Studies of the Ion Flux during High Power Pulsed Magnetron Sputtering of Cr in Ar and Ar/N₂ Atmospheres[J]. *Vacuum*, 2010, 84(9): 1159-1170.
- [29] GAHAN D, DOLINAJ B, HOPKINS M. Retarding Field Analyzer for Ion Energy Distribution Measurements at a Radio-frequency Biased Electrode[J]. *Rev Sci Instrum*, 2008, 79(3): 033502.
- [30] ROSSNAGEL S M, HOPWOOD J. Magnetron Sputter Deposition with High Levels of Metal Ionization[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 63(24): 3285.
- [31] POOLCHARUANSIN P, BOWES M, PETTY T J, et al. Ionized Metal Flux Fraction Measurements in HiPIMS Discharges[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(45): 1418-1420.
- [32] 暴一品, 李刘合, 刘峻曦, 等. 高功率脉冲磁控溅射研究进展[J]. *原子核物理评论*, 2015, 32(s1): 52-58.
- [33] BAO Yi-pin, LI Liu-he, LIU Jun-xi, et al. Research Progress on High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Nuclear Physics Review*, 2015, 32(s1): 52-58.
- [34] HORWAT D, ANDERS A. Spatial Distribution of Average Charge State and Deposition Rate in High Power Impulse Magnetron Sputtering of Copper[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(13): 135210.
- [35] CHRISTOU C, BARBER Z H. Ionization of Sputtered Material in a Planar Magnetron Discharge[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2000, 18(6): 2897.
- [36] YUKIMURA K, EHIASARIAN A P, OGISO H, et al. Metal Ionization in a High-power Pulsed Sputtering Penning Discharge[J]. *IEEE Transactions on Plasma*

- Science, 2011, 39(11): 3125-3132.
- [35] ČAPEK J, H LA M, ZABEIDA O, et al. Deposition Rate Enhancement in HiPIMS without Compromising the Ionized Fraction of the Deposition Flux[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(20): 205205.
- [36] MAC K K, KOUZNETSOV V, SCHNEIDER J, et al. Ionized Sputter Deposition Using an Extremely High Plasma Density Pulsed Magnetron Discharge[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2000, 18(4): 1533-1537.
- [37] BRITUN N, MINEA T, KONSTANTINIDIS S, et al. Plasma Diagnostics for Understanding the Plasma—Surface Interaction in HiPIMS Discharges: A Review[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 47(22): 224001.
- [38] BOHLMARK J, LATTEMANN M, GUDMUNDSSON J T, et al. The Ion Energy Distributions and Ion Flux Composition from a High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharge[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1522-1526.
- [39] WU L, KO E, DULKIN A, et al. Flux and Energy Analysis of Species in Hollow Cathode Magnetron Ionized Physical Vapor Deposition of Copper[J]. *Rev SciInstrum*, 2010, 81(12): 123502.
- [40] STRANAK V, HUBICKA Z, CADA M, et al. Investigation of Ionized Metal Flux in Enhanced High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharges[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115: 153301.
- [41] EHIASARIAN A P, NEW R, MÜNZW D, et al. Influence of High Power Densities on the Composition of Pulsed Magnetron Plasmas[J]. *Vacuum*, 2002, 65: 147-154.
- [42] WU B H, WANG Y, YU Y, et al. Modulate the Deposition Rate through Changing the Combination of Frequency and Pulse Width at Constant Duty Cycle[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 281: 27-34.
- [43] JING F J, YIN T L, YUKIMURA K, et al. Titanium Film Deposition by High-power Impulse Magnetron Sputtering: Influence of Pulse Duration[J]. *Vacuum*, 2012, 86(12): 2114-2119.
- [44] ALAMI J, SARAkinOS K, USLU F, et al. On the Relationship between the Peak Target Current and the Morphology of Chromium Nitride Thin Films Deposited by Reactive High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(1): 015304.
- [45] 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(20): 4828-4831.
- [46] ALAMI J, SARAkinOS K, MARK G, et al. On the Deposition Rate in a High Power Pulsed Magnetron Sputtering Discharge[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(15): 154104.
- [47] LUNDIN D, ČADA M, HUBIČKA Z. Ionization of Sputtered Ti, Al, and C Coupled with Plasma Characterization in HiPIMS[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2015, 24(3): 035018.
- [48] 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.
- [49] VETUSHKA A, EHIASARIAN A P. Plasma Dynamic in Chromium and Titanium HIPIMS Discharges[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(1): 015204.
- [50] RAMAN P, SHCHELKANOV I, MCLAIN J, et al. High Deposition Rate Symmetric Magnet Pack for High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 293: 10-15.
- [51] RAMAN P, SHCHELKANOV I A, MCLAIN J, et al. High Power Pulsed Magnetron Sputtering: A Method to Increase Deposition Rate[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2015, 33(3): 031304.
- [52] VELICU IL, TIRON V, POROSNICU C, et al. Enhanced Properties of Tungsten Thin Films Deposited with a Novel HiPIMS Approach[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 424: 397-406.
- [53] GANESAN R, MURDOCH B J, TREVERROW B, et al. The Role of Pulse Length in Target Poisoning during Reactive HiPIMS: Application of Amorphous HfO₂[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2015, 24(3): 035015.
- [54] ZHAO X, JIN J, CHENG J C, et al. Effect of Pulsed Off-times on the Reactive HiPIMS Preparation of Zirconia Thin Films[J]. *Vacuum*, 2015, 118: 38-42.
- [55] EHIASARIAN A P, VETUSHKA A, GONZALVO Y A, et al. Influence of High Power Impulse Magnetron Sputtering Plasma Ionization on the Microstructure of Tin Thin Films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(10): 104314.
- [56] KOZ K T. Effect of the Target Power Density on High-power Impulse Magnetron Sputtering of Copper[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2012, 21(2): 025012.
- [57] 李小婵, 柯培玲, 许辉, 等. 复合高功率脉冲磁控溅射放电等离子体特性[J]. *真空*, 2015, 52(1): 4-8.
LI Xiao-chan, KE Pei-ling, XU Hui, et al. Plasma Characteristics of Hybrid High Power Impuls Magnetron Sputtering Discharge[J]. *Vacuum*, 2015, 52(1): 4- 8.
- [58] GRECZYNSKI G, HULTMAN L. Peak Amplitude of Target Current Determines Deposition Rate Loss During High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Vacuum*, 2015, 124: 1-4.
- [59] DEKOVEN BM, WARD P R, WEISS R E, et al. Carbon Thin Film Deposition Using High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Society of Vacuum Coaters*, 2003, 505: 158-165.
- [60] SARAkinOS K, BRAUN A, ZILKENS C, et al. Ex-

- ploring the Potential of High Power Impulse Magnetron Sputtering for Growth of Diamond-like Carbon Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(10): 2706-2710.
- [61] AIJAZ A, SARAOKINOS K, LUNDIN D, et al. A Strategy for Increased Carbon Ionization in Magnetron Sputtering Discharges[J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 23: 1-4.
- [62] GRECZYNSKI G, PETROV I, GREENE J E, et al. Strategy for Tuning the Average Charge State of Metal Ions Incident at the Growing Film during HiPIMS Deposition[J]. *Vacuum*, 2015, 116: 36-41.
- [63] 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(4): 045014.
- [64] MENG L, YU H, SPORRE J R, et al. Direct Measurement and Modeling of the Redirected Ion Flux in a High-powered Pulsed-plasma Magnetron[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2015, 33(3): 031301.
- [65] SIMON A. Ambipolar Diffusion in a Magnetic Field [J]. *Physical Review*, 1955, 98(2): 317-318.
- [66] SAMUELSSON M, LUNDIN D, SARAOKINOS K, et al. Influence of Ionization Degree on Film Properties When Using High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2012, 30(3): 031507.
- [67] SAMUELSSON M, JENSEN J, HELMERSSON U, et al. ZrB_2 Thin Films Grown by High Power Impulse Magnetron Sputtering from a Compound Target[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 526: 163-167.
- [68] SIEMROTHA P, SCHULKE T. Copper Metallization in Microelectronics Using Filtered Vacuum Arc Deposition—Principles and Technological Development[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 133-134: 106-113.
- [69] ELOFSSON V, MAGNFÄLT D, SAMUELSSON M, et al. Tilt of the Columnar Microstructure in Off-Normally Deposited Thin Films Using Highly Ionized Vapor Fluxes[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113 (17): 174906.
- [70] JIANG F, ZHANG T F, WU B H, et al. Structure, Mechanical and Corrosion Properties of Tin Films Deposited on Stainless Steel Substrates with Different Inclination Angles by DCMS and HPPMS[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 292: 54-62.
- [71] ALAMI J, PERSSON P O Å, MUSIC D, et al. Ion-assisted Physical Vapor Deposition for Enhanced Film Properties on Nonflat Surfaces[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2005, 23(2): 278-280.
- [72] BOBZIN K, BAGCIVAN N, IMMICH P, et al. Advantages of Nanocomposite Coatings Deposited by High Power Pulse Magnetron Sputtering [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(1): 165-170.
- [73] LUNDIN D, LARSSON P, WALLIN E, et al. Cross-field Ion Transport during High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2008, 17(3): 035021.
- [74] 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): 1-5.
- WU Zhi-li, ZHU Xiao-peng, LEI Ming-kai. Progress in Deposition Principle and Process Characteristics of High Power Pulse Magnetron Sputtering[J]. *China Surface Engineering*, 2012, 25(5): 1-5.
- [75] 吴忠振, 田修波, 巩春志, 等. 基片偏压模式对高功率脉冲磁控溅射 CrN 薄膜结构及成分影响研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(2): 405-409.
- WU Zhong-zhen, TIANXiu-bo, GONG Chun-zhi, et al. Effect of Bias Modes on Structures and Composition of CrN Films Prepared by High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(2): 405-409.
- [76] KONSTANTINIDIS S, DAUCHOT J P, HECQ M. Titanium Oxide Thin Films Deposited by High-power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(3): 1182-1186.
- [77] ALAMI J, EKLUND 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.
- [78] GRECZYNSKI G, JENSEN J, HLMARK J B, et al. Microstructure Control of CrN_x Films during High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(1): 118-130.
- [79] WU Z, TIAN X, WANG Z, et al. Microstructure and Mechanical Properties of CrN Films Fabricated by High Power Pulsed Magnetron Discharge Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(1): 242-246.
- [80] 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*, 2006, 200(22-23): 6495-6499.
- [81] ANDRÉA. Deposition Rates of High Power Impulse Magnetron Sputtering: Physics and Economics[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2010, 28(4): 783.
- [82] WANG Y, WU B H, JIANG F, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Cr Films Deposited with Different Peak Powers by High-power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Rare Metals*, 2017, 1: 1-9
- [83] LUNDIN D, SARAOKINOS K. An Introduction to Thin Film Processing Using High-power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(5): 780-792.