

# 高功率脉冲磁控溅射等离子体放电特性研究现状

艾猛, 李刘合, 韩明月, 苗虎

(北京航空航天大学, 北京 100191)

**摘 要:** 高功率脉冲磁控溅射 (HiPIMS) 因其较高的靶材原子离子化率和优异的薄膜成形性能, 逐渐成为 PVD 领域的热点镀膜技术。靶材原子的高度离子化宏观表现为较大的放电电流。介绍了等离子体放电靶电流的构成及其形成原理, 分析了 HiPIMS 放电过程中磁场、靶电压、工作气压对靶材原子离子化率的影响, 及其相应放电靶电流曲线。空间磁场可以束缚电子, 增长靶前电子运动轨迹, 同增大工作气压一样, 都可以减小粒子运动平均自由程, 增大粒子碰撞几率, 提高原子离子化率, 增大放电靶电流。升高靶电压可以提高离子碰撞能量, 靶电压越高, 放电靶电流越大。分析了各种靶材在不同电压下的放电靶电流曲线。优异的薄膜成形性能得益于对离子运动的良好控制, 阐述了等离子体空间电荷分布状况、靶材自溅射和“气体循环”过程、二次电子发射及其促进离子化机制、等离子体碰撞引起的气体稀薄现象, 以及预鞘层对二次电子和等离子体电子的焦耳加热效应等微观机理, 论述了这些微观机理对粒子离子化的作用效果。最后展望了研究 HiPIMS 等离子体放电特性可能的研究方向。

**关键词:** 高功率脉冲磁控溅射; 放电特性; 靶电流; 自溅射; 气体循环; 二次电子; 气体稀薄效应; 焦耳加热效应

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)09-0176-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.023

## Discharge Characteristics of Plasma Made by High Power Pulse Magnetron Sputtering

AI Meng, LI Liu-he, HAN Ming-yue, MIAO Hu

(Beihang University, Beijing 100191, China)

**ABSTRACT:** High power pulse magnetron sputtering (HiPIMS) has become a hot spot in the field of PVD due to its high ionization rate of target atoms and excellent film forming property. Macroscopic expression of high ionization rate of target atoms is large discharge current. The work aims to introduce structure and forming principle of plasma discharge target current, analyze the influences of magnetic field, target voltage and working pressure on atomic ionization rate of target material during HiPIMS discharge, and investigate corresponding discharge target current curve. Space magnetic fields could bind electrons and increase trajectory of electrons in front of the target. Increasing magnetic fields or working pressure could reduce mean free path of particle motion, further increase probability of particle collision and atomic ionization rate, and hence increase discharge target current. Increasing the target voltage could increase ion collision energy. The higher the target voltage was, the greater the discharge target current was. The discharge target current curves of various materials at different voltage were analyzed. The excellent film

收稿日期: 2018-05-01; 修订日期: 2018-08-09

Received: 2018-05-01; Revised: 2018-08-09

作者简介: 艾猛 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料加工工程。

Biography: AI Meng (1995—), Male, Master, Research focus: material processing engineering.

通讯作者: 李刘合 (1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: LI Liu-he (1970—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

forming property benefitted from good control of ionic motion. The work described a series of microscopic mechanisms including spatial charge distribution of plasma, target self-sputtering and “gas cycle” process, mechanism of secondary electron emission and its ionization promotion, phenomenon of gas rarefaction caused by plasma collision, and Joule heating effect of preheath on secondary electrons and plasma electrons. The contribution of these microscopic mechanisms to ionization of particles was discussed. Finally, potential research direction of HiPIMS plasma discharge was prospected.

**KEY WORDS:** HiPIMS; discharge characteristic; target current; self-sputtering; gas cycle; secondary electron; gas rarefaction effect; Joule heating effect

新材料作为 21 世纪三大共性关键技术研究目标之一,已成为全球经济迅速增长的源动力。磁控溅射、真空阴极电弧沉积等物理气相沉积(PVD)作为薄膜材料制备手段,是多种高附加值产业链中的关键技术。随着工业化的发展,对薄膜的结构可控性及超常性能提出了更高要求,有研究发现,PVD 沉积粒子中的“离子”含量对提高薄膜的性能至关重要。2000 年美国 J. A. Hopwood 教授提出 Ionized Physical Vapor Deposition(IPVD 即  $\Gamma M + \Gamma N$  的技术,其中  $\Gamma M +$  代表离子束流, $\Gamma N$  代表中性原子束流)的概念<sup>[1]</sup>,迅速得到认可。在 IPVD 中,可采用电磁场干预薄膜沉积,能极大提升干涉和调制薄膜结构能力、薄膜密度及结合力<sup>[2-5]</sup>,同时可增强反应活性,拓展金属粒子的获得模式<sup>[6-7]</sup>,降低沉积温度<sup>[8]</sup>,控制材料结构<sup>[9-10]</sup>,甚至可引导粒子运动到基片的特定区域<sup>[11]</sup>并控制其沉积速率<sup>[12]</sup>等。

IPVD 中任一粒子同时与周围粒子存在强相互作用,系统热力学能不局限于动能,还包含粒子间经典的相互作用能。其中“离子”在参与成核生长时属激发态,可降低材料活化能,且因系统有很高的吉布斯自由能,使 IPVD 技术能在低温低压下跨越能量势垒,获得传统液-固转变不可能得到的新材料。因此提高 PVD 技术中“离子”的比重(即提高离化率),在新材料制备和探索上具有重要地位。

磁控溅射是目前 PVD 沉积技术中的一个重要分支,其膜层致密、附着性好、沉积效率高,同时靶材种类多,几乎所有金属、合金和陶瓷材料都可以制成靶材<sup>[13]</sup>,被广泛应用于电子、光学、表面功能薄膜以及薄膜发光材料等领域<sup>[14]</sup>。然而传统的直流磁控溅射(DCMS)也存在一些不足,如金属离化率一般低于 1%,溅射粒子大多以原子状态存在<sup>[15]</sup>,因此反应溅射时,粒子的活性不足,造成磁控溅射工艺范围窄,对沉积工艺参数的稳定性要求苛刻。另外,靶材表面电荷粒子主要在电子被束缚的跑道中产生,使得溅射靶面刻蚀不均匀、靶材利用率低<sup>[16]</sup>等。而在 PVD 技术中,离化率最高的技术为真空阴极电弧沉积技术,它通过弧光放电蒸发靶材,粒子的离化率高达 80%~100%,沉积速度快<sup>[17-18]</sup>。但在真空阴极电弧沉积技术中,等离子体中存在大量的金属液滴,沉积在薄膜表面形成宏观颗粒(Marco Particles: MPs)<sup>[19-20]</sup>,

虽然可以采用弯管磁过滤装置消除大颗粒,但随着过滤效果的增加,等离子体数目有所减少,薄膜沉积速率降低<sup>[21]</sup>。因此,开发一种既有高离化率,又能避免产生宏观粒子污染薄膜的技术,是近年来 PVD 领域一直探索的一个热点。而近年来发展起来的高功率脉冲磁控溅射技术(HiPIMS)<sup>[22]</sup>,有望同时满足上述要求,一出现便引起了广泛关注<sup>[23-27]</sup>。

高功率磁控溅射技术是在直流磁控溅射(DCMS)基础上发展起来的,不同之处在于将连续的直流放电变成脉冲直流放电模式,且提高了脉冲放电电压,使得放电脉冲的峰值功率超过平均功率两个数量级以上<sup>[28]</sup>,该方法溅射粒子的离化率可达 70%左右<sup>[22,29]</sup>。某种程度上,HiPIMS 技术集中了 DCMS 和真空阴极电弧沉积的优点,在产生很高的粒子离化率<sup>[30]</sup>时不会产生金属大颗粒<sup>[31-34]</sup>。HiPIMS 具有较高的脉冲峰值功率和较低的脉冲占空比,可以保证其平均功率与 DCMS 相当,在脉冲关断期间,金属粒子自由碰撞交换电荷<sup>[35]</sup>,不再溅射靶材,减少了对靶的加热效果,从而使 HiPIMS 阴极不会因过热而增加冷却要求<sup>[36]</sup>。

HiPIMS 产生的高离化率等离子体具有较强的反应活性,可以利用 HiPIMS 对基体表面进行预处理<sup>[37-38]</sup>。HiPIMS 相比直流磁控溅射具有优异的薄膜成形性能,可以降低薄膜的表面粗糙度<sup>[39-41]</sup>,提高薄膜粘附性<sup>[42]</sup>和摩擦磨损性能<sup>[43]</sup>,也可以提高部分薄膜的光学性能<sup>[39,44]</sup>等。同时 HiPIMS 有利于实现复杂形状工件的薄膜沉积<sup>[45-46]</sup>,具有广泛的应用前景。

高功率脉冲磁控溅射的宏观放电特性和微观等离子体参数对薄膜质量控制具有决定性作用,分析宏观特性和微观参数,了解镀膜过程中粒子离化程度和运动特性,有利于增强对离子运动的控制能力,提高控制薄膜结构的能力,获得沉积速度更快、薄膜性能更好的 HiPIMS 工艺<sup>[47]</sup>。本文将结合宏观电源电流放电特性,对微观等离子体放电机理进行详细的介绍。

## 1 HiPIMS 等离子体放电宏观表现

靶脉冲电流是 HiPIMS 电源放电特性的重要参数之一,可宏观反应等离子体中离子、电子的放电情况,本文将先从靶电流分析 HiPIMS 的等离子体放电。

HiPIMS 靶电流通常由峰值电流和平台电流构成。峰值电流阶段,气体离子放电占主导地位,其大

小取决于初始气压;平台电流阶段主要是金属粒子发生自溅射,由放电功率和靶材料性质决定,与气体放电关系较小<sup>[32,48]</sup>。

靶电流主要由撞击靶表面的离子和靶表面逸出的电子构成,离子与电子数目受磁场、电压、工作气压和靶材的共同影响。磁场可以约束电子运动,延长靶前电子的运动轨迹,提高与原子碰撞的机率,促进原子离化<sup>[49]</sup>。靶材电压高,腔室内气体容易击穿点火,加快离子增长速度,如图1所示,靶电流峰值随着电压的升高而逐渐增加,宽度变宽<sup>[32]</sup>。工作气压高,腔

体气体粒子数目多,增加粒子碰撞机率,气体放电增强,粒子离化速度增快<sup>[50]</sup>。在不同电压和气压条件下,测得的Cu靶HiPIMS放电特性曲线如图2所示,可知气压越高,铜靶达到HiPIMS状态所需的电压越低。

不同靶材的溅射系数不同,靶原子的离化能力也不同,使得各种靶材具有不同的放电电流曲线,如图3所示。图3a是1.8 Pa氩气条件下铜靶的放电靶电流曲线,靶电压较低时,靶电流上升至峰值后会逐渐减小。当靶电压超过535 V时,靶电流达到峰值后不再减小,此时靶材粒子实现自溅射,靶电流保持不变。

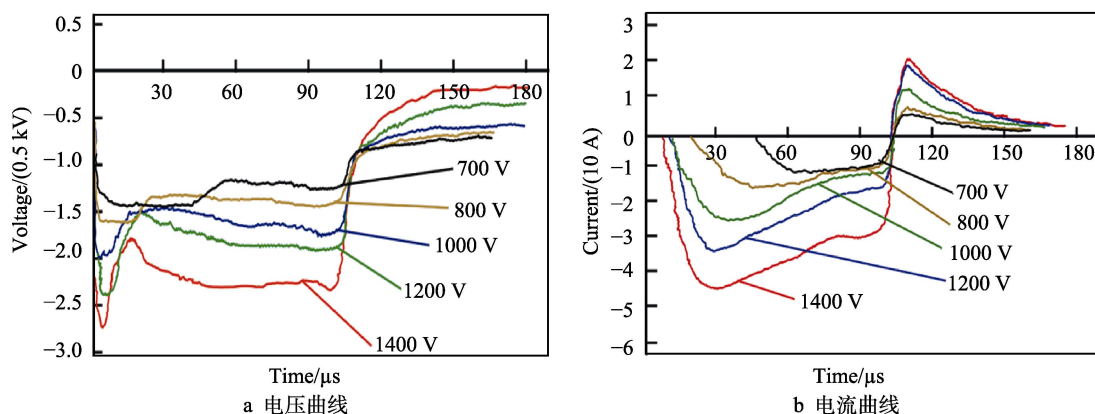


图1 0.4 Pa气压、不同峰值电压下的靶电压和电流曲线  
Fig.1 Target voltage (a) and current curves (b) at 0.4 Pa and different peak voltage

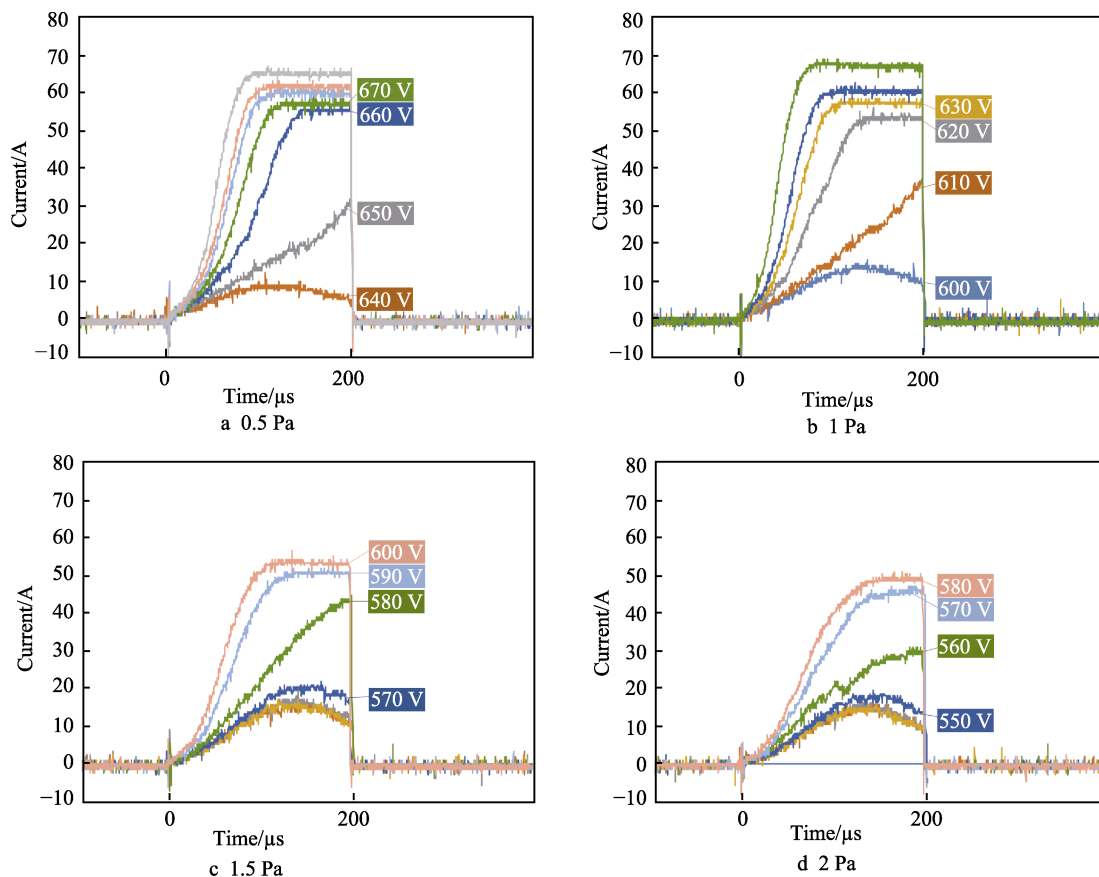


图2 不同电压和气压条件下Cu靶放电特性曲线  
Fig.2 Cu target discharge characteristic curves at different voltage and pressure

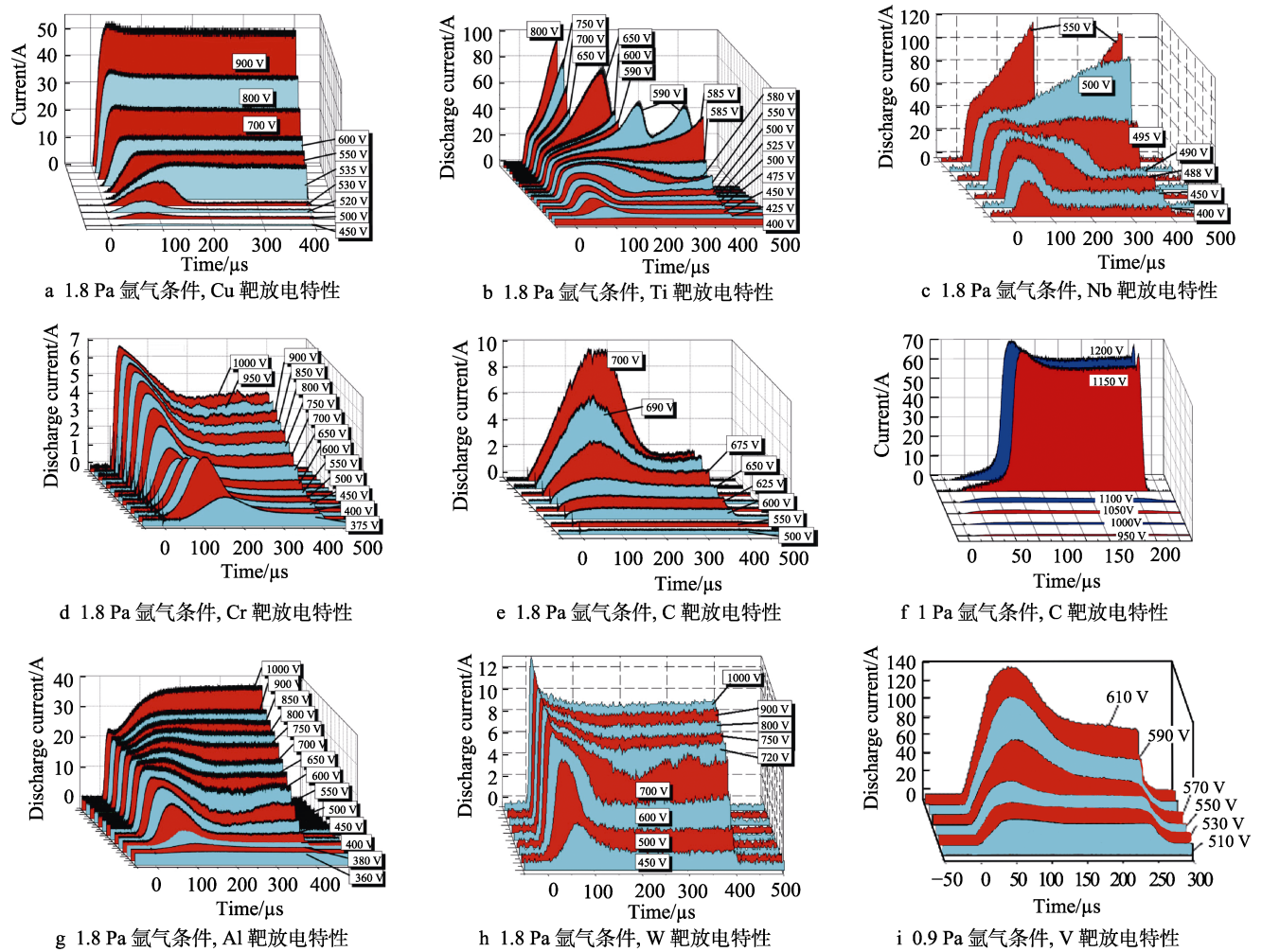
图 3 各种靶材放电特性曲线<sup>[51-53]</sup>

Fig.3 Discharge characteristic curves of various target materials: Fig.a, b, c, d, e, g, h are discharge characteristic curves of target Cu, Ti, Nb, Cr, C, Al and W, respectively at different voltage in 1.8 Pa argon gas, Fig.f is discharge characteristic curves of C target at different voltage in 1 Pa argon gas, Fig.i is discharge characteristic curves of V target at different voltage in 0.9 Pa argon gas

图 3b 和图 3c 分别是 1.8 Pa 氩气条件下钛靶和铌靶的放电靶电流曲线, 在相同电压和气压条件下, 钛靶和铌靶的放电靶电流比铜靶高, 说明钛和铌的溅射离子化率比铜高。当钛靶的靶电压超过 590 V 时, 脉冲期间放电靶电流迅速增大而触发电源本身的弧光抑制开关, 电源会暂时关断脉冲而得到不到一个脉宽值的电流曲线 (图 3b)。铌靶的靶电压超过 550 V 时得到相似的靶电流曲线 (图 3c)。图 3d 是 1.8 Pa 氩气条件下铬靶的放电靶电流曲线, 铬靶的放电靶电流值都很小, 虽然溅射系数很高, 但无法达到自溅射稳定放电状态, 可能由于电源功率较低而无法得到明显的 HiPIMS 放电曲线。图 3e 是 1.8 Pa 氩气条件下碳靶的放电靶电流曲线, 在电源额定输出电压范围内, 各种靶电压下都无法得到自溅射状态的放电靶电流曲线<sup>[51]</sup>。图 3f 是 1 Pa 氩气条件下碳靶的放电靶电流曲线, 靶电压超过 1150 V 后才能得到自溅射稳定放电曲线<sup>[52]</sup>。图 3g 是 1.8 Pa 氩气条件下铝靶的放电靶电流曲线, 铝靶的靶电压在 700 V 以下时, 放电靶电流曲线规律

与铜靶一致, 但靶电压超过 700 V 后, 平台电流值将超过峰值电流而达到新平衡。图 3h 是 1.8 Pa 氩气条件下钨靶的放电靶电流曲线, 初始靶电流相比其他靶材增长迅速, 说明溅射钨靶时, 氩原子离子化速度快<sup>[51]</sup>。图 3i 是 0.9 Pa 氩气条件下, 钒靶的放电靶电流曲线, 放电曲线规律与铜靶一致, 靶电压超过 570 V 后, 靶材粒子形成自溅射稳定放电<sup>[53]</sup>。各靶材的实验结果与上文所述一致。

电源电压作用下, 气体放电产生离子溅射靶材相当于电路负载, 其放电特性即为电源输出的伏安特性曲线。电压施加到靶材后, 在电场作用下, 气体迅速离子化并溅射出靶材原子使得回路“电阻”减小, 靶电流迅速增大达到峰值电流。初始气体气压越高, 碰撞越激烈, 离子化率增加越快, 电路阻抗减小越快, 电压恒定的情况下, 回路电流增长速度越快, 即初始峰值靶电流随气压升高增长加快。在电路中, 回路电感有助于抑制电流的瞬变, 减小伏安特性曲线的斜率, 因此靶材放电特性曲线在一定程度上会受电源设备的影响。



## 2 HiPIMS 等离子体放电微观机理

结合上述 HiPIMS 等离子体放电宏观表现,下文根据大量文献,分析 HiPIMS 放电过程中的等离子体空间分布、靶原子的自溅射和“气体”循环过程、二次电子发射以及气体稀薄和焦耳加热等放电微观机理。

### 2.1 HiPIMS 等离子体空间分布

脉冲开启后,气体原子开始放电,当外加电压至着火电压时,空间形成电场,电子迅速增加,产生等离子体放电。在等离子体与金属、电解质等固体接触的交界区域,会形成被称为鞘层的空间电荷层。由于靶材上施加很高的负电压,在靶前一定区域内会聚集正电荷形成正的空间电荷层,屏蔽靶电压形成的电场,这个正的空间电荷层即为鞘层。鞘层前还存在一个加速离子的预鞘层区域,有助于带电粒子正负电荷等量地从等离子体中消失,实现双极扩散流动<sup>[54]</sup>。靶前鞘层与预鞘层分布图如图4所示,HiPIMS 中随着脉冲的开断,鞘层是一个不断重建与崩塌的过程<sup>[49]</sup>。靶表面鞘层有助于加速离子轰击靶材,增强离子的溅射效应,而基体表面鞘层内的离子在偏压作用下加速向基体表面运动,轰击薄膜表面使得沉积的薄膜更加致密<sup>[55-57]</sup>。随着鞘层内的离子被消耗,鞘层边缘继续向外扩展,又有新的离子进入鞘层<sup>[58]</sup>。

### 2.2 靶原子自溅射与气体循环

溅射出的靶原子离化后,在阴极压降作用下撞击靶材发生“自溅射”,在电源功率足够的情况下,自溅射系数高的材料溅射出的原子会大量离化并参与溅射过程<sup>[59]</sup>,在初始放电之后可以达到自溅射放电状态,产生后续稳定放电平台。溅射系数较小的材料,由于溅射产生的靶原子数目较少而无法持续稳定放电。发生自溅射放电需要满足条件<sup>[60-61]</sup>:

$$\alpha\beta\gamma_{ss} \geq 1 \quad (1)$$

式中:  $\alpha$  为溅射原子离化率;  $\beta$  为离化的金属靶

原子回收到靶的比例(回收率);  $\gamma_{ss}$  为靶离子的溅射系数。早在1993年 POSADOWSKI W M 等<sup>[62]</sup>就已经论述了 Cu 和 Ag 自溅射机理和条件,同时也提出了其他一些潜在的自溅射材料,多种材料的自溅射系数已被研究者证实,如图5所示<sup>[51]</sup>。

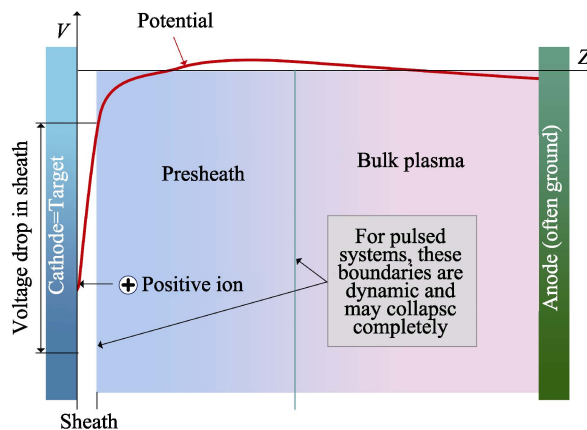


图4 靶前鞘层与预鞘层的非比例简化分布图  
Fig.4 Non-proportional simplified sheath-presheath distribution diagram

靶材发生自溅射后,系统形成了粒子循环放电过程。在初始点火后,自溅射系数高的材料溅射出来的靶原子迅速增多,离化的靶离子在鞘层压降加速下撞击靶材,溅射出靶原子和电子(即二次电子,下文将详细介绍)以维持等离子体的持续放电,实现靶原子和离子的自循环溅射放电。根据条件(1),溅射系数小于1的材料无法实现自溅射维持放电,但通过增加靶电压和工作气压实现气体粒子与靶粒子共同溅射靶材,可得到类似靶自溅射放电的放电特性。放电过程中,金属离子和气体离子会得到电子成为“腔室气体”,“腔室气体”与二次电子或其他离子撞击被离化后继续参与溅射靶过程,实现气体循环过程,如图6所示<sup>[52]</sup>。图6右半部分是气体离子溅射出靶原子(溅射系数  $\gamma$ ) 和二次电子的过程。部分气体离子(比例

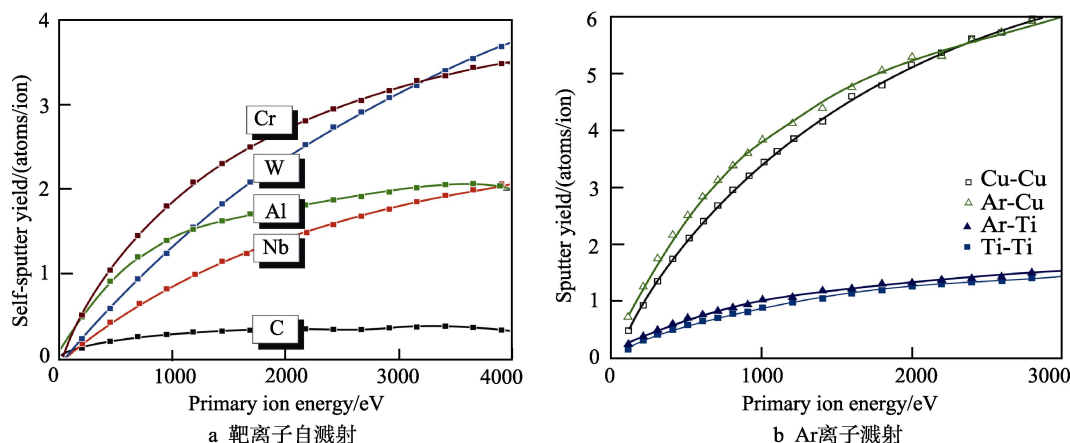


图5 通过 SRIM 计算靶离子自溅射和 Ar 离子溅射得到不同靶离子的溅射系数

Fig.5 SRIM-calculated sputtering yields of different target ions obtained by target ion self-sputtering (a) and Ar ion sputtering (b)

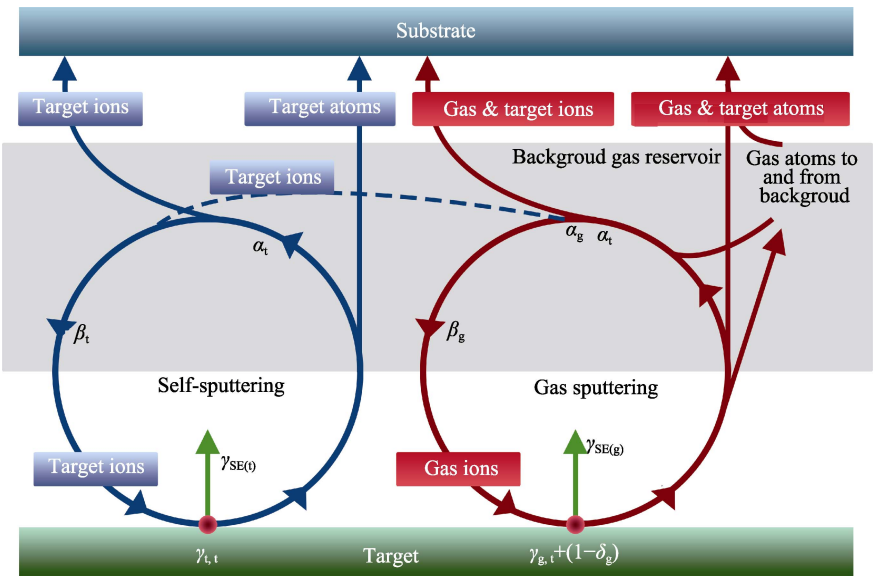


图 6 HiPIMS 中气体离子和靶离子的溅射原理图  
Fig.6 Schematic diagram of ion and atom fluxes in magnetron sputtering operated at high power, when both gas and target atoms are ionized

δ) 溅射时被靶材吸收, 剩余离子 (比例 1-δ) 被中和, 以原子形态返回腔室。溅射产生的靶原子和气体原子被离子化率为 α, 其中部分离子 (比例 β) 被回吸至靶材。图 6 左半部分是靶离子自溅射相应过程。系数 t 和 g 分别指代靶材和气体。2017 年, N. Brenning 等人<sup>[63]</sup>研究发现高溅射系数材料放电电流密度高于临界电流密度 (0.2 A/cm<sup>2</sup>), 形成自溅射循环放电; 低溅射系数材料放电电流密度低于临界电流密度, 形成过程气体占主导的循环放电; 中等溅射系数材料的放电介于上述两种模式之间, 形成两种模式的混合放电<sup>[63]</sup>。

2.3 二次电子及空间离子化

离子溅射靶材产生二次电子促进靶原子离子化以维持稳定放电。放电过程中, 靶电流的大小受二次电子发射系数、靶材料溅射系数和溅射原子离子化能力的共同影响。原子的电离能越低, 碰撞时越容易获得能量而发生电离, 部分材料的电子逸出功和电离能见表 1<sup>[51]</sup>。在脉冲电压初始阶段, 腔室内靶原子较少, 主要由气体离子撞击靶材, 溅射出靶原子。由于金属原子的第一电离能比气体低, 更易离子化生成金属离子, 金属离子会逐渐取代气体离子成为主导放电离子。如果靶材料的电离能比气体高, 由于其原子体积大, 溅射出靶后会将 Ar 撞离, 最终也会取代 Ar 成为主导放电离子, 如图 7。腔室中的粒子离子化不仅与电离能有关, 同时受离子撞击靶材产生的二次电子影响。二次电子在鞘层加速后具有很高的速度和能量, 可直接碰撞原子使其离子化, 也可撞击低速电子使其获得能量继续离子化其他原子<sup>[49]</sup>。

二次电子的产生主要分为动能发射和势能发射。动能发射需要离子的动能达到一定的门槛碰撞能量才可以产生<sup>[64]</sup>。在 HiPIMS 放电过程中, 密集的粒子

导致离子的自由程较短, 离子在电场中获得的动能一般低于门槛能量, 只有一小部分处于靶表面固体价带的电子由于表面辅助电子动能发射 (sKE) 而产生二次电子<sup>[65-67]</sup>。磁控管上施加的电压一般不超过 1000 V, 单价离子动能一般小于 1 keV, 二价离子动能小于 2 keV, 在此动能条件下, 主要由势能发射产生二次电子<sup>[49,65]</sup>。势能发射产生二次电子需要满足式 (2)<sup>[65]</sup>。

$$\gamma_{PSEE}=0.032(0.78E_i-2\Phi)$$
 (2)

式中: γ<sub>PSEE</sub> 为二次电子发射系数; E<sub>i</sub> 为离子的势能, 一般为离子的电离能<sup>[49]</sup>; Φ 为靶材料的电子逸出功。表 1 所示金属离子的一价离子电离能无法满足公式 (2), 因此主要依靠二价离子溅射靶产生二次电子, Ar 的第一电离能较高, 可溅射靶材产生二次电子<sup>[51]</sup>。

发射的二次电子在磁场洛伦兹力的影响下做圆周运动, 其旋转半径为:

$$r(z)=\frac{m_e v_{\perp}(z)}{eB}=\sqrt{\frac{2v_e(z)m_e}{eB^2}}$$
 (3)

表 1 部分材料的电子逸出功和第一、第二电离能  
Tab.1 Electronic work function as well as the first and second ionization energies of some materials

Materials	Φ/eV	E <sub>0-+1</sub> /eV	E <sub>+1-+2</sub> /eV
Ar	N/A	15.76	27.63
Al	4.08~4.28	5.99	18.83
Cr	4.5	6.77	16.50
Ti	4.1~4.3	6.82	13.58
Nb	3.96	6.88	14.32
Cu	4.9	7.73	20.29
W	4.55	7.98	17.62
C	4.53	11.26	24.38

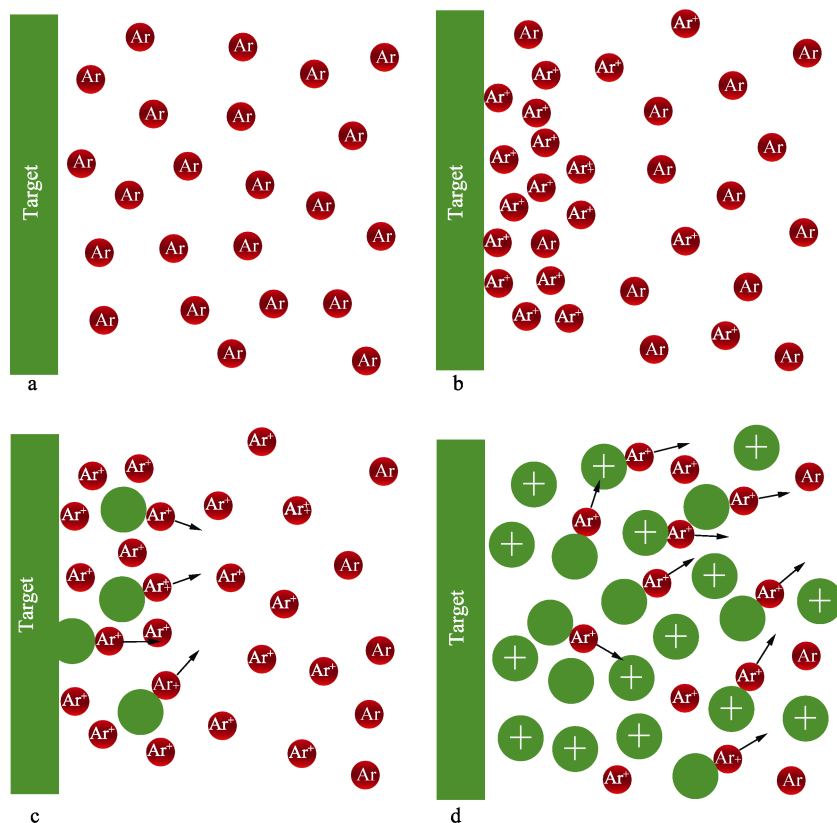


图7 靶原子撞离气体粒子成为主导放电粒子示意图

Fig.7 Schematic diagram for target atoms hitting gas particles off and becoming dominant discharge particles

式中:  $m_e$  为电子质量;  $v_{\perp}(z)$  为垂直于磁场方向的速度;  $B$  为磁感应强度。电场和磁场的分布会影响二次电子的运动轨迹。跑道中心处发射的二次电子, 在平行靶表面的磁场作用下, 完成半周运动即返回靶表面, 这些电子在碰撞和集体运动时传递能量促进离化。稍偏离跑道中心处的磁场倾斜于靶表面, 发射的二次电子在运动期间逃离靶面将周期性获得和损失能量, 形成漂移电子<sup>[68]</sup>, 而且漂移速度一般较大<sup>[69]</sup>, 能量较高, 有助于离化腔室“气体原子”。二次电子不发生碰撞时将做完整圆周运动, 最终返回靶表面形成霍尔电流。远离轨道中心处的磁场与靶表面夹角较大, 发射的二次电子在鞘层压降作用下离开鞘层, 获得较高能量成为高能电子。高能电子进入预鞘层将碰撞粒子促进电离, 碰撞后的电子到达鞘层和预鞘层边界时, 将被反射回预鞘层, 即高能电子在预鞘层中产生“振荡”现象。二次电子在预鞘层中的电场和磁场作用下也会产生电子漂移, 但弱于鞘层中的漂移运动。综上可知, 无论是在鞘层中运动的二次电子, 还是在预鞘层中的“振荡电子”, 都有助于提高空间离化率<sup>[51]</sup>。

一些溅射系数高的靶材料, 虽然溅射靶原子也会取代气体原子成为主导放电离子, 但电源功率较低时, 靶原子离化率较低, 无法实现自溅射稳定放电。André Anders 等在最大平均功率为 1 kW、最大脉冲电压为 1000 V 的条件下, 改变脉冲电压对 Cr 靶进行

溅射, 无法得到自溅射占主导的后续稳定放电状态, 如图 3d。图 3d 中, 初始靶电流增长迅速是由于气体离子能量较高, 容易溅射产生二次电子加快粒子离化。随后粒子数目增多, 粒子能量会降低, Cr 的第二电离能和 Ar 的第一电离能都相对较高, 空间中  $Cr^{2+}$  和  $Ar^+$  较少, 而  $Cr^+$  较多,  $Cr^+$  溅射靶材无法产生二次电子, 粒子离化率降低, 所以靶电流在达到峰值后逐渐降低至一较小值, 而无法得到自溅射稳定放电“平台”电流。

## 2.4 气体稀薄

在图 3d 中, 后续放电靶离子逐渐取代  $Ar^+$ , 不仅受靶原子的电离能影响, 还与溅射过程中的“气体稀薄”效应有关。轰击靶材的离子流溅射产生远离靶材的粒子流<sup>[70]</sup>会与空间中的“气体粒子”碰撞, 使得体积较小的工作气体粒子四散运动, 产生的热量也将使局部气体密度减小, 二者共同作用形成“气体稀薄”效应, 气体密度降低, 到达靶的离子流减少, 靶电流减小<sup>[28]</sup>。David Horwat 等<sup>[71]</sup>在距中心位置 6、14、22、30 cm 处, 沿 1/4 圆布置 36 个探针测试 HiPIMS 放电, 实验装置如图 8, 测试结果发现, 脉冲期间由于粒子撞击和稀疏效果, 随着溅射出的 Cu 原子取代气体原子形成自溅射放电, 不同位置探针测得的离子电流差别很大, 与上述研究结果一致。



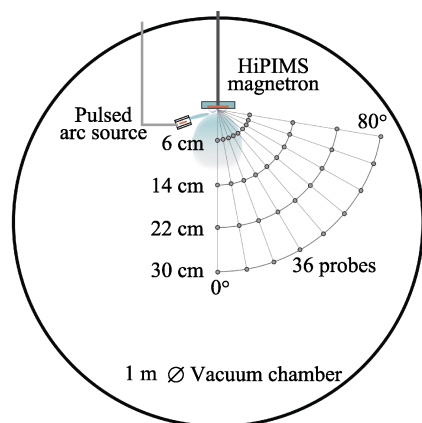
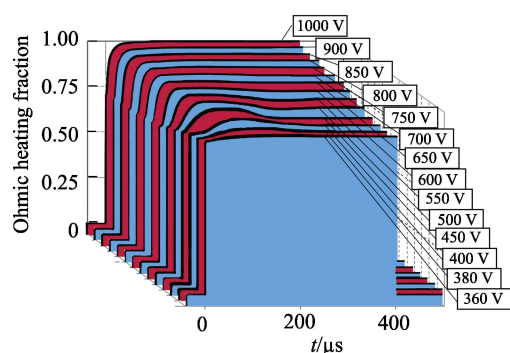
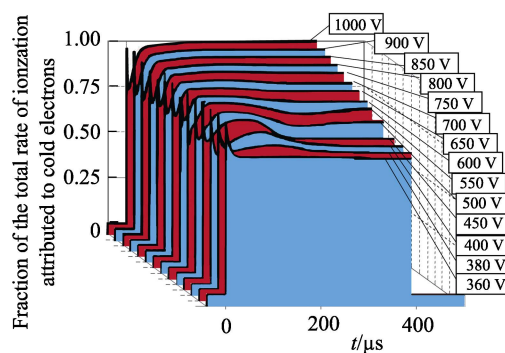


图 8 HiPIMS 放电测试实验装置示意图  
Fig.8 Schematic diagram of HiPIMS discharge test experimental setup



a 电子离子总功率中焦耳加热所占比例



b 整体离子化中“冷电子”离子化所占比例

图 9 电压从 360 V 升到 1000 V 时焦耳加热对于离子化的作用

Fig.9 Ohmic heating and its contribution to ionization, evaluated as a function of time for discharge voltage from 360 V to 1000 V: (a) fraction of the total electron heating that is attributable to Ohmic heating; (b) fraction of total rate of ionization that is attributable to cold thermal electron population

例,靶电压为 360 V 时,冷电子对离子化贡献比例大约为 65%,随着靶电压的升高,比例逐渐增加,在靶电压为 1000 V 时,冷电子离子化贡献率接近 100%。可推断非鞘层离子化区焦耳加热机制是电子能量的主要来源。

### 3 结语与展望

HiPIMS 是一种非常具有前景的镀膜技术,高度离化的自溅射原子有助于辅助薄膜沉积,通过控制薄膜微结构可以获得优异的膜基结合性能,但是其沉积速率较低,放电稳定性和可控性有待改善。等离子体放电靶电流受磁场、电压、气压和靶材等因素的共同影响,在镀膜过程中,随着带电粒子的运动,磁场、电场和气压等因素都随之变化,虽然平均靶电流保持稳定,但瞬时靶电流是不断波动变化的。目前对镀膜过程中等离子体空间分布、自溅射与气体循环、二次电子发射、气体稀薄和焦耳加热效应等微观机理有一定的了解,但是对等离子体的连续运动过程认识较少,由此带来的放电不稳定还有待研究。未来一个重要研究方向是希望通过软件模拟,实时追踪粒子运动,了

### 2.5 焦耳加热

靶材放电时,鞘层压降与靶电压几乎相同,鞘层加速电子产生高能“热电子”。虽然预鞘层压降远远低于鞘层压降,但预鞘层中存在的电子数目要远多于鞘层<sup>[49]</sup>,焦耳加热机制使预鞘层中大量的二次电子和等离子体电子得到能量,而形成能量相对较低的“冷电子”。二次电子在鞘层中获得能量对于靶材粒子离子化至关重要,有研究表明,预鞘层中存在的“焦耳加热”机制对二次电子和等离子体电子提供的能量也是不容忽视的<sup>[72]</sup>。霍纯青等人<sup>[73]</sup>模拟等离子体离子化过程中冷电子贡献离子化比例,如图 9 所示。图 9a 中各靶电压下焦耳加热所占电子离子化总功率比例均超过 80%。图 9b 是离子化过程中冷电子对离子化贡献的比

解微观等离子体连续运动过程,帮助获得较为稳定的等离子体放电参数,以提高薄膜质量和沉积速率。

### 参考文献:

- [1] HOPWOOD J A. Ionized physical vapor deposition[J]. Thin films, 2000, 27: 569.
- [2] 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.
- [3] KONSTANTINIDIS S, NOUVELLON C, DAUCHOT J P, et al. RF amplified magnetron source for efficient titanium nitride deposition[J]. Surface & coatings technology, 2003, 174(3): 100-106.
- [4] ALAMI J, PERSSON P O A, MUSIC D, et al. Ion-assisted physical vapor deposition for enhanced film properties on nonflat surfaces[J]. Journal of vacuum science & technology A: Vacuum, surfaces, and films, 2005, 23(2): 278-280.
- [5] ANDERS A, LIM S H N, YU K M, et al. High quality



- ZnO: Al transparent conducting oxide films synthesized by pulsed filtered cathodic arc deposition[J]. *Thin solid films*, 2010, 518(12): 3313-3319.
- [6] MATSUDA Y, IWAYA M, KOYAMA Y, et al. Effect of inductively-coupled plasma assist on the crystal orientation of magnesium oxide thin films produced by reactive sputtering[J]. *Thin solid films*, 2004, 457(1): 64-68.
- [7] ANDERSSON J, ANDERS A. Self-sputtering far above the runaway threshold: An extraordinary metal-ion generator[J]. *Physical review letters*, 2009, 102(4): 045003.
- [8] SCHNEIDER J M, SPROUL W D, VOEVODIN A A, et al. Crystalline alumina deposited at low temperatures by ionized magnetron sputtering[J]. *Journal of vacuum science & technology A: vacuum, surfaces, and films*, 1997, 15(3): 1084-1088.
- [9] GRECZYNSKI G, JENSEN J, BÖHLMARK J, et al. Microstructure control of CrN<sub>x</sub> films during high power impulse magnetron sputtering[J]. *Surface & coatings technology*, 2010, 205(1): 118-130.
- [10] 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): 3434-3438.
- [11] 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.
- [12] MENDELSBERG R J, LIM S H N, ZHU Y K, et al. Achieving high mobility ZnO: Al at very high growth rates by dc filtered cathodic arc deposition[J]. *Journal of physics D: Applied physics*, 2013, 44(23): 232003.
- [13] 余东海, 王成勇, 成晓玲, 等. 磁控溅射镀膜技术的发展[J]. *真空*, 2009, 46(2): 19-25.  
YU Dong-hai, WANG Cheng-yong, CHENG Xiao-ling, et al. Recent development of magnetron sputtering processes[J]. *Vacuum*, 2009, 46(2): 19-25.
- [14] 徐万劲. 磁控溅射技术进展及应用(上)[J]. *现代仪器与医疗*, 2005, 11(5): 1-5.  
XU Wan-jin. Progress and application of magnetron sputtering technology (part I)[J]. *Modern instruments and medicine*, 2005, 11(5): 1-5.
- [15] 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(4): 1-13.  
WANG Qi-min, 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(4): 1-13.
- [16] 郭永棒. 直流磁控溅射中电荷粒子分布的模拟研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2012.  
GUO Yong-bang. Simulation of charged particles distribution in dc magnetron sputtering[D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.
- [17] 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.  
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.
- [18] 付志强, 蔡育平, 袁镇海, 等. 真空阴极电弧沉积 (Ti,Al)N 薄膜的应用研究[J]. *机械工程材料*, 2001, 25(8): 25-26.  
FU Zhi-qiang, CAI Yu-ping, YUAN Zhen-hai, et al. Research on (Ti,Al)N coatings deposited by vacuum cathode arc deposition[J]. *Mechanical engineering materials*, 2001, 25(8): 25-26.
- [19] DAVIS W D, MILLER H C. Analysis of the electrode products emitted by dc arcs in a vacuum ambient[J]. *Journal of applied physics*, 1969, 40(5): 2212-2221.
- [20] UTSUMI T, ENGLISH J H. Study of electrode products emitted by vacuum arcs in form of molten metal particles[J]. *Journal of applied physics*, 1975, 46(1): 126-131.
- [21] 吴忠振, 田修波, 王泽明, 等. 高功率脉冲磁控放电等离子体注入与沉积 CrN 薄膜研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2011, 31(4): 459-464.  
WU Zhong-zhen, TIAN Xiu-bo, WANG Ze-ming, et al. Growth of CrN films by plasma ion implantation & deposition based on high power pulsed magnetron discharge[J]. *Journal of vacuum science and technology*, 2011, 31(4): 459-464.
- [22] KOUZNETSOV V, MACÁK K, SCHNEIDER J M, et al. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities[J]. *Surface & coatings technology*, 1999, 122(2-3): 290-293.
- [23] POOLCHARUANSIN P, BRADLEY J W. Short- and long-term plasma phenomena in a HIPIMS discharge[J]. *Plasma sources science & technology*, 2010, 19(2): 025010.
- [24] GUDMUNDSSON J T. The high power impulse magnetron sputtering(HIPIMS) discharge[C]// International conference on microelectronics and plasma technology. Korea: International conference on fun & games, 2011.
- [25] BANDORF R, SITTINGER V, BRÄUER G. High power impulse magnetron sputtering —HIPIMS[J]. *Comprehensive materials processing*, 2014, 30(3): 75-99.
- [26] GUDMUNDSSON J T. Ionization mechanism in the high power impulse magnetron sputtering(HIPIMS) discharge[J]. *Journal of physics: Conference series*, 2008, 100(8): 082013.
- [27] 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): 133.
- [28] ANDERS A. Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering[J]. *Surface & coatings technology*,

- 2011, 205(19): S1-S9.
- [29] SARA KINOS K, ALAMI J, KONSTANTINIDIS S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art[J]. Surface & coatings technology, 2010, 204(11): 1661-1684.
- [30] EHIASARIAN A P, NEW R, MÜNZ W D, et al. Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas[J]. Vacuum, 2002, 65(2): 147-154.
- [31] 吴忠振, 田修波, 程思达, 等. 高结晶度 CrN 纳米粒子掺杂的 DLC 薄膜的显微结构及力学性能[J]. 金属学报, 2012, 48(3): 283-288.
- WU Zhong-zhen, TIAN Xiu-bo, CHENG Si-da, et al. Microstructure and mechanical properties of DLC films doped with high crystallinity CrN nanoparticles[J]. Journal of metals, 2012, 48(3): 283-288.
- [32] 王洪国, 陈庆川, 韩大凯, 等. 高功率脉冲磁控溅射电源的研制[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(2): 168-170.
- WANG Hong-guo, CHEN Qing-chuan, HAN Da-kai, et al. Novel type of power supply for high-power pulsed magnetron sputtering[J]. Journal of vacuum science and technology, 2013, 33(2): 168-170.
- [33] KOUZNETSOV V, MACÁK K, SCHNEIDER J M. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities[J]. Surface and coatings technology, 1999, 122: 290-293.
- [34] 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.
- [35] 夏原, 高方圆, 李光. 高功率脉冲磁控溅射等离子体特性与动力学研究进展[J]. 中国科学院大学学报, 2015, 32(2): 145-154.
- XIA Yuan, GAO Fang-yuan, LI Guang. Plasma characteristics and dynamics in a high power pulsed magnetron sputtering discharge[J]. Journal of Chinese Academy of Sciences University, 2015, 32(2): 145-154.
- [36] 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 process characteristics of high power pulse magnetron sputtering[J]. China surface engineering, 2012, 25(5): 15-20.
- [37] HOVSEPIAN P E, REINHARD C, EHIASARIAN A P. CrAlN/CrN superlattice coatings deposited by the combined high power impulse magnetron sputtering/unbalanced magnetron sputtering technique[J]. Surface & coatings technology, 2006, 201(7): 4105-4110.
- [38] 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.
- [39] SITTINGER V, RUSKE F, WERNER W, et al. High power pulsed magnetron sputtering of transparent conducting oxides[J]. Thin solid films, 2008, 516(17): 5847-5859.
- [40] 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 tech, 2009, 209(1): 165-170.
- [41] ALAMI J, EKLUND P, EMMERLICH J, et al. High-power impulse magnetron sputtering of Ti-Si-C thin films from a  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  compound target[J]. Thin solid films, 2006, 515(4): 1731-1736.
- [42] 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): 4.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] ALAMI J, PERSSON P O A, MUSIC D, et al. Ion-assisted physical vapor deposition for enhanced film properties on non-flat surfaces[J]. Journal of vacuum science & technology: A vacuum surfaces & films, 2005, 23(2): 278-280.
- [46] AIJAZ A, LUNDIN D, LARSSON P, et al. Dual-magnetron open field sputtering system for sideways deposition of thin films[J]. Surface & coatings technology, 2010, 204(14): 2165-2169.
- [47] 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 impulse magnetron sputtering discharge[J]. Vacuum, 2015, 52(1): 4-8.
- [48] MACÁK 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 vacuum surfaces & films, 2000, 18(4): 1533-1537.
- [49] ANDERS A. Tutorial: reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HIPIMS)[J]. Journal of applied physics, 2017, 121(17): 171101.
- [50] 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]. Journal of applied physics, 2009, 105: 09330401.
- [51] 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): 054301-14.
- [52] ANDERS A, ČAPEK, J, HÁLA M, et al. The 'recycling trap': A generalized explanation of discharge runaway in high-power impulse magnetron sputtering[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2011, 45(1): 12003-12005.
- [53] 李春伟, 田修波, 巩春志, 等. 不同氩气气压下钨靶 HIPIMS 放电特性的演变[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 103-109.
- LI Chun-wei, TIAN Xiu-bo, GONG Chun-zhi, et al. Evolution of discharge characteristics of high power impulse magnetron sputtering vanadium target under various argon pressures[J]. Surface technology, 2016, 45(8): 103-109.
- [54] 菅井秀郎. 等离子体电子工程学[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- KANSAI Hiro. Plasma electronics engineering[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [55] NAKAO S, YUKIMURA K, NAKANO S, et al. DLC coating by HIPIMS: The influence of substrate bias voltage[J]. IEEE transactions on plasma science, 2013, 41(8): 1819-1829.
- [56] MA Q, LI L, XU Y, et al. Effect of bias voltage on TiAl-SiN nanocomposite coatings deposited by hipims[J]. Applied surface science, 2016, 392: 826-833.
- [57] 王丽, 郭鹏, 左潇, 等. 基体偏压对 HiPIMS 制备非晶碳膜结构和光电性能的影响[J]. 材料研究学报, 2018(4): 283-289.
- WANG Li, GUO Peng, ZUO Xiao, et al. Influence of substrate bias on microstructure, optical- and electrical-properties of amorphous-carbon films prepared by high power pulse magnetron sputtering[J]. Journal of materials research, 2018(4): 283-289.
- [58] 石经纬, 汪志健, 王蓬, 等. 等离子体鞘层加速模拟质子辐照连续谱数值仿真研究[J]. 航天器环境工程, 2010, 27(5): 590-594.
- SHI Jing-wei, WANG Zhi-jian, WANG Peng, et al. Numerical simulation study on the accelerated simulation of proton radiation continuous spectrum by plasma sheath[J]. Spacecraft environmental engineering, 2010, 27(5): 590-594.
- [59] HUO C, LUNDIN D, RAADU M A, et al. On the road to self-sputtering in high power impulse magnetron sputtering: Particle balance and discharge characteristics[J]. Plasma sources science & technology, 2014, 23(2): 025017.
- [60] ANDERS A. High power impulse magnetron sputtering and related discharges: Scalable plasma sources for plasma-based ion implantation and deposition[J]. Surface & coatings technology, 2010, 204(18): 2864-2868.
- [61] ANDERSSON J, ANDERS A. Self-sputtering far above the runaway threshold: An extraordinary metal-ion generator[J]. Physical review letters, 2009, 102(4): 045003.
- [62] POSADOWSKI W M, RADZIMSKI Z J. Sustained self-sputtering using a direct current magnetron source[J]. Journal of vacuum science & technology a vacuum surfaces & films, 1993, 11(6): 2980-2984.
- [63] BRENNING N, GUDMUNDSSON J T, RAADU M A, et al. A unified treatment of self-sputtering, process gas recycling, and runaway for high power impulse sputtering magnetrons[J]. Plasma sources science technology, 2017, 26: 959.
- [64] WINTER H, AUMAYR F, LAKITS G. Recent advances in understanding particle-induced electron emission from metal surfaces[J]. Nuclear instruments & methods in physics research, 1991, 58(3-4): 301-308.
- [65] BARAGIOLA R A, ALONSO E V, FERRON J, et al. Ion-induced electron emission from clean metals[J]. Surface science, 1979, 90(2): 240-255.
- [66] LÖRINČÍK J, ŠROUBEK Z, EDER H, et al. Kinetic electron emission from clean polycrystalline gold induced by impact of slow  $C^+$ ,  $N^+$ ,  $O^+$ ,  $Ne^+$ ,  $Xe^+$ , and  $Au^+$  Ions[J]. Phys rev B, 2000, 62(62): 16116-16125.
- [67] WINTER H, EDER H, AUMAYR F, et al. Slow-ion induced electron emission from clean metal surfaces "sub-threshold kinetic emission" and "potential excitation of plasmons"[J]. Nuclear inst & methods in physics research B, 2001, 182(1-4): 15-22.
- [68] HECIMOVIC A, GATHEN V S D, BÖKE M, et al. Spoke transitions in HIPIMS discharges[J]. Plasma sources science technology, 2015, 24(4): 045005.
- [69] BRADLEY J W, THOMPSON S, GONZALVO Y A. Measurement of the plasma potential in a magnetron discharge and the prediction of the electron drift speeds [C]//2001 IEEE conference record. California: Pulsed power plasma science, 2001: 376.
- [70] HOFFMAN D W. A sputtering wind[J]. Journal of vacuum science & technology A, 1985, 3(3): 561-566.
- [71] HORWAT D, ANDERS A. Compression and strong rarefaction in high power impulse magnetron sputtering discharges[J]. Journal of applied physics, 2010, 108(12): 1-86.
- [72] BRENNING N, GUDMUNDSSON J T, LUNDIN D, et al. The role of OHMIC heating in DC magnetron sputtering[J]. Plasma sources science & technology, 2016, 25(6): 065024.
- [73] HUO C, LUNDIN D, RAADU M A, et al. On sheath energization and OHMIC heating in sputtering magnetrons[J]. Plasma sources science & technology, 2013, 22(4): 045005.