

# 高压耦合高功率脉冲磁控溅射的增强放电效应\*

吴忠振<sup>1)2)†</sup> 田修波<sup>2)</sup> 潘锋<sup>1)</sup> Ricky K. Y. Fu<sup>3)</sup> 朱剑豪<sup>3)</sup>

1) (北京大学深圳研究生院新材料学院, 深圳 518055)

2) (哈尔滨工业大学, 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

3) (香港城市大学物理与材料科学系, 九龙)

(2014年3月25日收到; 2014年5月13日收到修改稿)

等离子体源离子注入与沉积技术作为一种可生产高结合力、高致密度涂层的真空镀膜技术, 具有广阔的应用前景, 尤其适用于高载荷工况下服役的功能涂层制备. 该技术中金属等离子体源是关键, 而现有的脉冲阴极弧源结构复杂, 且由于伴随“金属液滴”而需要增加过滤装置. 本文研究了另一种简单结构的金属等离子体源备选——高功率脉冲磁控溅射源(HPPMS)的放电特性, 采用等离子体发射光谱仪探索了不同的耦合高压对HPPMS放电靶电流特性和等离子体特性的作用. 发现耦合高压对HPPMS放电有明显的促进作用, 相同靶电压下的放电强度大幅增加, 相对于金属放电, 耦合高压对气体放电的促进作用更加明显, 但在自溅射为主的高压放电阶段对金属放电的促进作用明显增强. 讨论了耦合高压对HPPMS放电的增强机制, 发现耦合高压自辉光放电、耦合高压和HPPMS电压构成双向负压形成的空心阴极效应, 以及耦合高压鞘层改善的双极扩散效应都对HPPMS放电的增强有明显作用.

**关键词:** 高功率脉冲磁控溅射, 耦合高压, 放电靶电流, 等离子体发射光谱

**PACS:** 52.80.-s, 52.25.Jm, 52.70.-m, 52.70.Ds

**DOI:** 10.7498/aps.63.185207

## 1 引言

等离子源离子注入技术最早是由美国Conrad教授<sup>[1]</sup>在1987年提出的, 后来在此原理上, 人们结合了各种离子源, 通过离子源与高压的匹配, 提出了针对几乎所有金属、气体、甚至化合物离子的注入与沉积技术<sup>[2,3]</sup>. 目前, 该技术已经被广泛地应用在活塞、冲头等工、模工具件的表面改性上, 用来注入与沉积具有一定厚度且结合良好的各种薄膜<sup>[4-6]</sup>. 目前用于离子注入与沉积的金属离子源一般为脉冲阴极弧离子源, 其主要靠电弧放电产生高离化的金属离子束流, 然后过量的电弧热使得其产生的束流中包含大量“金属液滴”, 沉积之后破坏薄膜质量<sup>[7]</sup>. 使用磁过滤系统虽然具有一定的效果, 但是不仅增加了设备复杂性, 同时也使沉积效率大

大降低<sup>[8]</sup>.

磁控溅射技术最初采用直流供电模式, 并作为一种无大颗粒产生的低温沉积技术被广泛应用于工业生产中, 但其溅射材料离化率很低, 故而无法用于进行离子注入与沉积. 然而1999年, 瑞典Kouznetsov等<sup>[9]</sup>提出高功率脉冲磁控溅射技术(HPPMS), 该技术利用较高的脉冲峰值功率和较低的脉冲占空比来产生高的溅射材料离化率, 同时具有等离子体密度高<sup>[10]</sup>、离子能量高<sup>[11]</sup>、离子平均电荷态高<sup>[12]</sup>、成膜离子比例高<sup>[13]</sup>等优点, 具备了优秀金属离子源的基本特征. 于是我们将HPPMS电源与高压脉冲电源匹配起来, 提出了基于HPPMS技术的等离子体注入与沉积技术<sup>[14,15]</sup>, 不仅实现了简单、且无大颗粒破坏的涂层沉积<sup>[16]</sup>, 同时也使得沉积效率相对纯HPPMS技术有了明显

\* 国家自然科学基金(批准号: 51301004, U1330110)和深圳市科技计划(批准号: SGLH20120928095706623, JCYJ-20120614150338154, CXZZ20120829172325895)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wuzz@pkusz.edu.cn

提高,甚至超过常规直流磁控溅射技术<sup>[17]</sup>。这些优势得益于高压对HPPMS放电的耦合,但是其具体耦合作用和放电机制却并不明确。

本文采用高性能数字示波器和等离子体发射光谱仪对不同高压耦合下的HPPMS放电进行了系统研究,发现高压对HPPMS放电靶电流和放电等离子体密度、离化率有明显的促进作用,揭示了该增强的放电行为主要归因于耦合高压的自辉光放电增强、耦合高压和HPPMS电压双向负压形成的空心阴极效应增强和耦合高压作用下的双极扩散效应增强三种机制。

## 2 实验

实验的主要设备为自行研制的复合脉冲磁控溅射系统<sup>[18]</sup>,真空室为直径400 mm,高400 mm的不锈钢双层圆筒,层间有循环水冷结构,真空室内配置1 cm厚的铅套来进行隔热和屏蔽辐射。实验使用Φ50 mm×4 mm的纯度为99.99%铬(Cr)靶,工作气体为99.99%高纯氩气,背底真空 $1 \times 10^{-3}$  Pa。电源采用自行研制的复合高功率脉冲磁控溅射电源(输出电压为0—1200 V,输出脉冲频率50—200 Hz,输出脉冲宽度50—400 μs)<sup>[19]</sup>和高压脉冲电源(输出电压8—40 kV,脉冲参数通过匹配短路与HPPMS电源一致)<sup>[15]</sup>。靶电流和等离子体发射光谱测试主要考察其在不同的耦合高压(0, -8, -12, -16, -20和-24 kV)和高压位置(靶基距:4, 6, 8, 10, 12和14 cm)下随靶电压的逐渐增加所产生的演变行为,靶电压脉冲频率为100 Hz,脉冲宽度200 μs。

电特性的测试:在高功率脉冲磁控溅射电源的阳极输出线套一电流传感器,用于检测高功率脉冲磁控放电靶电流,测量设备采用Tektronix TDS1012B-SC示波器,测试时为了使测试信号清晰,将靶放电电流放大10倍,并采用示波器自带的平均值平滑技术进行16倍平滑。

等离子体光谱诊断:使用荷兰Avantes公司生产的发射光谱仪(Avaspec-3648),光谱仪基于AvaBench-75光学平台开发,采用对称的光路设计,并带有3648像素的CCD探测器阵列,采样速率为每秒270个光谱,其数据传输速度为3.7 ms,同时支持模拟信号的输入与输出。AvaSpec-3648-USB2使用电脑通过USB端口对其供电,其基本技术数

据见文献[20]。本文将光谱仪安装好,通过真空装置将探头接入真空室中,并将探头前段套一内径3 mm、长18 cm的陶瓷管,以避免光纤探头污染。将探测端口用钢架固定,并对准靶材放电区,然后关闭真空室盖,开始实验。当系统起辉后,调整工艺参数,并记录不同放电状态的光谱谱线,以供分析处理。

对等离子体发射光谱进行定性分析或半定量分析,可以获得等离子体成分及其近似含量。定性分析可由粒子的灵敏线、最后线进行辨别确定。定量分析原理<sup>[21]</sup>:假设等离子体光源中被测定的粒子总数是 $N_0$ ,如果要产生某一波长的发射谱线,需要粒子激发能 $E$ ,使粒子外层电子由基态激发至 $m$ 能级的激发态,那么被激发至 $m$ 能级( $E_m$ )的原子数可表示为

$$N_m = K \cdot N_0 \cdot e^{-\frac{E_m}{k \cdot T}}, \quad (1)$$

式中,  $K$ 为统计常数,  $k$ 为玻尔兹曼常数,  $T$ 为等离子体温度(K)。

当激发电子由激发态返回基态时,发射频率为 $v$ 的光,辐射光的强度可表达为

$$I = N_m A_{mn} h v = K A_{mn} h v N_0 e^{-\frac{E_m}{k \cdot T}}, \quad (2)$$

式中,  $h v$ 为光子的能量,  $A_{mn}$ 为跃迁概率(s<sup>-1</sup>)。

由此,可以计算该激发态的粒子含量 $N_0$ 。但是,关于等离子体中发射光谱的计算一般都是针对处于平衡状态下的等离子体,至少是处于局部平衡状态的等离子体<sup>[22]</sup>,而本文中使用光谱仪直接针对靶前等离子体进行检测,该部分等离子体不满足平衡条件,因此计算并不完全适用,这里选择不同粒子最具代表性的光谱线,仅就其相对强度的变化对等离子体发射光谱进行定性和半定量分析。

选择等离子体中离子和激发态原子所对应的谱线,统计其强度后,计算等离子体中各种离子的离化率,本文中仅考虑数量较多的单价离子,计算公式如下:

$$\alpha_i = \frac{I_{\text{ion}}}{I_{\text{ion}} + I_{\text{atom}}}, \quad (3)$$

其中,  $\alpha_i$ 为元素 $i$ 的离化率,  $I_{\text{ion}}$ 为元素 $i$ 的离子光谱强度,  $I_{\text{atom}}$ 为元素 $i$ 的原子光谱强度。

## 3 结果

图1为不同的高压耦合时Cr靶HPPMS放电靶电流波形随靶电压增加的演化情况。可以看出,

在无高压耦合时, Cr 靶放电靶电流的峰值和平台值呈现出一定的交替变化特征。根据该特征, 可将HPPMS放电大致分为五个阶段: 第一阶段, 在靶电压比较低时, 放电非常微弱, 只有在靶电压脉冲开始后出现一个峰值, 平台值很低, 几乎为零; 第二阶段, 随靶电压的升高, 靶电流峰值不再明显变化, 而平台值增加, 直到与靶电流峰值数值相当; 第三阶段, 当靶电流平台值达到或接近靶电流峰值后, 继续增加靶电压, 靶电流将重新形成一个峰值, 并快速增加, 此时靶电流平台值增加较慢; 第四阶段, 整个脉冲开始时间内靶电流都增加较快, 尤其是靶电流平台值增加非常明显, 且增加速度明显大于峰值; 当靶电流平台值接近或超过峰值后, 放电将进

入第五阶段, 该阶段中靶电流峰值和平台值几乎同步增加, 此时, 放电非常不稳定, 经常由于电流过大而“打弧”。

在基体上耦合高压后, HPPMS 靶电流虽然仍然保持阶段性的放电特征, 但是其每个阶段的变化出现很大不同, 尤其是在放电的第三、四阶段, 耦合高压使得HPPMS放电的第三、四阶段几乎同时进行, 靶电流在整个脉冲内同时提高, 且速度较快。耦合高压存在时, 相同电压下的放电更加剧烈, 且随耦合高压的增加, 放电各阶段均向低电压方向迁移, 放电强度较低的第一、二阶段放电在测量的电压范围内不再被检测到。

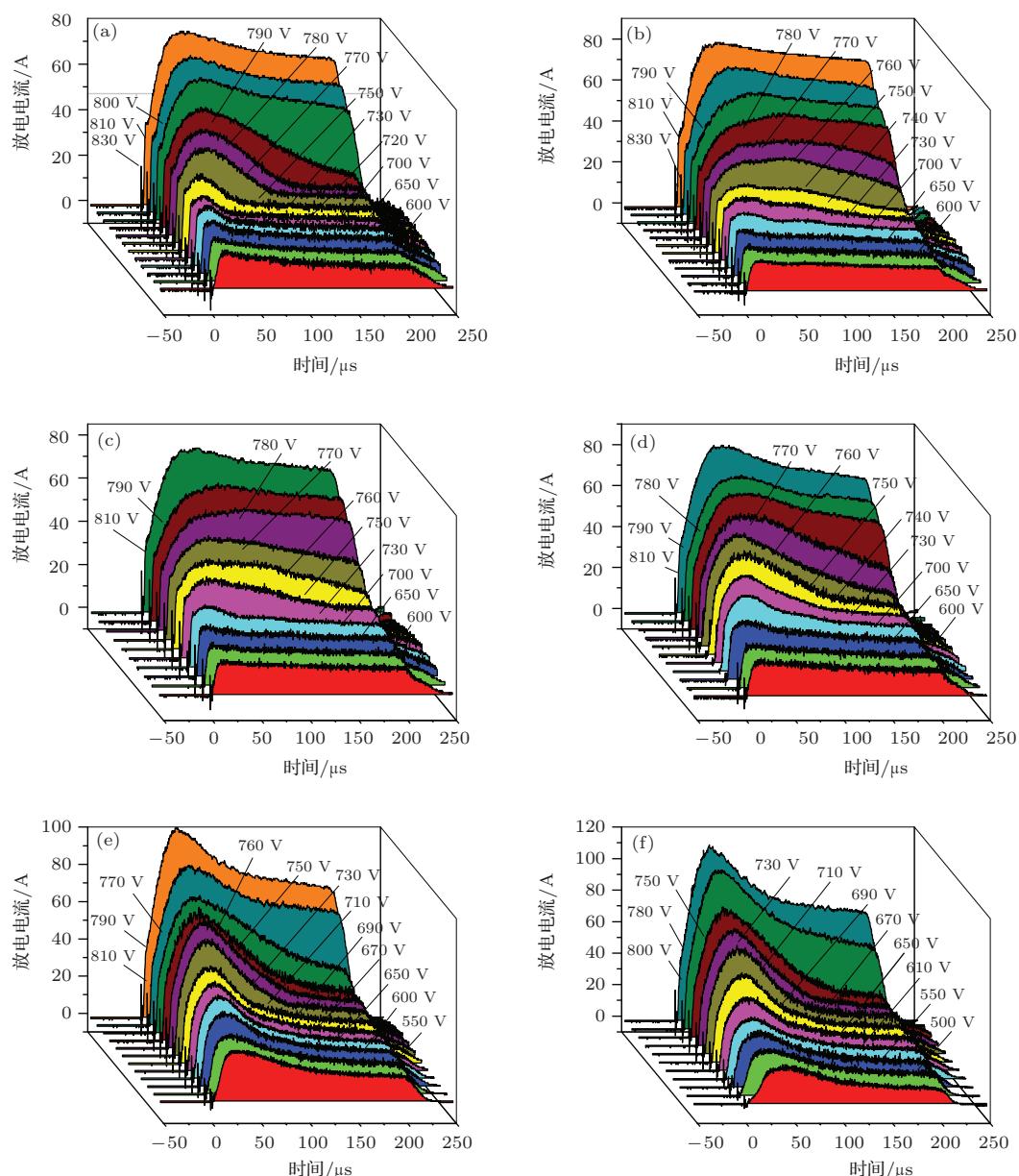


图1 不同的高压耦合时 Cr 靶靶电流波形随靶电压的演变 (a) 高压 0 kV; (b) 高压 -8 kV; (c) 高压 -12 kV; (d) 高压 -16 kV; (e) 高压 -20 kV; (f) 高压 -24 kV

本文选取代表靶电流波形特征的峰值和平台值进行比较, 重点研究放电第三、四和五阶段的演化状况。图2为不同的高压耦合时靶电流峰值随靶电压的变化关系, 可以看出, 所有靶电流峰值都随靶电压的增加而单调增加。由于第一、二阶段放电较弱, 且取点较少, 其变化情况并未体现在图中。随耦合高压的逐渐提高, 曲线整体向左上方向迁移, 即高压越大, 相同的靶电压时所获得的靶电流峰值越大, 体现出耦合高压对放电靶电流明显的促进作用。在无高压耦合或高压较小时, 靶电流峰值演化曲线变化较小, 随耦合高压的逐渐增加, 其对靶电流峰值的影响加剧, 即此时相同的高压增加量所引起的曲线移动更加明显。

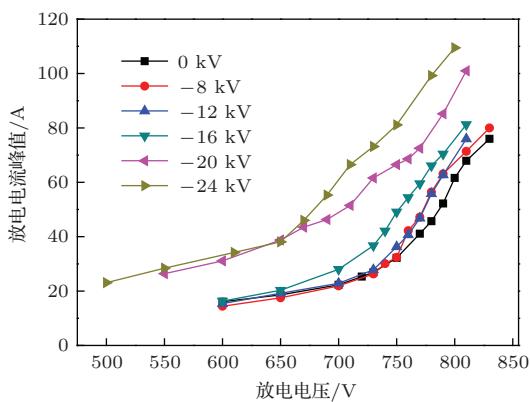


图2 不同高压耦合时靶电流峰值随靶电压的演变

图3为不同的高压耦合时靶电流平台值随靶电压的变化关系, 可以看出, 靶电流平台值随靶电压的变化趋势与靶电流峰值类似, 也随靶电压的增加而单调增加。随耦合高压的增加, 靶电流平台值的变化曲线也向左上方移动。耦合高压对靶电流的平台值也有一定的促进作用, 但是相对靶电流峰值, 其促进作用非常有限, 仅在自溅射作用明显的高压放电阶段有所表现; 改变高压大小对靶电流平台值几乎没影响, 尤其是在高压放电阶段。在整个考察的电压范围内, 靶电流平台值随靶电压演化曲线的斜率变化也不大, 都存在一个非常尖锐的突变。

图4为无高压耦合时(靶电压为800 V) HPPMS放电等离子体的发射光谱, 采用实验室的Plasus Specline软件进行标定。可以看出, HPPMS放电等离子体的发射光谱中出现大量的峰, 其中不仅包括大量的 $\text{Ar}^{1+}$ 和 $\text{Cr}^0$ , 如波长358.16 nm处的

$\text{Ar}^{1+}$ 、360.84 nm处的 $\text{Cr}^0$ 、396.73 nm处的 $\text{Ar}^{1+}$ 、425.64 nm处的 $\text{Cr}^0$ 、427.75 nm处的 $\text{Ar}^{1+}$ 、520.84 nm处的 $\text{Cr}^0$ 等, 而且在波长266.55—342.27 nm之间出现大量的 $\text{Cr}^{1+}$ 峰, 且光谱强度都比较高, 说明HPPMS放电过程中出现大量的金属粒子的离化。此外, HPPMS放电光谱中还出现更高价的 $\text{Ar}$ 离子和 $\text{Cr}$ 离子, 如位于272.48 nm处的 $\text{Ar}^{2+}$ 、275.20 nm处的 $\text{Cr}^{2+}$ 、287.43 nm处的 $\text{Ar}^{3+}$ 、298.82 nm处的 $\text{Cr}^{3+}$ 和313.32 nm处的 $\text{Cr}^{2+}$ 等, 这些是在常规直流磁控溅射中很难出现的。相对来说,  $\text{Ar}^0$ 的激发数量较少, 且强度很低, 发射谱线较多地集中在波长696.54—912.30 nm之间, 这意味着靶前等离子体中的 $\text{Ar}^0$ 分量较轻。

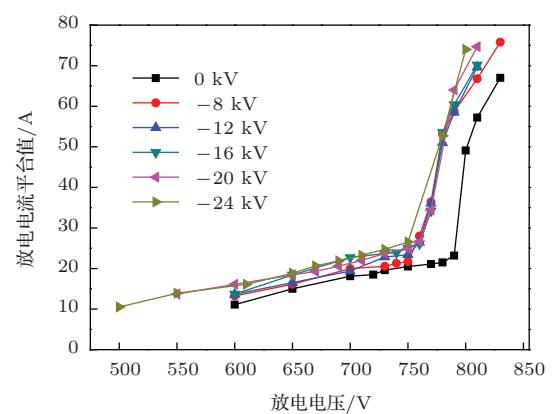


图3 不同高压耦合时靶电流平台值随靶电压的演变

图5为无高压耦合时HPPMS放电等离子体的发射光谱谱线随靶电压的演化。由图可知, 在靶电压只有600 V时, 放电等离子体中已经存在少量的 $\text{Ar}^{1+}$ 、 $\text{Cr}^0$ 和 $\text{Cr}^{1+}$ 粒子的发射光谱, 但强度非常低, 此时的放电特性与常规直流磁控溅射放电类似。随着靶电压的增加, 各谱线强度逐渐增加, 同时出现更多的发射谱线, 在靶电压为720—800 V的区间内, 各谱线强度变化剧烈, 对应着前文所述的放电第三和第四阶段, 此时靶电流也迅速增加。所不同的是 $\text{Ar}^0$ 的放射光谱强度却随着平均放电功率的增加而稍微下降, 这是由于强烈的放电使得靶前等离子体的温度升高, 大量的 $\text{Ar}^0$ 向四周扩散<sup>[23,24]</sup>, 同时大量的溅射也使金属粒子逐渐取代 $\text{Ar}^0$ 的位置, 此时 $\text{Ar}^0$ 的激发不仅不会饱和, 而且其总量也逐渐降低, 故其放射强度和激发谱线数量都减少。

针对放电等离子体中的四个主要成分, 分别选取最具代表性的一条发射光谱线( $\text{Ar}^0$  811.53 nm,

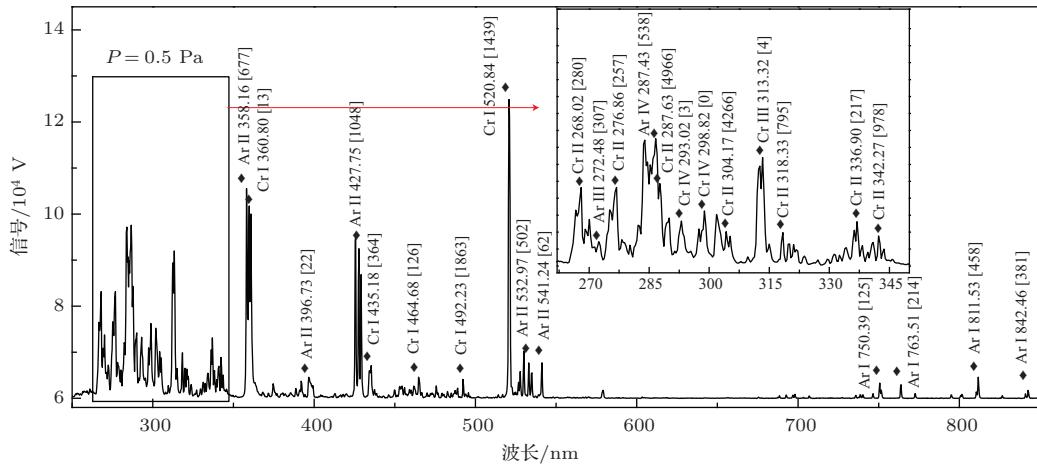


图4 无高压耦合时(靶电压800 V)HPPMS 放电光谱

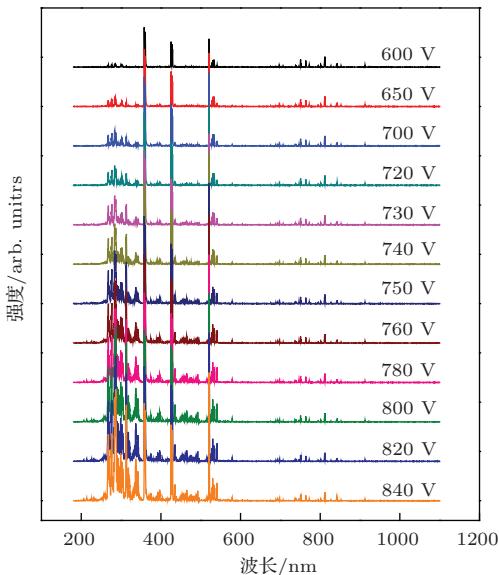


图5 无高压耦合时HPPMS 发射光谱随靶电压的演化

$\text{Ar}^{1+}$  427.75 nm,  $\text{Cr}^0$  360.84 nm 和  $\text{Cr}^{1+}$  286.67 nm), 测试了其在不同的高压耦合下随靶电压的变化, 如图6所示. 可以看出,  $\text{Ar}^0$  的谱线强度均随靶电压的逐渐增加而下降, 在无高压耦合时, 其谱线强度下降较小, 随着耦合高压的增加, 下降幅度越来越大. 整体来看, 在低靶电压时耦合高压对  $\text{Ar}^0$  谱线强度的影响明显大于高靶电压时其对  $\text{Ar}^0$  谱线强度的影响. 随靶电压的增加,  $\text{Ar}^{1+}$  谱线强度开始缓慢上升, 当靶电压增加到一定值后迅速抬升, 直到进入放电的第五阶段才平缓下来. 相对于无高压耦合时, 高压耦合时的曲线均表现出非常明显的增强, 尤其是在第三阶段之后. 在进入上升平缓期后, 有高压存在时的谱线强度相对无高压存在时的谱线强度提高了3—4倍. 在高压耦合后, 不同的高压值对  $\text{Ar}^{1+}$  谱线强度随靶电压的变化曲线影响不是

很明显, 只有在快速上升期, 相同靶电压下的谱线强度随负高压的增加而稍微下降.

$\text{Cr}^0$  谱线强度随靶电压的增加而变化的趋势与  $\text{Ar}^{1+}$  类似, 相对无高压耦合时, 高压对  $\text{Cr}^0$  谱线强度的影响在进入第三阶段后非常显著, 甚至还要高于其对  $\text{Ar}^{1+}$  的作用, 在平缓期  $\text{Cr}^0$  谱线强度普遍上升4—6倍. 同样在快速上升期, 较高的耦合高压时相同靶电压下的  $\text{Cr}^0$  谱线强度下降, 但下降并不是很明显.  $\text{Cr}^{1+}$  的谱线强度均随靶电压的增加而增加, 在靶电压低于740 V时, 各谱线强度几乎为零, 此时靶放电非常微弱, 类似于常规的直流磁控溅射放电. 当靶电压超过740 V以后, 所有谱线强度迅速上升, 直到780 V左右时才逐渐缓和下来, 对应于放电的第三、四阶段. 相对于无高压耦合时, 耦合高压的谱线强度在第三阶段后有非常显著的增加. 与其他粒子所不同的是在  $\text{Cr}^{1+}$  光谱强度的快速上升期, 不同的耦合高压时谱线强度差异非常小, 但是在靶电压大于780 V后的平缓期, 谱线强度差异较大, 且随耦合高压的增加而增加.

图7为选取的具有代表性的四条谱线( $\text{Ar}^0$  811.53 nm,  $\text{Ar}^{1+}$  427.75 nm,  $\text{Cr}^0$  360.84 nm 和  $\text{Cr}^{1+}$  286.67 nm)强度在不同的高压耦合位置时随靶电压的变化曲线. 可以看出, 随耦合高压与靶距离的不断增加, 相同靶电压时的  $\text{Ar}^0$  谱线强度呈现先下降后上升的趋势, 都在高压距靶8 cm处出现最小值, 该曲线随靶电压的增加而下降的幅度也最大. 随靶电压的增加,  $\text{Ar}^{1+}$  谱线的强度表现出近直线的上升趋势, 直到靶电压超过760 V进入放电第五阶段后, 谱线强度的增加才逐渐平缓. 随耦合高

压与靶距离的增加, 各谱线强度单调下降, 在距离较小时, 高压对 $\text{Ar}^{1+}$ 光谱强度的影响要明显大于距离大时的作用, 当距离超过10 cm后, 各谱线强度变化变得非常微弱。

$\text{Cr}^0$ 谱线强度随靶电压的增加也呈近线性增加, 直到进入放电第五阶段开始平缓, 随耦合高压与靶距离的增加, 相同靶电压下的 $\text{Cr}^0$ 光谱强度下

降, 与 $\text{Ar}^{1+}$ 类似, 其强度下降幅度也是距离较小时光谱强度反应敏感, 随着距离的增加, 光谱强度下降幅度减弱。 $\text{Cr}^{1+}$ 谱线强度随靶电压的增加而增加, 且其变化趋势几乎一致。耦合高压距离靶越近, 光谱强度随靶电压的变化曲线越接近直线, 即负高压与靶的距离越小, 能够在越低的靶电压下就可以产生等量的 $\text{Cr}^{1+}$ 。

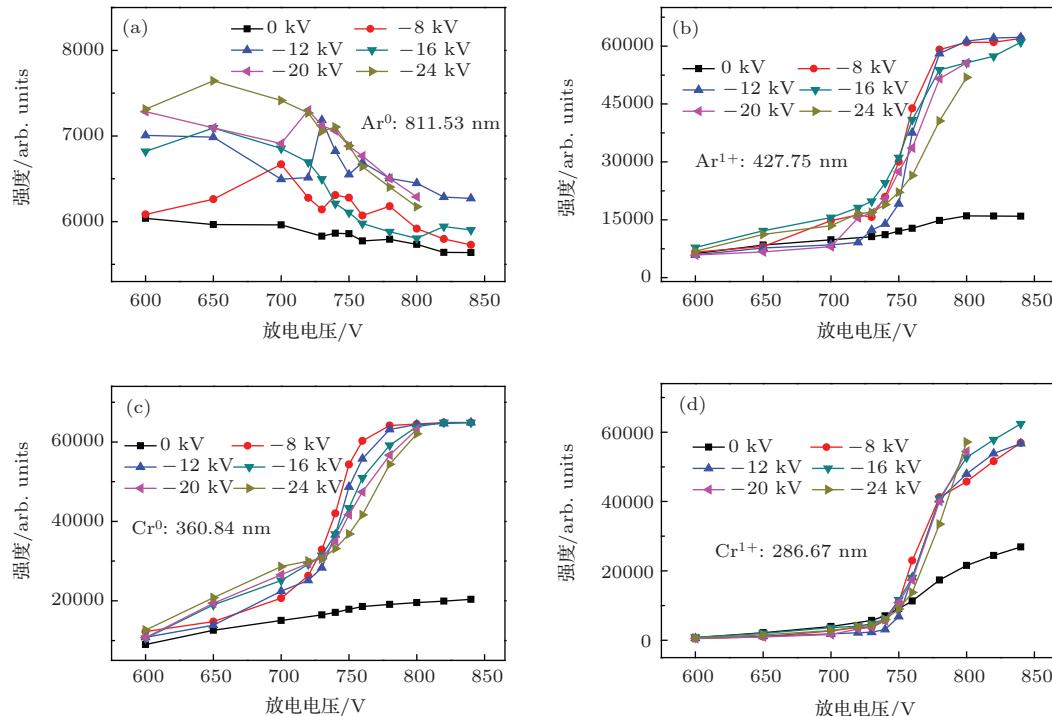


图6 不同高压耦合时等离子体各主要成分光谱强度随靶电压的演变

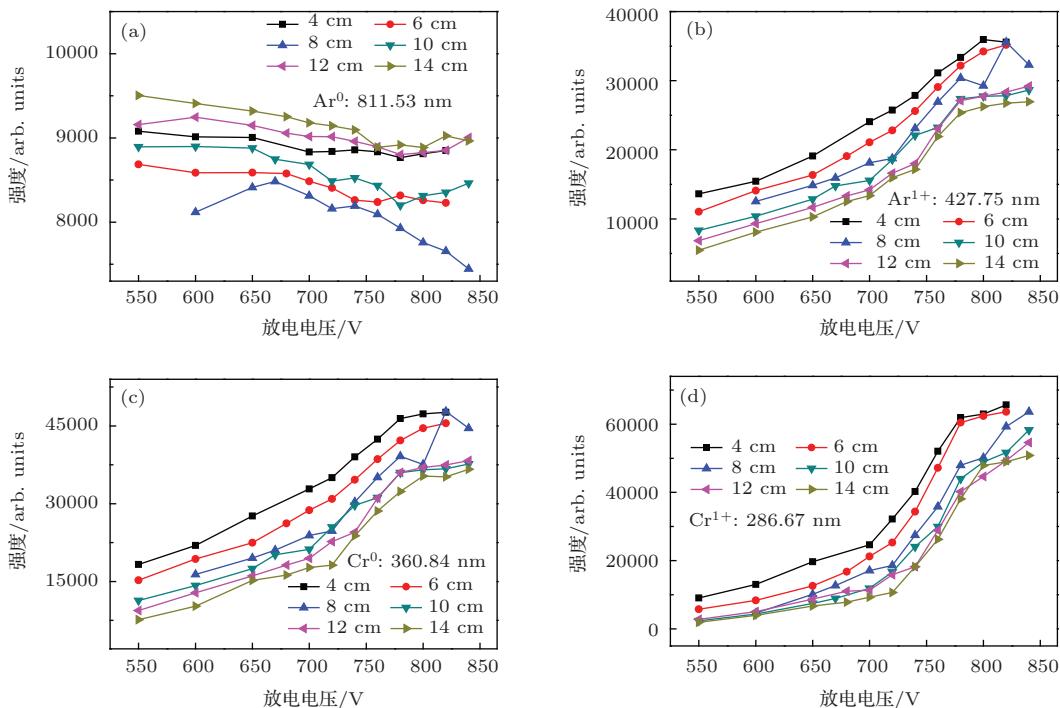


图7 不同高压耦合位置时等离子体各主要成分光谱强度随靶电压的演变

图8为不同的高压耦合时靶前等离子体中Ar和Cr的离化率随靶电压的演化曲线。可以看出, Ar和Cr的离化率随靶电压的增加呈增加趋势, 并经过一个快速增加阶段进入离化饱和区。在无高压耦合时, Ar的离化率较低, 尤其是在靶电压较高时, 耦合高压后离化率大幅上升, 并在较低的靶电压时即实现饱和离化。而Cr的离化率的演化曲线在有无高压耦合时都几乎一致, 并没有太大的差异。

图9为不同的高压耦合位置时靶前等离子体中Ar和Cr的离化率随靶电压的演化曲线。可以看出, 随耦合高压与靶距离的增加, Ar和Cr的离化率均下降, 尤其是靶电压较低时, 下降幅度较大, 相对来说, Ar的离化率下降仍然比Cr的离化更明显。尤其在靶电压达到770 V以上时, Cr的离化率几乎不变。

#### 4 讨 论

纵观高压耦合的HPPMS放电系统, 磁控溅射靶和基体工件上分别同时施加高功率脉冲和高压脉冲, 由于两者脉冲电压幅值均较高, 两者均可以在低气压下发生辉光放电产生等离子体, 这样的结构将可能发生三种现象。第一, 在HPPMS放电开

始后, 等离子体在磁控靶和真空室之间产生, 并分布在基体工件周围, 当高压脉冲施加后, 工件周围的等离子体将会有利于高压自辉光的发生<sup>[25]</sup>, 同时, 高压自辉光产生的等离子体同样使HPPMS等离子体放电获得增强, 即两者放电相互促进, 形成系统中等离子体密度的提高。第二, HPPMS脉冲和高压脉冲的分别施加, 使磁控靶和基体之间的等离子体两端形成双向负压, 其中的电子将会在两个相对的负极板之间形成往复震荡, 产生空心阴极效应, 大大提高了其与等离子体中气体粒子和溅射金属粒子的碰撞概率, 使得粒子离化率大大提升<sup>[26]</sup>。第三, 由于高压脉冲电压幅值远大于HPPMS脉冲电压幅值, 就使得大量金属离子进入其鞘层后, 加速并运动到基体沉积, 从而加速了离子和电子的双向扩散, 使到达基体的离子数量和能量都有明显的提高<sup>[27]</sup>。

正是由于耦合高压的空心阴极效应的放电增强作用, 使得HPPMS放电得到加强, 作为等离子体放电强度直接体现的靶电流<sup>[28]</sup>也得到较大促进, 如图1所示。同时高压自辉光放电等离子体的存在也使得HPPMS放电更加容易, 故靶电流随靶电压的变化曲线较大程度地向小电压方向移动, 并且在整个放电过程中, 靶电流值都有增加趋势。空

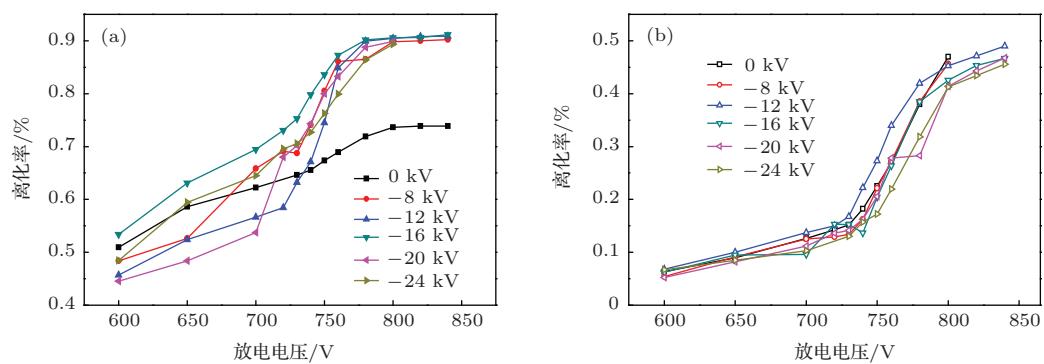


图8 不同高压耦合时离化率随靶电压的变化 (a) Ar 离化率; (b) Cr 离化率

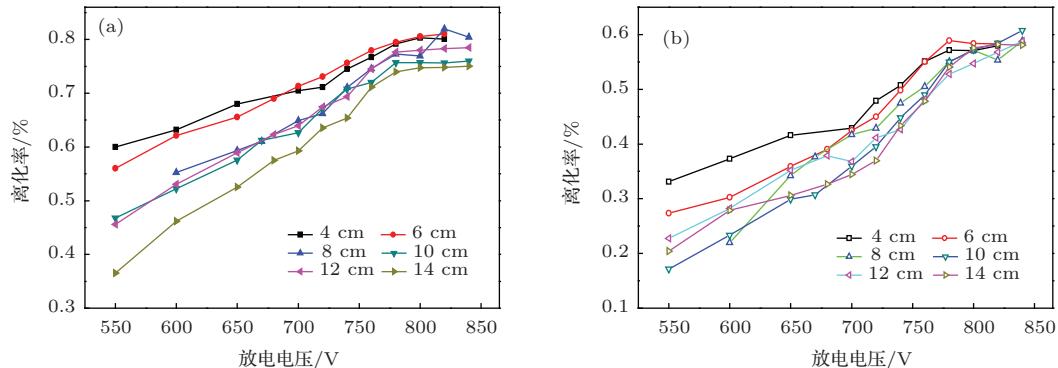


图9 不同高压耦合位置时离化率随靶电压的变化 (a) Ar 离化率; (b) Cr 离化率

心阴极效应在双向负压幅值比较接近时放电最明显<sup>[29]</sup>, 由于耦合高压幅值较大, 靶电压越大越接近耦合高压的幅值, 因此耦合高压在放电电压较高时对靶电流参数的影响更加明显。

相对靶电流平台值只在靶电压较高时才表现出明显的促进作用, 高压的耦合对靶电流峰值的促进作用要强很多, 如图2和图3所示。Anders指出<sup>[30]</sup>, 放电靶电流的峰值与工作气压有关, 其放电是由气体离子决定的, 紧接的靶电流平台值则取决于靶材料和功率, 与靶材料的自溅射关系密切。以此推断, 放电过程较弱的低压阶段, 靶电流峰值的快速增加对应着气体放电的剧烈变化, 而放电强烈的高压阶段, 靶电流平台值迅速增加对应着强烈的金属放电。对于高压自辉光放电来说, 主要是引起周围气体的放电, 因此对系统中气体放电增强作用明显, HPPMS靶电压峰值迅速增强。而空心阴极效应引起的电子反复震荡形成的快速电离却与等离子体中的成分有关, 在靶电压较低时, 放电以气体放电为主, 因此离化也以气体为主, 故此时靶电流平台值几乎不变; 但随着靶电压的提高, 自溅射加强, 金属离子数量增加, 尤其是进入放电的第三、四阶段, 等离子体中金属离子比例大大增加<sup>[30]</sup>, 电子的震荡对其离化起到明显作用, 故在高电压放电时, 靶电压平台值也明显增加。

对于等离子体中的各种粒子, 从其产生和来源上看, Ar主要来自于通入的惰性气体氩气, 分布于整个真空室空间内, 当放电开始后, 氩气电离形成激发态原子和离子, 仍然是遍布整个放电区间。其中Ar原子不受电磁场的作用, 其分布只与扩散有关, 此时的扩散主要取决于温度的变化, 因为光谱仪只能监测靶前等离子体这一很小范围, 故其中的Ar原子数量主要取决于放电发生后靶前等离子体温度的变化, 随着靶前等离子体温度的升高而减少<sup>[23]</sup>。而Ar离子在靶负电位的作用下被吸引到靶材表面参与溅射, 进而大量地进入光谱仪监测的靶前等离子体中, 因此检测到的Ar离子强度要远大于Ar原子强度。参与溅射的Ar离子轰击靶材, 溅射出金属Cr原子, 并直接进入靶前等离子体中, 其中一部分直接通过靶前等离子体向基体运动, 而另一部分与电子等荷电粒子碰撞, 并离化形成Cr离子, 继续向基体运动离开靶前等离子体或又在靶负电位的作用下回到靶材料表面参与自溅射<sup>[31]</sup>。可见, 靶前等离子体中Ar离子、Cr原子和Cr离子的

变化复杂, 主要与系统放电强度和溅射量有关, 是理解等离子体放电变化的主要因素。

由以上分析可知, Ar离子和Cr原子为靶前等离子体中的主要粒子。在溅射材料离化率较高时, 靶前等离子体中也将会出现大量Cr离子; 而对于Ar原子, 由于放电开始后靶前等离子体温度上升, 本来为数不多的Ar原子还会向四周扩散, 故随放电的进行, 数量越来越少。所以靶前等离子体的光谱中Ar离子和Cr原子光谱强度非常强, 而Ar原子的光谱强度却很弱, 如图4所示。在靶电压较低时, 等离子体放电类似常规的直流磁控溅射放电, 溅射材料离化率非常低, Cr离子的光谱强度非常弱; 而当靶电压增加后, 进入高功率脉冲放电模式, Cr离子的光谱强度也随之迅速升高, 甚至有时可以和Ar离子或Cr原子的光谱强度相比拟, 如图5所示。

靶电压的大小直接决定放电功率的大小, 故随着靶电压的增加, 系统放电总功率提高, 靶前等离子体温度也随之增加, 这样取决于温度变化的Ar原子光谱强度将随靶电压的增加而下降。随靶电压的增加, 靶前等离子体中的电场强度增加, Ar离子受到的电场力增加, 于是有更多的Ar离子受靶负电位作用而进入靶前等离子体中; 同时, 靶电压的提高, 也使放电更加剧烈, 也造成Ar离子总量的增加, 故随靶电压的增加, Ar离子的光谱强度增加。Cr原子的产生主要来自于溅射, 而溅射主要是由Ar离子轰击靶材而产生, 故Cr原子含量的变化取决于Ar离子的变化, 其变化规律与Ar离子几乎一致。靶电压较低时, 其溅射材料离化率非常低, 因此Cr离子的产量也非常低。随着靶电压的增加, 大量的二次电子发射出来, 并与溅射出来的Cr原子进行充分碰撞而使其离化, 这时Cr离子的数量将会大大增加, 如图6所示。

相对于不耦合高压的情况, 施加高压后, 所有粒子的光谱强度都明显增加, 尤其是在靶电压较高时, 此时靶电压值更接近于负高压值, 直接决定等离子体放电强度的Ar离子、Cr原子和Cr离子都有较大范围的增强, 如图6所示。随着耦合高压的增加, 两负压的差距越来越大, 空心阴极作用减弱, 使得这三种粒子的光谱强度随负高压的增加转而下降, 但是毕竟空心阴极作用还在, 其光谱强度下降并不是很大。对于Cr离子, 其光谱强度在靶电压大于780 V后随耦合高压的增加而增加, 这是由于Cr离子的产量主要决定于系统中电子的数量, 较高的

耦合高压会产生大量的二次电子, 有利于溅射材料的离化。对于 Ar 原子, 虽然空心阴极的产生使得原子的激发能力增加, 但其变化规律几乎与其他粒子的变化规律相反, 其光谱强度在靶电压较低时增加明显, 而在靶电压较高时却增加较少。这是由于在靶电压较小时, 靶前等离子体的温度较低, Ar 原子总量多, 其促进作用自然明显, 而随着靶电压的增加, 靶前等离子体的温度迅速上升, 尤其是耦合高压的增加导致的基体温度升高<sup>[32]</sup>, 同样也会加速等离子体温度的提升, 故 Ar 原子总量迅速下降, 其促进作用也明显降低。

耦合高压位置对靶前等离子体中各粒子的光谱强度的影响相对简单, 随着高压与靶距离的增加, 空心阴极效应减弱, Ar 离子、Cr 原子和 Cr 离子的光谱强度均随距离的增加而减弱。相对来说, 只有 Ar 原子的光谱强度随距离的增加变化较复杂, 呈现出先下降后增加的趋势, 如图 7 所示, 这主要与靶前等离子体中 Ar 原子的扩散与补充有关。在耦合高压与靶的距离较小时, 两负压之间空间较小, 且两负压上均产生较高的温度, 因此其中的 Ar 原子很少, 且周围的 Ar 原子几乎不会进入补充, 故 Ar 原子总量变化不大, 此时随着空心阴极放电的减弱, 其 Ar 原子光谱强度下降。而随着耦合高压与靶的距离的增加, 基体高压引起的升温对靶前等离子体的影响越来越弱, 而此时周围气体中的 Ar 原子有机会进入补充, 故其光谱强度又明显增强。

高压耦合后, 气体粒子的离化率受到耦合高压明显的促进作用, 而相对来说, 金属粒子的离化率并没有明显变化, 如图 8 所示, 这与之前对靶电流的分析一致。虽然高压耦合后, 会与靶电压形成双向负压, 产生空心阴极效应, 极大地提高系统等离子体密度, 但主要是增强 Ar 的离化效率, 而由于耦合高压远离靶材, 其增加对位于靶材附近的溅射原子离化的增强作用十分有限。耦合高压位置对 Ar 和 Cr 离化率的影响几乎是线性变化, 随距离增加, 强化作用减弱, 两者都逐渐下降, 如图 9 所示。

## 5 结 论

本文针对我们提出的基于高功率脉冲磁控溅射源的等离子体注入与沉积技术的放电特性进行研究, 探索了不同的耦合高压条件下, HPPMS 放电靶电流、等离子体中各主要成分及 Ar, Cr 离化率

随靶电压增加的变化规律。结果发现耦合高压后, HPPMS 放电强度得到明显增强, 其中气体放电的增强作用明显强于金属放电, 但在自溅射为主的靶电压范围内, 金属放电增强加剧。该增强放电主要来自于耦合高压自辉光放电, 其与 HPPMS 电压形成空心阴极效应及增强的双极扩散效应。本文探索了双向负压条件下的放电机理, 增强了我们对等离子体放电的认识, 同时也为高功率脉冲磁控溅射源在等离子体离子注入与沉积领域的应用奠定了理论基础。

## 参 考 文 献

- [1] Conrad J R, Castagna T, Am B 1986 *Phys. Soc.* **31** 1479
- [2] Li X, Tang Z A, Ma G J, Wu Z M, Deng X L 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 692
- [3] Man B Y, Zhang Y H, Lü G H, Liu A H, Zhang Q G, Guzman L, Adami M, Miotello A 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 837 (in Chinese) [满宝元, 张运海, 吕国华, 刘爱华, 张庆刚, Guzman L, Adami M, Miotello A 2005 物理学报 **54** 837]
- [4] Bilek M M M, McKenzia D R, Tarranta R N, Limb S H M, McCulloch D G 2002 *Surf. Coat. Technol.* **156** 136
- [5] Zhang G L, Wang J L, Liu Y F, Liu C Z, Yang S Z 2004 *Chin. Phys.* **13** 1309
- [6] Liu J, Liu B W, Xia Y, Li C B, Liu S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 148102 (in Chinese) [刘杰, 刘邦武, 夏洋, 李超波, 刘肃 2012 物理学报 **61** 148102]
- [7] Anders A 1997 *Surf. Coat. Technol.* **93** 158
- [8] Anders S, Anders A, Dickinson M R, MacGilt R A, Brown I G 1996 *Proc. of XVIIth Int. Symp. Disch. El. Insul. Vacuum* Berkeley, USA, July 2–6, 1996 p904
- [9] Kouznetsov V, Maca'k K, Schneider J M, Helmersson U, Petrov I 1999 *Surf. Coat. Technol.* **122** 290
- [10] Bohlmark J, Gudmundsson J T, Alami J, Latteman M, Helmersson U 2005 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33** 346
- [11] Bohlmark J, Lattemann M, Gudmundsson J T, Ehiasarian A P, Gonzalvo Y A, Brenning N, Helmersson U 2006 *Thin Solid Films* **515** 1522
- [12] Horwat D, Anders A 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 135210
- [13] Ehiasarian A P, Gonzalvo Y A, Whitmore T D 2007 *Plasma Processes Polym.* **4** S309
- [14] Tian X B, Wu Z Z, Gong C Z 2010 *China Patent* 201010213894.4 2010-06 (in Chinese) [田修波, 吴忠振, 巩春志 2010 中国专利 201010213894.4 2010-06]
- [15] Wu Z Z, Tian X B, Shi J W, Gong C Z, Yang S Q, Chu P K 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **69** 033511
- [16] Wu Z Z, Tian X B, Gong C Z, Yang S Q 2013 *Rare Metal Mater. Eng.* **42** 405 (in Chinese) [吴忠振, 田修波, 巩春志, 杨士勤 2013 稀有金属材料与工程 **42** 405]
- [17] Wu Z Z, Tian X B, Wang Z M, Gong C Z, Yang S Q, Tan C M 2011 *Appl. Surf. Sci.* **258** 242

- [18] Duan W Z 2010 *M.S. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [段伟赞 2010 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [19] Tian X B, Wu Z Z, Shi J W, Li X P, Gong C Z, Yang S Q 2010 *Chin. Vac.* **47** 44 (in Chinese) [田修波, 吴忠振, 石经纬, 李希平, 巩春志, 杨士勤 2010 真空 **47** 44]
- [20] Carsten E, George C, Chan G, Buscher W, Hieftje G M 2008 *Spectrochim. Acta B* **7** 619
- [21] Duan W Z 2011 *M.S. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [段伟赞 2011 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [22] Kirsch B, Hanamura S, Winefordner J D 1984 *Spectrochim. Acta B* **39** 955
- [23] Poucques L D, Imbert J C, Boisse-Laporte C, Bretagne J, Ganciu M, Teul-Gay L, Touzeau M 2006 *Czech. J. Phys.* **56** B1300
- [24] Kadlec S 2007 *Plasma Processes Polym.* **4** S419
- [25] Gong C Z, Zhu Z T, Shi J W, Yang S Q, Tian X B, Chu P K 2010 *Surf. Coat. Technol.* **204** 2996
- [26] Oks E, Anders A 2010 *Rev. Sci. Instrum.* **81** 02B306
- [27] Wu Z Z, Tian X B, Wang Z M, Gong C Z, Yang S Q 2011 *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **31** 459 (in Chinese) [吴忠振, 田修波, 王泽明, 巩春志, 杨士勤 2011 真空科学与技术学报 **31** 459]
- [28] Mu Z X, Mu X D, Wang C, Jia L, Dong C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 015204 (in Chinese) [牟宗信, 牟晓东, 王春, 贾莉, 董闯 2011 物理学报 **60** 015204]
- [29] Wang Z M 2010 *M.S. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [王泽明 2011 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [30] Anders A, Andersson J Ehiasarian A P 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 113303
- [31] Anders A 2010 *J. Vac. Sci. Technol. A* **28** 783
- [32] Wu Z Z, Tian X B, Wei Y Q, Gong C Z, Yang S Q, Pan F, Chu P K 2013 *Surf. Coat. Technol.* **236** 320

# Enhanced discharge of high power pulsed magnetron sputtering coupling with high voltage\*

Wu Zhong-Zhen<sup>1)2)†</sup> Tian Xiu-Bo<sup>2)</sup> Pan Feng<sup>1)</sup> Ricky K. Y. Fu<sup>3)</sup> Paul K. Chu<sup>3)</sup>

1) (School of Advanced Materials, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China)

2) (State Key Laboratory of Advanced Welding Production and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

3) (Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Tat Chee Avenue, Kowloon, Hong Kong, China)

(Received 25 March 2014; revised manuscript received 13 May 2014)

## Abstract

Plasma source ion implantation and deposition, as an effective technology to produce functional coatings with high adhesion and density, possesses the wide application prospect, especially in the deposition of coatings that work in high loading service conditions. The key component of this technology is the metal plasma source, which is now based on pulsed cathodic arc with complex source structure and magnetic filtration because of the “macro-droplets” in the ion flux. In this paper, we present another metal plasma source, high power pulsed magnetron sputtering (HPPMS), and investigate the discharge characteristics at different coupling high-voltages by optical emission spectroscopy. The results show that significant improvements are found in the discharge target current and main particles in the plasma. The improvement in gas discharge by the coupling high-voltage is greater than in metal discharge which could increase obviously in the self-sputtering stage with higher target voltage discharge. Last but not least, in this paper we discuss the discharge enhancing mechanism of coupling high-voltage. It is found that the self-excited glow discharge of coupling high-voltage, the hollow-cathodic effect induced by face-to-face negative voltages of HPPMS and coupling high-voltage, and the enhanced ambipolar diffusion of the coupling high-voltage can all play a considerable role in HPPMS discharge.

**Keywords:** high power pulsed magnetron sputtering, coupling high-voltage, discharge target current, plasma optical emission spectroscopy

**PACS:** 52.80.-s, 52.25.Jm, 52.70.-m, 52.70.Ds

**DOI:** 10.7498/aps.63.185207

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51301004, U1330110) and the Shenzhen Science and Technology Research Grant, China (Grant Nos. SGLH20120928095706623, JCYJ20120614150338154, CXZZ20120829172325895).

† Corresponding author. E-mail: [wuzz@pkusz.edu.cn](mailto:wuzz@pkusz.edu.cn)