深振荡磁控溅射放电等离子体脉冲特性*

高剑英 李玉阁 雷明凯†

(大连理工大学材料科学与工程学院, 表面工程实验室, 大连 116024)

(2024 年 3 月 14 日收到; 2024 年 6 月 27 日收到修改稿)

深振荡脉冲磁控溅射 (deep oscillation magnetron sputtering, DOMS) 以一系列微脉冲振荡波形的形式向靶提供能量, 提供高密度等离子体的同时能够实现完全消除电弧放电和提高靶材原子离化率, 实现高质量薄膜的沉积制备. 针对 DOMS 微脉冲放电形式拓宽放电参数空间, 提高工艺灵活性的特点, 建立脉冲等离子体整体模型, 测量充电电压 DC_{int} = 300—380 V 和微脉冲开启时间 τ_{on} = 2—6 μs 的 Cr 靶放电电压电流, 将电压电流波形作为模型输入条件, 获得 DOMS 放电等离子体参数随时间变化规律. 充电电压 300 V, 等离子体峰值密度由 τ_{on} = 2 μs 的 1.34×10^{18} m^{-3} 增至 τ_{on} = 3 μs 的 2.64×10^{18} m^{-3}, τ_{on} 由 3 μs 增至 6 μs 时, 等离子体峰值密度基本不变. 靶材离化率随 τ_{on} 变化趋呈现相近趋势, 由 τ_{on} = 2 μs 的 12% 增至 τ_{on} = 3 μs 的 20%, τ_{on} 进一步增至 6 μs, 离化率基本保持不变. 固定 τ_{on} = 6 μs, DC_{int} 由 300 V 升高至 380 V, 等离子体峰值密度由 2.67×10^{18} m^{-3} 增至 3.90×10^{18} m^{-3}, 金属离化率由 21% 增至 28%. DOMS 放电具有高功率脉冲磁控溅射典型的金属自溅射现象, 峰值自溅射参数 Π_{peak} 随功率密度线性增大, 表明峰值功率密度是调控 DOMS 放电中金属自溅射的主要参数. Π_{peak} 最高达到 0.20, 金属自溅射程度远高于常规脉冲直流磁控溅射, 等离子体密度和沉积通量中金属离化率提高, 原子沉积带来的阴影效应减轻, 是 DOMS 沉积薄膜质量提高的原因.

关键词: 深振荡磁控溅射, 磁控等离子体, 整体模型, Cr 靶, 金属自溅射

PACS: 52.27.–h, 52.77.Dq **DOI:** 10.7498/aps.73.20240364

1 引 言

高功率脉冲磁控溅射 (high power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 技术向溅射靶提供超过 0.5 kW/cm^2 的峰值功率密度, 通过 5—400 Hz 的低脉冲重复频率和 1%—30% 的低占空比保证平均功率与常规直流磁控溅射相当, 能够获得峰值密度 10^{18}—10^{20} m^{-3} 的高密度等离子体, 靶材原子离化率达 90% 以上[1], HiPIMS 沉积薄膜显微结构与常规磁控溅射工艺相比明显改善[2–4]. 然而高峰值功率时 HiPIMS 放电容易转变为电弧放电, 使靶材熔化产生液滴, 降低沉积薄膜质量[5]. 此外, 由于高度离化的靶材原子在电压作用下被吸回靶, HiPIMS 沉积速率低于常规磁控溅射, 制约了 HiPIMS 广泛应用[6]. 深振荡磁控溅射 (deep oscillation magnetron sputtering, DOMS) 技术以一系列微脉冲振荡波形的形式向靶提供能量, 提供高密度等离子体的同时能够实现完全消除电弧放电[7], 拓宽了放电参数空间, 提高了工艺灵活性, 成为国内外研究热点[8–10]. 目前 DOMS 研究主要集中在工艺参数对沉积薄膜成分、结构以及性能的影响[11,12]. Lin 等[7] 采用 DOMS 消除了沉积绝缘 TiO_2 薄膜过程中的打弧现象, 随着微脉冲开启时间由 4 μs 增至 12 μs, 峰值功率由 47 kW 增至 231 kW, 低峰值功率时薄膜主要为 anatase 相, 高峰值功率下离子轰击动能增加, 促进 rutile 相形成, 同时薄膜致密度提高、晶粒细化, 薄膜硬度

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2018YFA0704603) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mklei@dlut.edu.cn

和杨氏模量增大, 光学性能优于低功率下获得的 anatase 相薄膜. Ferreira 等 [13] 采用 DOMS 沉积了 Cr, Ta, CrN 和 TiSiN 四种薄膜, 通过调控充电电压使峰值功率由 26 kW 增至 148 kW, 高峰值功率放电时, 高能中性粒子轰击导致薄膜缺陷密度增大, 而较低的峰值功率能够获得适当的靶材离化率, 减轻直流磁控溅射沉积阴影效应, 同时避免高能中性粒子轰击, 获得致密无缺陷的薄膜. Belosludtsev 等 [14] 采用 DOMS 技术在 120 ℃ 下反应溅射沉积成分连续可控的 AlON 薄膜, 表面未出现 Al 大颗粒, 表明 DOMS 有效抑制了放电过程中的打弧现象, 随 N 含量增大, 薄膜结构由非晶转变为 wurtzite 相, 波长 550 nm 入射光折射率由 1.69 单调增至 1.95, 薄膜成分为 $Al_{47}O_{11}N_{42}$ 时达到最高硬度 19 GPa.

与薄膜沉积工艺研究相比, DOMS 等离子体放电特性相关研究较少. Yokoyama 等 [10] 采用时间分辨发射光谱诊断了 DOMS 技术溅射 Ti 靶等离子体, 确认了 DOMS 等离子体由气体向金属放电的转变, 指出金属电离机制主要为电子碰撞电离而非常规磁控溅射中的潘宁电离. Sanekata 等 [9] 采用质谱仪对 DOMS 技术溅射 Ti 靶等离子体进行诊断, 结果表明基体处离子密度随微脉冲放电逐渐上升, 其中气体和金属离子密度分别在第 3 个和第 5 个脉冲后达到稳定. Gao 等 [15] 采用流体模型分析了 DOMS 沉积 Cr 薄膜过程中等离子体输运行为, 计算了沉积过程中等离子体传递给生长薄膜的动能和势能, 分析了等离子体特性与薄膜组织结构之间的关系, 并从组织致密化、溅射产额效应和离子回吸三方面解释了 DOMS 沉积速率相对直流磁控溅射下降的原因.

DOMS 工艺参数主要包括充电电压、微脉冲开启/关闭时间、宏脉冲长度、宏脉冲重复频率等, 其中充电电压 DC_{int} 和微脉冲开启时间 τ_{on} 决定了放电峰值功率, 是 DOMS 的关键参数. 本研究选择 Cr 作为靶材, 建立 DOMS 离化区等离子体整体模型, 分析 DOMS 等离子体放电机制, 讨论充电电压 DC_{int} = 300—380 V 和微脉冲开启时间 τ_{on} = 2—6 μs 对离化区等离子体特性的影响, 为优化 DOMS 沉积薄膜工艺提供理论基础.

2 实 验

放电实验采用四靶非平衡闭合场高功率脉冲磁控溅射系统, 系统真空腔室尺寸 Φ600 mm × 800 mm, 靶材选择 Cr (99.95%), 尺寸为 440 mm×140 mm, 电源为 Zpulser 公司 Cyprium™ Ⅲ高功率脉冲磁控溅射电源. 工作气体为 Ar (99.999%), 工作气压 0.3 Pa. 充电电压为 300—380 V, 宏脉冲开启时间为 1000 μs, 微脉冲开启时间 τ_{on} = 2—6 μs, 微脉冲关闭时间 τ_{off} = 30 μs. 详细放电参数见表 1. 采用 Tektronix TDS 2014 C 示波器采集放电电压和电流曲线. 图 1 给出了 DC_{int} = 300 V, τ_{on} = 2 μs 时典型放电靶电压、电流波形.

表 1 不同微脉冲开启时间 DOMS 放电参数

Table 1. Discharge parameters of DOMS using different micropulse on-time.

充电电压/V	微脉冲开启时间τ_{on}/μs	峰值电压/V	峰值电流/A	峰值功率/kW
300	2	635.8	27.5	14.4
300	3	729.0	50.6	29.8
300	4	714.4	49.4	29.2
300	5	726.0	51.5	31.0
300	6	731.6	51.5	30.8
340	6	810.6	63.8	42.2
380	6	870.7	73.5	48.7

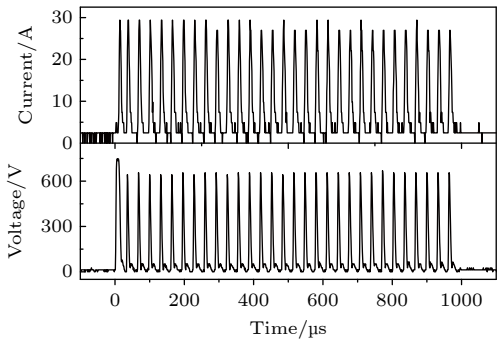

图 1 充电电压 300 V、微脉冲开启时间 2 μs 时, DOMS 靶电压和电流波形

Fig. 1. Typical target voltage and current waveforms of a DOMS discharge with τ_{on} = 2 μs and DC_{int} = 300 V.

3 等离子体整体模型

HiPIMS 中, 大部分等离子体反应发生在离化区内, 常规模拟手段难以描述其复杂的等离子体成分和反应过程. 整体模型是空间平均的等离子体化学模型, 忽略了空间变量, 通过常微分方程组描述复杂的等离子体放电过程, 计算速度快, 占用计算资源少, 适用于高密度 HiPIMS 等离子体 [16]. 整体模型方程组包括粒子平衡方程和电子能量平衡方

表 2 DOMS 溅射 Cr 靶主要等离子体反应

Table 2. Reactions considered in DOMS plasma using a Cr target.

反应	阈值/eV	速率系数/($m^3 \cdot s^{-1}$)
$e + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e$	15.76	$2.3\times10^{-14}T_e^{0.59}\exp(-17.44/T_e)$
$e + Ar \rightarrow Ar^m + e$	11.56	$2.5\times10^{-15}T_e^{0.74}\exp(-11.56/T_e)$
$e + Ar^m \rightarrow Ar^+ + 2e$	4.20	$6.8\times10^{-15}T_e^{0.67}\exp(-4.2/T_e)$
$e + Cr \rightarrow Cr^+ + 2e$	6.76	$4.12\times10^{-13}T_e^{-0.151}\exp(-10.71/T_e)$
$e + Cr^+ \rightarrow Cr^{2+} + 2e$	16.49	$5.27\times10^{-14}T_e^{0.087}\exp(-22.05/T_e)$
$Ar^+ + Cr \rightarrow Ar + Cr^+$	—	1×10^{-15}
$Ar^m + Cr \rightarrow Ar + Cr^+ + e$	—	3.3×10^{-16}

程. 粒子平衡方程表示为

$$\frac{\mathrm{d}n_X}{\mathrm{d}t} = \sum G_X - \sum L_X, \tag{1}$$

其中, 方程等号左边是粒子密度变化速率, n_X 是粒子 X 的密度, 模型考虑的粒子包括一次和二次电子、基态和亚稳态氩原子、氩离子、金属原子以及一价、二价金属离子. 等号右边 G_X 和 L_X 分别是等离子体反应和扩散过程造成的粒子的产生和损失项, 例如电离、溅射、动量转移等. 模型考虑的等离子体反应以及相应的反应能量阈值和速率系数在表 2 列出. 以 Cr 原子为例, 平衡方程为

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{Cr}}}{\mathrm{d}t} = & -\left(K_{\mathrm{Miz}}n_{\mathrm{e}} + K^{\mathrm{H}}_{\mathrm{Miz}}n^{\mathrm{H}}_{\mathrm{e}}\right)n_{\mathrm{Cr}} \\ & - K_{\mathrm{P}}n_{\mathrm{Ar}^m}n_{\mathrm{Cr}} - K_{\mathrm{chex}}n_{\mathrm{Ar}^+}n_{\mathrm{Cr}} \\ & - \Gamma_{\mathrm{Cr,diff}}\left(S_{\mathrm{IR}} - S_{\mathrm{RT}}\right)/V_{\mathrm{IR}} \\ & + \left(\Gamma_{\mathrm{Ar}^+}\gamma_{\mathrm{Ar}^+} + \Gamma_{\mathrm{Cr}^+}\gamma_{\mathrm{Cr}^+}\right)S_{\mathrm{RT}}/V_{\mathrm{IR}},\end{aligned} \tag{2}$$

其中, K 表示速率系数, Γ 是粒子通量, γ 是 Cr 靶材溅射产额, 由 TRIM 软件得到[17], S_{IR}, S_{RT} 和 V_{IR} 分别为离化区表面积、靶表面跑道面积和离化区体积, 上标 H 表示热电子, 即经过阴极鞘层加速的二次电子. 等号右边前三项分别为电子碰撞电离、潘宁电离、电荷交换电离, 最后两项分别表示由离化区向主等离子体区扩散和靶材溅射.

电子能量平衡表示为

$$\frac{3}{2}n_{\mathrm{e}}\frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}t} = E_{\mathrm{htc}}\nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{iz}} + F_{\mathrm{pwr}}\frac{I_{\mathrm{D}}U_{\mathrm{D}}}{\mathrm{e}V_{\mathrm{IR}}} - \frac{T_{\mathrm{e}}}{2}\frac{\Gamma_{\mathrm{e}}S_{\mathrm{IR}}}{V_{\mathrm{IR}}} - \frac{Q}{\mathrm{e}} - \frac{3}{2}T_{\mathrm{e}}\Sigma_{\mathrm{e}}, \tag{3}$$

其中, T_{e} 是电子温度. 等号右边第 1 项为热电子向冷电子转移的能量, $\nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{iz}}$ 表示热电子电离频率, $\nu^{\mathrm{H}}_{\mathrm{iz}}$ E_{htc} 表示热电子向碰撞电离产生冷电子传递的能量. 第 2 项表示电源通过欧姆加热向离化区内电子传递的能量, 拟合参数 F_{pwr} 表示电源能量向电子传递的比例. 第 3 项为电子扩散离开离化区带走的能量. 第 4 项为非弹性碰撞导致的电子能量损失, 包括电离和激发等反应. 最后一项为将新产生的电子加热至冷电子平均温度所需的能量.

靶电流由离子电流和二次电子电流组成, 表示为

$$I_{\mathrm{calc}} = eS_{\mathrm{RT}}\sum_{\mathrm{ion}=\mathrm{Ar}^+,\mathrm{Cr}^+,\mathrm{Cr}^{2+}}\Gamma_{\mathrm{ion}}\left(1+\gamma_{\mathrm{se}}\right), \tag{4}$$

其中, γ_{se} 为离子轰击 Cr 表面的二次电子产额, 由 TRIM 软件计算得到[17]. 调节拟合参数 F_{pwr} 使计算电流与实验采集电流波形吻合, 即可得到相应放电条件下等离子体特性. 图 2 为典型的实验采集和模拟计算得到的 DOMS 放电靶电流, 微脉冲开启时间 $\tau_{\mathrm{on}} = 2$ μs. 为方便对比, 图中给出了 0—200 μs 内的电流曲线. 模拟和实验电流曲线符合较好, 表明此时模型输出的等离子体特性较为准确.

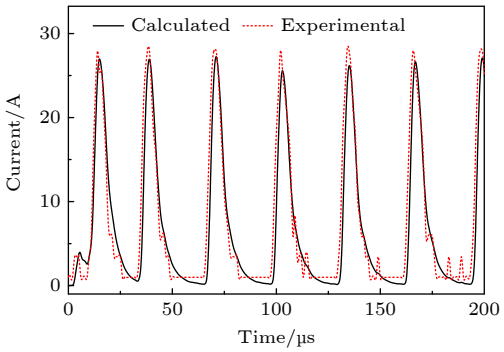

图 2 $\tau_{\mathrm{on}} = 2$ μs 实验采集和模拟计算得到的 DOMS 放电靶电流

Fig. 2. Experimental and calculated current waveforms at $\tau_{\mathrm{on}} = 2$ μs.

4 模拟结果

4.1 DOMS 等离子体特性

图 3 给出了充电电压 300 V、微脉冲开启时间 2 μs 和 6 μs 时, DOMS 等离子体带电粒子密度随

时间的变化. 为方便对比, 图中给出了 0—200 μs 内的等离子体密度变化曲线. 微脉冲开启期间等离子体密度迅速升高, 关闭后下降, 呈现与靶电压电流相似的深振荡形式. DOMS 等离子体主要由工作气体 Ar^+离子组成, 金属离子占比较小, 且以一价的 Cr^+离子为主, 二价 Cr^{2+}离子密度比一价离子低大约两个数量级, 可以忽略不计. 热电子密度比一价金属离子低一个数量级. Cr^+离子达到峰值的时间滞后于 Ar^+离子. 原子电离速率是原子密度、电子密度和电离速率系数三者乘积, 微脉冲开启时, Ar 原子作为工作气体密度较高, 而 Cr 原子密度较低, 此时相同电子密度和温度下 Ar 原子电离速率远大于 Cr 原子, 因此 Ar 首先电离点燃等离子体. 随后 Ar^+离子在靶电压作用下从离化区被吸回靶表面, 溅射靶材产生 Cr 原子, 溅射得到 Cr 原子进入离化区内经过电离得到 Cr^+离子, 因此 Cr^+离子密度峰值滞后于 Ar^+离子. 随着 τ_{on} 由 2 μs 增至 6 μs, 等离子体峰值密度大约增大 1 倍. 图 4 为 τ_{on} = 6 μs、充电电压 340 V 和 380 V 时, DOMS 等离子体带电粒子密度随时间变化. 粒子密度同样呈现振荡形式, 其峰值密度随 DC_{int} 增大. 图 5 给出了 DOMS 等离子体中主要带电粒子峰值密度随微脉冲开启时间和充电电压变化. τ_{on} = 2 μs 时, 电子峰值密度为 1.34×10^{18} m^{-3}, τ_{on} = 3 μs 时增至 2.64×10^{18} m^{-3}, τ_{on} > 3 μs 后电子峰值密度基本不变. Ar^+离子和 Cr^+离子峰值密度随 τ_{on} 变化趋势与电子相似, Ar^+离子由 1.23×10^{18} m^{-3} 增至 2.29×10^{18} m^{-3}, Cr^+离子则由 1.33×10^{17} m^{-3} 增大为 3.89×10^{17} m^{-3}. 固定微脉冲开启时间 6 μs, 带电粒子峰值密度随充电电压线性增大, 电子、Ar^+离子和 Cr^+离子分别增至 3.90×10^{18}, 3.18×10^{18} 和 7.94×10^{17} m^{-3}.

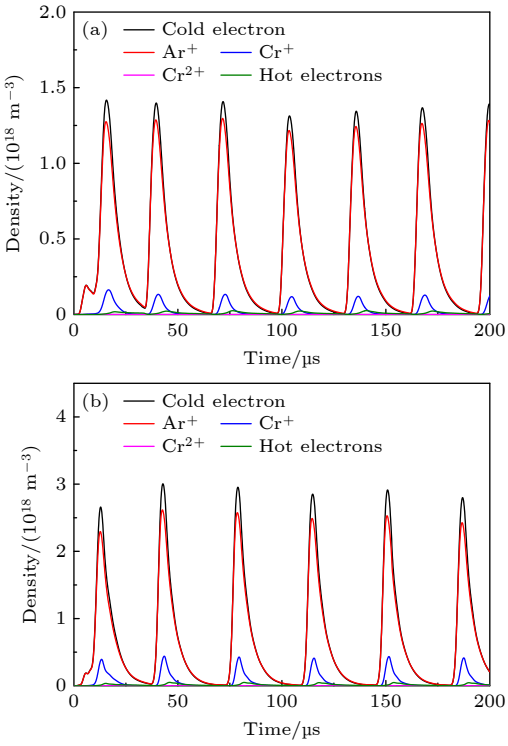

图 3 DOMS 等离子体带电粒子密度随时间变化 (a) τ_{on} = 2 μs; (b) τ_{on} = 6 μs

Fig. 3. Temporal evolution of charged particle densities in DOMS plasmas: (a) τ_{on} = 2 μs; (b) τ_{on} = 6 μs.

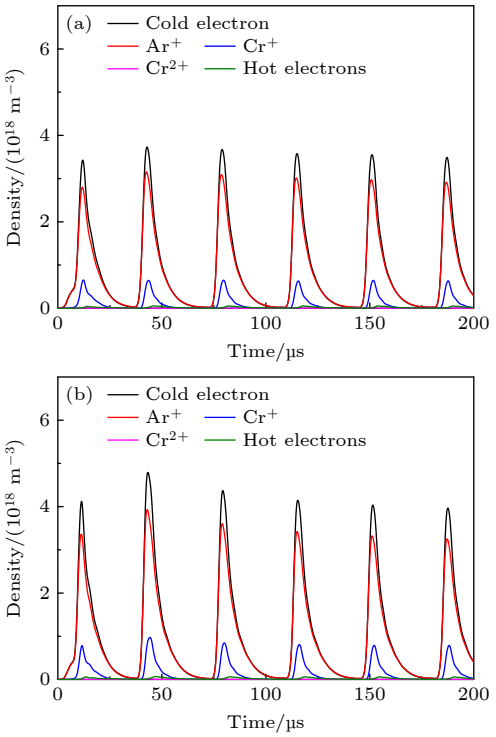

图 4 DOMS 等离子体带电粒子密度随时间变化 (a) DC_{int} = 340 V; (b) DC_{int} = 380 V

Fig. 4. Temporal evolution of charged particle densities in DOMS plasmas: (a) DC_{int} = 340 V; (b) DC_{int} = 380 V.

常规直流磁控溅射中, 等离子体主要由工作气体离子组成, 靶材离化率仅 2%—3%[18]. 高靶材原子离化率是高功率脉冲磁控溅射技术区别于常规直流磁控溅射技术的特征之一. HiPIMS 技术可以大大提高靶材离化率, Cu 靶 HiPIMS 放电靶材离化率甚至超过 90%[19]. 图 6 为 DOMS 等离子体中 Cr 和 Ar 峰值离化率随 τ_{on} 和 DC_{int} 变化. 离化率随 τ_{on} 先增加随后稳定, 与峰值密度变化趋势相似. Cr 离化率由 12% 增至约 20%, Ar 离化率则由 2% 增至 4%, 低于金属离化率, 这是由于 Cr 的第一电离能 6.76 eV 低于 Ar 的 15.76 eV. 虽然 Ar 离化

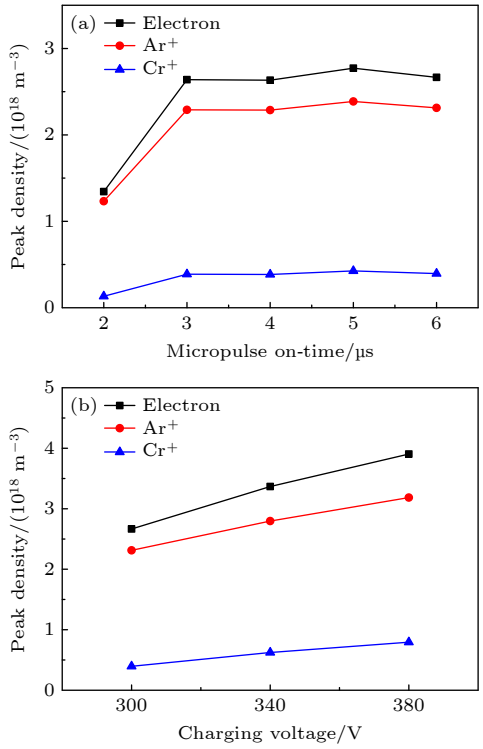

图 5 主要带电粒子峰值密度随不同参数变化 (a) 微脉冲开启时间; (b) 充电电压

Fig. 5. Peak densities of charged particle densities as functions of the different parameters: (a) Micropulse on-time; (b) charging voltage.

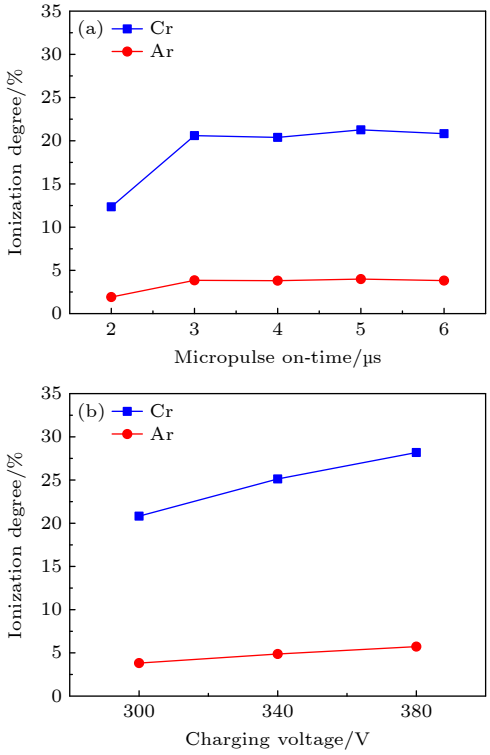

图 6 Cr 和 Ar 峰值离化率随不同参数变化 (a) 微脉冲开启时间; (b) 充电电压

Fig. 6. Peak ionization degrees of Cr and Ar as functions of: (a) Micropulse on-time; (b) charging voltage.

率较低, 但作为工作气体的 Ar 原子密度远大于溅射靶材原子, 因此 Ar^+离子依然是等离子体的主要阳离子. 当充电电压由 300 V 增至 380 V 时, Ar 和 Cr 离化率均线性增大, 分别由 4% 和 21% 增至 6% 和 28%. DOMS 放电等离子体中靶材离化率远高于常规直流磁控溅射技术, 能够有效改善沉积薄膜组织结构. 离子轰击能够向薄膜提供动能和势能, 有利于提高薄膜表面吸附原子迁移率, 减少晶粒内部和晶粒之间孔隙, 提高薄膜致密度, 降低薄膜表面粗糙度. 常规磁控溅射中气体放电为主, 靶材离化率不到 1%, 气体离子轰击薄膜会导致气体原子残留在薄膜中, 造成薄膜残余应力上升进而降低薄膜结合力. DOMS 等高功率脉冲磁控溅射中靶材离化率较高, 靶材离子作为成膜粒子轰击薄膜, 动量传递效率更高且不会造成额外残余应力, 能够更有效地改善薄膜组织结构和性能.

4.2 工作气体稀薄化

当放电电流较高时, 电子碰撞电离、溅射粒子形成的溅射风等作用造成靶附近工作气体密度降低, 即工作气体稀薄化[20]. 图 7 给出了不同微脉冲开启时间和充电电压 DOMS 放电离化区内的归一化 Ar 原子密度. Ar 原子密度在微脉冲开启期间下降, 关闭期间有所恢复, 工作气体密度呈现振荡下降趋势, 5—6 个微脉冲过后密度达到动态平衡. 微脉冲开启时间和充电电压增加均造成 Ar 密度降低, 即气体稀薄化程度增加. 分析 Ar 原子反应动力学可以得到气体稀薄化机制. 图 8 给出了 $\tau_{\rm on}=2$ μs 和 6 μs 时 Ar 原子反应动力学. Ar 原子消耗主要机制是电子碰撞电离, $\tau_{\rm on}=2$ μs 时峰值速率超过 6.0×10^{23} $\rm m^{-3}\cdot s^{-1}$, 而 6 μs 时达到 1.2×10^{24} $\rm m^{-3}\cdot s^{-1}$. Ar 原子消耗机制其次是电子碰撞激发, 溅射风作用仅为电子碰撞电离的 10%. Ar 原子补充的途径是背景气体向离化区扩散和 Ar^+-Cr 电荷转移, 其中以扩散为主, 电荷转移速率比扩散速率小两个数量级. 扩散速率随着放电的进行逐渐上升随后稳定, 这是由于扩散速率取决于背景气体和离化区气体的密度差. 进入和离开离化区的 Ar 原子通量分别为 $\Gamma_{in}=1/4n_{\rm Ar,0}\overline{v}$ 和 $\Gamma_{\rm out}=-1/4n_{\rm Ar}\overline{v}$, 其中 $n_{\rm Ar,\,0}$ 和 $n_{\rm Ar}$ 分别为背景气体和离化区气体密度, $\overline{v}$ 是气体平均速率, 负号代表离化区内 Ar 原子密度减少, $\Gamma_{\rm in}$ 和 $\Gamma_{\rm out}$ 之和即为 Ar 原子净扩散通量 $\Gamma_{\rm diff}=1/4\,(n_{\rm Ar,\,0}-n_{\rm Ar})\,\overline{v}$, 正比于背景气体和离化区气体

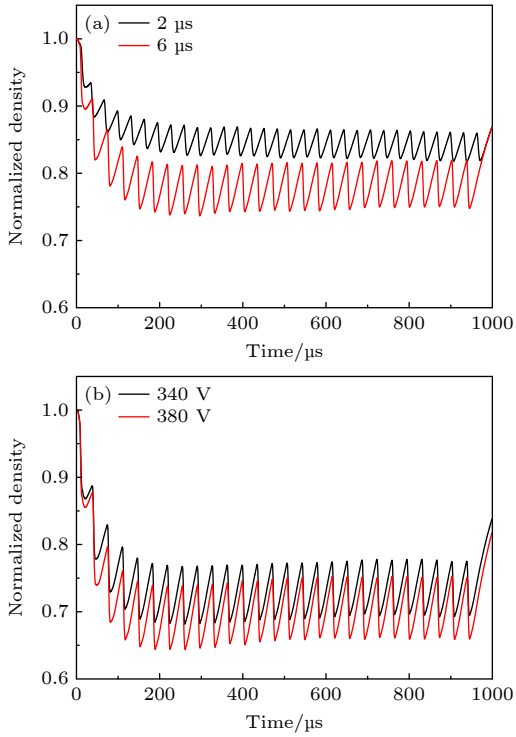

图 7 离化区工作气体归一化密度随时间变化 (a) τ_{on} 为 2 μs 和 6 μs; (b) DC_{int} 为 340 V 和 380 V

Fig. 7. Temporal evolution of normalized density of working gas in the ionization region: (a) τ_{on} = 2 and 6 μs; (b) DC_{int} = 340 and 380 V.

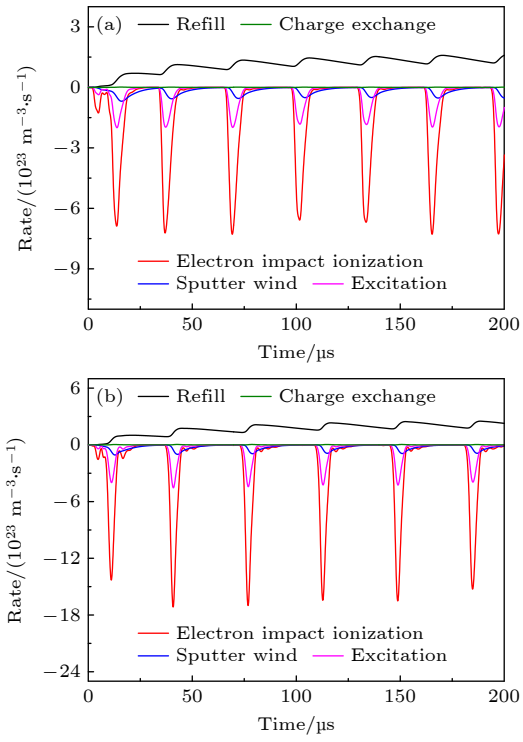

图 8 充电电压 300 V, Ar 原子反应动力学 (a) τ_{on} = 2 μs; (b) τ_{on} = 6 μs

Fig. 8. Dynamics of Ar atoms at DC_{int} = 300 V: (a) τ_{on} = 2 μs; (b) τ_{on} = 6 μs.

密度差 ($n_{Ar,0} - n_{Ar}$). 随着放电进行, 离化区 Ar 原子密度逐渐降低, 如图 7 所示, 密度差逐渐增大, 在大约 5—6 个微脉冲后达到稳定, 因此扩散速率呈现的趋势如图 8 所示. 充电电压增至 340 V 和 380 V 时, Ar 动力学与 300 V 时相似, 幅值随充电电压线性增大.

5 分析与讨论

金属自溅射是指 HiPIMS 放电时, 靶表面溅射出来的金属原子经过电离形成离子, 在电场作用下回吸到靶表面并参与溅射靶材. 常规直流磁控溅射技术中, 金属离化率仅有 2%—3%, 金属自溅射程度极低, 因此沉积通量主要由金属原子构成, 薄膜生长过程中主要受到气体离子轰击. HiPIMS 通过金属自溅射不仅获得高密度等离子体, 而且等离子体中金属密度增加, 靶材离化率提高 [2,21]. 金属自溅射程度越高, 放电等离子体越倾向于金属主导, 轰击薄膜表面的离子通量中气体离子占比越小, 薄膜致密度越高. 在一定条件下甚至无需工作气体即可实现金属自持自溅射放电. 然而过于剧烈的金属自溅射会导致电流不受控增长, 容易发生打弧甚至使靶材熔化, 反而降低薄膜质量. Anders 采用参数 Π 衡量自溅射程度 [2], 表示为

$$\Pi = \alpha\beta\gamma, \tag{5}$$

其中, α, β 和 γ 分别是金属离化率、金属离子回吸到靶表面概率和靶材自溅射产额. 随着功率提高, 自溅射参数 Π 逐渐增大, 当 $\Pi = 1$ 时, 自溅射处于自持状态, 当 $\Pi > 1$ 时, 自溅射处于失控状态.

DOMS 作为最新的 HiPIMS 衍生技术, 峰值功率密度相对 HiPIMS 较低, 脉冲宽度较窄, 金属自溅射行为与常规 HiPIMS 不同. 根据整体模型计算结果, 提取金属的 α, β 和 γ 并计算自溅射参数 Π. 图 9 给出了微脉冲开启时间 τ_{on} = 2 μs 和 6 μs 以及充电电压 DC_{int} = 340 V 和 380 V 时 Π 随时间的变化. 在微脉冲开启期间 Π 迅速上升, 表明金属参与等离子体放电, 而脉冲关闭期间下降至 0. 微脉冲开启时间增加, 参数 Π 峰值增大, 表明更长的开启时间有利于金属自溅射发展. 充电电压 DC_{int} 提高, 靶材离化率、靶材离子回吸概率和自溅射产额均增大, 因此参数 Π 峰值随 DC_{int} 上升. 常规 HiPIMS 脉冲宽度一般为数十至数百 μs, 工

作气体稀薄化和金属自溅射程度更高[20]. DOMS技术微脉冲开启时间一般为数 μs, 且峰值功率低于常规 HiPIMS, 但 DOMS 放电中依然存在金属自溅射现象, 这是由于 DOMS 相对较高的靶电压导致金属自溅射产额和回吸概率较高. 此外, DOMS 短脉冲放电形式使 Ar 在微脉冲关闭期间密度有所恢复, 打断放电向 $\Pi > 1$ 的金属自溅射失控状态转变, 在提供高密度等离子体的同时防止打弧.

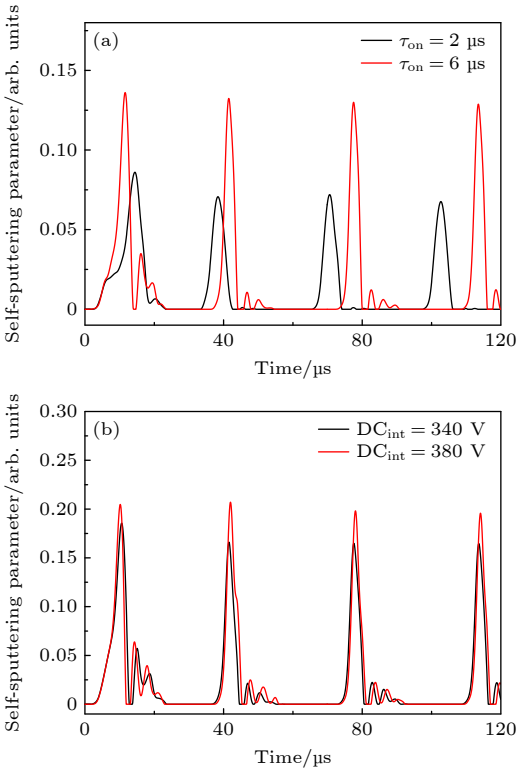

图 9 金属自溅射参数随时间变化 (a) τ_{on} 为 2 和 6 μs; (b) DC_{int} 为 340 和 380 V

Fig. 9. Temporal evolution of metal self-sputtering parameter: (a) τ_{on} = 2 and 6 μs; (b) DC_{int} = 340 and 380 V.

图 10 给出了峰值金属自溅射参数 Π_{peak} 随微脉冲开启时间 τ_{on}、充电电压 DC_{int} 以及峰值功率密度的变化. Π_{peak} 随 τ_{on} 先从 0.07 增至 0.13 随后基本不变, 与峰值等离子体密度随 τ_{on} 变化趋势相似, 而 Π_{peak} 随 DC_{int} 线性增大, 最高达到 0.20. 图 10(c) 给出了不同工艺参数下 Π_{peak} 随峰值功率密度变化, 其中蓝色和黑色空心点为靶面积 616 cm^2、工作气压 0.3 Pa 得到的结果, 红色点表示靶面积 225 cm^2、工作气压 0.8 Pa. 靶面积 616 cm^2、工作气压 0.3 Pa, τ_{on} 由 2 μs 增至 3 μs 时, 峰值功率密度由 0.023 kW/cm^2 增至 0.050 kW/cm^2, 自溅射参数随之上升, 但 τ_{on} = 3—6 μs 时 DOMS 峰值功率密度和自溅射参数基本不变. τ_{on} = 6 μs, 增加充电电压至 380 V 能够进一步提高峰值功率密度, Π_{peak} 随之线性增大, 表明峰值功率密度是调控金属自溅射行为的关键参数. 在靶面积 616 cm^2、工作气压 0.3 Pa 条件下, Π_{peak} 最高达到 0.20, 虽未达到自持自溅射状态, 但金属自溅射一定程度上参与放电, 能够提高等离子体密度和沉积通量中金属离子比例, 有利于减轻原子沉积造成的阴影效应[22], 提高沉积薄膜质量. 减小靶面积至 225 cm^2, 充电电压由 280 V 增至 400 V, 峰值功率密度达

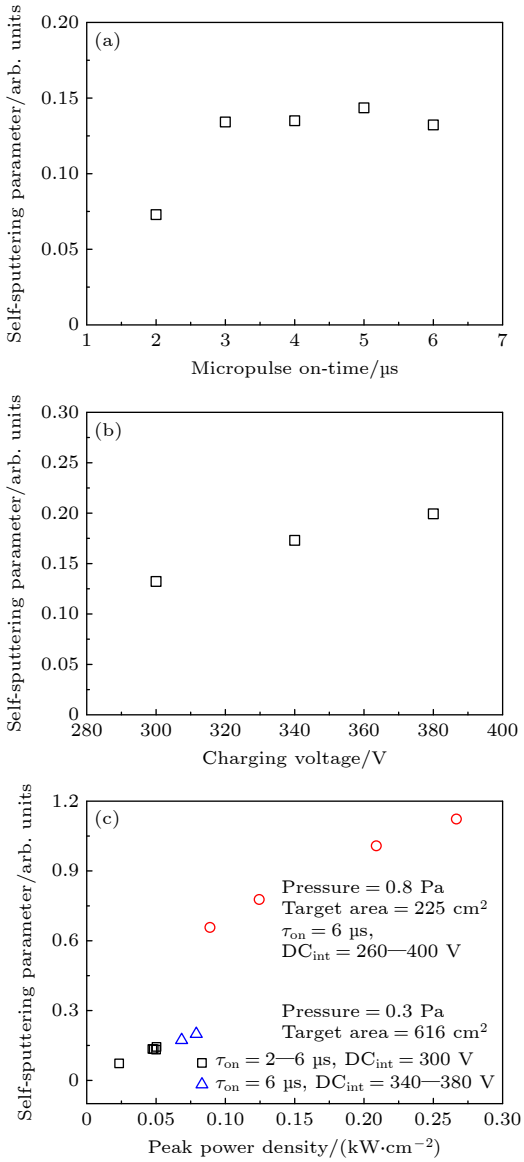

图 10 峰值金属自溅射参数随不同参数变化 (a) 微脉冲开启时间; (b) 充电电压; (c) 峰值功率密度

Fig. 10. Peak self-sputtering parameter as function of different parameters: (a) Micropulse on-time; (b) charging voltage; (c) peak power density.

到 0.089—0.267 kW/cm^2, 金属自溅射参数 $\Pi_{\rm peak}$ 随之线性增大, 甚至超过自持自溅射阈值 1, 表明金属自溅射短暂进入失控状态. 采用较小的阴极靶得到的峰值自溅射参数更高, 这是由于功率密度更高, 有利于溅射金属原子电离, 虽然其工作气压 0.8 Pa 高于 0.3 Pa, 但高功率密度产生的高电子密度使 Ar 电离速率达到 1.2×10^{25} m$^{-3}\cdot$s^{-1}, 因此气体稀薄化程度较高, 进一步促进气体放电向金属自溅射放电转变. DOMS 技术可以通过微脉冲开启时间和充电电压调控峰值功率密度, 充电电压调控峰值功率密度作用更明显. 放电等离子体中金属自溅射强度取决于峰值功率密度, 表现为金属自溅射参数 $\Pi_{\rm peak}$ 随峰值功率密度线性增大.

6 结 论

1) 建立了深振荡磁控溅射等离子体整体模型, 采集充电电压 300 V、微脉冲开启时间 $\tau_{\rm on}$ = 2—6 μs 以及充电电压 $DC_{\rm int}$ = 300—380 V、微脉冲开启时间 $\tau_{\rm on}$ = 6 μs 的放电电压电流波形输入整体模型, 分析 DOMS 等离子体脉冲放电特性以及金属自溅射在放电中的作用.

2) $DC_{\rm int}$ = 300 V, $\tau_{\rm on}$ = 2 μs 时, Ar 离化率为 2%, 低于 Cr 离化率 12%, 离子成分以 Ar^+离子为主, Cr^+离子占比较低, 二价 Cr^{2+}离子密度可以忽略不计. 随着微脉冲开启时间增加, 等离子体峰值密度由 2 μs 的 1.34×10^{18} m^{-3} 增至 3 μs 的 2.64×10^{18} m^{-3}, 随后基本不变. 金属离化率呈现相似变化趋势, 由 12% 增至 20% 随后不变. 充电电压由 300 V 升高至 380 V, 等离子体峰值密度由 2.67×10^{18} m^{-3} 线性增至 3.90×10^{18} m^{-3}, 金属离化率由 21% 增至 28%.

3) DOMS 离化区内发生气体稀薄化现象, 宏脉冲初始阶段工作气体密度振荡下降, 5—6 个微脉冲后达到动态平衡, 稀薄化程度随峰值功率密度增加. Ar 原子密度动力学分析表明 Ar 消耗的主要机制是电子碰撞电离, 其次是电子碰撞激发, 溅射风导致的消耗速率约为电子碰撞电离的 10%.

4) DOMS 放电出现 HiPIMS 典型的金属自溅射现象, 峰值自溅射参数随功率密度线性增大, 表明峰值功率密度是调控 DOMS 放电中金属自溅射程度的重要参数. $DC_{\rm int}$ = 380 V, $\tau_{\rm on}$ = 6 μs 时, $\Pi_{\rm peak}$ 达到 0.20, 表明有一定程度的金属自溅射发生, 有利于提高等离子体密度和沉积通量中金属离化率.

参考文献

[1] Kouznetsov V, Macák K, Schneider J M, Helmersson U, Petrov I 1999 *Surf. Coat. Technol.* **122** 290
[2] Anders A 2011 *Surf. Coat. Technol.* **205** S1
[3] Sarakinos K, Alami J, Konstantinidis S 2010 *Surf. Coat. Technol.* **204** 1661
[4] Greczynski G, Petrov I, Greene J E, Hultman L 2019 *J. Vac. Sci. Technol. A* **37** 60801
[5] Christie D J, Tomasel F, Sproul W D, Carter D C 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 1415
[6] Hajihoseini H, Čada M, Hubička Z, Ünaldi S, Raadu M A, Brenning N, Gudmundsson J T, Lundin D 2019 *Plasma* **2** 201
[7] Lin J L, Wang B, Sproul W D, Ou Y X, Dahan I 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 84008
[8] Wang H Q, Ou Y X, Hua Q S, Qiu M S, Shuai Q L, Fu W 2022 *J. Beijing Normal Univ. (Nat. Sci.)* **58** 775 (in Chinese) [王浩琦, 欧伊翔, 华青松, 邱马顺, 帅麒麟, 付薇 2022 北京师范大学学报 (自然科学版) **58** 775]
[9] Sanekata M, Nakagomi Y, Hirayama M, Nishida H, Nishimiya N, Tona M, Yamamoto H, Tsukamoto K, Fuke K, Ohshimo K, Koyasu K, Misaizu F 2022 *J. Appl. Phys.* **131** 243301
[10] Yokoyama E, Sanekata M, Nishimiya N, Tona M, Yamamoto H, Tsukamoto K, Fuke K, Ohshimo K, Misaizu F 2023 *Jpn. J. Appl. Phys.* **62** L1008
[11] Ou Y X, Wang H Q, Pang P, Luo J, Chen L, Liao B, Lei M K, Ouyang X P 2020 *Rare Metal Mat. Eng.* **49** 2476 (in Chinese) [欧伊翔, 王浩琦, 庞盼, 罗军, 陈琳, 廖斌, 雷明凯, 欧阳晓平 2020 稀有金属材料与工程 **49** 2476]
[12] Oliveira J C, Fe Rnandes F, Fe Rreira F, Cavaleiro A 2015 *Surf. Coat. Technol.* **264** 140
[13] Ferreira F, Cavaleiro A, Oliveira J 2021 *J. Mater. Eng. Perform.* **30** 3912
[14] Belosludtsev A, Vlček J, Houška J, Haviar S, Čerstvý R 2020 *Surf. Coat. Technol.* **392** 125716
[15] Gao J Y, Ferreira F, Lei M K 2024 *J. Appl. Phys.* **135** 33301
[16] Gudmundsson J T, Fischer J, Hinriksson B P, Rudolph M, Lundin D 2022 *Surf. Coat. Technol.* **442** 128189
[17] Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P 2010 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **268** 1818
[18] Gudmundsson J T 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 113001
[19] Vlček J, Kudláček P, Burcalová K, Musil J 2007 *Europhys. Lett.* **77** 45002
[20] Huo C, Raadu M A, Lundin D, Gudmundsson J T, Anders A, Brenning N 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 45004
[21] Anders A, Čapek J, Hála M, Martinu L 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 12003
[22] Oliveira J C, Ferreira F, Anders A, Cavaleiro A 2018 *Appl. Surf. Sci.* **433** 934

Plasma characteristics in deep oscillation magnetron sputtering of chromium target*

Gao Jian-Ying Li Yu-Ge Lei Ming-Kai †

(*Surface Engineering Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian* 116024, *China*)

(Received 14 March 2024; revised manuscript received 27 June 2024)

Abstract

A global model for deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) discharge is established to investigate the plasma characteristics in the ionization region. Target voltage and current waveforms with micropulse on-time τ_{on} of 2–6 μs and charging voltage of 300–380 V are acquired and used as an input of the proposed model. The effects of micropulse on-time and charging voltage on the plasma are investigated. At τ_{on} = 2 μs, the DOMS plasma density oscillates with the discharge current waveform. The plasma is mainly composed of Ar^+ ions though the ionization fraction of Ar is only 2%. The proportion of Cr^+ ions is lower but has a relatively high ionization fraction of 12%, and Cr^{2+} ions are negligible. The peak plasma density increases from 1.34×10^{18} m^{-3} at τ_{on} = 2 μs to 2.64×10^{18} m^{-3} at τ_{on} = 3 μs and the metal ionization fraction increases to 20%. Further increasing the on-time leads the peak density and ionization fraction to slightly change. When the charging voltage increases from 300 V to 380 V at τ_{on} = 6 μs, the peak plasma density increases linearly from 2.67×10^{18} m^{-3} to 3.90×10^{18} m^{-3}, and the metal ionization fraction increases from 21% to 28%. The gas rarefaction occurs in the ionization region for DOMS discharge. The gas density oscillates in the initial stage of macropulse, and 5–6 micropulses later it reaches dynamic equilibrium. The Ar density dynamics shows that the Ar consumption is mainly caused by electron impact ionization, followed by electron impact excitation, and the consumption rate caused by sputter wind is about 10% of the electron impact ionization. The typical metal self-sputtering phenomenon of high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) also appears in the DOMS discharge. The peak value of self-sputtering parameter increases linearly with the peak power density rising. This suggests that the peak power density is one of the important parameters to manipulate the metal self-sputtering process in the DOMS discharge. The peak value of self-sputtering parameter reaches up to 0.20, indicating that a certain degree of metal self-sputtering occurs. The plasma density and the ionization fraction of the depositing flux are improved, which relieves the shadowing effect during conventional magnetron sputtering as a result of low ionization degree of sputtered metal.

Keywords: deep oscillation magnetron sputtering, magnetron plasma, global model, Cr target, metal self-sputtering

PACS: 52.27.–h, 52.77.Dq **DOI:** 10.7498/aps.73.20240364

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2018YFA0704603).

† Corresponding author. E-mail: mklei@dlut.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

深振荡磁控溅射放电等离子体脉冲特性

高剑英　李玉阁　雷明凯

Plasma characteristics in deep oscillation magnetron sputtering of chromium target

Gao Jian-Ying　Li Yu-Ge　Lei Ming-Kai

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 73, 165201 (2024)　DOI: 10.7498/aps.73.20240364
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.73.20240364
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn
