

专题: 低温等离子体非平衡输运与主动调控

基于辅助阳极的氧化铟锡射频磁控溅射 离子能量分布调控*

黄天源¹⁾²⁾³⁾ 赵一凡¹⁾²⁾ 莫超超⁴⁾ 梅杨¹⁾²⁾ 张潇漫¹⁾²⁾
季佩宇⁵⁾ 吴雪梅^{1)2)†}

1) (苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215000)

2) (苏州大学, 前沿材料物理与器件省高校重点实验室, 苏州 215000)

3) (苏州大学, 江苏省先进负碳技术重点实验室, 苏州 215000)

4) (苏州迈为科技股份有限公司, 苏州 215000)

5) (南通大学微电子学院 (集成电路学院), 南通 226019)

(2025 年 8 月 29 日收到; 2025 年 10 月 3 日收到修改稿)

磁控溅射沉积透明导电氧化物薄膜过程中, 理解离子动力学过程是揭示“溅射损伤”机理并发展损伤抑制策略的关键. 本研究在纯 Ar 气氛下, 以氧化铟锡为阴极靶材, 系统探讨辅助阳极正偏压对射频磁控放电中基底入射离子能量分布的影响. 结果表明, 入射正离子包括 O^+ , Ar^+ , In^+ , Sn^+ 及多种金属氧化物分子离子和双电荷离子, 其能量由溅射原子的初始逸出能与等离子体电势共同决定, 并随辅助阳极偏压的升高而增强. 负离子源于阴极溅射, 其中 O^- 和 O_2^- 负离子能量分布宽广且呈多峰结构, 与阴极电压、等离子体电势的射频振荡及离子输运的弛豫效应密切相关. 金属氧化物负离子 (InO^- , InO_2^- , SnO^- 和 SnO_2^-) 对射频鞘响应滞后, 其高能峰向阴极偏置电压收敛. 高能负离子是导致“溅射损伤”的主要原因, 施加辅助阳极正偏压能有效降低其能量, 为透明导电氧化物薄膜损伤抑制提供潜在解决方案.

关键词: 射频磁控溅射, 氧化铟锡, 离子能量分布, 辅助阳极**PACS:** 85.40.Sz, 51.50.+v, 52.25.Xz, 52.40.Hf**DOI:** 10.7498/aps.74.20251172**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251172

1 引言

相较于传统钝化发射极和背面电池 (passivated emitter and rear cell, PERC), 硅基异质结 (silicon heterojunction, SHJ) 光伏电池凭借高双面率、低温度系数以及高能量转换效率 ($>25\%$) 优势, 被认为是最具潜力的 N 型电池路线^[1,2]. SHJ 工艺需在非晶硅结构层的钝化表面沉积透明导电氧化物薄

膜, 氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 因其出色的电导率、光学透明性、可靠性、稳定性以及良好的工艺兼容性而被广泛采用. 一方面, ITO 薄膜的高电导率能够有效地弥补 SHJ 电池中掺杂非晶硅 (a-Si:H) 层横向导电性不足的问题, 从而促进横向载流子传输; 另一方面, 凭借其宽禁带与合适的光学常数, ITO 还能兼作减反射层, 进一步提升器件的光电转换性能^[3,4]. 磁控溅射工艺具有可控性强、制备温度低、沉积速率高等优势, 目前已被广泛应

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFE03050001)、国家自然科学基金 (批准号: 12405293, 12175160, 12305284, 12405237) 和江苏省高等学校基础科学 (自然科学) 研究项目 (批准号: 24KJD140003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xmwu@suda.edu.cn

用于 ITO 薄膜沉积^[5-7], 但其始终面临一个长期存在的关键问题: 大量高能负离子 (如 O^- , O_2^- 和 InO^- 等) 从靶材表面被溅射出, 在鞘层电场加速下以接近靶基电压降的能量轰击薄膜, 其中 O^- 离子能量最高可达约 400 eV, 是溅射腔体中所有等离子体粒子和光子中能量最高的. 这些高能负离子轰击薄膜表面, 会引起表面原子溅射、氢原子逸出以及结构缺陷的形成, 导致钝化层退化和界面复合增强, 从而破坏钝化效果并降低开路电压, 并最终导致 SHJ 电池效率下降^[8-10].

针对“溅射损伤”造成的器件性能衰退, 学术和产业界正积极探索损伤抑制方法, 例如: 降低溅射功率以减小靶电压, 从而限制负离子从阴极鞘层中获得的能量, 但低功率密度会牺牲 ITO 薄膜沉积速率和产能^[11]. 高压溅射 (high pressure sputtering, HPS) 则通过缩短离子的平均自由程来削弱高能负离子能量^[12,13], 但高压会引起 ITO 薄膜光学带隙降低和结晶度下降. 近年来, 一种引入辅助阳极并施加正偏压的策略备受关注. 研究表明, 辅助阳极能够通过调节放电回路电流与等离子体电势, 有效抑制靶电压, 限制负离子从阴极鞘层中获取能量, 从源头上削弱负离子的加速过程^[14-16]. 此外, 辅助阳极还能调控正离子能量分布, 为 ITO 薄膜沉积的等离子体辐照环境优化提供新的解决方案^[17]. 上述研究主要针对直流磁控溅射 (direct current magnetron sputtering, DCMS) 和高功率脉冲磁控溅射 (high power impulse magnetron sputtering, HiPIMS), 可看出, 射频磁控溅射 (radio frequency magnetron sputtering, RFMS) 在放电机理上存在显著的差异: 射频振荡电场能够通过增强体等离子体电离效应来降低阴极自偏压, 从而部分抑制负离子在阴极鞘层中的加速^[18,19]. 前期实验结果表明, 在 RFMS 条件下仍可在基片表面探测到入射能量超过 100 eV 的 O^- 和 O_2^- 等负离子, 其离子能量分布函数 (ion energy distribution functions, IEDFs) 比直流条件更为复杂. 这说明离子诱导“溅射损伤”在 RFMS 中依然存在, 也反映出射频鞘对离子动力学行为存在影响, 给入射离子能量的准确表征和调控带来挑战^[20]. 虽然辅助阳极在 DCMS 和 HiPIMS 体系中已展现出抑制高能负离子的潜力, 但在 RFMS 中尚未得到论证.

本研究在纯 Ar 气氛下以 ITO 为阴极靶材, 系

统地研究 RFMS 条件下辅助阳极正偏压对基底入射离子能量分布的影响. 揭示正负离子溅射、输运及沉积过程, 评估不同离子对 ITO 薄膜“溅射损伤”的作用权重, 为高性能 ITO 薄膜制备及 SHJ 光伏电池技术的节能降本提供理论与实验支撑. 第 2 节介绍实验装置及方法, 第 3 节对实验结果进行深入分析, 第 4 节总结全文并给出结论.

2 实验装置与方法

ITO 射频磁控溅射装置及其配套诊断系统如图 1 所示, 关键部件包括磁控管、辅助阳极和基片台, 三者同轴布置, 轴心径向位置 $R = 0$ cm. 磁控管: 左侧磁控管配备直径 90 mm、厚 6 mm 的平板 ITO 靶材 (In_2O_3 90%, SnO_2 10% (质量含量)), 靶面位于 $Z = 0$ cm 处, 由 13.56 MHz 射频电源 (RSG500, Rishige) 驱动. 磁控阴极外覆接地不锈钢护套, 作为磁控阳极. 辅助阳极: 距靶面右侧 5.5 cm 处安装紫铜圆环 (内径 63 mm、外径 82 mm、厚 2 mm) 作为辅助阳极, 通过稳压直流电源 (PAN 110-10 A, KIKUSUI) 施加正偏压. 基片台: 辅助阳极右侧 3.5 cm 处设置圆形不锈钢基片台 (外径 100 mm、厚 5 mm). 基片台接地且中心开孔 (孔径 2 mm), 用于安装商用质谱能谱分析仪 (EQP 1000, Hiden), EQP 探头取样孔紧贴基片台中心开孔, 确保对基片台表面入射离子的精准提取. EQP 1000 配备独立的真空系统, 运行时压强维持在 5.6×10^{-5} Pa. 由于分析仪能量透过率未知, 本文参照 Ellmer 等^[21] 和 Hamers 等^[22] 对测得的 IEDFs 进行能量依赖性校正, 即利用能量平方根因子进行一阶修正. 等离子体电势 V_p 和电子密度 n_e 采用径向可调的射频补偿朗缪尔探针 (ESPion, Hiden) 测量. 测量过程中, 探针尖端固定于基片台表面左侧 10 mm 处, 径向扫描范围为 $R = 0-5$ cm. 与此同时, 利用贴附于基片台表面的减速场能量分析器 (retarding field energy analyzer, RFEA) (Impedans, Semion) 分析基片台表面入射离子通量及能量分布的径向分布情况. 阴极电压的射频振荡信号则由电压探针 (P5100A, Tektronix) 与示波器 (DSO-X 3014A, Agilent) 共同记录. 实验气氛为高纯 Ar, Ar 流量为 150 sccm (1 sccm=1 mL/min, 标准大气压), 对应工作压强为 6.0×10^{-1} Pa, 放电功率为 100 W, 辅助阳极偏压范围为 0 到 +50 V.

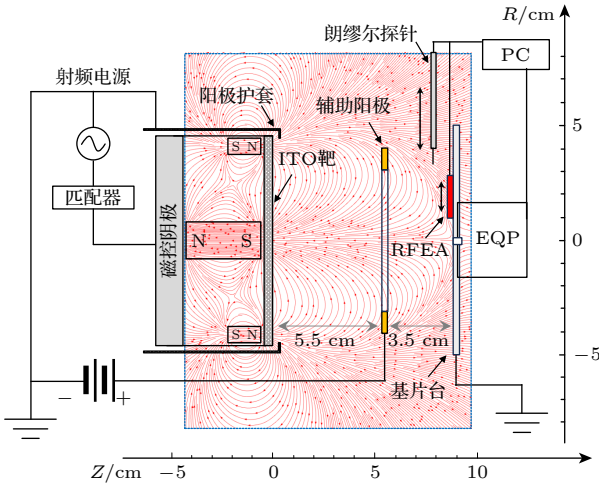


图1 基于辅助阳极的ITO射频磁控溅射装置及等离子体诊断系统

Fig. 1. RF magnetron sputtering system for ITO film deposition with auxiliary anode and integrated plasma diagnostics.

3 实验结果与讨论

图2展示了ITO射频磁控放电过程中, 阴极偏置电压 V_{C0} 、辅助阳极电流 I_{AA} 及等离子体电势 V_p 随辅助阳极偏压 V_{AA} 的变化规律, 不同于DCMS放电模式^[17], 其整体表现出显著的非线性特征. RFMS模式下, V_p 较高 (约 28 V), 辅助阳极偏压从 0 V 增加至 +30 V 时, 鞘层仍为弱离子鞘, 电子流入受限, 因而 V_{C0} 与 V_p 变化较缓 (V_{C0} : -157 V \rightarrow -151 V, V_p : 28 V \rightarrow 37 V). V_{AA} 超过 +30 V 后, 鞘层向电子鞘转变, 大量电子在鞘层电场作用下流入辅助阳极, 为维持等离子体的准中性特征, 系统必须提升 V_p (37 V \rightarrow 54 V) 用以平衡电子损失. 由于阴极偏置电压 V_{C0} 取决于 V_p 与阴极鞘层电势降的差值, 在阴极鞘层电势降基本保持不变的前提下, V_p 的提升必然引起 V_{C0} 的显著下降 (-151 V \rightarrow -135 V)^[23].

图3展示了ITO射频磁控放电中, 不同辅助阳极偏压 V_{AA} 下, $^{40}\text{Ar}^+$ ($m/z = 40$) 和 $^{36}\text{Ar}^+$ ($m/z = 36$) 的能量分布. 由图3可以看到, $^{40}\text{Ar}^+$ 能量分布呈现明显的双峰结构. 尽管已有研究认为射频鞘层振荡可能导致该特征^[24,25], 但结合实验条件分析可知^[20], Ar^+ 离子在鞘层中的传输时间 (232.3 ns) 远大于 13.56 MHz 射频下的周期 (74 ns). 这表明离子在穿越鞘层时经历多个完整射频周期, 其获得的能量主要由鞘层时间平均电势决定, 而非瞬时振荡

电场. 因此, Ar^+ 离子能量分布本应呈现与平均等离子体电势对应的单峰结构. 与之对比, 丰度仅为 0.3365% 的 $^{36}\text{Ar}^+$ 同位素离子在相同条件下展现出明显的单一能量峰, 说明 $^{40}\text{Ar}^+$ 离子能量分布的双峰结构是由信号饱和导致的峰值缺失造成的. 图4给出了不同 V_{AA} 下 Ar^+ , O^+ , O_2^+ 和 Ar^{2+} 离子的能量分布情况, 为避免信号饱和, Ar^+ 的能量分布采用 $^{36}\text{Ar}^+$ 同位素数据. 由于能量分布以离子动能与电荷数的比值为横坐标, 双电荷离子 (如 Ar^{2+}) 的实际动能约为图示值的两倍. 随着 V_{AA} 的升高, IEDFs 整体向高能区移动. 这是因为大多数离子形成于主等离子体区, 其能量主要来自其在 EQP 取样孔鞘层内的加速过程. 由于 EQP 探头接地, 离子获得的动能近似等于等离子体电势 V_p .

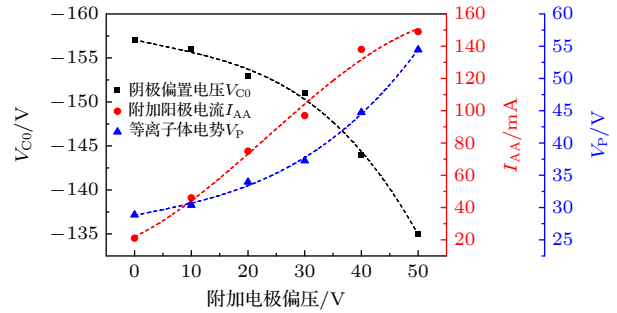


图2 ITO射频磁控放电中, 阴极偏置电压 V_{C0} 、附加阳极电流 I_{AA} 及等离子体电势 V_p 随辅助阳极偏压 V_{AA} 的变化关系

Fig. 2. Cathode bias voltage V_{C0} , auxiliary anode current I_{AA} , and plasma potential V_p as functions of the auxiliary anode bias V_{AA} during an ITO RFMS discharge.

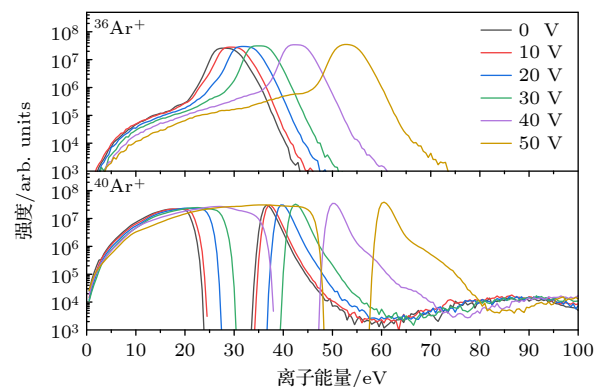


图3 ITO射频磁控放电中, 不同辅助阳极电压 (0—+50 V) 对氩同位素离子 $^{36}\text{Ar}^+$ ($m/z = 36$) 和 $^{40}\text{Ar}^+$ ($m/z = 40$) 能量分布的影响 (气压: 0.6 Pa, 放电功率: 100 W)

Fig. 3. Effect of different auxiliary anode voltages (0 to +50 V) on the energy distributions of argon isotope ions $^{36}\text{Ar}^+$ ($m/z = 36$) and $^{40}\text{Ar}^+$ ($m/z = 40$) in an ITO RFMS discharge (Gas pressure: 0.6 Pa, discharge power: 100 W).

实验结果表明, 当 V_{AA} 从 0 升至 +50 V 时, V_p 由约 29 V 增至 54 V, 对应的离子能量峰值由 28 eV 增至 54 eV, 二者近似一致. 此外, IEDFs 还呈现两类特征: 1) $^{40}\text{Ar}^+$ 与 O^+ 的 IEDFs 中存在明显的高能尾迹, 可归因于 ITO 靶面背散射的 Ar 与 O 原子所携带的初始能量; 2) 能量峰值之前还存在明显的低能部分, 主要对应于那些在取样孔鞘层内离子化, 仅被鞘层电场部分加速的离子.

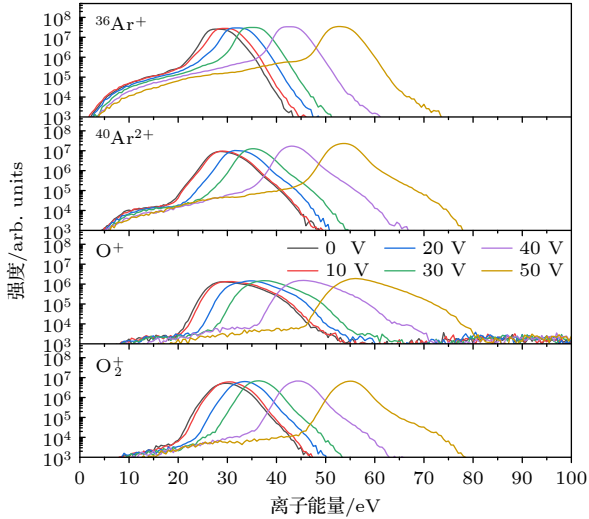


图 4 ITO 射频磁控放电中, 不同辅助阳极偏压 (0—+50 V) 对 $^{36}\text{Ar}^+(m/z = 36)$, $^{40}\text{Ar}^{2+}(m/z = 20)$, $\text{O}^+(m/z = 16)$ 和 $\text{O}_2^+(m/z = 32)$ 离子能量分布的影响 (气压: 0.6 Pa, 放电功率: 100 W)

Fig. 4. Energy distributions of positive charged $^{36}\text{Ar}^+$ ($m/z = 36$), $^{40}\text{Ar}^{2+}$ ($m/z = 20$), O^+ ($m/z = 16$), and O_2^+ ($m/z = 32$) ions in an ITO RFMS discharge (Gas pressure: 0.6 Pa, discharge power: 100 W). Measurements have been carried out for different auxiliary anode voltages ranging from 0 to +50 V.

图 5 给出了金属单电荷 (In^+ , Sn^+ 和 InSn^+) 及双电荷 (In^{2+} 和 Sn^{2+}) 离子的能量分布. 相关离子均有清晰信号, 其中 In^+ 与 Sn^+ 强度最为显著. Sn 具有 10 种稳定的天然同位素, 质量数范围为 112—124, 其中丰度最高的是 ^{120}Sn (32.58%), 本研究主要选用该同位素进行分析. 从 IEDFs 看出, In^+ 和 Sn^+ 离子均具有明显的高能尾迹, 这与阴极靶面的溅射过程密切相关, 溅射粒子携带的初始能量由 Thompson 提出的溅射粒子能量分布方程决定 [26]. 相较之下, In^{2+} 与 Sn^{2+} 的能量分布明显收窄, 其强度远低于单电荷离子. 这是因为 RFMS 等离子体中的电子温度仅为 2—3 eV, 远低于双电荷离子形成需要克服的第二电离能 (In : 18.87 eV, Sn : 14.63 eV); 同时, 已生成的双电荷离子也极易通过

复合或电子俘获再次转化为单电荷离子, 从而导致其稳态密度较低. 图 6 显示了金属氧化物离子 InO^+ , InO_2^+ , InO_3^+ , SnO^+ , SnO_2^+ , InSnO^+ 与 InSnO_2^+ 的能量分布情况. 其中, InO^+ 与 SnO^+ 信号较强, 其高能尾迹同样反映了靶面溅射分子的初始能量贡献. InO_2^+ , SnO_2^+ 及其他高氧化态分子离子的能量分布明显收窄, 这与分子溅射过程中所涉及的更复杂的相互作用机制有关 [27].

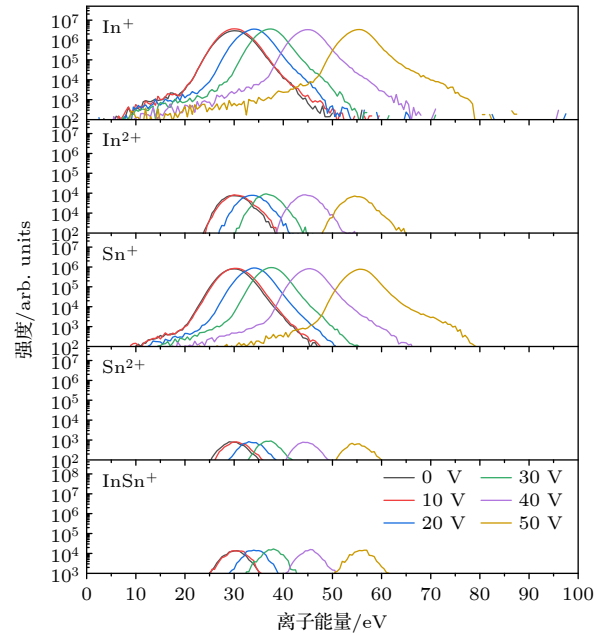


图 5 在 ITO 射频磁控放电中, 不同辅助阳极电压 (0—+50 V) 对 $\text{In}^+(m/z = 115)$, $\text{In}^{2+}(m/z = 57.5)$, $^{118}\text{Sn}^+(m/z = 118)$, $^{118}\text{Sn}^{2+}(m/z = 59)$ 和 $\text{InSn}^+(m/z = 233)$ 等金属离子能量分布的影响 (气压: 0.6 Pa, 放电功率: 100 W)

Fig. 5. Effect of different auxiliary anode voltages (0 to +50 V) on the energy distributions of metal ions In^+ ($m/z = 115$), In^{2+} ($m/z = 57.5$), $^{118}\text{Sn}^+$ ($m/z = 118$), $^{118}\text{Sn}^{2+}$ ($m/z = 59$), and InSn^+ ($m/z = 233$) in an ITO RFMS discharge (Gas pressure: 0.6 Pa, discharge power: 100 W).

图 7 给出了 RFMS 放电过程中氩、氧及主要金属离子的能量积分强度, 图 8 给出了金属氧化物离子的能量积分强度, 一定程度上能反映入射离子通量. 为便于比较, 相关数据已根据同位素丰度进行了修正. 结果显示, Ar^+ 离子在所测物种中占据主导, 其积分强度随辅助阳极电压 V_{AA} 的升高缓慢增加. 这是因为, 在输运过程中, Ar^+ 离子与 Ar 原子间的共振电荷交换作用会随着离子能量的升高而逐渐减弱 [28]. 这与先前的 DCMS 实验结果有所不同. 在 DCMS 模式下, 由于 V_p 较低, Ar^+ 离子的初始动能不足, 难以逃逸出阴极附近的电子约束区, 而 V_{AA} 对 V_p 的提升能够推动离子向 EQP 区

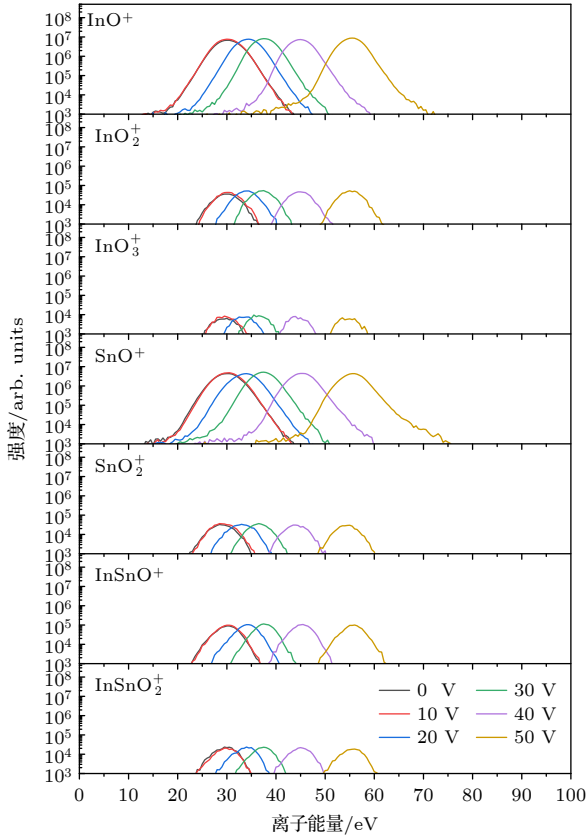


图6 ITO射频磁控放电中,不同辅助阳极电压(0—+50 V)对 InO^+ ($m/z=131$), InO_2^+ ($m/z=147$), InO_3^+ ($m/z=163$), SnO^+ ($m/z=134$), SnO_2^+ ($m/z=150$), InSnO^+ ($m/z=249$) 和 InSnO_2^+ ($m/z=265$) 等金属氧化物离子能量分布的影响(气压: 0.6 Pa, 放电功率: 100 W)

Fig. 6. Effect of different auxiliary anode voltages (0 to +50 V) on the energy distributions of metal oxide ions InO^+ ($m/z=131$), InO_2^+ ($m/z=147$), InO_3^+ ($m/z=163$), SnO^+ ($m/z=134$), SnO_2^+ ($m/z=150$), InSnO^+ ($m/z=249$), and InSnO_2^+ ($m/z=265$) in an ITO RFMS discharge (Gas pressure: 0.6 Pa, discharge power: 100 W).

运输,其能量积分强度甚至可增加几个数量级.与 Ar^+ 相比, Ar^{2+} , O_2^+ , In^+ , Sn^+ 和 O^+ 积分强度低约3个数量级,其中 Ar^{2+} 对偏压最为敏感.这是因为双电荷 Ar^{2+} 离子具有更高的动能,导致其与Ar原子的共振电荷交换作用随能量的升高衰减更快. O_2^+ , In^+ , Sn^+ 和 O^+ 主要源于阴极靶面的溅射过程,其积分强度受 V_{AA} 影响不大.与之相比, InSn^+ , In^{2+} 和 Sn^{2+} 的信号更弱,比 Ar^+ 低约6个数量级.金属氧化物离子以 InO^+ 和 SnO^+ 为主导,其中 InO^+ 的积分强度甚至高于 In^+ ,表明InO基团是ITO薄膜沉积生长的主要成分.受纯Ar缺氧气氛影响, InO_2^+ , SnO_2^+ 等高氧化态分子离子的强度要低2—3个数量级,积分强度对 V_{AA} 的依赖性也不显著.

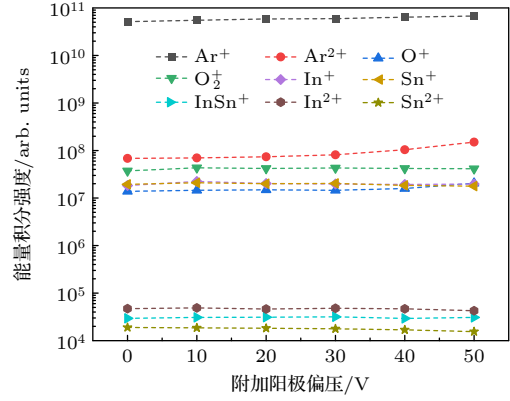


图7 ITO射频磁控放电中,不同辅助阳极电压(0—+50 V)下单电荷离子(Ar^+ , O^+ , O_2^+ , In^+ , Sn^+ 和 InSn^+)及双电荷离子(Ar^{2+} , In^{2+} 和 Sn^{2+})的能量积分强度(气压: 0.6 Pa, 放电功率: 100 W)

Fig. 7. Energy-integrated count rates of singly charged ions (Ar^+ , O^+ , O_2^+ , In^+ , Sn^+ and InSn^+) and doubly charged ions (Ar^{2+} , In^{2+} , and Sn^{2+}) in an ITO RFMS discharge at different auxiliary anode voltages from 0 to +50 V (Gas pressure: 0.6 Pa, discharge power: 100 W).

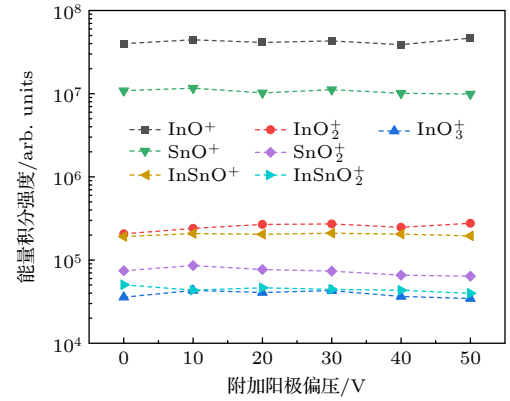


图8 ITO射频磁控放电中,不同辅助阳极电压(0—+50 V)下金属氧化物离子(InO^+ , InO_2^+ , InO_3^+ , SnO^+ , SnO_2^+ , InSnO^+ 和 InSnO_2^+)的能量积分强度(气压: 0.6 Pa, 放电功率: 100 W)

Fig. 8. Energy-integrated count rates of metal oxide ions (InO^+ , InO_2^+ , InO_3^+ , SnO^+ , SnO_2^+ , InSnO^+ , and InSnO_2^+) in an ITO RFMS discharge at different auxiliary anode voltages from 0 to +50 V (Gas pressure: 0.6 Pa, discharge power: 100 W).

图9展示了O和 O_2^- 离子能量分布函数随 V_{AA} 由0 V增加至+50 V的演化特征.不同于正离子显著的单峰结构,负离子IEDFs呈现出明显的展宽特征,并伴随多个逐渐减弱的周期性结构.已有研究^[18,19]将其归因于阴极电压与等离子体电势振荡所导致的时间弛豫效应.研究采用前期工作中简化的一维模型^[20]估算入射到EQP取样孔的负离子能量,模型假设:靶电压

$V_C(t) = V_{C0} + U_C \sin(\omega t)$, 等离子体电势 $V_P(t) = V_{P0} + U_P \sin(\omega t)$, 两者频率相同; $V_P(t)$ 空间分布均匀; 负离子在等离子体中的输运过程无碰撞; 负离子初始能量 E_0 满足 Tompson 提出的溅射原子能量分布函数:

$$F(E_0) \propto \frac{1 - \left(\frac{E_b + E_0}{\gamma E_i}\right)^{0.5}}{E_0^2 (1 + E_b/E_0)^3}, \quad E_0 < \gamma E_i - E_s, \\ F(E_0) = 0, \quad E_0 > \gamma E_i - E_s, \quad (1)$$

其中 γ 为直接碰撞的能量传递系数, 取决于入射离子与靶原子的质量; E_b 为靶原子结合能; E_i 为入射 Ar^+ 离子能量; E_s 是表面势垒. E_0 决定了 IEDFs 的低能部分和高能尾端. 单个负离子从靶面到 EQP 取样孔的过程可分为三个阶段.

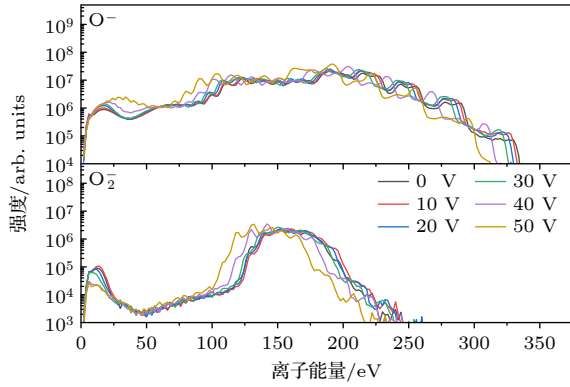


图9 ITO 射频磁控放电中, 不同辅助阳极偏压 (0—+50 V) 对 O^- ($m/z = 16$) 和 O_2^- ($m/z = 32$) 负离子能量分布的影响 (气压: 0.6 Pa, 放电功率: 100 W)

Fig. 9. Effect of different auxiliary anode voltages (0 to +50 V) on the energy distributions of O^- ($m/z = 16$) and O_2^- ($m/z = 32$) negative ions in an ITO RFMS discharge (Gas pressure: 0.6 Pa, discharge power: 100 W).

1) 阴极鞘层加速阶段. 若某一负离子在 t 时刻由靶面溅射, 跨越阴极鞘层所需时间为 t_1 , 则其在阴极鞘层中加速获得的能量为

$$E_{\text{ACC}} = eV_P(t + t_1) - eV_C(t) \\ = e[V_{P0} - V_{C0} + U_P \sin(\omega(t + t_1)) - U_C \sin(\omega t)]. \quad (2)$$

2) 体等离子体输运阶段. 若负离子在体等离子体中的输运时间为 t_2 , 则负离子进入 EQP 取样孔鞘层前的瞬时等离子体电位为 $V_P(t + t_1 + t_2)$, 其中 t_2 可通过下式估算:

$$t_2 = \frac{D}{v} = D \sqrt{\frac{M}{2(E_0 + E_{\text{ACC}})}}, \quad (3)$$

其中 D 为靶面至 EQP 探头的距离; v 为离子进入体等离子体时的速度; M 为离子质量. 到达阳极鞘层入口时, 瞬时等离子体电势可表示为

$$V_P(t + t_1 + t_2) = V_{P0} + U_P \sin(\omega(t + t_1 + t_2)). \quad (4)$$

3) EQP 鞘层减速阶段. 由于 EQP 取样孔接地, 负离子减速损失的能量与 EQP 鞘层电位降相当:

$$E_{\text{DEC}} = eV_P(t + t_1 + t_2) \\ = e[V_{P0} + U_P \sin(\omega(t + t_1 + t_2))]. \quad (5)$$

负离子最终能量为 $E_{\text{DET}} = E_0 + E_{\text{ACC}} - E_{\text{DEC}}$. 由此可知, 负离子能量的周期性结构主要取决于 t 时刻的靶电压和输运时间 t_1, t_2 变化造成的鞘层加速、减速能量的叠加, 且能量分布的高能边界主要取决于 $(E_0 - eV_{C0} + eU_C + 2eU_P)$, 大小几乎是阴极偏置电压 V_{C0} 的 2 倍, 其造成的“溅射损伤”不可忽视. V_{AA} 增加时, 阴极偏置电压 V_{C0} 相应降低, 从而引起负离子高能边界的左移. 以 O^- 为例, 当辅助阳极偏压由 0 V 增至 +50 V 时, 靶电压从 -157 V 降至 -135 V, 对应的高能边界由 334 eV 减小至 312 eV, 二者变化幅度一致. 对于 O_2^- 离子以及图 10 所示的金属氧化物分子离子 (InO^- , InO_2^- , SnO^- 和 SnO_2^-), 随着离子质量的增加, 其对鞘层

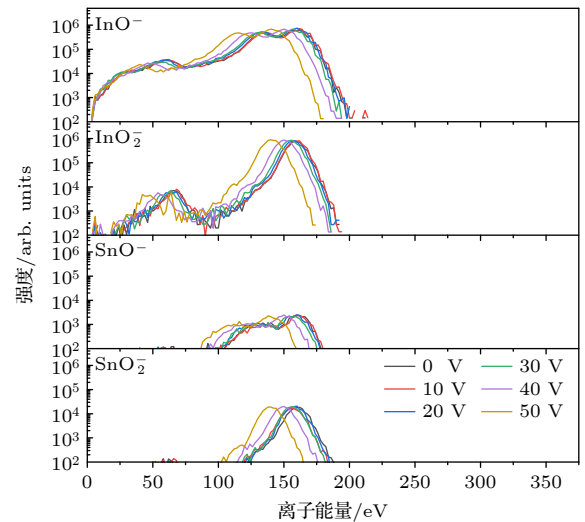


图10 ITO 射频磁控放电中, 不同辅助阳极电压 (0—+50 V) 对 InO^- ($m/z = 131$), InO_2^- ($m/z = 147$), SnO^- ($m/z = 134$) 和 SnO_2^- ($m/z = 150$) 负离子能量分布的影响 (气压: 0.6 Pa, 放电功率: 100 W)

Fig. 10. Effect of different auxiliary anode voltages (0 to +50 V) on the energy distributions of negative ions InO^- ($m/z = 131$), InO_2^- ($m/z = 147$), SnO^- ($m/z = 134$), and SnO_2^- ($m/z = 150$) in an ITO RFMS discharge (Gas pressure: 0.6 Pa, discharge power: 100 W).

振荡电场的响应逐渐滞后. 在此情况下, 能量峰的周期性结构更加密集, 高能峰位则逐步收敛至接近 V_{C0} 的位置. 在此情况下, V_{AA} 对 V_{C0} 的抑制作用同样能有效降低负离子能量. 尽管该一维模型未考虑碰撞、磁场、等离子体空间非均匀性等因素, 但其在刻画负离子高能边界方面已与实验结果相符, 能够清晰地揭示辅助阳极通过提升等离子体电势抑制负离子能量的作用机制.

图 11 显示了 ITO 射频磁控放电中, 不同 V_{AA} (0—+50 V) 下各类负离子 (O^- , O_2^- , InO^- , InO_2^- , SnO 和 SnO_2^-) 的能量积分强度. 由图 11 可以看到, 溅射负离子以 O 为主, 其次是 O_2^- . InO 的积分强度高于 InO_2^- 但均比 O 低约 2 个数量级; 相反, SnO_2^- 明显多于 SnO^- . 这是因为 $In-O$ 键较弱, 溅射过程中 InO 碎片更容易形成, 而 InO_2 在溅射过程中稳定性不足, 此外, InO 的电子亲和能较高, 容易生成, InO_2^- 的形成则需要更复杂的双氧配位结构, 低氧环境下生成概率低. 与 In 不同, 溅射过程中 4 价的 Sn 更倾向与两个氧结合形成稳定的 SnO_2 分子, 此外, SnO_2 分子的电子亲和能较高, 更容易俘获电子生成 SnO_2^- , 而 SnO 的生成概率较小. 同时可以看到, V_{AA} 对负离子积分强度影响不大, 这是因为负离子主要源于阴极靶面, 积分强度主要取决于其溅射产额和气相稳定性.

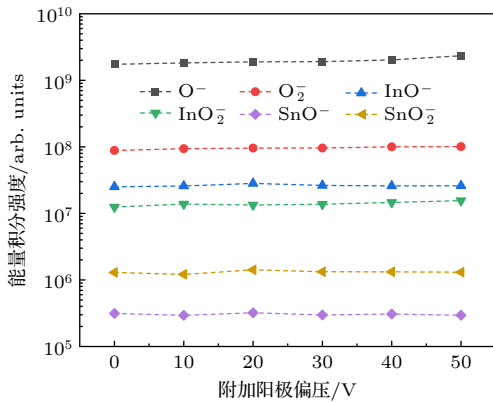


图 11 ITO 射频磁控放电中, 不同辅助阳极电压 (0—+50 V) 下负离子 (O^- , O_2^- , InO^- , InO_2^- , SnO 和 SnO_2^-) 的能量积分强度 (气压: 0.6 Pa, 放电功率: 100 W)
 Fig. 11. Energy-integrated intensities of negative ions (O^- , O_2^- , InO^- , InO_2^- , SnO , and SnO_2^-) in an ITO RFMS discharge at different auxiliary anode voltages from 0 to +50 V (Gas pressure: 0.6 Pa, discharge power: 100 W).

本研究中, 受限于 EQP 装置的结构与安装方式, 无法实现径向位置调节. 鉴于 ITO 薄膜的生长

过程对入射离子通量和能量分布高度敏感, 准确获取其径向分布信息对于深入理解沉积过程具有重要意义. 为此, 采用 RFEA 对 ITO 射频磁控放电过程中, 不同辅助阳极电压 (0—50 V) 下基片台表面 IEDFs 的径向分布进行测量 (气压: 0.6 Pa, 放电功率: 100 W), 结果如图 12 所示. 需要注意的是, 由于 RFEA 不具备质量分辨能力, 其测量结果主要由占主导地位的 Ar^+ 离子贡献. 图 13 展示了 V_{AA} 为 0 时, 等离子体电势及电子密度的径向分布情况. 结果表明, 辅助阳极偏压的增加能显著提升不同径向位置处的离子能量, 进一步验证了 EQP

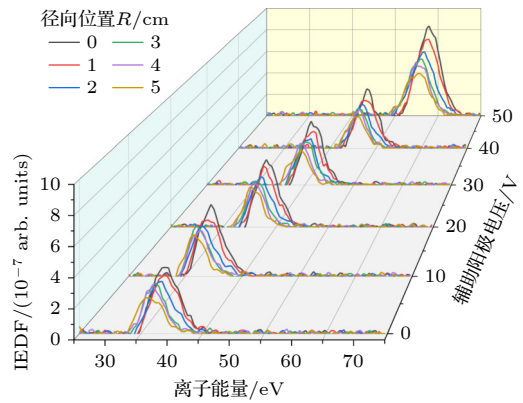


图 12 ITO 射频磁控放电中, 不同辅助阳极电压 (0—+50 V) 下基片台表面 IEDFs 的径向分布情况 (气压: 0.6 Pa, 放电功率: 100 W)

Fig. 12. Radial distributions of IEDFs on the substrate surface under different auxiliary anode voltages from 0 to +50 V during ITO RFMS discharge (Gas pressure: 0.6 Pa, discharge power: 100 W).

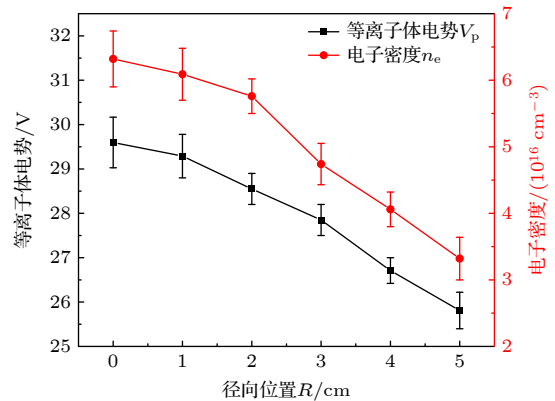


图 13 ITO 射频磁控放电中, 辅助阳极电压 $V_{AA} = 0$ V 条件下近基片台表面等离子体电势 V_p 及电子密度 n_e 的径向分布情况 (气压: 0.6 Pa, 放电功率: 100 W)

Fig. 13. Radial distributions of plasma potential V_p and electron density n_e near the substrate surface under auxiliary anode voltage $V_{AA} = 0$ V during ITO RF magnetron discharge (Gas pressure: 0.6 Pa, discharge power: 100 W).

诊断结果的可靠性. 相同辅助阳极电压下, 离子能量随径向位置 R 的增大向低能区偏移, 但中心位置 ($R = 0$ cm) 的能量峰位仅比边缘区 ($R = 5$ cm) 高 3—4 eV, 其变化趋势与图 13 中等离子体电势的径向分布一致. 相比之下, 基片台边缘区域的离子通量 (IEDFs 积分面积) 明显小于中心区域. 这是因为 Ar^+ 离子主要源于近基片台区域, 结合图 13 可以推断, 由中心向边缘骤减的电子密度会抑制电子与 Ar 原子的碰撞电离过程, 导致离子通量随 R 的增加显著降低. 随着 V_{AA} 的升高, 基片台表面各径向位置的离子通量均呈增加趋势. 尤其当 V_{AA} 提升至 50 V 时, 离子通量出现明显跃升, 这一变化可归因于阳极鞘层由离子鞘向电子鞘的特性转变. 由此可见, ITO 射频磁控溅射过程中基片台表面 IEDFs 与通量存在明显的空间非均匀性, 影响 ITO 薄膜的沉积质量与性能, 这一问题需在后续研究中进一步探讨.

4 结 论

本文系统研究了 ITO 射频磁控溅射过程中基底入射离子的能量分布情况, 并通过引入辅助阳极实现对 IEDFs 的有效调制. 研究发现, 基底入射的正离子主要包括 O^+ , Ar^+ , In^+ , Sn^+ 及多种金属氧化物分子离子和双电荷离子, 其能量由溅射/背散射粒子的初始动能与等离子体电势共同决定. 施加辅助阳极正偏压能够增加等离子体电势, 从而提高正离子的动能和通量. O 和 O_2^- 负离子主要来源于阴极溅射, 其能量分布宽广且呈多峰结构, 受阴极电压及等离子体电势振荡引起的时间弛豫效应影响显著. InO^- , InO_2^- , SnO^- 和 SnO_2^- 等质量较大的负离子对射频鞘电场响应滞后, 其高能峰逐渐收敛至接近阴极偏置电压的位置. 提升辅助阳极偏压能有效降低阴极偏置电压, 从而实现对负离子高能尾的抑制, 但其对能量积分强度的影响不大. 当前研究主要基于离子质谱能谱测量及简化的一维模型, 尚未结合薄膜沉积后的系统表征直接验证负离子能量调控对“溅射损伤”的实际抑制效果. 此外, 现有模型尚未充分考虑碰撞、磁场效应及溅射等离子体空间非均匀性等因素对负离子动力学的影响. 后续研究将结合系统的 ITO 薄膜表征技术 (如光学、电学及表面界面分析) 与多维数值模拟, 进一步评估辅助阳极对负离子能量调控的效率及其在降低

“溅射损伤”中的实际作用, 同时探索其他磁控溅射工艺优化方案, 为高质量 ITO 薄膜制备提供可靠指导.

感谢苏州迈为科技股份有限公司提供的软硬件技术支持.

参考文献

- [1] Chavan G T, Kim Y, Khokhar M Q, Hussain S Q, Cho E, Yi J, Ahmad Z, Rosaiah P, Jeon C 2023 *Nanomaterials* **13** 1226
- [2] Suemori K 2023 *Org. Electron.* **116** 106764
- [3] Li S, Pomaska M, Lambertz A, et al. 2021 *Joule* **5** 1535
- [4] Park G, Lim H, Jun D Y, Moon J, Otgongerel Z, Park J W, Kim J, Kim S H 2025 *Cell Rep. Phys. Sci.* **6** 102619
- [5] Zhao M J, Zhang J F, Huang J, et al. 2022 *Vacuum* **200** 111034
- [6] Hossain M I, Salhi A, Zekri A, Abutaha A, Tong Y, Mansour S 2025 *Results in Surfaces and Interfaces* **18** 100383
- [7] Yang Z W, Han S H, Yang T L, Zhao J Q, Ma J, Ma H L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1196 (in Chinese) [杨志伟, 韩圣浩, 杨田林, 赵俊卿, 马瑾, 马洪磊 2000 物理学报 **49** 1196]
- [8] Ishibashi S, Higuchi Y, Ota Y, Nakamura K 1990 *J. Vac. Sci. Technol., A* **8** 1403
- [9] Dewald W, Sittinger V, Werner W, Jacobs C, Szyszka B 2009 *Thin Solid Films* **518** 1085
- [10] Le A H T, Dao V A, Pham D P, et al. 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **192** 36
- [11] Konishi T, Ohdaira K 2017 *Thin Solid Films* **635** 73
- [12] Caudevilla D, García-Hemme E, San Andrés E, et al. 2022 *Mater. Sci. Semicond. Process* **137** 106189
- [13] Qiu D, Duan W, Lambertz A, et al. 2022 *Sol. Energy* **231** 578
- [14] Petroski K A, Sagas J C 2020 *Vacuum* **182** 109703
- [15] Hippler R, Cada M, Hubicka Z 2021 *J. Vac. Sci. Technol., A* **39** 043007
- [16] Hippler R, Cada M, Hubicka Z 2021 *Plasma Sources Sci. Technol.* **30** 045003
- [17] Huang T Y, Mo C C, Cui M L, et al. 2024 *Vacuum* **221** 112848
- [18] Welzel T, Ellmer K 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 315202
- [19] Toyoda H, Goto K, Ishijima T, et al. 2009 *Appl. Phys. Express* **2** 126001
- [20] Li M Y, Mo C C, Chen J L, et al. 2024 *Plasma Sci. Technol.* **26** 075506
- [21] Ellmer K, Wendt R, Wiesemann K 2003 *Int. J. Mass Spectrom.* **223-224** 679
- [22] Hamers E A G, Sark W G J H M, Bezemer J, et al. 1998 *Int. J. Mass. Spectrom.* **173** 91
- [23] Belkind A, Jansen F 1998 *Surf. Coat. Technol.* **99** 52
- [24] Coburn J W, Kay E 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 4965
- [25] Woller K B, Whyte D G, Wright G M 2017 *Phys. Plasmas* **24** 053513
- [26] Thompson M W 1968 *Philosophical Magazine* **18** 377
- [27] Betz G, Husinsky W 2004 *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **362** 177
- [28] Pullins S H, Dressler R A, Torrents R, Gerlich D 2000 *Z. Phys. Chem.* **214** 1279

SPECIAL TOPIC—Non-equilibrium transport and active control strategy in low-temperature plasmas

Ion energy distribution modulation in radio frequency magnetron sputtering of indium tin oxide via auxiliary anode bias*

HUANG Tianyuan¹⁾²⁾³⁾ ZHAO Yifan¹⁾²⁾ MO Chaochao⁴⁾ MEI Yang¹⁾²⁾

ZHANG Xiaoman¹⁾²⁾ JI Peiyu⁵⁾ WU Xuemei^{1)2)†}

1) (*School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215000, China*)

2) (*Jiangsu Key Laboratory of Frontier Material Physics and Devices, Soochow University, Suzhou 215000, China*)

3) (*Jiangsu Key Laboratory of Advanced Negative Carbon Technologies, Soochow University, Suzhou 215000, China*)

4) (*Suzhou Maxwell Technologies Co., Ltd., Suzhou 215000, China*)

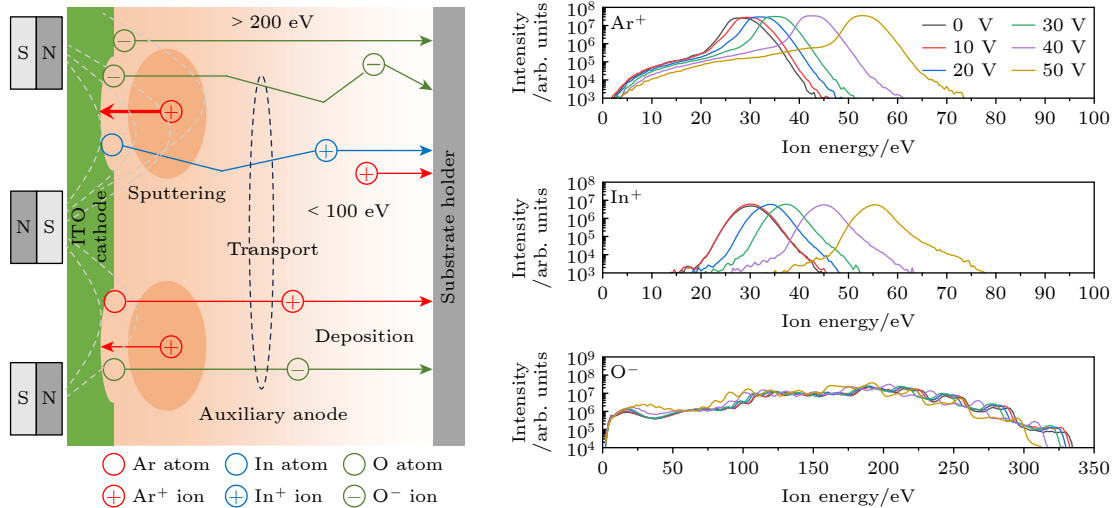
5) (*School of Microelectronics and School of Integrated Circuits, Nantong University, Nantong 226019, China*)

(Received 29 August 2025; revised manuscript received 3 October 2025)

Abstract

Understanding the dynamics of ions in the magnetron sputtering process of transparent conductive oxide (TCO) films is essential for clarifying the mechanisms of sputtering-induced damage and developing effective suppression strategies. In this work, indium tin oxide (ITO) is used as a cathode target in an RF magnetron sputtering system operating under pure argon atmosphere, and a positively biased auxiliary anode is introduced to modulate the plasma potential and investigate its effect on the ion energy distribution functions (IEDFs) at the substrate position. The ion energy spectra are measured using a commercial energy–mass spectrometer

Ion energy distribution modulation in RF magnetron sputtering of ITO via auxiliary anode bias



* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFE03050001), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12405293, 12175160, 12305284, 12405237), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Higher Education Institutions of China (Grant No. 24KJD140003).

† Corresponding author. E-mail: xmwu@suda.edu.cn

(EQP 1000, Hiden), and the plasma parameters such as potential and electron density are characterized using a radio-frequency compensated Langmuir probe. The results show that the incident positive ions consist mainly of O^+ , Ar^+ , In^+ , Sn^+ , as well as multiple metal oxide molecular and doubly charged ions. Their energies are determined by the combined effects of the initial ejection or backscattering energy of sputtered particles and the plasma potential. Increasing the auxiliary anode bias leads to an elevation of the plasma potential, thereby enhancing both the kinetic energy and flux of positive ions. In contrast, negative ions such as O^- and O_2^- originate predominantly from cathode sputtering, exhibiting broad, multi-peaked energy distributions that are strongly influenced by RF oscillations of the cathode voltage and plasma potential, as well as relaxation effects during ion transport. Heavier metal oxide negative ions (InO^- , InO_2^- , SnO^- , SnO_2^-) respond more slowly to RF sheath modulation, with their high-energy peaks converging toward the cathode bias potential. Applying a positive auxiliary anode bias effectively reduces the cathode bias voltage, thereby suppressing the high-energy tail of negative ions without significantly affecting their total energy-integrated intensity. This demonstrates that auxiliary anode biasing provides an effective means for adjusting the ion energy distributions in magnetron sputtering discharges. The proposed approach provides a potential pathway for mitigating sputtering-induced damage and improving the structural and electronic quality of ITO films. Future work will focus on correlating the measured ion energy modulation with comprehensive film characterizations—including optical, electrical, and interfacial analyses—to further verify the physical mechanisms and evaluate the practical effectiveness of damage suppression during TCO deposition.

Keywords: radio frequency magnetron sputtering, indium tin oxide (ITO), ion energy distribution, auxiliary anode

PACS: 85.40.Sz, 51.50.+v, 52.25.Xz, 52.40.Hf

DOI: [10.7498/aps.74.20251172](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251172)

CSTR: [32037.14.aps.74.20251172](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20251172)



基于辅助阳极的氧化铟锡射频磁控溅射离子能量分布调控

黄天源 赵一凡 莫超超 梅杨 张潇漫 季佩宇 吴雪梅

Ion energy distribution modulation in radio frequency magnetron sputtering of indium tin oxide via auxiliary anode bias

HUANG Tianyuan ZHAO Yifan MO Chaochao MEI Yang ZHANG Xiaoman JI Peiyu WU Xuemei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 238501 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251172

CSTR: 32037.14.aps.74.20251172

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251172>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

退火温度对磁控溅射掺锡氧化镓薄膜特性及其日盲光电探测器性能的影响

Influence of annealing temperature on the performance of radio frequency magnetron sputtered Sn-doped Ga₂O₃ films and its solar-blind photodetector

物理学报. 2025, 74(2): 028104 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20240972>

金纳米粒子修饰氧化铟锡阳极的高效率红光钙钛矿发光二极管

Gold nanoparticles modified indium tin oxide anode for high performance red perovskite light emitting diodes

物理学报. 2021, 70(20): 207803 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210500>

喷墨打印高迁移率铟锌锡氧化物薄膜晶体管

Inkjet printing high mobility indium-zinc-tin oxide thin film transistor

物理学报. 2024, 73(12): 128501 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240361>

薄膜厚度对射频磁控溅射-Ga₂O₃薄膜光电性能的影响

Effect of film thickness on photoelectric properties of Ga₂O₃ films prepared by radio frequency magnetron sputtering

物理学报. 2022, 71(4): 048501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211744>

超薄介质插层调制的氧化铟锡/锗肖特基光电探测器

Indium tin oxide/germanium Schottky photodetectors modulated by ultra-thin dielectric intercalation

物理学报. 2021, 70(17): 178506 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210138>

退火温度对氧化镓薄膜及紫外探测器性能的影响

Effects of annealing temperature on properties of gallium oxide thin films and ultraviolet detectors

物理学报. 2023, 72(2): 028502 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221716>