

大尺寸平面磁控靶高功率脉冲放电的近基底表面光谱研究

左潇^{1,2}, 陈仁德^{1,2}, 柯培玲^{1,2}, 王铁钢³, 汪爱英^{1,2}

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 3.天津职业技术师范大学 天津市高速切削与精密加工重点实验室, 天津 300222)

摘要: **目的** 探索高功率脉冲磁控溅射方法在大尺寸平面磁控溅射 Cr 靶过程中, 近基底表面等离子体区域内的活性粒子分布特性以及辐射跃迁过程, 为 HiPIMS 的规模化应用提供实验基础和理论依据。**方法** 选择不同高功率脉冲溅射脉冲电压、工作气压和耦合直流等关键沉积参数, 采用等离子体发射光谱仪测量近基底表面等离子体区域内的光学发射光谱, 分析原子特征谱线的种类、强度分布、离子谱线强度百分比、金属原子谱线含量等。**结果** 当脉冲电压到达 700 V 后, 基底表面的等离子体区域内的金属离化率显著提高; 脉冲电压为 600 V 时, 适当增加工作气压至 5.0 mTorr, 能有效提高到达基底的 Cr 激发态粒子含量, 工作气压的升高会降低金属离化率。增加耦合直流在一定程度上降低了能到达基底的活性 Cr⁺和 Cr^{*}原子含量, 为了保持一定的活性粒子比例, 耦合直流应当小于 1.0 A。**结论** 大面积高功率脉冲磁控溅射中的近表面等离子体区域内的主要活性粒子为 Ar⁺和 Cr^{*}激发态原子, 其主导的碰撞过程为 Ar⁺的电离复合过程和 Cr^{*}的退激发过程, 金属离化率还有待提高。

关键词: 高功率脉冲磁控溅射; 近基底表面区域; 发射光谱; 耦合直流

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0117-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.018

Optical Emission Spectroscopy Diagnosis of Plasma Near Substrate Surface in Large Scale Planar HiPIMS

ZUO Xiao^{1,2}, CHEN Ren-de^{1,2}, KE Pei-ling^{1,2}, WANG Tie-gang³, WANG Ai-ying^{1,2}

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Application Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 3. Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Processing, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China)

收稿日期: 2017-01-23; 修订日期: 2017-05-12

Received: 2017-01-23; Revised: 2017-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51375475, 51301181); 江西省重大研发专项 (2015XTTD03, 20161ACE50023)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51375475, 51301181) and the Special Research and Development Project of Jiangxi Province(2015XTTD03, 20161ACE50023)

作者简介: 左潇 (1987—), 男, 博士后, 主要研究方向为等离子体表面工程。

Biography: ZUO Xiao(1987—), Male, Postdoctoral fellow, Research focus: plasma surface engineering.

通讯作者: 柯培玲 (1979—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为气相沉积技术与应用。

Corresponding author: KE Pei-ling(1979—), Female, Doctor, Professor, Research focus: vapor deposition technology and its application.

ABSTRACT: The work aims to investigate the active particles distribution characteristics and radiative transition processes of near-substrate plasma region in large scale planar HiPIMS process for chromium target, so as to provide experimental basis and theoretical foundation for large-scale application of HiPIMS. Key deposition parameters including different pulse voltage, working air pressure and superimposed DC current in HiPIMS processes were selected. Plasma emission spectroscopy was utilized to measure optimal emission spectrum in near-substrate plasma region to analyze category of atomic characteristic spectral line, intensity distribution, ion line intensity percentage, metal atomic spectral line content, etc. The metal ionization rate in near-substrate plasma region increased significantly after the pulsed voltage exceeded 700 V; increasing working pressure to 5.0 mTorr at the pulsed voltage of 600 V could effectively improve content of excited state Cr particles arriving at the substrate. However, the increase of working air pressure would reduce the ionization rate of metal. The increase of superimposed DC current could decrease content of activated Cr^+ and Cr^* arriving at the substrate to a certain degree. The superimposed DC current should be below 1.0 A to maintain certain proportion of activated particles. The activated particles in near-substrate plasma region in HiPIMS are mainly excited Ar^+ and Cr^* atoms, leading collision processes are ionization recombination of Ar^+ atoms and de-excitation of Cr^* atoms. Metal ionization rate shall be improved.

KEY WORDS: HiPIMS; near-substrate surface region; emission spectrum; superimposed DC current

随着近年来精密加工、航空航天、海洋工程装备以及节能减排等技术领域的发展,对各种关键零部件的性能和质量有了更加苛刻的要求。HiPIMS 技术因综合了 DCMS 沉积温度低、表面光滑、无颗粒缺陷和电弧离子镀金属离子化率高、膜基结合强等优点,在传统防护涂层和新型功能涂层应用中表现出巨大的发展前景^[1-3]。然而,研究表明 HiPIMS 沉积速率远低于相同平均功率下的 DCMS^[4],同时 HiPIMS 放电区间接近弧光区且调节参量众多,放电稳定性和重复性难以保证^[5],不利于涂层工艺开发调控。针对这些问题,部分研究人员从工程上着手对 HiPIMS 进行改进,如使用多靶共沉积、直流耦合等方式提高沉积速率^[6-7],在电源中引入检弧、抑弧和过载保护功能以提高稳定性,降低脉冲电压并增加脉宽以实现放电稳定性和重复性^[8-10]。另外,研究人员还致力于 HiPIMS 放电特性诊断和机理研究,发现 HiPIMS 电流存在明显的阶段特征,低功率下以气体溅射为主,高功率下以自溅射为主^[11]。放电特性诊断结果表明,HiPIMS 在产生高密度等离子体的同时,也导致了气体稀疏化效应的显著增强^[12],使单脉冲内也存在气体溅射向自溅射的转变^[13],该过程还受靶材、脉宽和磁场的影响^[5]。

经过十多年的研究,人们对 HiPIMS 的基本放电特性获得了较全面的了解^[14]。但是有关放电特性的研究大都基于科研设备的小尺寸磁控靶,而直流辉光放电中电极大小对放电行为的影响很大^[15],如放电的击穿电压、放电状态和放电过程中带电粒子的扩散等,而且小尺寸磁控靶不适用于大面积沉积的产业化应用。同时,HiPIMS 在电离区域内能获得高性能的等离子体,但沉积区域的等离子体性能才是直接影响涂层结构和性能的关键^[16]。因此,研究大尺寸平面磁控靶的 HiPIMS 放电行为,特别是近基底表面区域内等

离子体中的主要粒子种类及变化规律,对理解 HiPIMS 中的辐射跃迁过程和涂层工艺的选择及其产业化推广应用具有重要意义。前期通过对靶电压电流波形的分析,讨论了不同工艺参数条件下大尺寸 HiPIMS 等离子体源的基本特性^[17-18]。脉冲电压的增加有利于脉冲作用期间靶电压、靶电流和基底电流增加,当脉冲电压为 750 V 时,靶电流峰值约为 180 A,基底电流峰值为 0.6 A。但是耦合直流电流的增加会降低靶电流峰值。放电特性测量表明,HiPIMS 能产生高密度的等离子体,但与沉积过程直接相关的气体和溅射粒子的种类和分布特性仍然未知。因此,本文采用等离子体发射光谱仪(OES),分析不同脉冲电压、放电气压和耦合直流三类参数下,HiPIMS 溅射金属铬(Cr)的近基底表面等离子体区域内气体粒子和溅射粒子的分布特性,获得其随工作参数变化的基本规律,为进一步理解 HiPIMS 的放电特性和规模化工业应用,提供实验基础和理论依据。

1 试验

1.1 条件

实验设备为自主研发的磁过滤真空阴极弧复合磁控溅射镀膜装置,真空腔体尺寸为 $\phi 600 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$,配备有一个圆形电弧源和三个尺寸为 $400 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的平面磁控源,设备详情参见文献[19]。使用一个溅射源与直流复合高功率脉冲电源(HPPMS-20k, PTL)连接。直流复合高功率脉冲电源的直流输出采用恒流模式,脉冲输出采用恒压模式,可以单独输出直流、高功率脉冲,也可以两者同时输出,其脉冲放电的典型靶电压电流波形如图 1 所

示。实验中使用尺寸为 $400\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 7\text{ mm}$ 、纯度为 99.9% 的 Cr 靶, 工作气体为 99.999% 的高纯氩气 (Ar), 本底真空为 $2.0\times 10^{-5}\text{ mTorr}$, 工作气压范围为 $2.5\sim 20\text{ mTorr}$ 。直流复合高功率脉冲电源的输出电压范围为 $400\sim 1000\text{ V}$, 直流电流的调节范围为 $1\sim 4\text{ A}$ 。实验中脉冲电压的频率和脉宽分别设置为 50 Hz 和 $200\text{ }\mu\text{s}$ 不变。

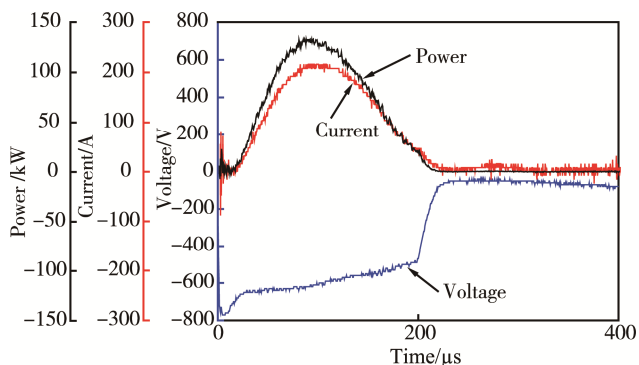


图 1 实验中 HiPIMS 电源放电产生的典型靶电压电流波形
Fig.1 The typical discharge voltage and current waveforms of the used HiPIMS pulse unit

1.2 等离子体发射光谱诊断

实验使用的等离子体光学发射光谱仪是美国 Princeton Instruments 公司生产的 Acton SpectraPro SP-2500 型光纤光栅光谱仪。光电倍增管的最高分辨率为 0.05 nm , 光谱仪的最大波长分辨率为 0.2 nm , 实验中使用 1 nm , 探测光谱的波长范围为 $200\sim 900\text{ nm}$ 。在光谱仪探头上安装一个细长的柱形塑料管, 通过真空密封法兰将其细管置于与基底表面平行距离为 1 cm 处, 以测量近基底表面区域内的等离子体发射光谱, 其安装示意图如图 2 所示。使用 SpectraSense 光谱软件系统采集、记录和处理光谱信息。测量溅射原子和离子含量是溅射沉积等离子体表征的一项基本任务。然而, 很难从

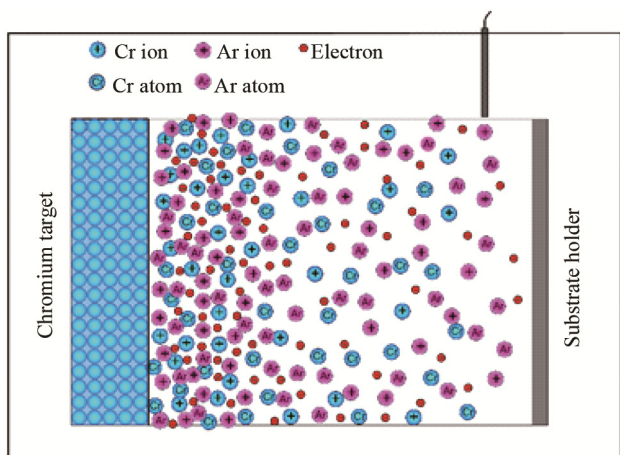


图 2 发射光谱仪测量近基底表面等离子体发射光谱示意
Fig.2 The schematic graph of OES arrangement in the near substrate surface region

发射光谱中直接测得基态原子和离子的绝对数密度, 因为基态粒子 (包括基态原子和基态离子) 不会产生任何光发射信号^[20]。因此, 本文仅对等离子体发射光谱谱线强度进行定性分析, 来获得 HiPIMS 等离子体中激发态原子和离子种类及其近似的相对含量。

2 结果与分析

2.1 脉冲电压对 Cr 近基底表面等离子体区域内粒子分布的影响

图 3 是脉冲电压分别为 500 、 600 、 700 、 800 、 900 、 1000 V 时, HiPIMS 溅射 Cr 靶的近基底表面等离子体区域的光学发射光谱。工作气压设为 2.5 mTorr 。Ar 原子在阴极电场作用下被激发, 产生的 Ar^+ 在电场作用下轰击靶材表面溅射出大量 Cr 原子, 溅射原子进入等离子体区后也参与到碰撞电离过程中。因此, 图 3 中不仅包含激发态 Ar 原子的特征谱线, 还包含大量 Cr 原子的特征谱线, 属于典型的真空放电型等离子体发射光谱^[21]。选取具有代表性的光谱谱线, 其波长分别为 284 、 358 、 360 、 428 、 521 、 716 、 751 、 764 、 811 nm 。通过查询这些谱线的光谱信息和对应跃迁能级^[22]可知: 284 nm 对应于 Cr^+ 电离态发射谱线; 358 nm 和 428 nm 对应于 Ar^+ 电离态发射谱线; 360 nm 、 521 nm 和 716 nm 对应于 Cr^* 激发态发射谱线; 751 nm 、 764 nm 和 811 nm 对应于 Ar^* 激发态发射谱线。随着脉冲电压的升高, 等离子体发射光谱的谱线强度不断增强。当脉冲电压为 500 V 时, 图 3 中存在大量的 Ar^* 谱线, 随着脉冲电压升到 700 V 时, 近基底表面等离子体区域的发射光谱中, Ar^* 谱线被迅速增强的 Ar^+ 和 Cr^* 谱线掩盖。

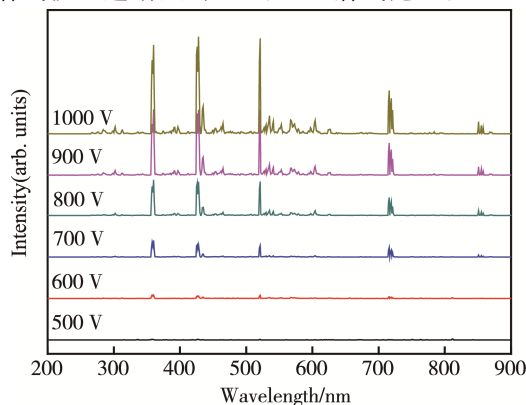


图 3 不同脉冲电压条件下近基底表面等离子体区域的发射光谱

Fig.3 Emission spectra of plasma in near substrate surface region under different pulse voltage conditions

图 4 给出了 Ar^+ (358 nm)、 Ar^* (811 nm) 和 Cr^+ (284 nm)、 Cr^* (360 nm) 谱线强度以及电离态光强百分比及 Cr 粒子与 Ar 粒子的发射光强之比随脉冲电

压升高的变化关系。Ar 和 Cr 的电离态光强百分比定义为 $\alpha_{Ar} = I_{Ar^+} / (I_{Ar^+} + I_{Ar^*})$, $\alpha_{Cr} = I_{Cr^+} / (I_{Cr^+} + I_{Cr^*})$; Cr 离子和激发态原子与 Ar 的比例分别为 $r_{Cr^+} = I_{Cr^+} / I_{Ar^+}$, $r_{Cr^*} = I_{Cr^*} / I_{Ar^+}$ 。电离态和激发态谱线强度选择图 4a—b 中对应的谱线强度。Ar⁺谱线强度随脉冲电压的升高迅速增强,其变化趋势在 1000 V 时仍然没有趋于平缓;而 Ar^{*}谱线强度存在先下降后上升的趋势。Ar⁺谱线强度高于 Ar^{*}谱线强度两个数量级(图 4a)。Cr⁺和 Cr^{*}谱线强度均随脉冲电压的升高而增强,但

Cr⁺谱线强度很弱,低于 Cr^{*}谱线强度约两个数量级(图 4b)。从谱线相对强度的变化趋势(图 4c—d)可以看出,Ar 原子谱线中,Ar⁺谱线强度在 700 V 之后已达到主导地位;Cr 原子谱线中,Cr⁺谱线强度比例随脉冲电压的升高而不断上升,当脉冲电压达到 1000 V 时,其强度占比达到了 4.5%。同时 Cr 的激发态和电离态辐射跃迁谱线强度相对于 Ar 都呈上升趋势(图 4e—f)。特别地,当脉冲电压从 600 V 上升到 700 V 时,Cr^{*}谱线强度相对于 Ar^{*}谱线强度的比值出

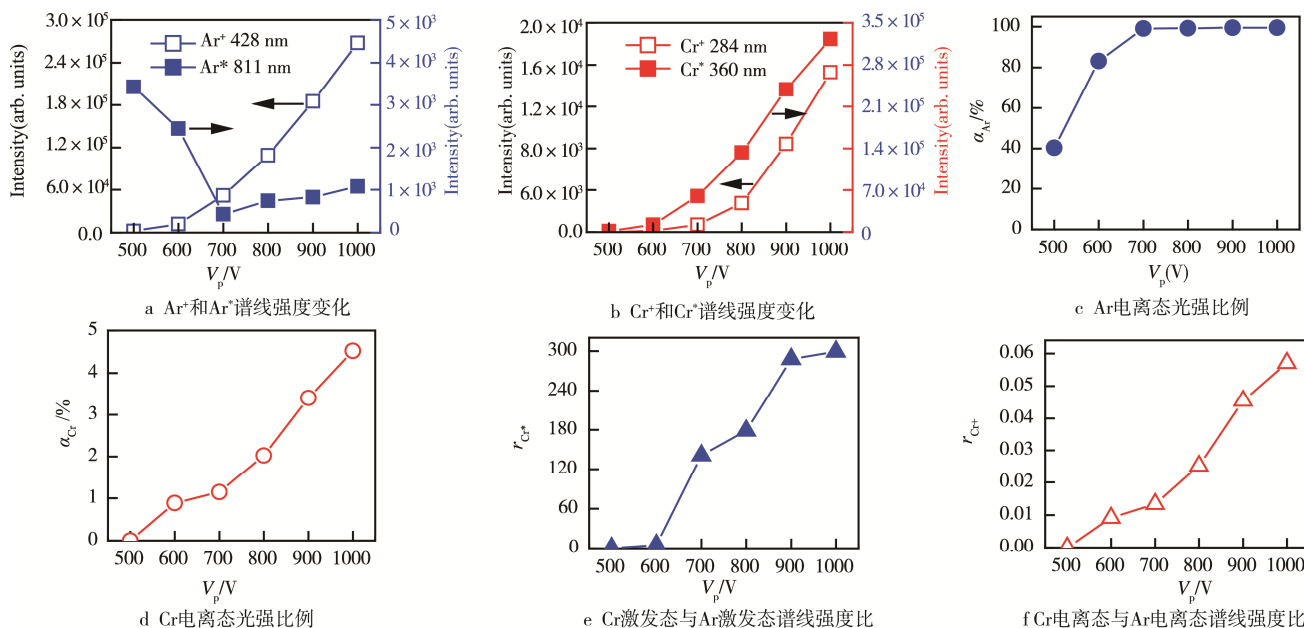


图 4 典型 Ar 和 Cr 原子特征谱线强度随脉冲电压的变化

Fig.4 The variation characteristics of Ar and Cr spectra lines in plasma near substrate surface region with the change of pulse voltage, including ions and excited atoms spectra intensities of Ar and Cr(a, b), the percent of ion spectra intensity (c, d), the ratio of Cr spectra intensity to Ar spectra intensity (e, f)

现了跳跃式升高的现象。

等离子体发射光谱反映的是等离子体中的辐射跃迁、离子复合、扩散等原子反应过程,在一定程度上也反映了等离子体中原子激发和电离过程的强弱。随着电压的升高,离子轰击靶表面产生的二次电子进入等离子体中的能量不断提高。由于工作气压很低,HiPIMS 阴极鞘层中的电子碰撞过程可忽略,电子进入等离子体的能量可以近似为电子电量与脉冲电压之积。随着电子能量的不断提高,在脉冲电压超过 700 V 时,Ar 原子的碰撞电离概率高于碰撞激发概率^[23]。这时探测到的发射光谱线谱主要是 Ar 的电离态辐射跃迁谱线,激发态谱线变得很弱。同时电子能量的增加使更多的 Ar 原子被电离,Ar⁺电离态发射谱线增强。随脉冲电压的升高,轰击靶表面的 Ar⁺数和能量均得到显著提高。提高了 Cr 的溅射速率,更多的 Cr 原子参与到激发电离过程中。因此,Cr 激发态谱线强度的变化趋势受 Ar 电离态谱线强度的影响,两者均随脉冲电压的升高而增强。最终由图 4e 和 4f 可以看出,当电压大于

700 V 时,近基底表面等离子体区域中的粒子主要为 Ar⁺和 Cr^{*}原子。

2.2 工作气压对 Cr 近基底表面等离子体区域内粒子分布的影响

图 5 是工作气压分别为 2.5、5.0、10.0、20.0 mTorr 时,近基底表面等离子体区域内的光学发射光谱。脉冲电压设定为 -600 V。随着工作气压升到 10.0 mTorr,发射光谱谱线强度大幅增强,之后部分特征谱线仍有小幅增长,同时 Ar 和 Cr 原子特征谱线的相对强度也发生变化。

图 6 给出了 Ar⁺(428 nm)、Ar^{*}(811 nm)和 Cr⁺(284 nm)、Cr^{*}(360 nm)谱线强度以及电离态光强百分比及 Cr 粒子与 Ar 粒子的发射光强之比,随脉冲电压升高的变化关系。 α_{Ar} 、 α_{Cr} 、 r_{Cr^*} 、 r_{Cr^+} 的计算选择图 6a—b 中对应的谱线强度。从图 6a 可以看出,当气压从 2.5 mTorr 升高到 10.0 mTorr 时,Ar⁺谱线强度逐渐提高,达到 10.0 mTorr 后,基本达到稳定状态,

不再随气压升高而增强，甚至短波长的 Ar⁺ 谱线强度出现了减弱趋势。Ar^{*} 发射谱线强度随气压升高出现先减弱后增强的趋势，转折点出现在 5.0 mTorr。Cr⁺ 谱线与 Ar⁺ 谱线均呈现先减弱后增强的趋势（图 6b）；而 Cr^{*} 谱线强度的变化趋势与 Ar⁺ 电离态存在一致性，先增强继而略有降低。总体而言，随工作气压的升高，Ar⁺ 谱线强度比例先升高后微弱减小，而 Cr⁺ 强度百分比出现明显降低。虽然 Cr⁺ 和 Cr^{*} 谱线强度随气压的升高而增强，但在 Ar/Cr 混合等离子体中，Cr 原子谱线的所占比例降低。

工作气压的上升，意味着放电过程中参与碰撞反应的基态 Ar 原子数密度提高，使电子碰撞激发和电离的概率升高，因而提高了 Ar⁺ 的数密度。但过高的 Ar 原子密度使电子沿电场方向的碰撞平均自由程减

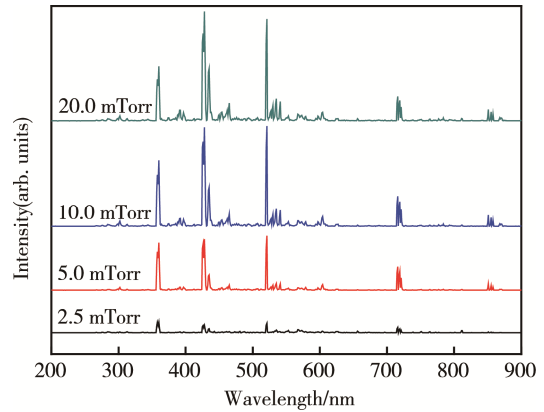


图 5 不同工作气压条件下近基底表面等离子体区域的发射光谱
Fig.5 Emission spectrum of plasma in near substrate surface region under different working pressure conditions

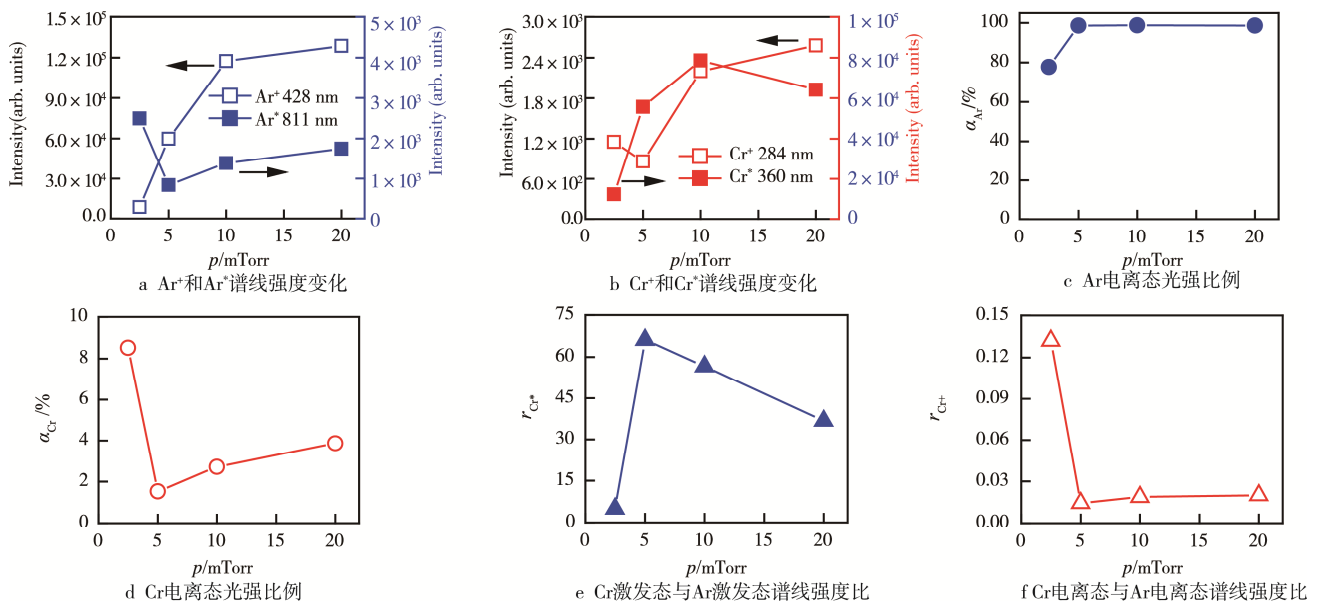


图 6 近基底表面等离子体区域的原子特征谱线强度随工作气压的变化

Fig.6 The variation characteristics of Ar and Cr spectra lines in plasma near substrate surface region with the change of working pressure, including ions and excited atoms spectra intensities of Ar and Cr(a, b), the percent of ion spectra intensity (c, d), the ratio of Cr spectra intensity to Ar spectra intensity (e, f)

小，电子不能获得足够的能量来激发电离更多的 Ar 原子，因而在 10.0 mTorr 后，Ar^{*} 和 Ar⁺ 谱线强度趋于饱和。同理 Ar⁺ 电离态谱线强度的变化趋势决定 Cr^{*} 谱线强度的变化趋势。从图 6e 和 6f 中发现，5.0 mTorr 是等离子体特性变化的一个转折点：低于 5.0 mTorr 时，近表面区域内主要的粒子为 Ar^{*}、Ar⁺ 和 Cr^{*}；高于 5.0 mTorr 后主要为 Ar⁺ 和 Cr⁺，但随着气压进一步增加，Cr^{*} 的比例出现下降的趋势。

对比不同脉冲电压和工作气压下近表面等离子体区域内粒子种类和比例的变化，特别对比 Ar^{*} 谱线强度与 Ar⁺ 谱线强度随脉冲电压和工作气压的变化可以发现，Ar^{*} 谱线强度变化趋势不同于 Ar⁺ 谱线，随脉冲电压和气压不是单调上升的趋势。这是因为等离子

体发射谱线强度不仅与原子态数密度有关，还与原子所处的能级能量和电子温度有关。发射谱线强度的变化区域在不同的原子能级内随电子温度的变化趋势不同。总之，在实验所能达到的脉冲电压参数区间内，大尺寸的平面型 HiPIMS 中参与沉积过程的主要粒子是 Ar 离子和金属原子。脉冲电压为 600 V 时，适当增加工作气压至 5.0 mTorr，能有效提高到达基底的 Cr 激发态粒子含量。

2.3 耦合直流对 Cr 近基底表面等离子体区域内粒子分布的影响

由于 HiPIMS 存在沉积速率低、易打弧等问题^[24]，在电压脉冲上耦合一个直流既能提高脉冲放电的稳

定性,还能有效提高沉积速率。但是有关耦合直流对 HiPIMS 等离子体中活性粒子分布特性的影响还鲜有报道。图 7 是脉冲电压为 600 V, 耦合直流电流分别为 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 A 时, 近基底表面区域内的等离子体发射光谱。随着耦合直流从 0.5 A 逐渐增加到 4.0 A, 等离子体发射光谱的强度增强, 同时 Ar 和 Cr 原子特征谱线的相对强度随耦合直流电流的增加也发生了变化。

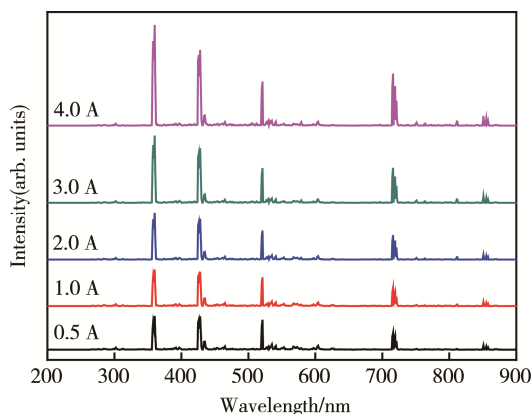


图 7 不同耦合直流条件下近基底表面等离子体区域的发射光谱

Fig.7 Emission spectrum of plasma in near substrate surface region under different superimposed direct current conditions

图 8 给出了 Ar^+ (358 nm)、 Ar^* (811 nm) 和 Cr^+ (284 nm)、 Cr^* (360 nm) 谱线强度以及电离态光强百分比及 Cr 粒子与 Ar 粒子的发射光强之比随脉冲电压升高的变化关系。 α_{Ar} 、 α_{Cr} 、 r_{Cr^*} 、 r_{Cr^+} 的计算选择图 8a—b 中对应的谱线强度。如图 8a 所示, 随着耦合直流电流的增加, Ar^+ 电离态和 Ar^* 激发态辐射跃迁

谱线的强度均明显增加, 其强度超过了相同脉冲电压下无耦合直流 HiPIMS 放电中的 Ar 原子谱线强度。归因于两方面: 一方面, 耦合直流使得到达阴极的离子数增加, 提高了阴极发射二次电子的产额, 因而提高了等离子体密度; 另一方面, 等离子体发射光谱测量是一种时间积分的诊断方法, 测量中设定光谱仪的积分时间为 500 ms, 而实验中 HiPIMS 脉宽仅 200 μs , 非脉冲时间段内的直流感电所产生的光谱强度随时间累积增强, 因此谱线的时间积分强度比 HiPIMS 放电强。溅射过程中, Ar 离子的增加使参与激发的 Cr 原子数增加, Cr^* 谱线也随耦合直流电流的升高而增强 (图 8b)。但是 Cr^+ 谱线强度随耦合直流电流的增加出现明显降低 (图 8c)。这是因为脉冲放电相对于直流感电能够获得较高的平均等离子体密度。电子温度在放电关闭时下降得非常快, 使得 Cr 离子的损失速率也下降, 因为离子损失直接相关的玻姆速度正比于电子温度的平方根。而增加耦合直流后, 非脉冲段的直流感电拥有相对较高的电子温度, 平均 Cr 离子密度相对降低, 因而使 Cr^+ 谱线强度变弱。

随着耦合直流电流的增加, Ar^+ 和 Cr^+ 所占的发射谱线强度比例如图 8c 和图 8d 所示, Ar^+ 谱线强度的比例随耦合直流电流的增加出现了微弱的降低, 但整体而言, Ar 激发态的跃迁辐射仍然占据主导地位。而 Cr^+ 谱线强度百分比由 2.5% 下降到 0.6%, 同时图 8f 显示, Cr^* 相对 Ar^* 的强度比例也随着耦合直流电流的升高出现了显著的降低, 在 2.0 A 之后达到稳定状态, 可见直流耦合 HiPIMS 中, 随着耦合直流电流的增加, 逐渐从 HiPIMS 主导转变为 DCMS 主导。在直

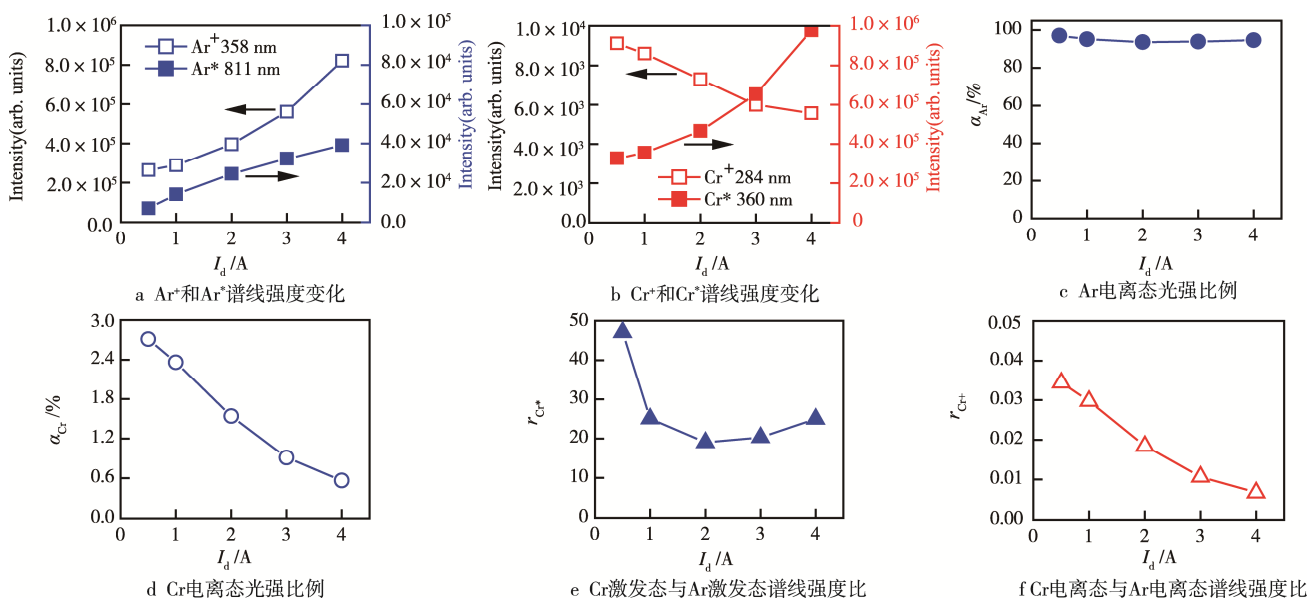


图 8 近基底表面区域的等离子体特征谱线强度随耦合直流的变化

Fig.8 The variation characteristic Ar and Cr spectra lines of plasma near substrate surface region with the change of superimposed direct current, including ions and excited atoms spectra intensities of Ar and Cr(a, b), the percent of ion spectra intensity (c, d), the ratio of Cr spectra intensity to Ar spectra intensity (e, f)

流耦合 HiPIMS 沉积过程中, 金属离化率和沉积速率存在一定的矛盾, 增加耦合直流虽然可以提高沉积速率, 但是在一定程度上却降低了能到达基底的活性 Cr^+ 和 Cr^* 原子含量, 为了保持一定的活性粒子比例, 耦合直流应小于 1.0 A。

3 结论

1) 增加脉冲电压大幅提高了 Ar 的离化率, Ar^+ 的复合过程占主导地位。同时近基底表面区域内金属离化率得到提高, 但是 Cr^* 的退激发过程占主导。700 V 以上, 活性金属粒子的含量有显著提高。但是, 在设定的脉冲电压范围内, 大尺寸的平面型 HiPIMS 仍然以气体溅射为主, 沉积粒子主要是金属原子。

2) 升高工作气压能提高近表面区域内 Ar 的电离态和 Cr 的激发态谱线强度, 但显著降低了区域内 Cr 的离化率。脉冲电压为 600 V 时, 适当增加工作气压至 5.0 mTorr, 能有效提高到达基底的 Cr 激发态粒子含量。

3) 耦合直流对 Ar^+ 的电离复合过程影响较小, 但对 Cr^* 的退激发过程产生了很大的影响。Cr 电离态谱线强度随耦合直流的增加而减弱, Cr 激发态相对 Ar 激发态的谱线强度明显下降, 到达基底的 Cr 离子和激发态原子的比例明显下降。

4) 在实验设定的参数范围内, 近表面区域内等离子体中的活性粒子仍然以 Ar^+ 和 Cr^* 为主, 在设定的脉冲电压区间内, 金属粒子的离化率偏低, 近表面区域内的等离子体中的金属离化率还有待进一步提高。

参考文献:

- [1] AIJAZ A, JI Y X, MONTERO J, et al. Low-temperature Synthesis of Thermochromic Vanadium Dioxide Thin Films by Reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 149: 137—144.
- [2] CEMIN F, LUNDIN D, CAMMILLERI D, et al. Low Electrical Resistivity in Thin and Ultrathin Copper Layers Grown by High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2016, 34 (5): 051506.
- [3] ELMKHAH H, ZHANG T F, ABDOLLAH-ZADEH A, et al. Surface Characteristics for the Ti-Al-N Coatings Deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering Technique at the Different Bias Voltages[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 820—827.
- [4] ZHU Lin, WANG Jin-wu, LIU Zhuang, et al. Preparation of Novel Composite Barrier Films by Magnetron Co-sputtering on PP Substrate[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(9): 73—76.
- [5] WU Z Z, XIAO S, MA Z Y, et al. Discharge Current Modes of High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *AIP Advances*, 2015, 5(9): 097178-1.
- [6] LUO Q, YANG S, COOKE K E. Hybrid HIPIMS and DC Magnetron Sputtering Deposition of TiN Coatings: Deposition Rate, Structure and Tribological Properties[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 236: 13—21.
- [7] POOLCHARUANSIN P, LIEBIG B, BRADLEY J. Plasma Parameters in a Pre-ionized HiPIMS Discharge Operating at Low Pressure[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2010, 38(11): 3007—3015.
- [8] HALA M, CAPEK J, ZABEIDA O, et al. Pulse Management in High Power Pulsed Magnetron Sputtering of Niobium[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206 (19/20): 4186—4193.
- [9] LIN J L, SPROUL W D, WEI R H, et al. Diamond Like Carbon Films Deposited by HiPIMS Using Oscillatory Voltage Pulses[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258: 1212—1222.
- [10] ZHENG B C, MENG D, CHE H L, et al. On the Pressure Effect in Energetic Deposition of Cu Thin Films by Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering: A Global Plasma Model and Experiments[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(20): 203302.
- [11] EHIASARIAN A P, NEW R, MUNZ W D, et al. Influence of High Power Densities on the Composition of Pulsed Magnetron Plasmas[J]. *Vacuum*, 2002, 65(2): 147—154.
- [12] ALAMI J, SARAOKINOS K, MARK G, et al. On the Deposition Rate in a High Power Pulsed Magnetron Sputtering Discharge[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(15): 154104-1.
- [13] 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): 113303-1.
- [14] GUDMUNDSSON J T, BRENNING N, LUNDIN D, et al. High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharge[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A—Vacuum Surfaces and Films*, 2012, 30 (3): 030801-1.
- [15] FU Y Y, LUO H Y, ZOU X B, et al. Cathode Fall Thickness of Abnormal Glow Discharges Between Parallel-plane Electrodes in Different Radii at Low Pressure[J]. *Physics of Plasmas*, 2015, 22 (2): 023502-1.
- [16] BRENNING N, AXNAS I, RAADU M A, et al. A Bulk Plasma Model for Dc and HiPIMS Magnetrons[J]. *Plasma Sources Science & Technology*, 2008, 17(4): 045009-1.
- [17] 李小婵, 柯培玲, 刘新才. 复合高功率脉冲磁控溅射 Ti 的

- 放电特性及薄膜制备[J]. 金属学报, 2014, 50(7): 879—885.
- LI Xiao-chan, KE Pei-ling, LIU Xin-cai. Discharge Characteristics of Ti and Film Preparation Using Hybrid High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(7): 879—885.
- [18] 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.
- [19] QIN X P, KE P L, WANG A Y, et al. Microstructure, Mechanical and Tribological Behaviors of MoS₂-Ti Composite Coatings Deposited by a Hybrid HIPIMS Method[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 228: 275—281.
- [20] VASINA P, FEKETE M, HNILICA J, et al. Determination of Titanium Atom and Ion Densities in Sputter Deposition Plasmas by Optical Emission Spectroscopy[J]. Plasma Sources Science & Technology, 2015, 24 (6): 065022-1.
- [21] SCHNYDER R, HOWLING A A, BOMMOTTET D, et al. Direct Current Breakdown in Gases for Complex Geometries from High Vacuum to Atmospheric Pressure[J]. Journal of Physics D-Applied Physics, 2013, 46 (28): 285205-1.
- [22] KRAMIDA A, RALCHENKO Y, READER J. 2015 NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3)[J/OL]. [http:// physics.nist.gov/asd](http://physics.nist.gov/asd).
- [23] EYLENCEOGLU E, RAFATOV I, KUDRYAVTSEV A. A Two-dimensional Hybrid Monte Carlo-fluid Modelling of Dc Glow Discharges: Comparison with Fluid Models, Reliability, and Accuracy[J]. Physics of Plasmas, 2015, 22 (1): 013509-1.
- [24] EHIASARIAN A P, HECIMOVIC A, DE LOS ARCOS T, et al. High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharges: Instabilities and Plasma Self-organization[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(11): 114101-1.