

不同靶材料的高功率脉冲磁控溅射放电行为*

吴忠振^{1,2)} 田修波²⁾ 潘 锋¹⁾ 付劲裕³⁾ 朱剑豪³⁾

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, 香港

摘 要 选择具有不同溅射产额的靶材料(Cu, Cr, Mo, Ti, V 和 C), 研究了其高功率脉冲磁控溅射(HPPMS)放电靶电流波形随靶电压的演化行为. 发现所有材料都满足 5 个阶段顺序放电特征, 但是不同溅射产额的材料的不同放电阶段所需要的靶电压呈现先增加后下降的趋势, 根据放电难易的不同分别表现出一定阶段的缺失. 对其靶电流平均值、峰值和平台值的统计显示, 溅射产额高的靶材料自溅射容易, 平台稳定, 对靶电流的贡献主要为平台值(金属放电), 比较适用于 HPPMS 方法沉积薄膜; 而溅射产额低的靶材料气体放电明显, 靶电流主要由峰值(气体放电)贡献, 不利于薄膜沉积.

关键词 高功率脉冲磁控溅射, 溅射产额, 靶电流, 靶电压

中图法分类号 TG174.444

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2014)10-1279-06

HIGH POWER PULSED MAGNETRON SPUTTERING DISCHARGE BEHAVIOR OF VARIOUS TARGET MATERIALS

WU Zhongzhen^{1,2)}, TIAN Xiubo²⁾, PAN Feng¹⁾, FU K Y R³⁾, CHU K P³⁾

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

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

3) Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong

Correspondent: WU Zhongzhen, professor, Tel: (0755)21537403,

E-mail: wuzz@pkusz.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51301004 and U1330110)

Manuscript received 2014-04-04, in revised form 2014-06-26

ABSTRACT Great interesting is induced by high power pulsed magnetron sputtering (HPPMS) for its high ionization of the sputtered materials, while the complex discharge puts of its applications in industry. The HPPMS discharge behaviors of various materials with different sputtering yields (Cu, Cr, Mo, Ti, V and C) were studied. The discharges of all the materials show a phasic discharge characteristic of five continuous stages. However, the target voltage of the same discharge stage of the material increases firstly, and decreases then with the increase of the sputtering yields, exhibiting a missing of certain discharge stage. The statistics of the mean values, peaks and platforms of the target currents show that self-sputtering and stable platform happen easily to the materials with high sputtering yields which is suitable for the thin films deposition by HPPMS, whereas gas discharge is dominated in the discharge of the materials with low sputtering yields, which is difficult in the using of HPPMS. Additional, the target current is mainly contributed to the platform (metal discharge) to the materials with high sputtering yields

* 国家自然科学基金项目 51301004 和 U1330110, 深圳市科技创新研究基金项目 ZDSY20130331145131323, SGLH20120928095706623, CXZZ20120829172325895 和 JCYJ20120614150338154 资助

收到初稿日期: 2014-04-04, 收到修改稿日期: 2014-06-26

作者简介: 吴忠振, 男, 1984 年生, 特聘研究员, 博士

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00160

and the peaks (gas discharge) to the materials with low sputtering yields, respectively.

KEY WORDS high power pulsed magnetron sputtering, sputtering yield, target current, target voltage

与常规的直流磁控溅射较低溅射材料离子化率^[1,2]相比, 高功率脉冲磁控溅射(HPPMS)技术自1999年被提出以后, 很快就以高达90%的金属材料离子化率^[3]、 10^{19} m^{-3} 的高等离子体密度^[4], 以及高的平均电荷态^[5]、沉积离子能量^[6]、成膜离子比例^[7]引起研究者极大的关注, 尤其是其产生的金属等离子体束流中不含“金属液滴”(阴极弧产生的金属等离子体中很难避免^[8,9]), 成为近十几年真空镀膜领域的研究热点. 但是其放电不稳定、不同材料放电差异大、沉积速率低等缺点也同样明显^[10-13].

为了能够掌握HPPMS并使其尽快进入应用领域, 大量的研究工作集中在了其放电特性与机理的研究上. 对于HPPMS来说, 其供电电源一般采用脉冲恒压控制, 这样, HPPMS的靶电流就成为其放电行为的集中体现. Daniel等^[14]检测了HPPMS放电靶电流和电压的关系, 发现靶电流由两部分组成, 一为数值较大的峰值, 一为类似直流的平台值. Magnus等^[15]研究了Ti金属靶在氮气条件下的放电行为, 发现脉冲重复频率起到重要作用, 较低的重复频率更利于HPPMS在氮气气氛下的放电. Yushkov等^[16]研究了靶电流相对靶电压产生的延迟现象, 发现延迟的产生与其中的离子输运有关. Nakano等^[17]尝试在靶上施加复合偏压来改善靶电流的延迟, 取得较好效果, 复合-260 V以上的偏压时基本可以消除靶电流延迟现象. Anders^[18]研究了多种靶材的放电行为, 发现不同的靶材放电靶电流波形差异很大, 波形的前半部分峰值主要由气体放电产生, 而后半部分的平台值主要由自溅射放电产生. 鉴于靶电流的复杂性, Capek等^[19]尝试改变靶背后磁场来改善不同材料的HPPMS放电特性, 发现不同的材料具有一定的优化的磁场大小和位置. 但是上述研究主要针对某种或某几种材料进行理论探索和改善, 并未形成规律供实践参考, 如果要回答HPPMS技术适用材料及工艺范围, 还需要更深入的规律性探索.

在靶材料的各种固有属性中, 与溅射过程关系

较大的主要是溅射产额^[20]. 溅射产额决定了相同的溅射电压下的材料溅射效率, 直接决定了放电过程中金属粒子对气体粒子的取代速度, 而该速度无疑是决定HPPMS放电特性的关键. 故为了验证已获得放电规律的普遍性, 本工作选取了具有不同溅射产额的靶材料进行HPPMS放电, 并对其放电规律进行研究.

1 实验方法

实验的主要设备为自行研制的复合脉冲磁控溅射系统, 如图1^[21]所示, 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, 通有冷却循环水. 实验使用直径50 mm, 厚4 mm的纯度为99.99%, 具有不同溅射产额的Cu, Cr, Mo, V, Ti和C 6种靶材料, 其溅射产额数值见表1^[22], 背底真空 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. 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 ms)^[23]. 靶电流测试主要考察其在不同的靶材料放电时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 ms, 工作气体为99.999%的高纯Ar气, 工作气压为0.5 Pa.

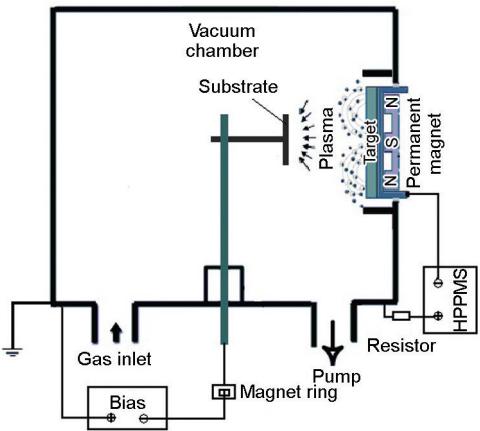


图1 HPPMS设备结构示意图^[21]
Fig.1 Schematic diagram of the high power pulsed magnetron sputtering (HPPMS) device structure^[21]

表1 6种靶材料的溅射产额^[22]
Table 1 Sputtering yield of the six target materials^[22]

Incident ion energy / eV	Cu	Cr	Mo	V	Ti	C
600	2.30	1.30	0.93	0.70	0.58	0.35
1000	2.80	1.50	1.30	1.05	0.74	0.61

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,用以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.靶电流平均值计算使用公式如下:

$$I_m = \frac{1}{T} \int_0^T I_i(t) dt \quad (1)$$

式中, I_m 为靶电流平均值, T 为周期, $I_i(t)$ 为瞬时靶电流, t 为某一个脉冲时刻.

2 实验结果与讨论

在之前的研究中发现, HPPMS 放电靶电流随靶电压的增加呈现出峰值和平台值交替增加的现象,表现出明显的阶段性放电特征^[24].其放电可划分为 5 个典型的放电阶段,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,这是第一阶段.随靶电压的升高,靶电流峰值不再明显变化,平台值增加,直到与靶电流峰值数值相当,为第二阶段.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,此为第三阶段.随后,整个脉冲开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,为放电第四阶段.当靶电流平台值接近或超过峰值后,放电将进入第五阶段,此时靶电流峰值和平台值几乎同步增加,放电非常不稳定,经常由于电流过大而“打弧”.本工作借助其放电的阶段性特征说明不同溅射产额靶材料的 HPPMS 放电行为.

不同靶材料时 HPPMS 放电靶电流波形随靶电压值的变化曲线如图 2 所示.由图 2a 可见,对于溅射产额最大的 Cu 来说,第一、二、四阶段都比较明显,第三阶段并没有直接观察到,而是由第二阶段直接过渡到第四阶段,且进入第四阶段放电时的电压值非常低,说明 Cu 非常容易过渡到第四阶段,而第五阶段则由于电流过大而频繁“打弧”,图中未给出.另外, Cu 在第四阶段放电时,位于靶电流后段的平台电流值要远大于放电开始时所产生的电流峰值,且随靶电压的进一步增加,平台电流值不仅在数值上快速增加,而且平台在脉冲后端首先形成,随后逐渐向前端扩展,平台宽度迅速增加.

对于溅射产额稍低的 Cr 材料,其放电过程如前所述,5 个阶段基本都可观察到(图 2b).与 Cu 放电不同的是,在放电的第四个阶段,虽然靶电流平台电

流值也比较大,但是仍然低于前段产生的靶电流峰值,且靶电流平台的产生是由前向后逐渐增加,直到形成平台.在放电的第五阶段中,靶电流峰值与平台值同比例增加.其不同阶段所需要的电压值相对 Cu 要大很多,高电压时的放电也相对稳定.

对于 Mo 靶放电,其整个放电过程与 Cr 靶相似,5 个阶段也相对清晰,但其平台的出现有明显差异(图 2c).在靶电压为 720 V 以上时,靶电流在出现峰值之后有一个极小值,之后靶电流转而增加,稳定后形成平台,一直维持到脉冲结束.在靶电压非常高时,尤其是 800 和 810 V 时,靶电流到达平台后,出现波浪形波形,这是由电流过大而引起电源电容充放电不足引起的,在电源电容足够大时,其波形应该是平稳的平台^[25].相对 Cu 和 Cr 的平台随靶电压脉冲宽度的延长保持较平或降低而言, Mo 的平台值却出现明显的上翘,可能与自溅射过程中 Mo 的高价电离有关^[26].

V 材料的放电比较弱,放电的第一阶段不明显,起辉后直接进入第二阶段,然后随靶电压的继续增加,第三阶段时靶电流前段的峰值就已经非常高,如果进一步增加靶电压,将会频繁的出现“打弧”现象,因此第四阶段也只能看到靶电流峰值的前移和平台增加的初期,第五阶段几乎无法实现,平台值相对峰值还比较低(图 2d).

Ti 材料的放电行为与 V 材料的放电相似,但比 V 的放电还要弱,随靶电压的增加,主要表现为靶电流峰值的快速增加,而平台值增加很慢,与峰值大小的差距也相对前述材料较大.相同阶段所需的靶电压值降低,当靶电压增加到 620 V 时,就出现频繁的“打弧”现象,此后的放电阶段则基本无法实现(图 2e).

对于溅射产额最低的 C 材料,其放电非常不稳定,放电电流值也比较低,在较低的电流和电压时,靶电流就容易迅速升高到非常大的值,进而引起“打弧”现象.靶电流值的增加主要体现在第三阶段开始时峰值的迅速增加,且其在靶电压的脉冲尾部开始,表现出非常困难的放电行为,因此此后的 C 靶放电的第三、四、五阶段都很难实现,整个放电过程也都十分微弱,很难达到高溅射产额材料的放电程度(图 2f).

在靶材料的各种固有属性中,与溅射过程关系较大的主要是溅射产额.溅射产额决定了相同的溅射电压下的材料溅射效率,直接决定了放电过程中金属粒子对气体粒子的取代速度^[27].因此,

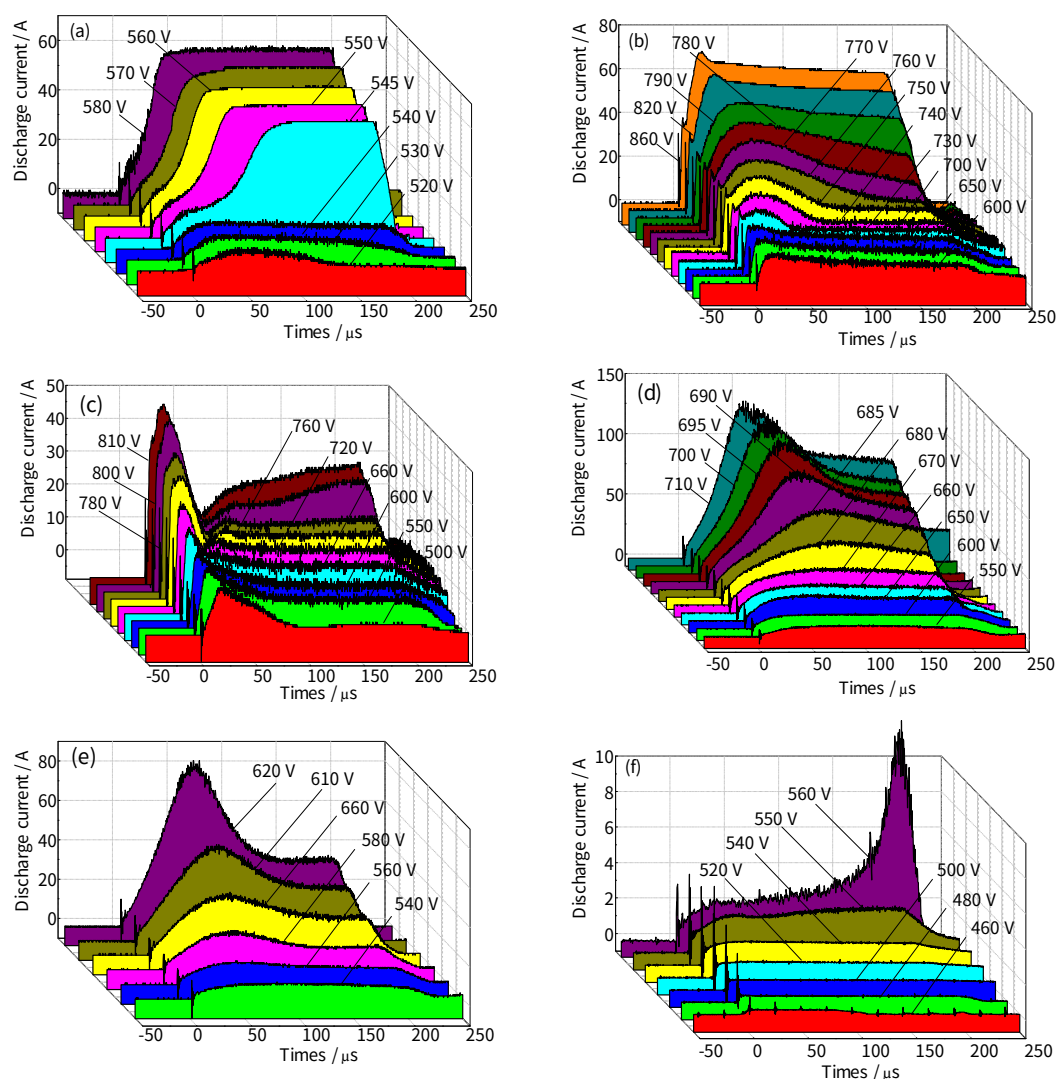


图2 不同靶材料时HPPMS放电靶电流波形随靶电压的变化曲线

Fig.2 Evolution curves of discharge current waveforms with the increase of target voltage in HPPMS discharge with different target materials

(a) Cu (b) Cr (c) Mo (d) V (e) Ti (f) C

靶材料的变化主要影响 HPPMS 放电系统中等离子体的成分, 而等离子体成分又是决定 HPPMS 放电行为的重要因素, 不同材料的电离能和离化机制不同, 导致不同材料间的靶电流差异较大, 其演化现象显著。

对于溅射产额较高的材料, 其放电过程中金属粒子对气体粒子的取代比较快, 在较短的时间内即可达到完全取代或平衡状态, 进入自溅射放电^[28,29]。这种材料放电时, 整个放电过程中各阶段的过渡稳定, 可以长时间维持在自溅射状态放电, 等离子体中的成分相对固定, 大部分由金属离子组成, 放电稳定且平和。因此这类材料比较适合采用该方法进行溅射沉积, 由于其稳定的放电特性, 其沉积薄膜质量也非常优异。当靶材料的溅射产额降低后, 直

接影响了放电过程中金属离子对气体离子的取代速度, 这样在脉冲放电的前半段, 等离子体中存在大量的气体离子, 在较低的放电电压下, 其放电过程还算稳定, 而一旦放电电压较高时, 靶电流将会出现较大的峰值, 很容易产生“打弧”。虽然这种材料溅射效果不佳, 但由于其在较低的放电电压时仍然可以维持长时间稳定放电, 因此这种材料仍然可以用 HPPMS 方法来进行镀膜沉积, 但效果要弱于高溅射产额材料。如果靶材料的溅射产额非常低, 金属粒子对气体粒子的取代速度非常小, 整个放电过程中, 都存在着大量的气体粒子, 这样靶电流在非常小的靶电压范围内就会产生较大的变化, 使得电压的调节非常困难, 很容易出现因靶电流的迅速增加而“打弧”, 放电非常不稳定, 且不能长时间维

持放电, 非常不适合采用 HPPMS 方法进行薄膜的沉积。

图3为不同的靶材料放电时靶电流平均值随靶电压的变化关系, 由于放电第一、二阶段取点较少, 因此几乎看不出这两个阶段的变化趋势, 主要集中在第三、四阶段的变化规律。可以看出, 随靶电压的增加, 所有靶材料的靶电流平均值都增加, 但是在靶电流较低时增加缓慢, 随后快速增加, 对应于放电过程的第三、四阶段, 进一步增加靶电压时, 靶电流增加速度放缓, 对应于放电的第五阶段。但是对于不同的靶材料, 靶电流进入快速增加阶段的靶电压区间不同, 靶电流进入快速增加阶段的靶电压区间随溅射产额的降低先增加, 到 Mo 后转而降低。随靶材料溅射产额的增加, 一方面大量的金属粒子被溅射出来并向基体运动, 其运动过程中带走了大量的热, 使等离子体能耗增加, 相同的放电情况下需要更高的靶电压^[30]; 另一方面, 溅射产额增加, 金属放电更加容易, 所需要的靶电压降低, 在这两个作用下, 靶电压区间呈现出先增加后下降的趋势。而对于 C 材料, 整个过程中靶电流都非常低, 由于“打弧”的限制, 没有继续增加靶电压, 但此时可能再增加些许靶电压, 靶电流可能增加到非常大的值, 故 C 靶靶电流快速增加的区间也应该就在 560 V 左右, 低于金属 Ti, 符合靶电流变化的整体规律。

图4为不同的靶材料放电时靶电流峰值随靶电压的变化关系。可以看出, 靶电流峰值随靶电压增加的变化规律与靶电流平均值类似, 也分别对应着不同的放电阶段。但对于不同的靶材料, 靶电流峰值的变化与靶电流平均值有所不同, 相同的靶电压下, 靶电流峰值迅速增加的靶电压区间随靶材料溅射产额的减小而逐渐减小, 不再存在拐点。靶电流

峰值的变化主要与参与放电的工作气体有关, 是由气体放电决定的^[18], 这说明靶材料溅射产额越低, 气体放电越明显。对于溅射产额较大的 Cu 材料, 其靶电流峰值一直非常小, 说明其气体放电非常微弱。而溅射率非常低的 C 材料, 其靶电流峰值在较低的靶电压时就非常高, 并产生“打弧”, 说明其放电形式主要为气体放电。

图5为不同的靶材料放电时靶电流平台值随靶电压的变化关系。可以看出, 所有的靶材料放电时, 靶电流平台值都会经历一个迅速增加的突变阶段, 其变化趋势与靶电流峰值类似, 该过程中, 金属离子的溅射和离化迅速增加, 由较弱的放电强度逐渐进入剧烈放电阶段。当突变结束后, 溅射产额较高的靶材料, 靶电流平台值进入缓慢升高阶段, 而溅射产额较低的靶材料, 却很难达到。溅射靶电流平台值一般是由溅射材料自溅射决定的, 与靶材料本身的特性(主要是溅射产额和电离能)有关^[18], 其平台值的大小取决于等离子体中溅射材料离子的含量和电荷态。与靶电流峰值的变化相反, 随靶材料溅射产额的增加, 溅射材料放电越明显。

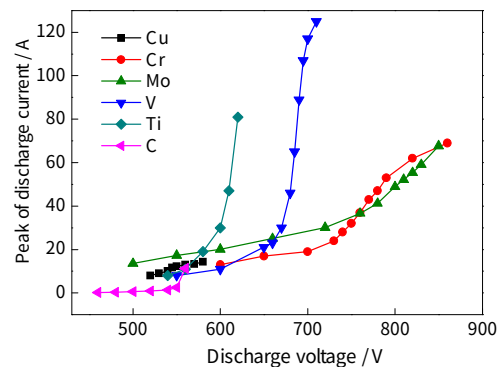


图4 不同靶的靶电流峰值随靶电压的演变

Fig.4 Evolutions of discharge current peaks with the increase of target voltage for different

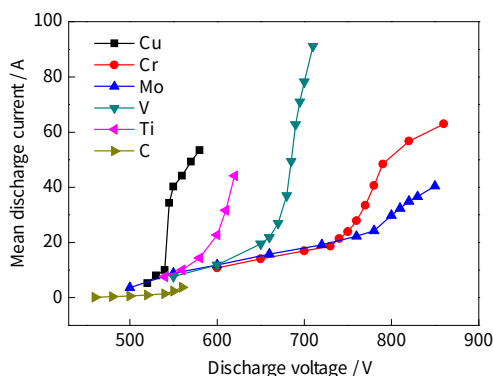


图3 不同靶的靶电流平均值随靶电压的演变

Fig.3 Evolutions of mean discharge currents with the increase of target voltage for different targets

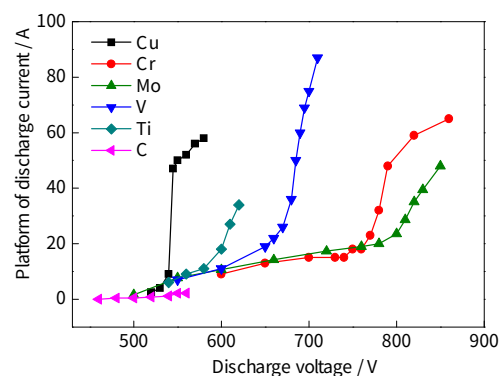


图5 不同靶的靶电流平台值随靶电压的演变

Fig.5 Evolutions of discharge current platforms with the increase of target voltage for different targets

3 结论

(1) 不同溅射产额的6种靶材料的HPPMS放电都满足阶段性放电特征, 但根据放电难易的不同, 分别表现出一定放电阶段的缺失.

(2) 溅射产额高的靶材料很容易实现自溅射为主的金属放电, 其靶电流也主要由金属放电所贡献, 放电稳定, 适于使用HPPMS方法沉积薄膜.

(3) 溅射产额低的靶材料放电靶电流主要由气体放电组成, 较高的电压下很容易产生“打弧”现象, 不利于薄膜的沉积.

参考文献

- [1] Wan L J, Chen B Q, Guo K X. *Acta Metall Sin*, 1988; 24: 443
(万立骏, 陈宝清, 郭可信. 金属学报, 1988; 24: 443)
- [2] Li Z G, Yu H L, Wu Y X, Miyake S. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 993
(李铸国, 俞海良, 吴毅雄, 三宅正司. 金属学报, 2006; 42: 993)
- [3] Kouznetsov V, Maca'k K, Schneider J M. *Surf Coat Technol*, 1999; 122: 290
- [4] Bohlmark J, Gudmundsson J T, Alami J, Latteman M, Helmersson U. *IEEE Trans Plasma Sci*, 2005; 33: 346
- [5] Bohlmark J, Lattemann M, Gudmundsson J T, Ehiasarian A P, Gonzalvo Y A, Brenning N, Helmersson U. *Thin Solid Films*, 2006; 515: 1522
- [6] Horwat D, Anders A. *J Phys*, 2008; 41D: 135210
- [7] Ehiasarian A P, Gonzalvo Y A, Whitmore T D. *Plasma Processes Polym*, 2007; 4: S309
- [8] Huang M D, Lin G Q, Dong C. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 510
(黄美东, 林国强, 董 闯. 金属学报, 2003; 39: 510)
- [9] Xiao J Q, Lang W C, Zhao Y H, Gong J, Sun C, Wen L S. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 566
(肖金泉, 郎文昌, 赵彦辉, 宫 骏, 孙 超, 闻立时. 金属学报, 2011; 47: 566)
- [10] Duan W Z. *Master Thesis*, Harbin Institute of Technology, 2010
(段伟赞. 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2010)
- [11] Gudmundsson J T, Brenning N, Lundin D, Helmersson U. *J Vac Sci Technol*, 2012; 30A: 030801
- [12] Christie D J. *Czech J Phys*, 2006; 56: B93
- [13] Wu Z Z, Tian X B, Cheng S D, Gong C Z, Yang S Q. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 283
(吴忠振, 田修波, 程思达, 巩春志, 杨士勤. 金属学报, 2012; 48: 283)
- [14] Daniel L, Nils B, Daniel J, Larsson P, Wallin E, Lattemann M, Raadu M A, Helmersson U. *Plasma Sources Sci Technol*, 2009; 18: 045008
- [15] Magnus F, Sveinsson O B, Olafsson S, Gudmundsson J T. *J Appl Phys*, 2011; 110: 083306
- [16] Yushkov G Y, Anders A. *IEEE Trans Plasma Sci*, 2010; 38: 3028
- [17] Nakano T, Murata C, Baba S. *Vacuum*, 2010; 84: 1368
- [18] Anders A. *J Appl Phys*, 2007; 102: 113303
- [19] Capek J, Hala M, Zabeida O, Klemberg-Sapieha J E, Martinu L. *J Appl Phys*, 2012; 111: 023301
- [20] Sigmund P. *Phys Rev*, 1969; 184: 383
- [21] Wu Z Z, Tian X B, Duan W Z, Gong C Z, Yang S Q. *Chin J Mater Res*, 2010; 24: 561
(吴忠振, 田修波, 段伟赞, 巩春志, 杨士勤. 材料研究学报, 2010; 24: 561)
- [22] Matsunami N, Yamamura Y, Yukikazu I, Noriaki I, Yukio K, Miyagawa S, Morita K, Shimizu R, Tawara H. *At Data Nucl Data Tables*, 1984; 31: 1
- [23] Tian X B, Wu Z Z, Shi J W, Li X P, Gong C Z, Yang S Q. *Chin Vac*, 2010; 47(3): 44
(田修波, 吴忠振, 石经纬, 李希平, 巩春志, 杨士勤. 真空, 2010; 47(3): 44)
- [24] Wu Z Z, Tian X B, Pan F, Fu R K Y, Chu P K. *Acta Phys Sin*, 2014; 17: 175201
(吴忠振, 田修波, 潘 锋, Ricky K.Y Fu, 朱剑豪. 物理学报, 2014; 17: 175201)
- [25] Vozniy O V, Duday D, Lejars A, Wirtz T. *Plasma Sources Sci Technol*, 2011; 20: 06500801
- [26] Vitelaru C, Lundin D, Stancu G D, Brenning N, Bretagne J, Minea T. *Plasma Sources Sci Technol*, 2012; 21: 025010
- [27] Horwat D, Anders A. *J Appl Phys*, 2010; 108: 123306
- [28] Anders A. *Appl Phys Lett*, 2008; 92: 201501
- [29] Wiatrowski A, Posadowski W M, Radzimski Z J. *J Phys: Conference Ser*, 2008; 100: 062004
- [30] Vetushka A, Ehiasarian A P. *J Phys*, 2008; 41D: 015204

(责任编辑: 毕淑娟)