

磁控溅射 Ti 靶表面粒子溅射模式的机制研究

杨超, 郝娟, 蒋百灵, 王戎

(西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 利用自主研发的双级脉冲电场, 通过分别调控 2 个脉冲阶段的电场参量引发阴极靶面气体放电由辉光向弧光转变, 借助弧光放电产生的高密度等离子体, 增强靶面氩离子的碰撞动能和金属靶材产生的焦耳热, 诱发靶面粒子以高离化率、高产额的热发射方式离开靶材。结果表明: 在持续提高铜靶和钛靶的靶电流密度时, 阴极靶材与阳极腔体间的伏安特性会由正比例的递增关系转变为反比例的递减关系, 说明气体放电会由辉光放电向弧光放电转变, 并以此诱发靶面粒子由碰撞溅射方式转变为溅射加热发射方式离开靶材。实验以钛靶作为研究对象, 采用双级脉冲电场在提高钛靶电流密度时, 靶面形貌由具有阶梯状直线条纹的多边形凹坑结构转变为具有阶梯状直线条纹的多边形凹坑和水流波纹状的圆形凹坑的混合结构, 说明此时靶面粒子的溅射方式除典型的碰撞溅射外, 已逐渐向溅射加热发射双重方式转变, 薄膜的沉积速率也由 6 nm/min 大幅增大至 26 nm/min。

关键词: 磁控溅射; 弧光放电; 热发射; 双级脉冲电场

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)09-3276-06

磁控溅射技术是一种有效地薄膜制备技术^[1,2], 但因传统直流磁控溅射技术的沉积粒子离化率低, 阻碍了薄膜制品的质量和使用寿命的不断提升^[3,4]。为了提高磁控溅射技术沉积粒子的离化率, 研究人员研制出高功率脉冲磁控溅射技术^[5-7], 该技术采用高功率脉冲电场产生高密度等离子体以提高沉积粒子离化率, 优点是可改善薄膜的组织致密性和提高薄膜的力学性能^[8,9]; 缺点是高功率伴随高电压, 靶材负高压易使离化的沉积粒子重新返回靶面, 造成沉积粒子的损失^[10,11], 且为了避免高功率放电时的靶材过热现象, 该电场占空比通常小于 5%, 两者均会大幅降低薄膜的沉积速率, 阻碍该技术的产业化推广^[12,13]。因此, 兼顾沉积粒子的高离化和薄膜的高速沉积是本研究的主要目标。

为此, 在磁控溅射系统下引入高产额的热发射方式是本研究的一个创新性思路。前期研究发现^[14,15]: 在成倍提升氩气 (Ar) 离化率时, 高密度 Ar⁺ 碰撞靶材表面将提高靶面电子的逸出总量, 且结合靶面晶界、缺陷等区域电子逸出功明显小于晶粒内部的事实, 靶面低逸出功区域的电子逸出通量将明显高于其他区域, 靶面随即出现丝状的放电通道, 气体放电逐渐由辉光向弧光转变。而弧光放电的产生将引起靶面微区的快速升温, 此时若再合理匹配靶面温升的幅度和持

续时间, 则会在不引起靶面整体过热的条件下, 使靶面局部微区的温度迅速超过热电子发射的临界温度, 诱发靶面粒子的热电子发射现象。根据电子与原子的质量差异, 热发射的数量比约为 10:1^[16]。借助热发射过程具有的高产额和高能量特性, 实现沉积粒子离化率和数量的同步提高。

基于此, 试验采用自主研发的双级脉冲电场^[17,18]诱发靶面粒子热发射。该电场与传统脉冲电场的区别是其具有 2 个单独且连续的脉冲阶段, 可根据实际需求实现电场电压先低后高、先高后低或保持不变等设计, 如图 1 所示。为获得高密度 Ar⁺, 试验将电场电压设计成先低后高的阶梯状, 在前级脉冲阶段施加较低的电压引燃等离子体, 在后级脉冲阶段提升电压促使等离子体大量离化。设计原理是利用低密度等离子体作为原子碰撞离化的反应物, 降低产生高密度等离子体时的电场电压, 可在相同功率下获得更高密度的等离子体。同时, 利用脉冲阶段功率和毫秒级脉宽之间的相互匹配, 达到靶面粒子热发射的能量要求, 并且还可避免靶材的过热现象。

由于靶面粒子的热发射过程没有检测手段可直接观察, 因此试验只能采用多种间接方式证明, 如: 研究不同阴极靶材与阳极腔体间气体放电伏安特性的演

收稿日期: 2021-09-30

基金项目: 国家自然科学基金 (52001251)

作者简介: 杨超, 男, 1987 年生, 博士, 讲师, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82312812, E-mail: yangch@xaut.edu.cn

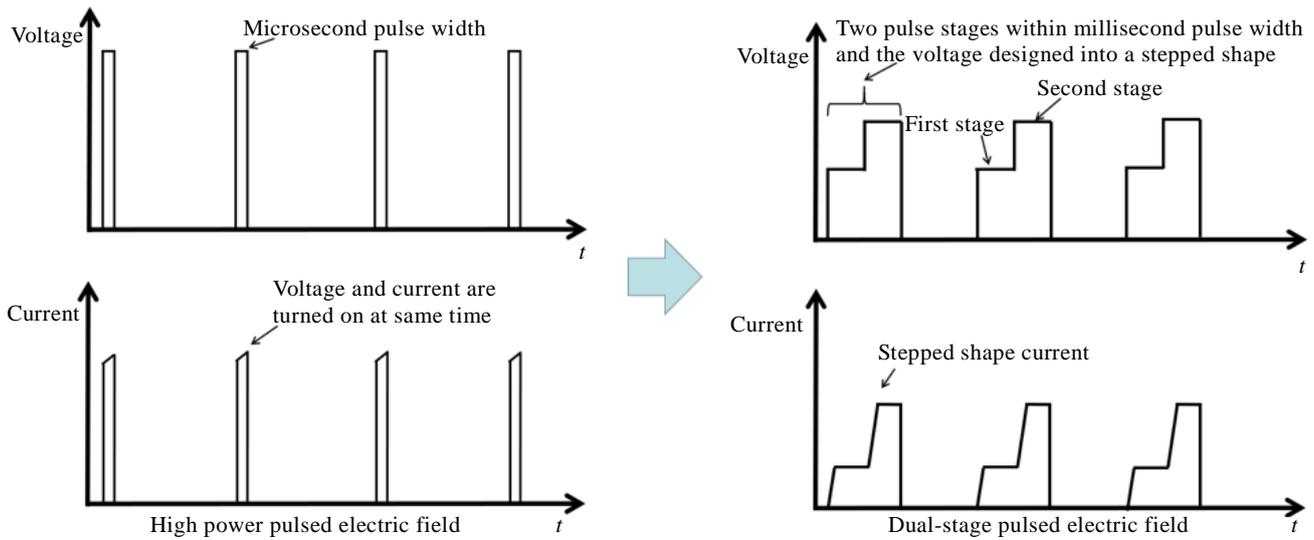


图 1 高功率脉冲电场脉冲周期内仅有单个脉冲阶段；双级脉冲电场具有 2 个连续且独立的脉冲阶段

Fig.1 High power pulsed electric field has one pulse stage in a pulse period; the dual-stage pulsed electric field has two continuous and independent pulse stages in the pulse period

变规律；采用双级脉冲电场在不同靶电流密度和脉宽匹配下，对阴极靶面微观形貌的变化过程进行表征，并测量不同条件下薄膜的沉积速率；探究在双级脉冲电场下，阴阳极间伏安特性、靶面温升幅度、靶面微观形貌、靶面粒子溅射方式和薄膜沉积速率之间的影响规律，揭示在磁控溅射系统下靶面粒子热发射的诱发机制与临界条件。

1 实验

采用磁控溅射系统和自主研发的双级脉冲电场，靶材分别选取熔点差异较大且纯度均为 99.9% 的圆形铝 (Al) 靶、铜 (Cu) 靶和钛 (Ti) 靶，靶材尺寸为 $\Phi 100 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ ，工作气体为 Ar 气，流量设定为 60 mL/min，测量得到靶面刻蚀区域面积约 42 cm^2 。实验采用 OLS-4000 型激光共聚焦显微镜观察靶面的微观形貌，采用 JSM-6700F 型冷场发射扫描电子显微镜检测薄膜的厚度，并计算薄膜的沉积速率，采用 K 型热电偶测量靶面温度。

2 结果与分析

2.1 热电子发射现象与阴阳极间伏安特性

热电子发射定律是由英国著名物理学家理查孙提出，其表达式^[19-21]为：

$$i = 4\pi m_e k^2 T^2 e^{-\phi/kT} h^{-3} \quad (1)$$

式中， i 为热电子发射通量， m_e 为电子质量， k 为玻尔兹曼常数， ϕ 为金属有效功函数， T 为金属温度， h 为

普朗克常量。由上式可知，理论上若金属温度 $T > 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ，金属表面便会发生热电子发射现象。但在室温下，金属表面难以察觉热电子发射，这是由于电子从金属表面逸出时会受到金属内部电荷镜像引力的作用，阻碍其逸出。但当金属温度升高时，动能超过逸出功的电子数量急剧增多，大量高能电子便会从金属表面逸出，热电子发射现象才会明显。而根据电子与原子的质量差异，电子与原子的热发射数量比近似为 10:1。热电子发射过程的通量主要受金属温度决定，经研究发现，当金属温度超过 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上时将产生明显的热电子发射现象^[22-24]。据此试验选取 Al、Cu、Ti 3 种熔点差异较大的纯金属作为研究对象，研究不同熔点金属作为阴极靶材对阴阳极间气体放电伏安特性的影响。试验采用具有电流步进增量控制模式的直流电场，分别对 3 种阴极靶材与阳极腔体间的伏安特性进行测量，即设定靶电流密度 ($I_d = \text{靶电流} / \text{靶面刻蚀面积}$) 步进增量为 0.0125 A/cm^2 时靶电压的变化情况，如图 2 所示。由图 2 可知，当使用 Al 靶时，靶电流密度和靶电压呈线性递增关系。而当使用 Cu 靶和 Ti 靶时，随着靶电流密度的提高，靶电压先增大后降低，拐点处的靶电流密度分别为 0.282 和 0.205 A/cm^2 。在传统磁控溅射系统下，阴阳极间气体发生辉光放电时，Ar 气的离化主要依靠极间电压，离化率的提升需要高电压来提高电子碰撞离化时的能量，因此每提高一个电流步进增量，电源系统会主动通过提升靶电压使原子的离化通量与电流增量的设定值相吻合。但当靶电流密度增大至某临界值，热

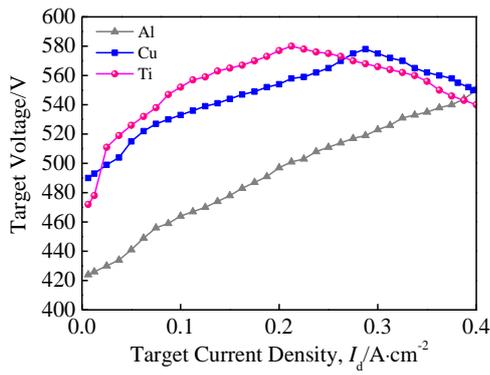


图 2 不同阴极靶材与阳极腔体间的伏安特性曲线

Fig.2 Volt-ampere characteristic curves between different cathodic targets and vacuum chamber

电子发射通量的快速提高将会在阴阳极间产生高密度电子流(气体放电由辉光放电转变为微小的弧光放电),弧光放电进一步加快了等离子体的产生,将产生等离子体放电的自增强机制。此时等离子体的产生已不再完全依赖高电压,电源控制系统则会自发降低电压值以消减弧光放电的强度,使电流增量与设定值保持一致,靶电压与靶电流则呈反比例递减关系。最终, Cu 靶和 Ti 靶伏安特性变化趋势的转变证实了高熔点的金属作为靶材时,当靶电流密度达到某临界值后将会发生较为明显的热电子发射现象。

2.2 双级脉冲电场的设计

试验采用自主研发的双级脉冲电场实现热电子发射的顺利诱发与稳态维持。该电场与传统脉冲电场最大的区别是在 1 ms 级脉宽内具有 2 个独立且参量可调的脉冲阶段,分别定义为前级脉冲阶段和后级脉冲阶段。通过电场参量的调控,可实现电场电压先低后高、先高后低或保持不变等技术需求。根据上节分析,明显的热电子发射过程需要靶电流密度大于某临界

值,因此试验将双级脉冲电场的电压设计为先低后高的状态。在前级脉冲阶段施加较低电压引燃等离子体,在后级脉冲阶段提升电压诱发等离子体大量离化。由于前级脉冲阶段产生的低密度等离子体可作为原子离化的反应物,则在相同功率下可获得高密度等离子体,即获得较大的靶电流密度。此外,通过调控双级脉冲电场的电流在达到热电子发射的临界电流密度的同时,还需对双级脉冲电场的脉宽进行控制以避免靶材过热。

2.3 靶面的微观形貌与演变规律

试验选取高熔点 Ti 靶作为研究对象。在双级脉冲电场中,靶电流可调控阴极靶面温升幅度,脉宽可调控靶面温升的持续时间,因此将靶电流和脉宽作为电场的主要表征参量,研究两者对靶面粒子溅射方式和微观形貌的影响规律。试验设定前级脉冲阶段和后级脉冲阶段占空比均为 20%,前级脉冲阶段靶电流密度设定为 $0.001 A/cm^2$,后级脉冲阶段靶电流密度分别为 0.05 、 0.28 和 $0.40 A/cm^2$,靶电流密度选取图 2 中伏安特性的 3 个不同区域,经试验 1 h 后的靶面宏观和微观形貌如图 3 和图 4 所示。

3 组试验后的靶材表面呈现出平整光滑的宏观形貌,未出现熔融损坏。随着靶电流密度的增大,靶面刻蚀现象逐渐增强,刻蚀区域内的靶材颗粒尺寸明显提高。在靶面微观形貌的激光共聚焦显微照片中可观察到,当靶电流密度为 0.05 和 $0.28 A/cm^2$ 时,靶面呈现出多边形凹坑状形貌(图 4a 和 4b),多边形区域认为是 Ti 靶的晶粒,在凹坑内部存在明显的阶梯状直线条纹且具有一定的起伏度,说明靶面粒子碰撞溅射时会沿着某个晶面逐层溅射,粒子溅射后留下阶梯状形貌。靶电流密度的增大会增强粒子碰撞溅射的强度和频次,靶面多边形凹坑状形貌的起伏度随之加大且凹坑内部呈阶梯状的直线条纹愈发明显,也证明了靶

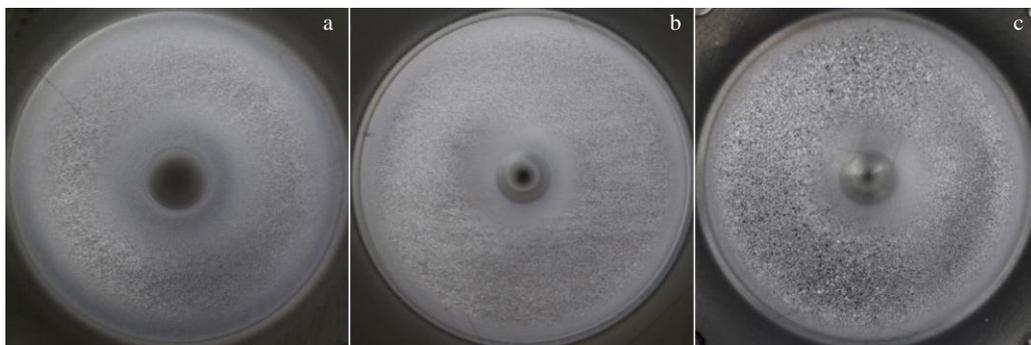


图 3 双级脉冲电场不同靶电流密度下靶面的宏观照片

Fig.3 Photographs of target surface with different target current densities in the dual-stage pulsed electric field: (a) $0.05 A/cm^2$, (b) $0.28 A/cm^2$, and (c) $0.40 A/cm^2$

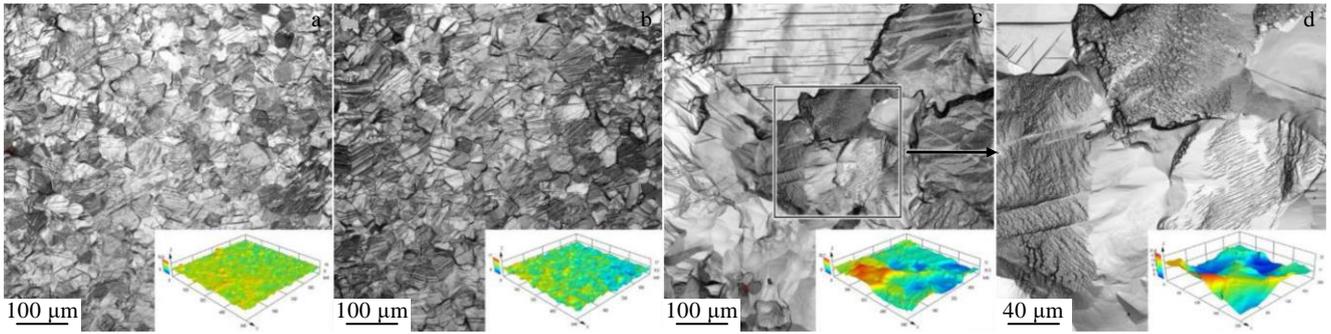


图 4 双级脉冲电场不同靶电流密度下的靶面微观形貌

Fig.4 Micromorphologies of the target surface with different target current densities in the dual-stage pulsed electric field: (a) 0.05 A/cm², (b) 0.28 A/cm², and (c, d) 0.40 A/cm²

面粒子溅射效果的增强。当靶电流密度增大至 0.40 A/cm² 时，靶面凹坑状区域的尺寸明显增大，在凹坑状区域内除阶梯状直线条纹形貌外，开始出现了具有较大起伏的水流波纹状形貌（图 4c）。由水流波纹状形貌区域的放大图可知（图 4d），水流波纹状形貌是由多个微小连续的圆形阶梯状凹坑组成，证明了靶面粒子除碰撞溅射外还有另一种方式存在，圆形凹坑形貌为靶面粒子热发射后的痕迹。最终，靶面形貌的差异说明了靶面粒子的溅射方式发生了本质变化，从单一的溅射方式逐渐转变为溅射和热发射的多重方式。

2.4 分析与讨论

传统直流磁控溅射技术中，阴阳极间的等离子体辉光放电主要依靠 Ar 原子的离化过程，提高电压可增强原子离化（即等离子体数量的提高），因此阴极靶材与阳极腔体间的伏安特性呈现出增压才增流的正比例关系^[25]。此时，靶面粒子以碰撞溅射的方式离开靶材，经本研究发现靶面原子受 Ar⁺ 碰撞后将以某一晶面逐层剥离，其溅射强度受电场控制的 Ar⁺ 数量和能量影响，薄膜的沉积速率理论上会随电场电压或功率的变化呈线性增减^[26,27]。但电场功率的不断增大也会增强等离子体对基材表面的刻蚀作用，导致薄膜的实际沉积速率会与电场功率脱非线性关系，即随着电场功率的不断增大，薄膜沉积速率的增速会逐渐减慢并达到临界值，甚至出现不增反减的现象，Lin^[28,29] 等人的研究结果证实了此说法。

在对磁控溅射和等离子体放电基本原理的深入研究后，结合前期的试验结果发现，通过大幅提高等离子体密度（即靶电流密度）至某临界值时，将会引发：（1）Ar⁺ 数量的提高，带来 Ar⁺ 撞击阴极靶面频次的增加，靶面原子通过入射离子的动能交换增加了自身所携带的能量，靶面温度也出现明显的升高（图 6）^[30]，此现象为靶面原子的热发射脱靶创造了条件；（2）靶

面电子逸出通量的大幅提升，由于靶面存在晶界、缺陷等低逸出功区域，电子大量逸出时会在低逸出功处发生明显的聚集性逸出，靶面会由均匀的辉光放电转变为微区的弧光放电。微区的弧光放电产生了高密度等离子体，进一步增强了靶面的温升幅度，造成了靶面晶粒的长大（图 4c）；（3）靶面温度的持续上升将会达到热电子发射的临界温度，产生热电子发射现象，热电子发射过程也会发射原子，产生靶面粒子的热发射机制。此后，受热量扩散影响，热发射过程由晶界等低逸出功区域开始，逐渐向临界区域扩展，会在靶面留下无数个细小微坑的波纹状形貌（图 4d），示意图如图 5 所示。

为进一步验证靶面粒子的热发射过程，试验对靶电流密度分别为 0.05、0.28 和 0.40 A/cm² 下的靶面温度进行了检验，将 K 型热电偶测温区域放置于靶面前 1 cm 处，记录靶面温度随时间增长的变化趋势，如图 6 所示。靶面温度出现随时间的延长呈先快速升高后

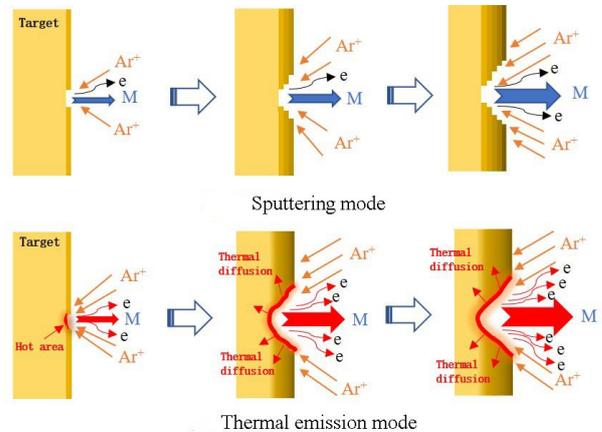


图 5 靶面粒子碰撞溅射和热发射原理的示意图

Fig.5 Schematic diagram of the sputtering and the thermal emission mode of plating particles

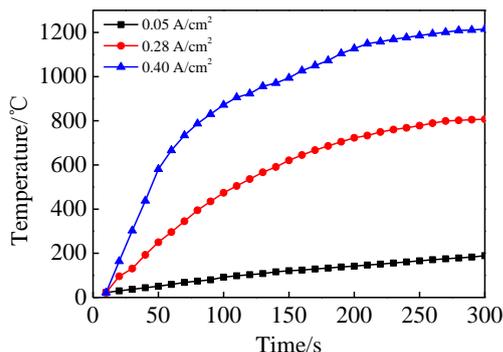


图 6 双级脉冲电场不同靶电流密度下靶面温度的变化规律

Fig.6 Variations of the target surface temperature with time under different target current densities in the dual-stage pulsed electric field

逐渐稳定的现象。在靶电流密度为 0.40 A/cm^2 时，靶面温度会上升至 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。而根据热电子发射理论可知，该温度下金属表面将会出现较为明显的热电子发射现象，并且靶面的微观形貌也在此时发生了如图 4c 的明显变化，证明了热发射假设的成立。另一方面，试验还对 3 种不同靶电流密度下制备的纯 Ti 薄膜的厚度进行了检测。在使用单个靶材和靶基距为 270 mm 的条件下，纯 Ti 薄膜的沉积速率分别为 6 、 21 和 26 nm/min ，薄膜的沉积速率随着靶电流密度的增大持续增大，也证明了诱发靶面粒子热发射可以实现薄膜的快速制备。

3 结 论

1) 在测量 Al、Cu 和 Ti 3 种阴极靶材与阳极腔体间的伏安特性时发现，Al 靶电流与靶电压呈现增压才增流的正比例关系，Cu 靶和 Ti 靶电压在靶电流增大至某临界值时出现减压增流的反比例关系，证明高熔点金属靶材利于诱发靶面的热电子发射现象。

2) 采用双级脉冲电场，在后级脉冲阶段靶电流密度由 0.05 A/cm^2 增大至 0.40 A/cm^2 时发现，靶面微观形貌由具有阶梯状的多边形凹坑结构转变为具有阶梯状直线纹形貌和水流波纹状的混合凹坑结构，说明靶面粒子以碰撞溅射和热发射双重方式脱离靶材。

3) 在后级脉冲阶段靶电流密度分别为 0.05 、 0.28 和 0.40 A/cm^2 条件下，制备的纯 Ti 薄膜的沉积速率分别为 6 、 21 和 26 nm/min 。

参考文献 References

[1] Kelly P J, Arnell R D. *Vacuum*[J], 2000, 56: 159
 [2] Ehiasarian A P, New R, Munz W D *et al.* *Vacuum*[J], 2002, 65:147

[3] Lin J L, Moore J J, Sproul W D *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2009, 203: 3676
 [4] Du C Y, Ren Y J, Du H Y *et al.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2020, 20: 4846
 [5] Hovsepian P E, Reinhard C, Ehiasarian A P. *Surface & Coatings Technology*[J], 2006, 201: 4105
 [6] Anders A. *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204: 2864
 [7] Lin J, Moore J J, Sproul W D *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204: 2230
 [8] Alami J, Sarakinos K, Mark G *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2006, 89: 15104
 [9] Yang Y C, Tanaka K, Liu J *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2015, 106: 124 102
 [10] Lin J, Wang B, Ou Y *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 216: 251
 [11] Koller C, Marhart H, Bolvardi H *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 347: 304
 [12] Ding J J, Yin X X, Fang L P *et al.* *Materials*[J], 2018, 11: 1400
 [13] Anders A. *Journal of Vacuum Science & Technology A*[J], 2010, 28: 783
 [14] Andersson J, Ni P, Anders A. *Applied Physics Letters*[J], 2013, 103: 054 104
 [15] Anders A. *Applied Physics Letters*[J], 2014, 105: 244 104
 [16] Tian Minbo(田民波). *Thin Film Technologies and Materials (薄膜技术与薄膜材料)*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006: 132
 [17] Shi Huiying(时惠英), Yang Chao(杨超), Jiang Bailing(蒋百灵) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2018, 54: 927
 [18] Hao Juan(郝娟), Jiang Bailing(蒋百灵), Yang Chao(杨超) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(9): 2991
 [19] Herring C, Nichols M H. *Reviews of Modern Physics*[J], 1949, 21: 185
 [20] Houston E J. *Electrical Engineering*[J], 1884, 1: 119
 [21] Reck K, Hansen O. *Applied Physics Letters*[J], 2014, 104: 023 902
 [22] Benilov M S, Benilova L G. *Journal of Applied Physics*[J], 2013, 114: 063 307
 [23] Xu Xueji(徐学基), Zhu Dingchang(诸定昌). *Gas Discharge Physics(气体放电物理)*[M]. Shanghai: Fudan University Press, 1996: 117
 [24] Dai Dahuang(戴达煌), Zhou Kesong(周克崧), Yuan Zhenhai(袁镇海). *Modern Material Surface Technology*

- Science*(现代材料表面技术科学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 410
- [25] Posadowski W M. *Thin Solid Films*[J], 2001, 392: 201
- [26] Chen A Y, Bu Y, Tang Y T *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2015, 574: 71
- [27] Yang Chao(杨超), Jiang Bailing(蒋百灵), Feng Lin(冯林) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51: 1523
- [28] Lin J J, Moore J J, Sproul W D *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2009, 518: 1566
- [29] Yang C, Jiang B L, Feng L *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 304: 51
- [30] Dmitrii V, Sidelev G A, Bleykher V A *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 334: 61

Mechanism of Sputtering Mode of Surface Particles in Magnetron Sputtering with Ti Target

Yang Chao, Hao Juan, Jiang Bailing, Wang Rong

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: High power pulsed magnetron sputtering technology can increase the ionization rate of the sputtering particles to enhance the mechanical properties of the film, but the loss of deposition rate has seriously affected the industrialization of this technology. The main purpose of this study is to achieve the functional goal of increasing the ionization rate of the sputtering particles and taking into account the high efficiency goal of the deposition rate. The gas discharge above the cathodic target surface is changed from glow to arc through the adjustment of the electric field parameters using a new type of dual-stage pulsed electric field. The high-density plasma generated by arc discharge enhances the impact kinetic energy of Ar^+ and the accumulation of Joule heating on the target surface, and induces the target material to escape from target surface in a thermal emission mode with high ionization rate and high yield. The results show that when the target current density of the Cu target and the Ti target increase, the volt-ampere characteristics between the cathodic target and the anodic vacuum chamber change from a proportional to an inverse relationship, indicating that the gas discharge changes from glow to arc, and the escape-target mode of target materials can be transformed into a thermal emission mode. When the dual-stage pulsed electric field is used to induce arc discharge, the morphology of the Ti target surface changes from a polygonal pit structure with linear stripes to a large-area pit structure with linear stripes and ripple structure. It is indicated that the target material escapes from the target surface by sputtering and thermal emission, and the deposition rate of the Ti film increases from 6 nm/min to 26 nm/min.

Key words: magnetron sputtering; arc discharge; thermal emission; dual-stage pulsed electric field

Corresponding author: Yang Chao, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312812, E-mail: yangch@xaut.edu.cn