

На правах рукописи

**СОЧУГОВ НИКОЛАЙ СЕМЕНОВИЧ**

**ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПРОЦЕССЫ  
НАНЕСЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
ПОКРЫТИЙ НА ПОДЛОЖКИ БОЛЬШОЙ ПЛОЩАДИ**

05.27.02 – вакуумная и плазменная электроника

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

**Томск – 2012**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск.

Научный консультант:

доктор технических наук  
Коваль Николай Николаевич

Официальные оппоненты:

Гаврилов Николай Васильевич,  
член-корреспондент РАН, ФГБУН Институт  
электрофизики УрО РАН, зам. директора по  
НР, (г. Екатеринбург)

Бурдовицин Виктор Алексеевич,  
доктор технических наук, профессор «по  
кафедре физики» ФГБОУ ВПО Томский  
университет систем управления и  
радиоэлектроники, профессор, (г. Томск)

Юшков Георгий Юрьевич,  
доктор технических наук, старший научный  
сотрудник по специальности «вакуумная и  
плазменная электроника», ФГБУН Институт  
сильноточной электроники СО РАН,  
ведущий научный сотрудник, (г. Томск)

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО Уфимский государственный  
авиационный технический университет

Защита состоится «26» декабря 2012 года в 15-00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 003.031.01 в Институте сильноточной  
электроники СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института сильноточной  
электроники СО РАН.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических  
наук

Рыжов В.В.

## **Общая характеристика диссертационной работы**

### *Актуальность темы исследований*

Разработка оборудования и процессов ионно-плазменного нанесения тонкопленочных покрытий имеет более чем столетнюю историю, но круг их применений постоянно расширяется. Проблема создания тонкопленочных покрытий различного функционального назначения остается актуальной и представляет собой сочетание научно-технических аспектов физики, химии, механики, электроники, информатики и т.д.

Широкие возможности для развития технологий ионно-плазменного осаждения тонких пленок были открыты работами Ф. Пеннинга, предложившего использовать скрещенные электрическое и магнитное поля для формирования ловушки электронов, и удержания плазмы вблизи поверхности распыляемой мишени. Окончательно идея планарной магнетронной распылительной системы (МРС) была сформулирована в 1974 г. в патенте Д. Чапина. В его конструкции одновременно достигались большое время жизни мишени, высокая скорость распыления, возможность нанесения равномерных по толщине пленок на большие площади, низкие температуры подложки и низкие рабочие давления в камере. Однако конструкции МРС совершенствуются до сих пор по мере появления новых идей и новых применений.

Необходимость создания высокопроизводительного оборудования для нанесения тонкопленочных покрытий на подложки большой площади (более 0,1 м<sup>2</sup>), в частности, архитектурные стекла и полимерные пленки, сделала актуальным повышение коэффициента использования материала распыляемого катода. Первые конструкции планарных МРС имели этот показатель на уровне 15 – 25 %. Предложенная в 1982 г. концепция вращающегося цилиндрического магнетрона открыла путь к увеличению коэффициента использования до 70 – 80%.

Следующим важным шагом в развитии МРС стала концепция несбалансированного магнетрона, предложенная в 1986 г. Появление несбалансированных МРС открыло возможности для создания новых технологий, в частности, нанесения износостойких покрытий на крупногабаритные детали.

Развитие технологий нанесения тонкопленочных покрытий потребовало также создания устройств, генерирующих пучки ионов различных химических элементов, которые могут использоваться для очистки поверхности подложек и осаждения покрытий. Наиболее востребованными в технологиях нанесения покрытий на подложки большой площади оказались ионные источники с замкнутым дрейфом электронов.

Параллельно с совершенствованием конструкций МРС шло развитие систем электропитания для них. Повышение требований к стабильности работы МРС, увеличение размеров катодов и скорости распыления стимулировали разработку все более сложных источников питания. Уже в 1977 г. было предложено использовать для питания МРС симметричное или асимметричное переменное напряжение с частотой от 400 Гц до 60 кГц. Однако возможности для качественной технической реализации этой идеи появились только в 90-х годах прошлого века, когда был разработан новый класс силовых полупроводниковых приборов – биполярных транзисторов с изолированным затвором и мощных полевых транзисторов. Именно наличие таких устройств во многом определило успех последнего из наиболее значимых шагов в развитии МРС – сильноточного импульсного магнетронного распыления.

В настоящее время область применения ионно-плазменных, в частности, магнетронных технологий, включает такие разные направления как нанесение металлизации на полупроводниковые приборы, низкоэмиссионных покрытий на архитектурные стекла, твердых износостойких покрытий на режущие инструменты, барьерных покрытий на упаковочные материалы и т.д. В некоторых случаях магнетронное распыление замещает электроосаждение или термическое испарение, но основное его развитие связано с новыми применениями.

Общей тенденцией развития ионно-плазменных технологий в течение последних двух десятилетий является рост требований к характеристикам покрытий, для чего, кроме совершенствования технологических источников для их нанесения, необходим и комплексный подход к разработке технологических установок в целом. В современном оборудовании для ионно-плазменного нанесения тонкопленочных покрытий имеется отчетливая тенденция к глубокой интеграции источника электропитания и технологического устройства, т.е. их работу уже можно рассматривать, как функционирование единой системы, обладающей своим набором обратных связей, датчиков, органов и алгоритмов управления.

Актуальными областями, где используются МРС и ионные источники, являются процессы нанесения твердых аморфных углеродных покрытий, многослойных низкоэмиссионных покрытий на архитектурные стекла и полимерные пленки, покрытий с электрически изменяемой прозрачностью.

Исходя из этого, были сформулированы следующие конкретные цели диссертационной работы, направленные на создание и совершенствование комплексного вакуумного ионно-плазменного оборудования, разработку технологий и процессов нанесения функциональных тонкопленочных покрытий на подложки большой площади.

#### **Цели диссертационной работы:**

1) Создание новых конструкций МРС, в первую очередь протяженных (0,5 – 3 м), обеспечивающих равномерность нанесения покрытий на уровне  $\pm 1\%$  и коэффициент использования мишени до 80%, позволяющих целенаправленно изменять параметры плазмы в зоне подложки и стабильно работающих в режимах реактивного распыления.

2) Разработка новых конструкций протяженных (0,5 – 3 м) ионных источников с замкнутым дрейфом электронов, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками в процессах ионной очистки поверхности подложек, ионного ассистирования и плазменно-ассистированного химического газофазного осаждения покрытий на подложки большой площади.

3) Создание комплекса источников электропитания мощностью до десятков кВт, обеспечивающих потребности большинства технологий и процессов ионно-плазменного осаждения покрытий на подложки большой площади, а именно, источников электропитания для МРС, источников электропитания для ионных источников, источников электропитания для подачи постоянного и импульсного электрического смещения (в том числе высоковольтного) на подложки большой площади.

4) Создание комплексов оборудования, разработка технологий, процессов и методов нанесения твердых углеродных, низкоэмиссионных и электрохромных покрытий на подложки большой площади, исследование свойств получаемых покрытий.

**Научная новизна** работы заключается в том, что впервые:

1. Исследовано распределение по энергиям ионов аргона и титана в магнетронном разряде с титановым катодом. Показано, что количество высокоэнергетических ионов (10-30 эВ), негативно влияющих на свойства осаждаемых покрытий, может быть снижено в 10 – 100 раз увеличением давления и степени несбалансированности магнетрона.

2. Обнаружено, что сильноточный режим горения магнетронного разряда при плотности тока на катоде выше  $1-2 \text{ А/см}^2$  сопровождается появлением в области магнитной ловушки азимутальных неоднородностей концентрации плазмы, вращающихся с линейной скоростью  $\sim 1 \text{ см/мкс}$  в холловском направлении дрейфа электронов. Аналитически показано, что формирование неоднородностей плазмы обусловлено переносом электронного тока большой плотности поперек линий магнитного поля. Возникающая модуляция концентрации плазмы приводит к появлению, скрещенного с магнитным полем магнетрона, азимутального электрического поля, ускоряющего дрейф плазмы поперек силовых магнитных линий и дополнительно разогревающего плазменные электроны, способствуя дальнейшему локальному повышению концентрации плазмы и обеспечивая перенос электронного тока необходимой плотности.

3. Обнаружено, что в протяженных МРС формируются стоячие волны ионизации, в которых периодически изменяются концентрация плазмы и электронная температура. Источником локального возмущения, необходимого для возникновения этих стоячих волн, являются области изменения направления дрейфа электронов. Показана возможность расширения на 12 см области нанесения покрытий с однородностью толщины  $\pm 1\%$  и полного устранения ускоренной эрозии концевых частей вращающегося катода цилиндрической МРС. Расширение области равномерного нанесения покрытий достигнуто за счет увеличения на 10-15 % магнитного поля на концах распыляемого катода и включения в поворотную часть магнитной системы дополнительного магнита, увеличивающего радиус кривизны линий магнитного поля в поворотной части.

4. Исследованы режимы работы ионного источника с замкнутым дрейфом электронов. Показано, что режим с низким напряжением горения (300–500 В) и высоким током (1-2 А на метр длины источника) разряда возникает при возбуждении разряда с полым катодом, роль которого играет вакуумная камера. Потенциал плазмы в этом режиме составляет 250-400 В относительно стенок камеры, большинство ионов являются термализованными и не имеют направленной скорости, вследствие чего снижается эффективность очистки подложки и возрастает ионное распыление стенок камеры.

5. Показана возможность нанесения а-С пленок методом импульсного распыления графита в несбалансированной МРС. Пленки с твердостью 26 ГПа были получены при использовании низковольтного напряжения смещения подложки амплитудой -400 В, длительностью 10 мкс и частотой 20 кГц. Показано, что чередованием твердых ( $\sim 20 \text{ ГПа}$ ) и мягких (менее 1 ГПа) углеродных нанослоев можно вырастить относительно толстые пленки ( $\sim 1 \text{ мкм}$ , имеющие высокую адгезию к подложке).

6. Экспериментально показано, что использование импульсного магнетронного распыления с частотой 100 Гц и скважностью 8 позволяет снизить толщину образования сплошной пленки серебра с 8 нм, характерной для распыления на постоянном токе, до 4 нм. При толщине пленки серебра 8 нм,

использование импульсного режима позволяет увеличить коэффициент отражения в ИК-диапазоне с 83% до 89%, снизить удельное сопротивление с  $2,38 \times 10^{-5}$  Ом×см до  $1,91 \times 10^{-5}$  Ом×см. Показано, что предварительная имплантация поверхности подложки ионами титана с дозой  $5 \times 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> позволяет на порядок замедлить деградацию ультратонких пленок серебра на открытом воздухе.

7. Разработаны методы нанесения стойких к внешним воздействиям многослойных низкоэмиссионных покрытий с медным и серебряным функциональными слоями на архитектурные стекла и полимерные пленки. Показано, что оптимальной, с точки зрения прозрачности в видимом диапазоне и отражения в ИК области, является структура покрытия на полимерной пленке  $\text{TiO}_2(10\text{нм})/\text{ZnO}:\text{Ga}(20\text{нм})/\text{Ag}(9\text{нм})/\text{ZnO}:\text{Ga}(28\text{нм})/\text{TiO}_2(20\text{нм})$ , с прозрачностью в видимом диапазоне 82 %, отражением в ИК области 93 %. Использование медного функционального слоя позволяет исключить барьерные слои из покрытия, а оптимальной является структура  $\text{TiO}_2(20\text{нм})/\text{Cu}(11\text{нм})/\text{TiO}_2(60\text{нм})$ , обладающая прозрачностью в видимом диапазоне 60 % и отражением в ИК области 84 %. Использование сильнофокусированного импульсного магнетронного разряда для нанесения слоя меди в этом покрытии увеличивает прозрачность низкоэмиссионного покрытия до 67 % при отражении в ИК-диапазоне 84%.

6. Разработана методика применения теплосберегающей низкоэмиссионной пленки в существующих светопрозрачных конструкциях зданий и сооружений, которая позволяет в два раза увеличить коэффициент приведенного сопротивления теплопередаче при минимальной реконструкции оконного блока.

7. Определены оптимальные режимы магнетронного нанесения слоев многослойного твердотельного тонкопленочного электрохромного устройства. Показано, что пленки оксида вольфрама, полученные при повышенных давлениях (0,75 Па) имеют скорость окрашивания и обесцвечивания в 2-8 раз выше, чем пленки, наносимые при низких (0,2 Па) давлениях. Напыление пленок оксида никеля в водородсодержащей атмосфере позволяет увеличить их прозрачность до с 70% до 90%. Определены режимы получения твердого электролита на основе тонких пленок оксида тантала. Исследовано влияние степени несбалансированности МРС на протонную проводимость наносимых пленок оксида тантала. Показано, что использование сбалансированного магнетронного распыления позволяет увеличить удельную электропроводность пленок тантала (с  $1 \times 10^{-10}$  до  $4 \times 10^{-10}$  См/см), что в 2-3 раза увеличивает скорость процессов окрашивания обесцвечивания.

**Научная и практическая ценность** работы состоит в том, что:

1. Результаты исследований тлеющих разрядов в МРС и ионных источниках с замкнутым дрейфом электронов вносят существенный вклад в понимание физических процессов генерации плазмы в скрещенных электрическом и магнитном полях и ионно-плазменного нанесения тонкопленочных покрытий.

2. Изложены научно обоснованные технические решения для создания новых, существенного совершенствования известных ионно-плазменных систем, и разработки, на их основе, технологий, процессов и методов осаждения тонкопленочных покрытий различного функционального назначения на подложки большой площади.

## **Практическая реализация результатов работы**

По результатам проведенных исследований были разработаны, изготовлены и поставлены Заказчикам:

- Технологические установки для нанесения низкоэмиссионных покрытий на архитектурное стекло с размером  $1,6 \times 2,5 \text{ м}^2$  (ЗАО «Субос», г. Сургут, ЗАО «Сибирская стекольная компания», г. Красноярск, ООО «Энес», г. Томск). За время эксплуатации установок произведено около  $500000 \text{ м}^2$  стекла с низкоэмиссионным покрытием.

- Установка для нанесения твердых углеродных и углеводородных покрытий на подложки площадью до  $1 \text{ м}^2$ , компания MER Corp. (Тусон, Аризона, США).

- Установка для нанесения сверхтвердых нанокompозитных покрытий, Томский государственный университет (г. Томск).

- Опытная установка для нанесения стойких низкоэмиссионных покрытий на полимерную пленку. Показано, что тепловой экран из такой пленки, установленный в окно с двухслойным остеклением, увеличивает приведенное сопротивление теплопередаче с  $0,38 \text{ м}^2\text{°C/Вт}$  до  $0,73 \text{ м}^2\text{°C/Вт}$ , чем достигается двукратное снижение потерь тепла.

- Около 50 протяженных MPC различных модификаций, более 20 протяженных ионных источников, более 150 источников электропитания для магнетронных распылительных систем, ионных источников, подачи электрического смещения на подложку (научные и производственные предприятия России, Японии, США, Китая, Италии, Израиля, Белоруссии, Казахстана, Южной Кореи).

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Распределения по энергиям ионов аргона и титана в магнетронном разряде с титановым катодом имеют максимум 3-5 эВ, соответствующий потенциалу плазмы, и высокоэнергетический хвост с энергиями до 30 эВ для ионов аргона и до 15 эВ для ионов титана. Количество высокоэнергетических ионов может быть снижено в 10 – 100 раз увеличением давления и степени несбалансированности магнетрона, что уменьшит ионную бомбардировку растущей пленки высокоэнергетическими ионами, ухудшающими её кристаллическую структуру.

2. Протекание тока с плотностью более  $1-2 \text{ А/см}^2$  в сильноточном импульсном магнетронном разряде сопровождается появлением азимутальных неоднородностей концентрации плазмы в области магнитной ловушки. Области повышенной концентрации, количество которых увеличивается с ростом тока разряда, вращаются с линейной скоростью  $\sim 1 \text{ см/мкс}$  в холловском направлении дрейфа электронов, и, в виде плазменных струй, распространяются в сторону анода. Формирование неоднородностей плазмы обусловлено переносом электронного тока большой плотности поперек линий магнитного поля. Азимутальная модуляция концентрации плазмы приводит к появлению, скрещенного с магнитным полем магнетрона, азимутального электрического поля, ускоряющего дрейф плазмы поперек силовых магнитных линий и дополнительно разогревающего плазменные электроны, способствуя дальнейшему локальному повышению концентрации плазмы и обеспечивая перенос электронного тока необходимой плотности.

3. Конфигурация и величина магнитного поля в области изменения направления дрейфа электронов в протяженной MPC определяет квазипериодическое изменение концентрации плазмы, температуры электронов и

скорости распыления катода вдоль всей МРС. Модификация магнитной системы МРС с цилиндрическим вращающимся катодом, заключающаяся в увеличении на 10-15% индукции магнитного поля на ее концевых участках длиной 10 см и включении дополнительного магнита в ее поворотную часть, увеличивающего радиус кривизны линий магнитного поля в поворотной части, позволяет снизить амплитуду колебаний концентрации плазмы и скорости распыления катода, расширив тем самым область нанесения покрытий с равномерностью  $\pm 1\%$  и устранив ускоренную эрозию на концах распыляемого катода. Найденные технические решения позволили достичь коэффициента использования материала катода 80% в протяженных вращающихся МРС длиной 2 м.

4. Режим работы ионного источника с замкнутым дрейфом электронов с низким напряжением горения (300–600 В) и высоким током (1-3 А на метр длины источника) обусловлен возбуждением несамостоятельного разряда с полым катодом, роль которого играет вакуумная камера. Потенциал плазмы в этом режиме составляет 250-400 В относительно стенок камеры, большинство ионов являются термализованными и не имеют направленной скорости, вследствие чего возрастает распыление стенок камеры, а очистка диэлектрических подложек в этом режиме становится неэффективной.

5. Разработаны серии источников электропитания ионно-плазменных устройств для модификации поверхности: магнетронных распылительных систем, в том числе сильноточных (мощностью до 12 кВт); ионных источников с замкнутым дрейфом электронов (с входным напряжением до 5 кВ); подачи электрического смещения на подложку (мощностью до 20 кВт), в том числе высоковольтного (до 20 кВ), обеспечивающие высокий уровень управляемости, быструю реакцию на изменение параметров плазменной нагрузки и малую величину вкладываемой в дуговой разряд энергии. Источники построены на современной полупроводниковой элементной базе, и обеспечивают работу в импульсных режимах на частотах повторения до 100 кГц, что расширяет технические возможности ионно-плазменных устройств.

6. Предварительная модификация поверхности стеклянной подложки посредством высокоэнергетической ионной имплантации ионами металлов с дозой  $5 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> и использование импульсного магнетронного распыления позволяют воздействовать на начальные стадии роста и управлять свойствами наносимых пленок серебра, снизить толщину образования сплошной пленки с 8-10 нм до 4 нм, уменьшить шероховатость ее поверхности с 4 нм до 0.5 нм, а также снизить на порядок количество дефектов, образовавшихся в пленках, при их хранении в течение года в контакте с атмосферой.

7. Оптимальным низкоэмиссионным покрытием с серебряным слоем на полимерных пленках с точки зрения влагостойкости, прозрачности в видимом диапазоне и отражения в инфракрасном диапазоне длин волн является структура:  $\text{TiO}_2(10\text{нм})/\text{ZnO}:\text{Ga}(20\text{нм})/\text{Ag}(9\text{нм})/\text{ZnO}:\text{Ga}(28\text{нм})/\text{TiO}_2(20\text{нм})$ , с прозрачностью в видимом диапазоне 82 % и отражением в ИК-диапазоне 93 %. Использование медного функционального слоя позволяет исключить барьерные слои из покрытия, а оптимальной является структура  $\text{TiO}_2(20\text{нм})/\text{Cu}(11\text{нм})/\text{TiO}_2(60\text{нм})$ , обладающая прозрачностью в видимом диапазоне 60 % и отражением в ИК области 84 %. Использование сильноточного импульсного магнетронного разряда для нанесения слоя меди в этом покрытии увеличивает прозрачность низкоэмиссионного покрытия до 67 % при отражении в ИК-диапазоне 84%.



8. На основе разработанных протяженных магнетронных распылительных систем, ионных источников с замкнутым дрейфом электронов и серий источников электропитания для ионно-плазменной модификации поверхности созданы комплексные технологические и экспериментальные установки для нанесения твердых углеводородных, низкоэмиссионных и электрохромных покрытий на подложки большой площади и рулонные полимерные пленки.

#### **Личный вклад автора**

Для получения представленных в диссертационной работе результатов автор внес определяющий вклад в постановку задач исследований, разработку основных конструктивных решений, анализ полученных результатов. Автором лично выдвинуты основные идеи исследований, спланированы и проведены эксперименты, сделано большинство оценок, проанализированы и осмыслены полученные данные, сформулированы положения, выносимые на защиту. В постановке задач и обсуждении полученных результатов принимал активное участие Н.Н. Коваль. Численные и аналитические расчеты выполнены совместно с А.В. Козыревым. Ряд важных экспериментов был выполнен совместно с А.А. Соловьевым, А.Н. Захаровым, С.В. Работкиным. Другие соавторы, принимавшие участие в исследованиях и разработках по отдельным направлениям, указаны в списке работ по теме диссертации. Все результаты, составляющие научную новизну диссертации и выносимые на защиту, получены автором лично.

#### **Достоверность и обоснованность**

результатов диссертационной работы подтверждается систематическим характером исследований, использованием дублирующих методик, проведением исследований на различных экспериментальных установках, сравнением полученных результатов с результатами других исследователей, практической реализацией научных положений и выводов при создании конкретных устройств, используемых в настоящее время, как в нашей стране, так и за рубежом, привлечением независимых сертифицированных центров для проведения специализированных исследований.

#### **Апробация работы и публикации**

Материалы работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях:

XVII-м Международном симпозиуме по разрядам и электрической изоляции в вакууме, Беркли, США, 1996 г.; 5 – 10 Международных конференциях по модификации материалов пучками заряженных частиц и потоками плазмы, Томск, 2000, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010 гг.; 11-м Международном конгрессе по физике плазмы, Сидней, Австралия, 2002 г.; XXX Звенигородской конференции по физике плазмы и УТС, Звенигород, 2003 г.; 7-м Корейско - Российском симпозиуме по науке и технологии, Ульсан, Корея, 2003 г.; 4-й Международной конференции по физике плазмы и плазменным технологиям, Минск, Белоруссия, 2003 г..

Результаты исследований изложены в 30 статьях, в том числе 24 входящих в перечень ведущих периодических изданий ВАК, и 45 докладах Международных и Российских симпозиумов и конференций. Новые технические решения, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, защищены 3 российскими патентами. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

## **Структура и краткое содержание диссертации**

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы. В конце каждой главы приводятся краткие выводы. Общий объем диссертации 405 стр., диссертация содержит 293 рисунка, 48 таблиц. Список цитируемой литературы включает 340 наименований.

**Во введении** приводятся положения о научной и прикладной значимости работы, актуальности темы проведенного исследования, формулируются главные цели исследования. Кратко описываются научная новизна, практическая значимость и апробация результатов исследования. Завершается введение выносимыми на защиту научными положениями и кратким содержанием работы.

**В первой главе** проведен анализ современного состояния исследований и тенденций развития в области разработки оборудования и методов ионно-плазменного нанесения тонкопленочных покрытий. Анализируются преимущества и недостатки метода магнетронного распыления. Рассматриваются конструкции МРС и их особенности с точки зрения достижения равномерности толщины наносимых покрытий, степени использования материала мишени, управления ионной бомбардировкой растущей пленки, предотвращения эффекта «исчезновения анода». Доказывается, что магнетронное распыление является в настоящее время самым распространенным методом ионно-плазменного нанесения тонкопленочных функциональных покрытий на подложки большой площади, а развитие техники и технологий магнетронного распыления идет в трех направлениях: совершенствование конструкций МРС, совершенствование систем электропитания для них, поиск новых композиций распыляемый материал – рабочий газ, обеспечивающих создание новых функциональных покрытий.

Проводится анализ существующих и перспективных систем электропитания для МРС, ионных источников, подачи электрического смещения на подложку. Отмечается важность борьбы с дугообразованием в процессах магнетронного нанесения покрытий, и подачи электрического смещения на подложку, описываются схмотехнические методы предотвращения и подавления дуг. Делается вывод о том, что в значительной мере именно источники электропитания определяют технологические возможности оборудования в целом.

Далее рассматриваются методы повышения адгезии наносимых покрытий с помощью предварительной ионной обработки поверхности подложек. Показано, что для ионной очистки крупногабаритных подложек перспективно использование протяженных ионных источников с замкнутым дрейфом электронов.

Рассматриваются основные типы вакуумных технологических установок для ионно-плазменного нанесения покрытий, их структура. Делается вывод, что для достижения необходимого уровня управляемости процессами нанесения покрытия современные установки должны быть оснащены системами автоматизированного управления.

Далее рассматривается несколько практических применений тонкопленочных покрытий на подложках большой площади.

Показана актуальность проблемы нанесения твердых углеродных пленок на подложки большой площади с приемлемой скоростью роста. Перспективными для решения этой проблемы признаны методы осаждения а-С:Н пленок из углеводородной плазмы, генерируемой ионным источником с анодным слоем, и магнетронное распыление графита. Делается вывод о необходимости исследований механических, структурных и морфологических свойств а-С пленок, осажденных

посредством сбалансированной и несбалансированной МРС, работающей в импульсном режиме.

Сделан вывод, что задача создания технологий нанесения плёнок прозрачных проводящих оксидов (ППО) с высокой равномерностью и высокой скоростью на подложки большой площади, при умеренных температурах, не решена. Для нанесения пленок ППО магнетронным методом необходима высокая плотность ионов, бомбардирующих подложку при низкой энергии частиц, не превышающей 50 эВ. Перспективными для масштабирования напыления пленок ППО признаны несбалансированные МРС с импульсным питанием.

Показано, что для решения одной из основных поставленных в работе прикладных задач (разработки технологии нанесения низкоэмиссионных покрытий на архитектурные стекла и полимерные пленки) необходимо исследовать механизм роста ультратонких пленок серебра.

Делается вывод, что наиболее перспективными для нанесения тонкопленочных покрытий на листовые и рулонные материалы являются МРС с цилиндрическими вращающимися катодами и импульсным питанием. Также уделено внимание перспективному методу получения тонкопленочных покрытий - сильноточному импульсному магнетронному распылению.

Отмечается высокая практическая значимость энергосберегающих покрытий, в первую очередь низкоэмиссионных. Ставится задача разработки технологии нанесения покрытий, обладающих стойкостью, соизмеримой со стойкостью низкоэмиссионных покрытий на основе ППО. Показано, что перспективным видом покрытий, обеспечивающих снижение энергозатрат на кондиционирование зданий, являются покрытия с электрически изменяемой прозрачностью - электрохромные покрытия. Сделан вывод, что наиболее перспективными являются полностью твердотельные электрохромные устройства.

**Во второй главе** описана базовая структура ионно-плазменной установки, использовавшаяся для проведения исследований и построения оборудования. Установка, как правило, включает: вакуумную камеру с системами откачки, измерения давления и газонапуска; МРС различной конфигурации; ионные источники с замкнутым дрейфом электронов; источники электропитания магнетронов и ионных источников; источники электропитания для подачи электрического смещения на подложку; различные средства диагностики параметров плазмы, ионных пучков, потоков распыленных частиц.

В работе были произведены многочисленные зондовые измерения параметров плазмы, генерируемой ионными источниками, МРС, в том числе сильноточными. Для обеспечения минимального влияния зонда на характеристики плазмы, были выбраны широко используемые зонд Ленгмюра цилиндрической формы и плоский зонд с охранным кольцом. Поскольку все исследуемые устройства создают вокруг себя постоянное магнитное поле, то вычисления концентрации плазмы измерения проводились по «ионной ветви» зондовой характеристики. Измерения потенциала плазмы  $V_p$  проводились с помощью эмиссионного зонда.

Равномерность плотности тока ионного пучка, создаваемого протяженным ионным источником с замкнутым дрейфом электронов, измерялась коллекторным методом. Коллектор располагался перпендикулярно ионному потоку и мог перемещаться параллельно выходной апертуре ионного источника.

Для определения функции распределения ионов по энергиям использовался электростатический анализатор с задерживающим потенциалом. Анализатор

содержал три плоскопараллельные сетки и коллектор тока. Расстояние входная сетка-коллектор не превышало длины свободного пробега ионов для всех режимов. Первая сетка, для уменьшения возмущения плазмы, находилась под плавающим потенциалом, на вторую сетку подавалось отрицательное напряжение  $V_2 = -50$  В. Потенциал анализирующей сетки  $V_3$  изменялся от 0 до +1200 В. Ток на коллектор измерялся цифровым вольтметром по падению напряжения на шунте  $R_{ш}$ . В ходе экспериментов снималось семейство тормозных характеристик (зависимости тока на коллектор как функции потенциала анализирующей сетки  $V_3$ ), затем проводилось дифференцирование полученных кривых по  $dV$ . При обработке тормозных характеристик вводилась коррекция, связанная с тем, что ток на коллектор является функцией задерживающего потенциала  $V_3$ , измеряемого относительно потенциала земли. Измерения энергетических спектров положительных ионов в магнетронном разряде производились с помощью 45-градусного электростатического квадрупольного анализатора плазмы HIDDEN EQP.

Важной задачей, решаемой в работе, было увеличение коэффициента использования материала катода вращающегося магнетрона и устранение ускоренной эрозии концевых частей катода. Измерялась равномерность площади эрозии распыляемой канавки, получаемой на неподвижном катоде после нескольких часов непрерывной работы. Получение эрозионных канавок на неподвижном катоде позволяет проводить измерения профиля и глубины эрозии независимо для каждой из распыляемых дорожек. Распределение площадей сечения канавки вдоль ее длины позволяет характеризовать равномерность эрозии цилиндрического катода.

Исследования характеристик полученных пленок проводились с привлечением различных аналитических методов. Испытания на твердость производились прибором NanoTest-100 (Micro Material Ltd., Великобритания) с индентором Берковича при малых нагрузках ( $P=1-200$  мН). Морфология поверхности пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47 (НТ МДТ, Россия) с разрешающей способностью 1 нм по вертикали и 10 нм по горизонтали. Определение доли алмазоподобной фазы в углеродных и углеводородных пленках осуществлялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Адгезия покрытия к стеклянной подложке измерялась при помощи разрывной «машинки Себастьяна». Для уменьшения величины случайной ошибки при вычислении значений адгезии, для измерения адгезии использовалось большое число образцов (20-60).

Прозрачность низкоэмиссионных покрытий в видимом диапазоне спектра измерялась люксметром фирмы AZ Instrument Corp. (модель 8581) 2 с максимальной чувствительностью на длине волны 550 нм, и спектрофотометром AvaSpec – 2048 фирмы Avantes 3 с диапазоном измерения от 300 - 800 нм. Точность измерений люксметром составляла  $\pm 5\%$ , спектрофотометром  $\pm 2\%$ . Для измерения отражения в ИК области использовался спектрометр модели 683 фирмы Perkin-Elmer Limited (Великобритания) с диапазоном измерений от 2,5 до 50 мкм, оснащенный приставкой зеркального отражения. Удельное сопротивление, подвижность и концентрация носителей заряда покрытий измерялись методом Ван дер Пау с планарным размещением прижимных контактов.

Исследования стойкости покрытий на полимерной пленке к атмосферным воздействиям состояли в определении способности пленки с покрытием выдерживать кипячение в воде в течение двух часов без изменения внешнего вида.

Исследования фазового состава и структурных параметров пленок оксида цинка на стекле проводились на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении в геометрии скользящего пучка. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ( $\Delta d/d$ ) проводился с использованием баз данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

**Глава 3** посвящена описанию экспериментальных исследований, направленных на совершенствование конструкций МРС.

1. Представлены результаты экспериментальных исследований дисковой МРС, оснащенной дополнительной электромагнитной катушкой, позволяющей реализовывать различные конфигурации магнитного поля над поверхностью катода. Для изучения процесса формирования и переноса носителей заряда в магнетронном разряде с несбалансированной конфигурацией магнитного поля были проведены зондовые измерения характеристик плазмы и энергии ионов в области от магнитной ловушки у поверхности катода до подложки. Магнитное поле над поверхностью катода создается с помощью двух кольцевых (внутреннего и внешнего) постоянных магнитов и магнитной катушки. Конфигурация магнитного поля МРС зависит от величины и направления тока в катушке. При положительном значении тока в катушке линии магнитного поля, создаваемого катушкой, сонаправлены с линиями магнитного поля внешнего кольцевого магнита, а при отрицательном – с линиями магнитного поля внутреннего кольцевого магнита. Для увеличения

плотности ионного тока в области подложки необходимо, чтобы магнитное поле катушки совпадало по направлению с магнитным полем внешнего магнита.

Результаты измерения плотности ионного тока насыщения на зонд, находящийся на расстоянии  $L = 150$  мм от титанового катода диаметром 100 мм, при разных токах в электромагнитной катушке приведены на рис. 1. Мощность разряда составляла 0.6 кВт. Увеличение тока в электромагнитной катушке сопровождается увеличением плотности ионного тока, наиболее выраженным на оси системы.

Для проведения экспериментов по измерению энергетических параметров разряда была выбрана мишень из титана диаметром 100 мм. На рис. 2 представлены распределения ионов аргона и титана по энергиям при различных давлениях аргона (0.08-0.32 Па) и токах в электромагнитной катушке (0.2-0.6 А). Энергетические спектры ионов аргона и титана имеют максимумы при энергии примерно 3.5 и 5 эВ, соответственно, а также высокоэнергетические хвосты с энергиями 5-30 эВ. Ионы с энергией до 20-30 эВ могут быть либо отраженными от катода нейтрализованными ионами, либо атомами газа, которые приобрели энергию в соударениях с распыленными атомами катода, а затем были ионизованы в плазме между магнитной ловушкой у катода и подложкой.

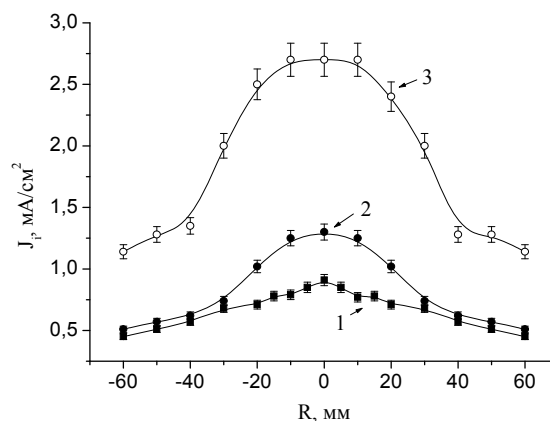


Рис. 1. Радиальные распределения плотности ионного тока при различных токах катушки.

1 -  $I_c = 0$  А, 2 -  $I_c = 0.5$  А, 3 -  $I_c = 1$  А.

Высокоэнергетический хвост ионов  $Ag$  уменьшается при увеличении давления в камере и тока в электромагнитной катушке. В случае увеличения давления, снижение количества высокоэнергетических ионов объясняется увеличением количества актов столкновения ионов  $Ag$  с нейтральными атомами. Интенсивность и положение пика ионов  $Ti$  зависит от давления  $Ag$  в камере. Интенсивность пика ионов  $Ti$  снижается в 4 раза при увеличении давления от 0.08 Па до 3.2 Па, а максимум распределения при этом сдвигается с 8 эВ до 5 эВ. Это связано с термализацией ионов  $Ti$  в плазме из-за столкновения с атомами рабочего газа.

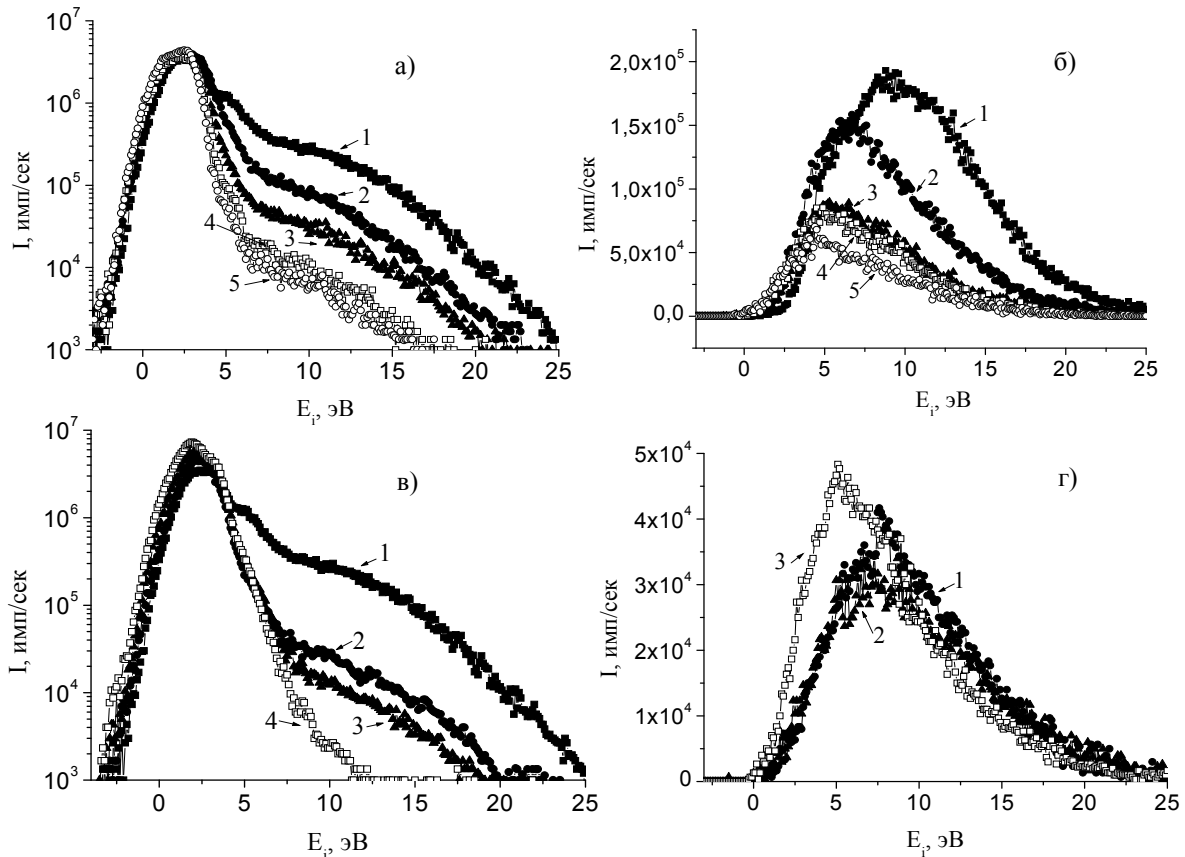


Рис. 2. Энергетические спектры ионов аргона (а) и титана (б) при различных давлениях ( $I_c = 0$  А), 1 -  $P_{Ar} = 0.08$  Па, 2 -  $P_{Ar} = 0.14$  Па, 3 -  $P_{Ar} = 2$  Па, 4 -  $P_{Ar} = 2.6$  Па, 5 -  $P_{Ar} = 3.2$  Па. и при различных токах в катушке, (в) – ионы аргона, (г) – ионы титана ( $P_{Ar} = 0.08$  Па). 1 -  $I_c = 0$  А, 2 -  $I_c = 0.2$  А, 3 -  $I_c = 0.4$  А, 4 -  $I_c = 0.6$  А.

2. Приведены результаты исследований работы дисковой МРС в режиме сильноточного импульсного магнетронного разряда (СИМР).

Целью экспериментов было изучение параметров плазмы СИМР оптическими и зондовыми методами. Импульс СИМР формировался с помощью LC- цепи, включающей накопительную емкость  $C$  величиной 10 или 20 мкф, и индуктивность  $L=70$  мкГн. На рис. 3 приведены осциллограммы тока и напряжения на

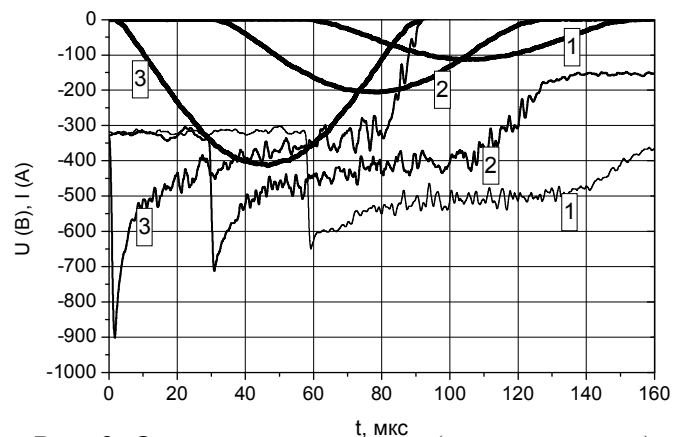


Рис. 3. Осциллограммы тока (жирные линии) и напряжения (нижний луч) СИМР при напряжениях зарядки емкости: 1) 800 В, 2) 1000 В, 3) 1600 В.

магнетроне для трех значений напряжения зарядки емкости  $C$  (800, 1000 и 1600 В). Осциллограммы получены при работе с титановой мишенью в атмосфере аргона при давлении 0,2 Па. Длительность импульса тока составляет 85 мкс, что соответствует половине периода колебаний в LC – контуре при величине емкости 10 мкФ. Амплитуда импульса тока, в основном, определяется напряжением зарядки накопительной емкости  $C$ , волновым сопротивлением LC-контура и сопротивлением разряда. Увеличение амплитуды тока разряда сопровождается заметным уменьшением напряжения на промежутке. Падающая ВАХ свидетельствует о росте эффективности процесса генерации заряженных частиц в разряде. В сильноточном режиме степень ионизации рабочего газа приближается к единице, а высокая плотность прикатодной плазмы обеспечивает повышение потока расплывших атомов металлической мишени. Последние имеют значительно более низкую энергию ионизации, чем атомы рабочего газа. Поэтому ионизация металлических паров происходит более эффективно, чем атомов газа.

Для определения пространственного распределения концентрации плазмы были проведены зондовые измерения в различных точках камеры. Расстояние зонда от катода магнетрона изменялось от 100 мм до 375 мм вдоль оси системы, и от 0 до 90 мм по радиусу. Емкость  $C$  составляла 20 мкФ, поэтому импульс тока имел длительность 110 мкс.

Временная зависимость концентрации плазмы на оси системы на различных расстояниях от катода магнетрона приведена на рис. 4. При увеличении осевого расстояния увеличивается запаздывание максимума концентрации плазмы относительно максимума тока разряда, что связано с конечной скоростью разлета плазмы, в основном генерируемой вблизи катода. Осевая составляющая скорости составляет около 1 см/мкс, а радиальная около 0,25 см/мкс. Дополнительная возможность увеличения концентрации ионов в области подложки появляется при работе магнетрона в несбалансированном режиме. Измерения показали, что переход к несбалансированному режиму позволяет в 2 – 3 раза увеличить концентрацию плазмы на оси системы, хотя и сужает область плотной плазмы в радиальном направлении.

С помощью камеры видеорегистрации HSFC PRO были проведены исследования динамики свечения плазмы СИМР. На рис. 5 представлены снимки свечения СИМР с титановым катодом, сделанные в различные моменты импульса с экспозицией 1 мкс. Амплитуда тока разряда равнялась 200 А. Каждый ряд на рис. 5 содержит по три снимка, сделанных в течение одного импульса. Задержка начала экспозиции каждого последующего импульса относительно начала экспозиции предыдущего составляла 2 мкс. В течение первых 10 мкс импульса свечение магнетронного разряда является достаточно однородным и локализовано в области арки магнитного поля

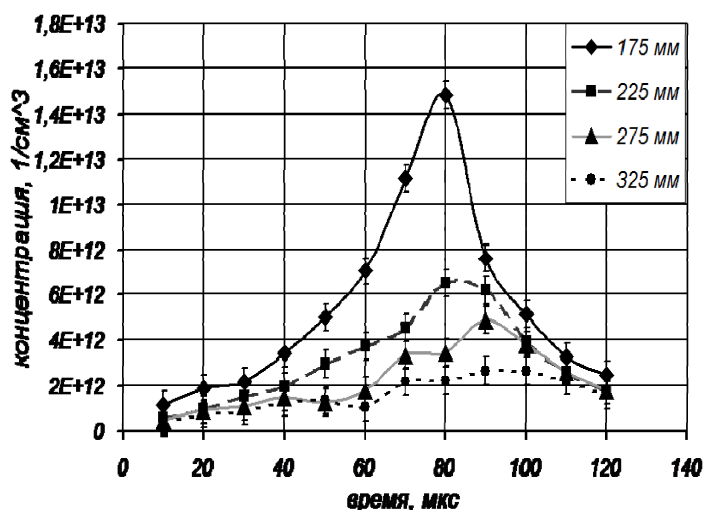


Рис. 4. Зависимость концентрации плазмы от времени, на разном расстоянии от катода при пиковом токе 450 А.

магнетрона. При увеличении тока разряда происходит образование плазменных сгустков, существующих достаточно длительное время (10 и более мкс). Отмечается вращение этих плазменных сгустков по часовой стрелке с линейной скоростью 1-2 см/мкс. Направление вращения плазменных сгустков совпадает с направлением дрейфа электронов.

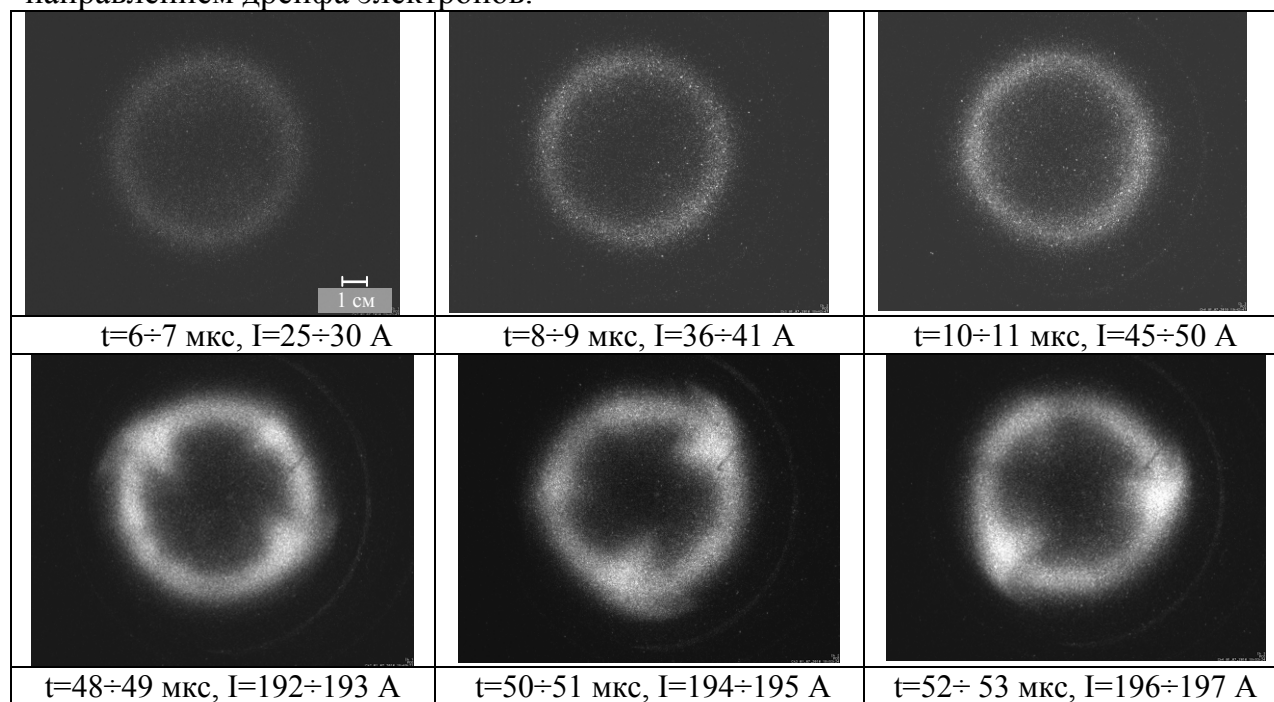


Рис. 5. Снимки свечения СИМР в различные моменты импульса.  $P_{Ar}=0,2$  Па,  $I_{max}=200$  А.

Количество плазменных сгустков увеличивается с ростом амплитуды тока импульса. При амплитудах тока 100 и 200 А количество сгустков равно трем, а при токах 400 и 600 А увеличивается до 6-7. Неоднородность плазмы СИМР была подтверждена также съемкой при расположении камеры перпендикулярно оси системы, что позволило визуализировать динамику разлета плазменных струй в вакуумную камеру. При увеличении тока увеличивается протяженность плазменных струй, а их максимальная длина достигается в максимуме тока. Наличие таких плазменных образований ведет к пространственной неоднородности плазмы, что может негативно сказываться на процессе обработки.

Возникновение этих неоднородностей обусловлено механизмом переноса тока в магнетронном разряде. Проведенные оценки показали, что пространственно однородный разряд не может обеспечить электронный ток, достигаемый в сильноточном режиме. Для переноса более высокой плотности тока разряд вынуждено терять азимутальную однородность плазмы. Благодаря азимутальной модуляции концентрации прикатодной плазмы появляется азимутальное электрическое поле, скрещенное с магнитным полем магнетрона. Азимутальное электрическое поле  $E_\phi$  приводит к двум эффектам: во-первых, плазма получает возможность дрейфовать поперек силовых магнитных линий с большой скоростью  $u = E_\phi / B$ , во-вторых, поперечное электрическое поле дополнительно разогревает плазменные электроны, способствуя ускорению процесса ионизации, то есть локальному повышению концентрации плазмы.

3. Основной проблемой, решаемой при разработке протяженных МРС, было повышение равномерности толщины покрытий, наносимых на подложки большой площади. При разработке МРС с вращающимся катодом решалась также задача

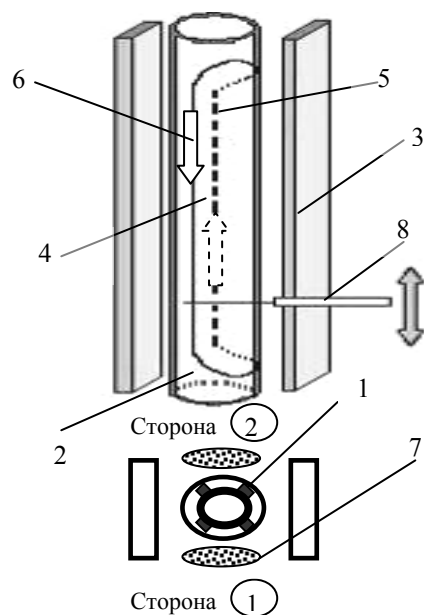


повышения коэффициента использования материала катода. Были разработаны и исследованы два типа МРС с цилиндрическим катодом: системы с периодически вращаемым катодом, формирующие два противоположно направленных потока распыленных атомов и системы с непрерывно вращающимся катодом, формирующие однонаправленный поток распыленных атомов.

Схема магнетрона с трубчатым катодом диаметром 90 мм и длиной 2 м, формирующим две зоны распыления на диаметрально противоположных сторонах трубы представлена на рис. 6. Магнитная система из 4-х рядов магнитов расположена внутри катода. Зона распыления идет по одной стороне трубы катода, переходит на другую сторону в области поворота, проходит по другой стороне, и замыкается второй зоной поворота. Такая конструкция позволила провести независимые измерения параметров плазмы над каждой частью зоны распыления, оценить равномерность толщины покрытия, наносимого, лишь одной линейной частью. Амплитуда продольной компоненты магнитного поля, измеренная на расстоянии 3 мм от поверхности катода, составляла 390 Гс. Неравномерность магнитного поля на линейных частях зоны распыления не превышала  $\pm 5\%$ . Направление дрейфа электронов, показанное стрелками на рис. 6, задано полярностью магнитов.

Для оценки равномерности толщины наносимых покрытий были получены образцы покрытий оксида титана. Напротив зон распыления магнетронов устанавливались стекла с зеркальным покрытием размером  $160 \times 30 \text{ см}^2$ . При нанесении покрытия магнетрон оставался неподвижным, поэтому на стеклах получалось покрытие типа оптического клина, причем все покрытия имеют одинаковые особенности. Наблюдалась клиновидность толщины покрытий в вертикальном направлении. Покрытие имеет максимальную толщину напротив области выхода дрейфующих электронов из зоны поворота, и минимальную – напротив области входа в поворот. Кроме того, на монотонное изменение толщины покрытия накладываются её периодические изменения с периодом 25 – 30 см.

Оказалось, что ни монотонное изменение, ни периодические колебания толщины пленки не связаны с изменениями магнитного поля на линейной части магнетрона. Однако имеется корреляция толщины пленки и неоднородностей свечения плазмы магнетронного разряда. Наличие неоднородности свечения плазмы дало основание предположить соответствующее наличие неоднородности её концентрации. Были проведены измерения плотности ионного тока на зонд, перемещаемый вдоль линейных частей зоны распыления на расстоянии 60 мм от поверхности катода (рис. 7). На этом же рисунке представлено фото свечения разряда при индукции магнитного поля на повороте 380 Гс. Свечение имеет периодическую структуру с периодом между максимумами 25-30 см. На графике



1-магнитная система, 2-катод, 3-анод, 4- линейная часть зоны распыления, 5- поворотная часть, 6-направление дрейфа электронов, 7-плазма, 8 – зонд  
Рис. 6. Схема МРС и зондовых измерений.

ионного тока также прослеживается

изменение ионного тока с той же периодичностью и тенденция к уменьшению величины ионного тока в направлении дрейфового движения электронов.

Максимумы свечения совпадают с максимумами плотности ионного тока на зонд и соответствуют областям покрытия с большей толщиной.

Абсолютные максимумы толщины покрытия находятся напротив зоны выхода дрейфового тока после прохождения поворота.

Таким образом, над линейной частью зоны распыления формируются стоячие волны ионизации, в которых периодически изменяются концентрация плазмы и электронная температура. Локальным источником возмущения, необходимым для формирования страт, являются зоны поворота дорожки распыления.

На рис. 8. представлен «отпечаток» зоны поворота, полученный при нанесении пленки оксида титана на металлическую фольгу, расположенную концентрично с катодом, над областью поворота магнитной системы. Расстояние между катодом магнетрона и фольгой составляло 5 см. Стороны магнетрона обозначены цифрами 1 и 2, как и на предыдущих рисунках.

Дрейфующие электроны попадают в область поворота со стороны 1 и покидают ее со стороны 2. Наибольшая скорость эрозии наблюдается в области (а), соответствующей выходу дрейфующих электронов из зоны поворота. Именно она является источником возмущения плазмы, формируя страты вдоль стороны 2 магнетрона. Аналогичным образом формируются страты на стороне 1. Квазипериодическое распределение ионного тока насыщения вдоль сторон магнетрона отражает постепенное затухание этого возмущения. Причиной возникновения зон ускоренной эрозии вблизи поворотов является разбалансировка магнитной системы в зоне поворота.

Проведенные исследования позволили создать конструкцию МРС с вращающимся катодом с высокой равномерностью эрозии мишени. Были разработаны и изготовлены около двадцати МРС с длиной катода от 0,6 до 3 м. Показано, что, например, для магнитной системы (МС) длиной 52 см, обеспечивающей равномерное ( $\pm 5\%$ ) по длине магнитное поле, область нанесения покрытия с равномерностью  $\pm 1\%$  составляет 21.5 см (рис. 9, кривая 1). Для

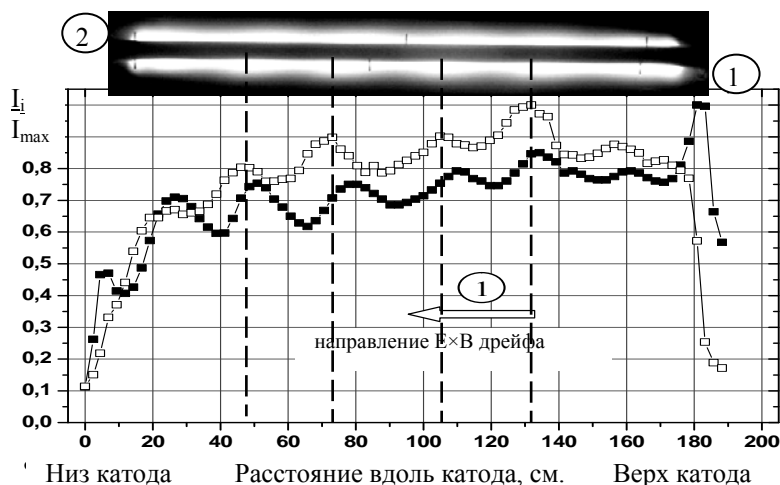


Рис. 7. Свечение разряда (вверху) и распределение плотности ионного тока вдоль поверхности катода (сторона 1) при различной индукции магнитного поля в зоне поворота: 380 Гс (□) и 300 Гс (■).

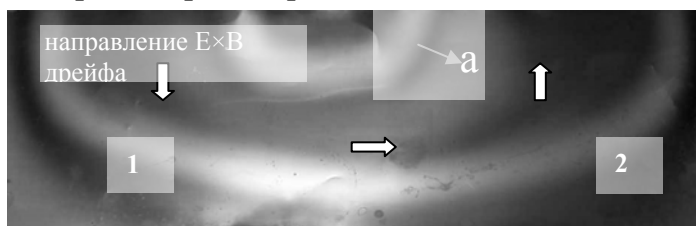
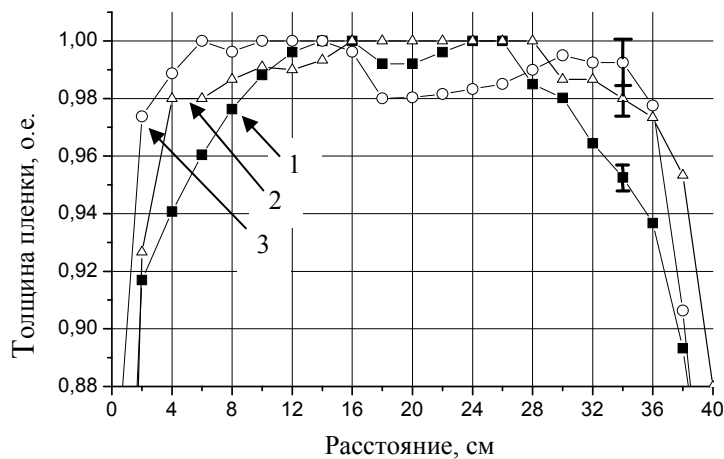


Рис. 8. «Отпечаток» зоны распыления в области поворота. а) – область ускоренного распыления катода.

расширения области однородного нанесения покрытий была увеличена скорость распыления концевых частей катода. Для этого было увеличено магнитное поле (на 10-15 %) на концевых участках магнитной системы длиной по 10 см. В результате изменения конструкции МС достигнуто увеличение на 8.5 см длины области нанесения покрытия с однородностью  $\pm 1\%$  (Рис. 9, кривая 2). На такой метод повышения эффективности МРС был получен патент РФ № 2242821.

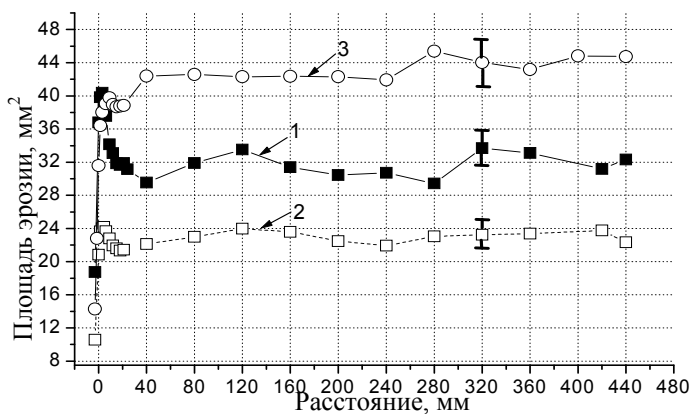
Равномерность эрозии катода МРС характеризуется распределением площадей сечения эрозионной канавки по длине МРС, включающей область над поворотной частью магнитной системы. На рис. 10 показано такое распределение для разных конструкций магнитной системы. Кривая 1 соответствует магнитной системе с равномерным по всей длине магнитным полем. Из графика видно, что в зоне поворота имеется область со скоростью эрозии выше средней на 20 %. Путем моделирования конфигурации магнитного поля была найдена оптимальная конфигурация магнитов. В результате удалось снизить до 5 % разницу между средней скоростью эрозии катода и скоростью эрозии на его концах (рис. 10, кривая 2). Совместное использование предложенной конструкции поворотной части МС с увеличением на ее концах магнитного поля, позволило устранить ускоренную эрозию на концах катода, а также увеличить область нанесения покрытий с однородностью  $\pm 1\%$  на 11.5 см (рис. 9, кривая 3; рис. 10, кривая 3). МРС с вращающимся катодом, разработанные на основе полученных результатов имеют коэффициент использования мишени 80% при длине катода более 2 м.

4. Для решения проблемы увеличения плотности плазмы в области подложки предложено сформировать несбалансированную конфигурацию магнитного поля за счет замкнутого контура дополнительных постоянных магнитов, расположенных



1- МС с равномерным магнитным полем; 2- МС с увеличенным на концах магнитным полем; 3- МС с увеличенным на концах магнитным полем и модифицированными поворотными частями.

Рис.9. Распределение толщины пленки по длине подложки.



1- МС с равномерным магнитным полем; 2- МС с модифицированными поворотными частями; 3- МС с увеличенным на концах магнитным полем и модифицированными поворотными частями.

Рис.10. Распределение суммарной площади эрозионной канавки по длине катода.

снаружи распыляемого катода в пространстве между магнетроном и подложкой. Проведено сравнение параметров плазмы, генерируемой магнетронами с традиционной сбалансированной и несбалансированной магнитными системами. В сбалансированном магнетроне плотность ионного тока на подложку непрерывно уменьшается при удалении от магнетрона и на расстоянии 15 см от него составляет около  $0.15 \text{ mA/cm}^2$ . Отношение потока ионов к потоку осаждаемых на подложку атомов на таком расстоянии от магнетрона не превышает значений 0.1-0.15. В несбалансированном магнетроне с дополнительными магнитами плотность ионного тока на оси системы на расстоянии 15 см от магнетрона достигает  $1 \text{ mA/cm}^2$ .

5. Были разработаны протяженные МРС с планарными катодами длиной до 1,7 м. Для расширения зоны равномерного нанесения покрытий был использован описанный выше метод увеличения магнитного поля вблизи концов магнитной системы, позволивший получить для МРС длиной 90 см, область нанесения покрытия с равномерностью толщины  $\pm 1\%$  длиной 63 см.

Для практических применений значительный интерес представляет работа протяженных МРС в сильноточном импульсном режиме, позволяющем увеличить степень ионизации распыленного материала с 3-5% до 50 – 80 %. Были измерены концентрация плазмы и ее равномерность по длине протяженной (60 см) планарной МРС. Пиковый ток разряда составлял 800 А. Результаты измерений представлены на рис. 11. Установка вблизи поверхности мишени рамки с дополнительными магнитами приводила к тому, что плотность плазмы на расстоянии 8 см от поверхности мишени увеличивалась примерно в 3 раза.

В Главе 4 представлены результаты работ по конструированию и исследованию параметров протяженных ионных источников с замкнутым дрейфом электронов. Ионный источник с замкнутым дрейфом электронов может работать в двух режимах. Первый режим, в зарубежной литературе называемый режимом с коллимированным пучком, характеризуется наличием узкого

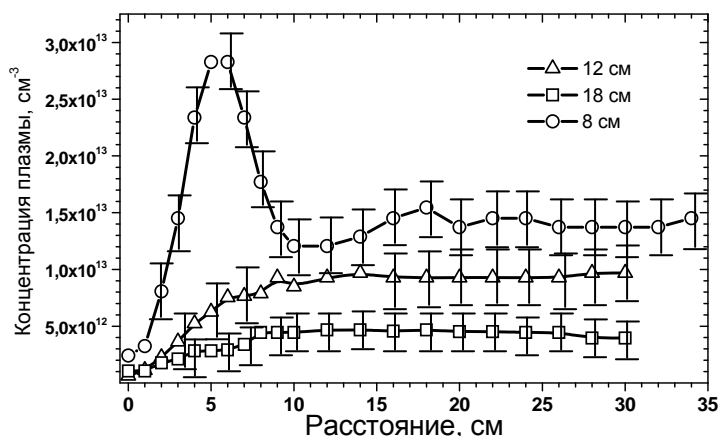


Рис. 11. Распределение концентрации плазмы на разных расстояниях от протяженного медного катода ( $65 \times 10 \text{ cm}^2$ ), давление 0,3 Па, пиковый ток разряда 800 А.

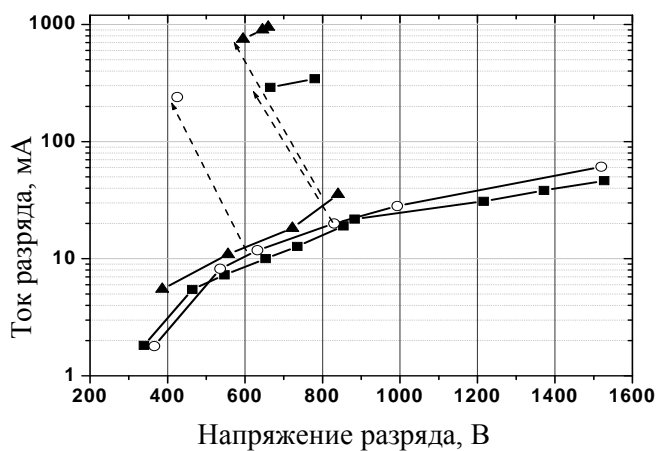


Рис. 12. ВАХ ионного источника. Пунктирные линии – переход в низковольтный режим.

ионного пучка. Он реализуется при низких давлениях в рабочей камере, имеет высокие рабочие напряжения и малые токи. Второй режим, в зарубежной литературе называемый режимом с диффузным пучком, реализуется при повышенных давлениях в рабочей камере, имеет низкие рабочие напряжения и высокие токи. Переход между режимами происходит скачком (рис. 12.).

С помощью эмиссионных зондов было измерено пространственное распределение потенциала плазмы для различных режимов работы ионного источника. В режиме с коллимированным ионным пучком, положительный потенциал плазмы составляет 50-55 В. В направлении распространения ионного пучка потенциал повышается на 10-15%. При переходе в режим с большим разрядным током, потенциал плазмы увеличивается до 250-400 В. Распределение потенциала в объеме рабочей камеры становится более равномерным. В направлениях распространения ионного пучка потенциал плазмы выше на 3-5%, чем в остальном объеме камеры.

С помощью электростатического анализатора были измерены функции распределения ионов по энергиям источника работающего в высоковольтном ( $P=0,13$  Па,  $U=1040$  В,  $I_d=20$  мА) и низковольтном ( $P = 0,25$  Па,  $U = 540$  В,  $I_d=380$  мА) режимах (рис. 13.). В ионном режиме работы источника ионы имеют широкий спектр энергий, средняя энергия составляет 320 эВ.

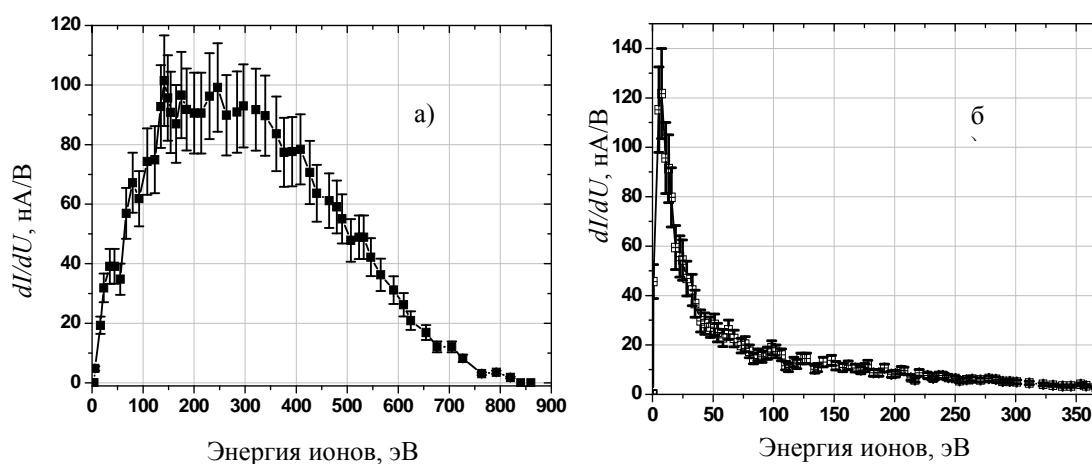


Рис. 13. Распределение ионов по энергиям для высоковольтного (а) и низковольтного (б) режимов работы ионного источника.

Энергия большинства ионов в низковольтном режиме (с учетом сдвига на потенциал плазмы) составляет всего несколько эВ и, по-видимому, соответствует разнице между потенциалом плазмы и плавающим потенциалом. Т.е. при работе ионного источника в низковольтном режиме электростатический анализатор фиксирует не распределение по энергиям ионов ионного пучка, а энергетический спектр ионов, бомбардирующих подложку, находящуюся под плавающим плазмы.

Принимая во внимание форму ВАХ, высокий потенциал плазмы в режиме с большим разрядным током, энергию ионов, практически совпадающую с потенциалом плазмы, можно сделать вывод, что при работе ионного источника в низковольтном режиме, в объеме вакуумной камеры возбуждается разряд с полым катодом, в котором и генерируется основная часть заряженных частиц. Влияние ионов, рожденных внутри ионного источника на параметры плазмы незначительно. Т.е. режим с «диффузным ионным пучком» является режимом с

возбуждением самостоятельного разряда с полым катодом, где роль полого катода играет вакуумная камера.

Было исследовано влияние длительности предварительной ионно-плазменной очистки стекла на адгезию наносимого покрытия. Очистка стекла плазмой ионного источника длиной 180 см производилась при давлении аргона  $P = 0,15$  Па. Разрядный ток и напряжение разряда составляли 1 А и 900 В соответственно.

После очистки на стекло наносился слой нержавеющей стали. Эксперименты показали, что без предварительной ионно-плазменной очистки стекла, средняя адгезия покрытия невелика ( $\bar{F}_A = 23$  кг/см<sup>2</sup>), но существуют участки с нулевой адгезией. Длительность очистки 20 минут является оптимальной, минимальная адгезия при этом равна 140 кг/см<sup>2</sup>, средняя адгезия увеличивается до 225 кг/см<sup>2</sup>.

Были также проведены эксперименты, в которых нанесение слоя металла производилось не непосредственно после ионной очистки, а после некоторой паузы, включающей экспозицию образцов при атмосферном давлении. Обнаружено, что при дозе, набранной поверхностью более  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, кратковременная (до 20 мин) экспозиция на воздухе приводит к двукратному увеличению адгезии.

**В главе 5** описаны разработанные конструкции источников электропитания (ИП) для ионно-плазменных технологий. Совместно с разработкой МРС и ионных источников, велась разработка источников питания для них. Поскольку для реализации ионно-плазменных процессов во многих случаях необходимо управлять энергией ионов, бомбардирующих растущую пленку, то велась также разработка ИП для подачи электрического смещения на подложку. Основными проблемами, решаемыми при разработке ИП являлись: повышение уровня управляемости процессами, протекающими в МРС и ионных источниках; уменьшение времени реакции ИП на изменение параметров плазменной нагрузки, снижение энергии, вкладываемой в дуговой разряд.

Внешний вид ИП для МРС мощностью до 5 кВт приведен на рис. 6. ИП выполнен в виде блока с размерами 460×420×172 мм и может устанавливаться в стандартную 19-дюймовую стойку. Управление источником осуществляется с помощью псевдосенсорных кнопок и энкодера, размещенных на передней панели, или дистанционно через интерфейс RS 485. Для отображения текущих параметров используется четырехстрочный ЖК-дисплей.



Рис. 14. Внешний вид ИП для МРС мощностью 5 кВт.

Узлом, определяющим основные технические характеристики ИП, является выходной преобразователь, содержащий высокочастотный выпрямитель и выходной ключ (рис. 15). При работе ИП в непрерывном режиме транзистор Т1 открыт, а контактор К1 разомкнут. В этом режиме в цепь нагрузки последовательно включены дроссели  $L1=60$  мкГн и  $L2=700$  мкГн. При работе в импульсном режиме контактор К1 замкнут, а на транзистор Т1 подаются импульсы управления с частотой от 1 до 100 кГц и коэффициентом заполнения

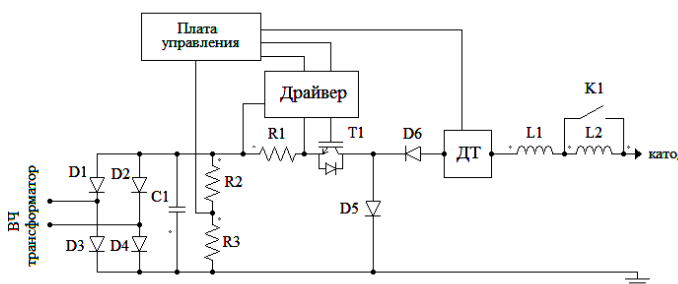


Рис. 15. Схема выходного преобразователя.

от 10% до 80%. В цепь нагрузки в импульсном режиме включен лишь дроссель L1, ограничивающий скорость нарастания тока через магнетрон до уровня  $di/dt = 5 \div 10$  А/мкс.

Защита источника питания и МРС при возникновении дуги реализована с помощью драйвера выходного ключа. Величина тока, протекающего через силовой транзистор T1, определяется по падению напряжения на резисторе, включенном последовательно с ним. Когда напряжение превышает пороговое значение, микросхема снимает управляющий сигнал с затвора транзистора. Время выключения транзистора T1 не более 0,8 мкс с момента превышения на резисторе R1 порогового значения. При срабатывании защиты транзистор T1 выключается на 800 мкс, при этом система управления отключает также инвертор. Включение инвертора происходит с задержкой в 100 мкс относительно включения выходного ключа. Таким образом, работа ИП начинается за счет энергии, накопленной в емкости выходного преобразователя. При частом повторении дуг напряжение на конденсаторе снизится существенно, что будет приводить к уменьшению вероятности образования дуг.

Осциллограммы напряжения и тока ИП, работающего с МРС в импульсном режиме с частотой повторения 50 кГц, при коэффициенте заполнения импульсов 60% представлены на рис. 16. Импульсы напряжения с амплитудой около 320 В имеют прямоугольную форму с длительностью фронтов не более 0,8 мкс. Форма импульсов тока близка к треугольной. В момент времени  $t_1$ , возникает биполярная дуга, напряжение на разряде падает, а ток разряда начинает нарастать. При достижении током величины 13 А, драйвер транзистора T1 формирует сигнал закрытия транзистора. Поскольку скорость нарастания тока в импульсном режиме работы достаточно велика, то до момента  $t_2$  закрытия ключа, ток нарастает до 17 А. Энергия, запасенная в индуктивности, в этом случае составляет 9 мДж. Такая низкая величина вложенной в дуговой разряд энергии исключает образование микрокапель.

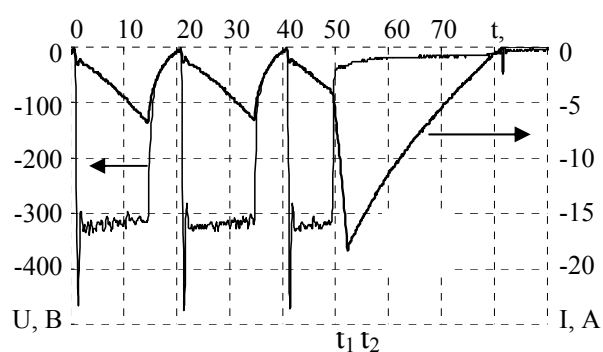


Рис. 16. Осциллограммы тока и напряжения при срабатывании дугозащиты в импульсном режиме работы ИП.

Источником питания для МРС мощностью 12 кВт выполнен в виде блока с размерами 460×420×258 мм. Блок-схема этого ИП идентична блок-схеме ИП мощностью 5 кВт. Увеличение мощности ИП потребовало использования в резонансном инверторе IGBT модулей вместо транзисторов. В качестве выходного ключа использовано параллельное включение двух транзисторов марки IRG4PF50WD.

Зачастую для реализации одной ионно-плазменной технологии необходима подача на подложку потенциала смещения, амплитуда и форма которого меняется на различных стадиях процесса. Одной из задач, решенных в настоящей работе, было создание универсального источника питания, способного работать в различных режимах. ИП может работать в различных режимах, обеспечивая на выходе:

- постоянное отрицательное напряжение от 5 до 1200 В, с током до 16 А;

- напряжение отрицательной полярности  $5 \div 1200$  В с импульсами положительной полярности длительностью  $3 \div 10$  мкс и частотой следования  $1 \div 50$  кГц;
- напряжение отрицательной полярности амплитудой  $5 \div 600$  В с периодическими импульсами положительной полярности длительностью  $3 \div 10$  мкс и дополнительными высоковольтными импульсами отрицательной полярности амплитудой  $0,1 \div 3$  кВ, длительностью  $10 \div 40$  мкс и частотой следования  $1 \div 15$  кГц.

Источник состоит из 2-х совмещенных частей: низковольтного (НВ) и высоковольтного (ВВ) блоков, которые формируют низковольтные и высоковольтные составляющие соответственно. В НВ части расположено 2 ячейки, которые с помощью контакторов могут включаться последовательно или параллельно. В ВВ части имеется 5 ячеек, включенных последовательно. Благодаря последовательному включению НВ и ВВ частей возможно формировать высоковольтные импульсы «поднятые» на постоянную низковольтную составляющую.

На рис. 17 приведена электрическая схема одной ячейки низковольтной части. Основными элементами схемы являются автотрансформатор АТ1 и два биполярных транзистора с изолированным затвором (Т1, Т2), которые позволяют получить на выходе, помимо отрицательного напряжения, положительное напряжение. Первичная обмотка автотрансформатора имеет индуктивность 10 мГн, коэффициент трансформации, определяющий величину положительного напряжения равен 0,15.

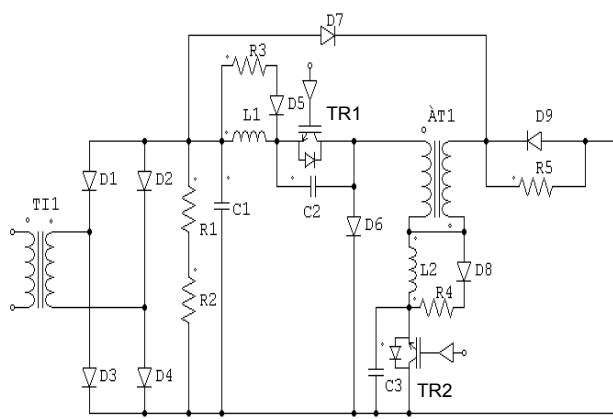


Рис. 17. Принципиальная электрическая схема ячейки низковольтной части ИП.

В источнике питания предусмотрено два режима детектирования дуг, которые могут работать и совместно. Возникновение дуги может быть обнаружено или по падению напряжения на нагрузке до некоторого предустановленного уровня, или по возрастанию тока, также до некоторого предустановленного уровня. При падении напряжения на нагрузке ниже установленного уровня, система управления генерирует сигнал защиты, но включение алгоритма дугозащиты происходит через время задержки, которое может быть выбрано в пределах  $1 \div 10$  мкс. Эта задержка позволяет оптимизировать режим тренировки подложки. После окончания времени задержки, система управления закрывает транзистор TR1 и открывает транзистор TR2, на выход ИП подается импульс положительной полярности.

Осциллограммы тока и напряжения, демонстрирующие работу ИП, представлены на рис. 18. Источник подключен к подложке, погруженной в плазму. Частота повторения импульсов

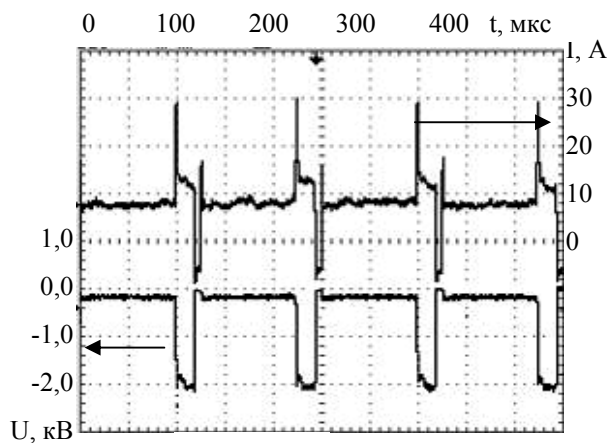


Рис. 18. Осциллограммы тока и напряжения на выходе ИП.



равна 8 кГц, длительность импульса положительной полярности 10 мкс, амплитуда низковольтного импульса отрицательной полярности – 600 В. Амплитуда высоковольтного импульса 2000 В, а его длительность 20 мкс.

Помимо описанных источников питания были разработаны источники питания постоянного тока для ионных источников с замкнутым дрейфом электронов с выходным напряжением 2, 3.5 и 5 кВ. Мощность источников составляет 2 кВт. Также разработана серия высоковольтных импульсных источников питания для процессов плазменно-иммерсионной ионной обработки. Источники имеют модульную конструкцию, позволяющую генерировать импульсы напряжения амплитудой до 20 кВ без использования высоковольтных полупроводниковых элементов и импульсных трансформаторов.

**Глава 6** посвящена описанию установок для нанесения покрытий на подложки большой площади.

Были созданы технологические установки периодического действия, основным назначением которых является нанесение низкоэмиссионных покрытий на архитектурные стекла. Внешний вид установки серии «ВНУК» приведен на рис. 19. Установка включает вакуумную камеру объемом 7 м<sup>3</sup> с подвижной кареткой, систему оптического контроля свойств покрытия, систему газонапуска, автоматизированную систему вакуумной откачки, МРС с источниками питания, пульт управления и систему ионной очистки. Вакуумная камера имеет форму параллелепипеда и оснащена двумя дверями, расположенными на торцах камеры. В камере размещаются вертикально и неподвижно четыре стекла, между которыми движется каретка с технологическими источниками. На каретке размещены четыре МРС с цилиндрическими вращаемыми катодами. Срок службы мишеней - от 4 до 12 месяцев. Два магнетрона имеют титановые мишени, по одному магнетрону – мишени из серебра и нержавеющей стали. На каретке также расположен ионный источник с анодным слоем, формирующий расходящийся ионный пучок, падающий на поверхность стекол под углом около 45°. В установке реализована технология нанесения пятислойного низкоэмиссионного покрытия со структурой оксид титана – нержавеющая сталь – серебро – нержавеющая сталь – оксид титана. Слои покрытия наносятся последовательно. За время эксплуатации установок выпущено около 500 000 м<sup>2</sup> стекла с покрытиями.

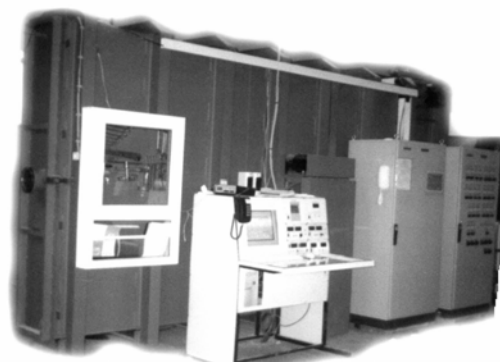


Рис. 19. Внешний вид технологической установки для нанесения низкоэмиссионных покрытий на архитектурные стекла.

Была создана установка для нанесения низкоэмиссионных покрытий на рулонные полимерные пленки. Внешний вид установки приведен на рис. 20. В вакуумной камере установки расположены две планарные и одна цилиндрическая протяженные МРС длиной 1,7 м, ионный источник с анодным слоем, а также лентопротяжный механизм для перемещения полимерной пленки. Двухканальная система газораспределения обеспечивает напуск рабочих газов.

В качестве источников электропитания технологических устройств использованы описанные выше устройства: для планарной МРС с ZnO:Ga катодом – ИП мощностью 5 кВт; для планарной МРС с Ti или Si катодом – ИП

мощностью 12 кВт; для цилиндрической МРС с серебряным катодом - сильнотоочный импульсный ИП мощностью 5 кВт; для ионного источника - ИП постоянного тока мощностью 2 кВт.

Система автоматизированного управления осуществляет: откачку вакуумной камеры в автоматическом или ручном режимах; напуск и распределение двух газов, автоматическое поддержание рабочего давления; изменение скорости и направления перемещения полимерной пленки; управление параметрами источников электропитания; управление процессом нанесения покрытий по программируемой оператором технологической карте. Управление установкой осуществляется от персонального компьютера по интерфейсу RS485.

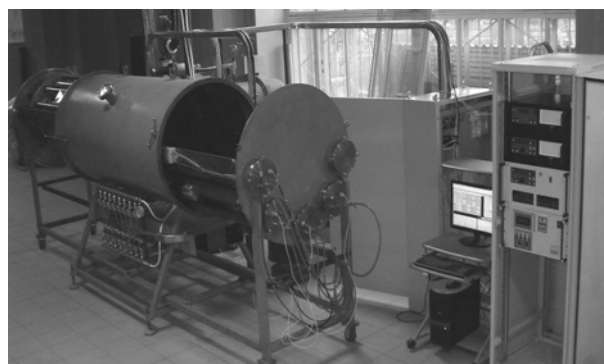


Рис. 20. Установка для нанесения низкоэмиссионных покрытий на рулонные полимерные пленки.

Была создана установка, для нанесения твердых углеродных (а-С) и углеводородных (а-С:Н) покрытий на габаритные детали с площадью поверхности до  $1 \text{ м}^2$  со скоростью роста не менее 300 нм/час. Внешний вид установки представлен на рис. 21. В состав установки входит вакуумная камера объемом  $1 \times 1 \times 1 \text{ м}^3$ , система вакуумной откачки, две цилиндрических МРС с вращающимися катодами и два ионных источника с замкнутым дрейфом электронов. На верхней стенке камеры установлен вращающийся манипулятор для крепления обрабатываемых образцов. Каждый из двух источников питания может работать как с магнетроном, так и с ионным источником. Имеется также импульсный источник питания, предназначенный для подачи отрицательного потенциала смещения на обрабатываемые подложки. В стойке управления расположены пульты управления источниками питания, вакуумной системой и двухканальной системой подачи рабочих газов.



Рис. 21. Установка для нанесения твердых а-С и а-С:Н покрытий.

**В Главе 7** описаны разработанные технологии и процессы нанесения тонкопленочных покрытий различного функционального назначения.

1. Представлены результаты экспериментов по нанесению твердых аморфных углеводородных пленок методом плазменно-ассистированного химического газофазного осаждения с использованием протяженного ионного источника с замкнутым дрейфом электронов. В качестве прекурсора для нанесения а-С:Н пленок использовался метан, который напускался непосредственно в вакуумную камеру, напуск аргона осуществлялся в полость ионного источника.

Нанесение покрытий осуществлялось на подложки из стекла, располагавшиеся на расстоянии 10 см от ионного источника. Условия, при которых проводилось нанесение покрытий и характеристики этих покрытий представлены в

Таблице 1. Атомно-силовая микроскопия показала, что все пленки имеют гладкую поверхность, среднеквадратичная шероховатость пленок менее 0.4 нм.

**Таблица 1. Параметры нанесения и характеристики а-С:Н пленок**

Реж.	$I_d$ (мА)	$v$ (нм/ч)	$R_{rms}$ (нм)	$H$ (ГПа)	$E_r$ (ГПа)	$W$ (мкм <sup>3</sup> м <sup>-1</sup> н <sup>-1</sup> )	$\mu$
1	800	1000	0.35	8.8±0.08	76±0.5	0.010	0.07
2	500	430	0.13	11.2±0.2	88±1.3	0.001	0.05
3	350	250	0.16	10.2±0.1	82±1.6	0.002	0.08

$I_d$ - разрядный ток,  $v$ - скорость роста пленки,  $R_{rms}$ - среднеквадратичная шероховатость,  $H$ - нанотвердость,  $E_r$ - модуль упругости,  $W$ - скорость износа,  $\mu$ - коэффициент трения.

Оптимальным является режим нанесения 2, поскольку пленки, полученные в этом режиме имеют максимальную твердость и минимальный коэффициент трения. Покрытия на образцах 1 и 3 наносились при более и менее интенсивной бомбардировке, соответственно, и их бóльшая шероховатость свидетельствует о графитоподобной и полимероподобной структуре.

2. Были исследованы зависимости свойств а-С пленок, полученных методом импульсного магнетронного распыления, от параметров осаждения. Целью исследований была разработка процесса осаждения достаточно толстых (~1-2 мкм), высокоадгезионных и твердых (20-30 ГПа) углеродных покрытий на подложки большой площади (~1 м<sup>2</sup>). В экспериментах использовался протяженный цилиндрический магнетрон с вращающимся графитовым катодом. Использовались как сбалансированная, так и несбалансированная конфигурации магнитной системы. Параметры осаждения: давление аргона 0.2 Па, ток разряда 10-60 А, напряжение 660 В, длительность импульса 400 мкс, частота 1 кГц.

Во время осаждения пленки на подложку подавалось два вида напряжения смещения – высоковольтное (амплитуда 1-10 кВ, длительность импульса 40 мкс, частота 1 кГц) и низковольтное (амплитуда 0-1000 В, длительность импульса 10 мкс, частота 20 кГц). В первом случае импульсы напряжения смещения были синхронизованы с импульсами магнетронного разряда. В качестве подложек использовались кремниевые пластины.

Оказалось, что зависимость твердости и содержания sp<sup>3</sup> связей от амплитуды высоковольтного смещения имеет экстремальный характер, и при оптимальном напряжении (3.4 кВ) твердость и содержание алмазоподобной фазы составляют 13 ГПа и 23.4 %, соответственно.

В случае использования несбалансированной МРС более эффективным оказалось низковольтное напряжение смещения. При оптимальном напряжении смещения (- 400 В) были получены а-С покрытия с твердостью 26 ГПа и модулем Юнга 333 ГПа. Полученные значения твердости и модуля упругости характерны для большинства а-С покрытий, получаемых лазерной абляцией, ионным распылением, и другими методами. Для получения покрытий толщиной 1-2 мкм, использовалось чередование твердых и мягких углеродных слоев толщиной 30-40 нм каждый. Это достигалось выключением через равные промежутки времени напряжения смещения подложки. Внутренние напряжения, генерируемые в твердом слое (сжимающие), демпфируются в мягких слоях, то есть уравниваются возникающими в них растягивающими напряжениями

3. Исследование свойств ультратонких пленок серебра проведено при их нанесении в различных режимах питания магнетрона, с постоянными мощностью разряда (0.45 кВт) и давлением рабочего газа (0.09 Па). Показано, что пленки серебра толщиной 4 нм, полученные на постоянном токе, не являются сплошными.

Среднеквадратичная шероховатость пленок равняется 4.1 нм, а составляющие ее островки имеют диаметр от 20 до 40 нм. Пленки, полученные данным методом, становятся сплошными при толщине 8 нм и характеризуются среднеквадратичной шероховатостью 0.99 нм, удельным сопротивлением равным  $2.4 \times 10^{-5}$  Ом×см и коэффициентом отражения в ИК-диапазоне длин волн, лежащим в диапазоне 0.81-0.85.

С целью повышения сплошности и плотности ультратонких пленок серебра предложено наносить их магнетронным распылением на импульсном токе с частотой 100 Гц при скважности импульсов равной 8. Данным методом получены пленки серебра толщиной 4-8 нм. АСМ-изображения этих пленок показали, что все полученные пленки являются сплошными. Покрытие, толщиной 4 нм, имеет среднеквадратичную шероховатость 0.52 нм, что на порядок меньше чем у пленки, полученной на постоянном токе. Пленки толщиной 8 нм имеют более плотную структуру, больший коэффициент отражения в ИК-диапазоне длин волн (0.89), меньшее удельное сопротивление ( $1.9 \times 10^{-5}$  Ом×см) чем у пленок, полученных на постоянном токе.

Для снижения деградации пленок под воздействием влаги предложено модифицировать поверхность подложки перед нанесением на нее покрытия посредством высокоэнергетичной ионной бомбардировки. Для этого поверхность подложки была имплантирована ионами титана с энергией 40 кэВ и дозой имплантации  $5 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>. На рис. 22 представлены изображения поверхности пленок, нанесенных на не обработанную (а) и предварительно имплантированную ионами титана подложку (б), полученные сразу после нанесения. Можно видеть, что модификация подложки позволяет значительно увеличить количество центров роста наносимой пленки.

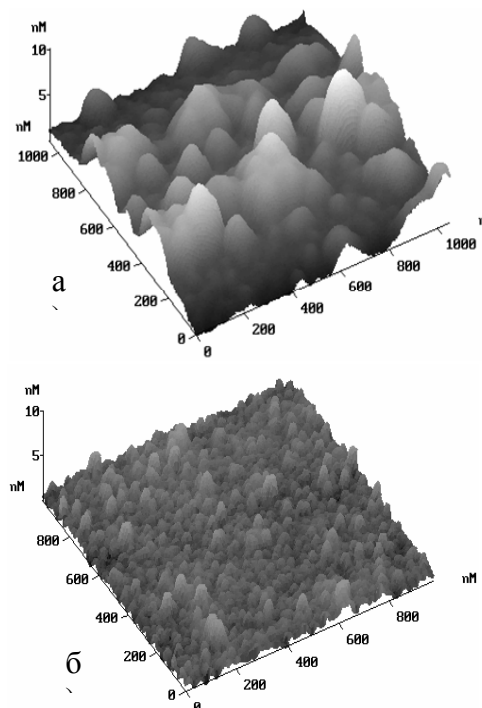


Рис. 22. АСМ-изображения пленок серебра, нанесенных на необработанную подложку (а) и предварительно имплантированную подложку (б).

Повторными исследованиями этих пленок через год после нанесения показано, что в случае предварительно обработанной подложки наблюдается уменьшение на порядок количества дефектов, возникающих в пленке серебра под воздействием влаги, видимое как невооруженным глазом, так и с помощью атомно-силовой микроскопии. Это обусловлено снижением скорости миграции серебра по имплантированной подложке.

4. Разработка технологии нанесения многослойных низкоэмиссионных покрытий на архитектурное стекло осуществлена на специально созданной для этого вакуумной установке периодического действия. Базовой выбрана структура покрытия оксид – металл - оксид. В качестве функциональных слоев использовались пленки серебра и меди, а в качестве барьерных - пленки нержавеющей стали. Основными технологическими параметрами, определяющими качество пленок, являются: остаточное давление в вакуумной камере, рабочее

давление в процессе напыления, плотность мощности на мишени, расстояние от распыляемой мишени до подложки. В проведенных экспериментах сняты зависимости оптических характеристик каждого слоя (коэффициент пропускания в видимом диапазоне и коэффициент излучения в ИК диапазоне) от вышеперечисленных параметров. Это позволило выбрать технологически приемлемые границы их изменения.

Низкоэмиссионные покрытия с серебряным функциональным слоем имеют лучшие характеристики с точки зрения прозрачности и эмиссионной способности, однако, стекла с медным функциональным слоем обладают большей стойкостью. На рис. 23 приведены спектральные характеристики покрытий на основе серебра и меди в инфракрасном и видимом диапазонах.

5. Был разработан метод получения прозрачных, проводящих и обладающих высоким отражением в ИК-диапазоне пленок легированного алюминия оксида цинка, наносимых при температуре подложки не выше 100 – 110 °С. Осаждение пленок осуществлялось на неподвижные стеклянные образцы методом реактивного магнетронного распыления мишени из сплава ZnAl (2 вес.%). В экспериментах использовался цилиндрический магнетрон длиной 60 см. Питание магнетрона осуществлялось от источника питания постоянного тока или импульсного биполярного источника питания. Для улучшения характеристик пленок ППО, наносимых при умеренных температурах подложки, оказалось перспективным импульсное биполярное магнетронное распыление. На рис. 24 представлены данные по распределению по подложке удельного сопротивления и коэффициента отражения в ИК-диапазоне покрытия, полученного методом магнетронного распыления с

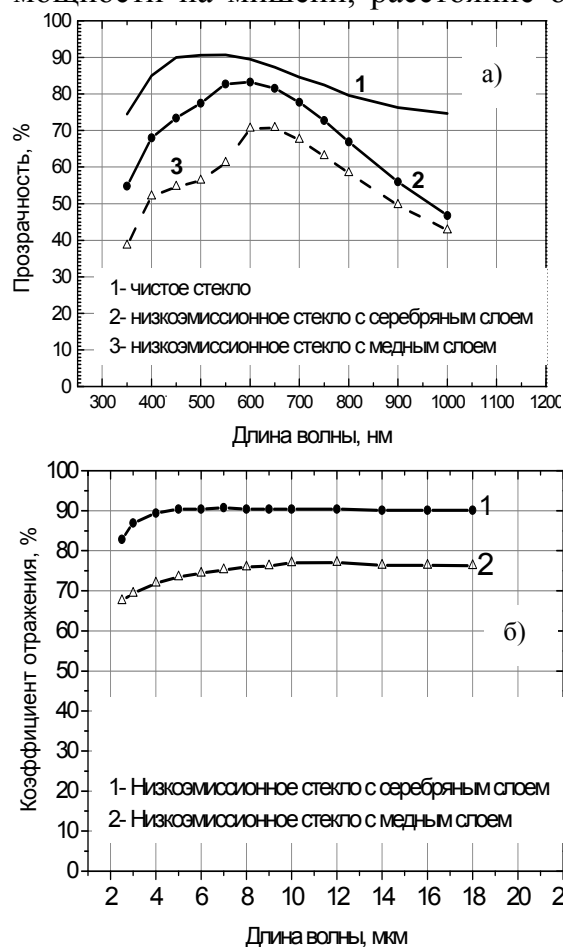


Рис. 23. Прозрачность в видимом диапазоне (а) и коэффициент отражения в ИК-диапазоне (б) стекол с серебряным и медным слоями

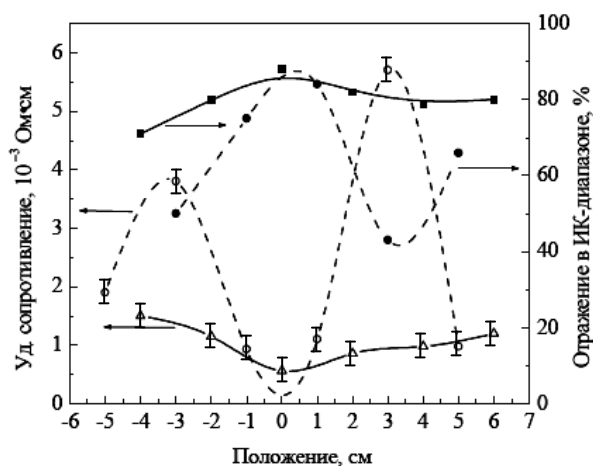


Рис. 24. Распределение удельного сопротивления и коэффициента отражения в ИК-диапазоне по поверхности подложки пленок ZnO:Al, полученных с использованием биполярного ИП (сплошные линии) и ИП постоянного тока (пунктирные линии).

использованием импульсного биполярного источника питания. Для сравнения там же приведены аналогичные характеристики пленок, полученных с использованием источника питания постоянного тока. Точкам  $\pm 3$  см на подложке соответствует проекция на подложку центра эрозионной канавки МРС. Как видно из рисунка, удельное сопротивление и коэффициент отражения пленок, полученных на постоянном токе, имеют крайне неравномерный характер распределения. Удельное сопротивление в области проекции зоны распыления в несколько раз, выше, чем в центральной и периферийной областях подложки. Соответственно, коэффициент отражения в ИК области существенно ниже. Причиной неравномерности является усиленная бомбардировка областей подложки, расположенных напротив зоны распыления мишени, высокоэнергетическими атомами и ионами кислорода, что приводит к увеличению удельного сопротивления пленки за счет уменьшения подвижности и концентрации носителей заряда. Однако использование импульсного биполярного питания магнетрона позволяет повысить равномерность электрофизических параметров пленок за счет устранения влияния зоны эрозии мишени, уменьшить удельное сопротивление наносимой пленки по сравнению с распылением на постоянном токе с  $6 \cdot 10^{-3}$  Ом·см до  $10^{-3}$  Ом·см в области подложки, соответствующей проекции зоны эрозии мишени, что приводит к увеличению коэффициента отражения в ИК диапазоне на 10-15 %.

6. Исследован метод нанесения прозрачных проводящих пленок легированного галлием оксида цинка при помощи МРС с регулируемой степенью несбалансированности. Распыляемый катод представляет собой керамический диск состава  $ZnO:Ga_2O_3$  (3,5 ат.%) диаметром 95 мм и толщиной 9 мм. Покрытия  $ZnO:Ga$  наносились с помощью источника питания постоянного тока при мощности магнетронного разряда 130 Вт. Были проведены эксперименты по осаждению пленки  $ZnO:Ga$  при температурах подложки 20 и 90°C. Зависимость удельного сопротивления покрытий от величины тока в электромагнитной катушке магнетрона при двух температурах подложки показана на рис. 25. Как видно, существует оптимальное значение тока ( $I_c=0,4$  А), при котором удельное сопротивление пленки минимально, при этом эффект более заметен при комнатной температуре подложки.

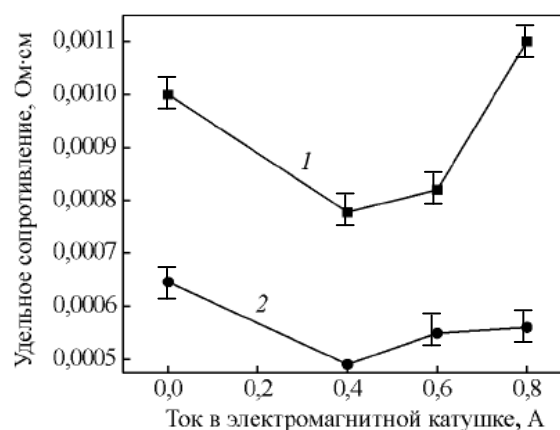


Рис. 25. Зависимость удельного сопротивления покрытий  $ZnO:Ga$  от тока в катушке при температуре подложки: 1 – 20°C; 2 – 90°C.

7. Разработан метод нанесения низкоэмиссионных покрытий, обладающих стойкостью, достаточной для их применения вне герметичных стеклопакетов, на лавсановую пленку. В качестве металлических слоев были выбраны серебро и медь, а в качестве просветляющего слоя - оксид титана. Для защиты слоя серебра использовались пленки оксида цинка, легированного галлием.

Для улучшения оптических характеристик пленок серебра использовался импульсный режим работы МРС. При скважности  $Q = 2$ , полученное многослойное покрытие имеет оптимальные характеристики. Оптимальной с точки зрения прозрачности, отражения в ИК области и влагостойкости можно считать

многослойную структуру  $\text{TiO}_2(10\text{нм})/\text{ZnO:Ga}(20\text{нм})/\text{Ag}(9\text{нм})/\text{ZnO:Ga}(28\text{нм})/\text{TiO}_2(20\text{нм})$ . Ее прозрачность в видимом диапазоне составляет 82 %, отражение в ИК области 93 %. Такая структура обладает высокой влагостойкостью. Даже после двухчасового кипячения в воде образцов пленки с покрытием, величина отражения в ИК области не изменилась, и на поверхности образцов не было обнаружено видимых дефектов. Ожидаемый срок службы пленки с покрытием более 5 лет.

Исследования показали, что использование меди в качестве функционального слоя позволяет отказаться от промежуточных слоев оксида цинка. Оптимальной является структура покрытия  $\text{TiO}_2(50\text{нм})/\text{Cu}(11\text{нм})/\text{TiO}_2(40\text{нм})$ . Прозрачность полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) пленок с таким покрытием составляет 63 % (кривая 1 рис. 26) при коэффициенте отражения в ИК-диапазоне 84%.

Перспективность применения сильноточного импульсного магнетронного распыления для осаждения низкоэмиссионных покрытий была показана на примере покрытий со структурой  $\text{TiO}_2(40\text{нм})/\text{Cu}(11\text{нм})/\text{TiO}_2(40\text{нм})$ . На рис. 26 (кривая 2) приведен спектр пропускания в видимом диапазоне низкоэмиссионного покрытия при напылении слоя Cu в сильноточном импульсном режиме. Прозрачность покрытия, медный слой которого нанесен методом СИМР, увеличивается до 67 %, при прежнем отражении в ИК области спектра (84 %).

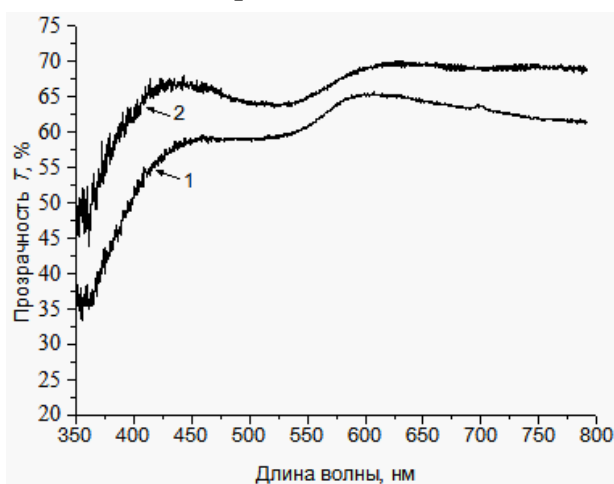


Рис. 26. Спектры пропускания в видимом диапазоне низкоэмиссионных покрытий  $\text{TiO}_2(40\text{нм})/\text{Cu}/\text{TiO}_2(40\text{нм})$  при напылении слоя Cu в импульсном (1) и сильноточном режимах (2).

Простым способом увеличения термосопротивления деревянных окон является установка в межстекольном пространстве полимерных пленок с низкоэмиссионным покрытием. Основным требованием, предъявляемым к такому варианту модернизации, является высокая стойкость покрытия к атмосферным воздействиям, определяющая срок службы пленки. В ходе выполнения работы проводилось изучение теплотехнических и светотехнических характеристик макетов светопрозрачных конструкций с низкоэмиссионной пленкой на основе окна в отдельных переплетах с двойным остеклением типа ОР-15-13.5. Были разработаны и изготовлены макеты конструкций с низкоэмиссионной пленкой, имеющей покрытия  $\text{TiO}_2/\text{ZnO:Ga}/\text{Ag}/\text{ZnO:Ga}/\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ .

Исследования проводились в сертифицированном испытательном центре «Стромтест» (г. Томск). Были проведены измерения приведенного сопротивления теплопередаче  $R$ . Результаты теплотехнических измерений приведены в таблице 2.

**Таблица 2** Результаты измерения сопротивления теплопередаче окна с пленками

Конструкция окна	$R, \text{ м}^2 \cdot \text{°C} / \text{Вт}$
Окно без пленки	0,38
Окно с пленкой без покрытия	0,55
Окно с пленкой с покрытием $\text{TiO}_2/\text{ZnO:Ga}/\text{Ag}/\text{ZnO:Ga}/\text{TiO}_2$	0,726
Окно с пленкой с покрытием $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$	0,695

Таким образом, пленка с низкоэмиссионным покрытием позволяет увеличить сопротивление теплопередаче окон практически в два раза. С целью определения эффективности использования светопрозрачных конструкций с низкоэмиссионной пленкой были проведены их натурные испытания методом тепловизионного контроля по ГОСТ 26629-85. Испытания проведены сертифицированным центром НП "Региональный центр управления энергосбережения" г. Томск (свидетельство № СРО-Э-017-005 от 10.09.2010). Показано, что установка низкоэмиссионной пленки на деревянное окно повышает температуру внутреннего стекла с 10,5 до 15,5 °С. Температура внешнего стекла снижается с -11,6 °С до -13,8 °С. В целом, установка пленки с низкоэмиссионным покрытием вдвое снижает потери тепла через окно, что для условий Сибири дает экономию 7-10% всех энергозатрат на отопление.

8. Проведены эксперименты по созданию макета полностью твердотельного электрохромного устройства на основе тонких пленок оксида вольфрама, оксида никеля и оксида тантала. Устройство представляет собой многослойную структуру, состоящую из пяти тонких пленок, наносимых на стеклянную подложку. В центре располагается слой с ионной проводимостью (твердый электролит), в нашем случае это оксид тантала  $Ta_2O_5$ . С одной стороны к нему прилегает слой с катодной электрохромностью ( $WO_3$ ). Он окрашивается при внедрении в него положительных ионов (в нашем случае протонов). С противоположной стороны находится ионакопительный слой с анодной электрохромностью ( $NiO$ ). Он служит для повышения эффективности работы системы и окрашивается при извлечении из него протонов. Эти три слоя располагаются между двумя прозрачными электропроводящими покрытиями, например,  $ZnO:Ga$ .

Разработка метода изготовления полностью твердотельного электрохромного устройства (ЭХУ) состояла в поиске режимов нанесения всех слоев электрохромного покрытия. Показано, что пленки оксида вольфрама, полученные при повышенных давлениях (0,75 Па) имеют скорость окрашивания и обесцвечивания в 2-8 раз выше, чем пленки, наносимые при низких (0,2 Па) давлениях. Тонкие пленки оксида никеля, получаемые без добавления водорода в рабочую смесь газов, имеют прозрачность в обесцвеченном состоянии не выше 70%. Напыление пленок оксида никеля в водородсодержащей атмосфере позволяет увеличить их прозрачность до 90%. Исследовано влияние степени несбалансированности МРС на протонную проводимость наносимых пленок оксида тантала. Показано, что использование сбалансированного магнетронного распыления позволяет увеличить электропроводность пленок тантала (с  $1 \times 10^{-10}$  до  $4 \times 10^{-10}$  См/см), что ускоряет процессы окрашивания-обесцвечивания. После оптимизации параметров нанесения отдельных слоев были изготовлены образцы полностью твердотельных ЭХУ размером  $10 \times 10$  см<sup>2</sup>. На рис. 27 приведена зависимость прозрачности устройства от времени приложения потенциалов  $\pm 4$  вольт.

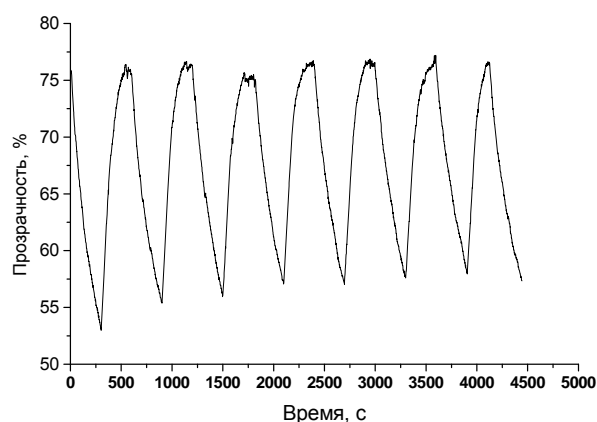


Рис. 27. Зависимость прозрачности образца ЭХУ от времени приложения потенциала величиной  $\pm 4$  вольт.



Экстремумы прозрачности соответствуют изменению полярности приложенного напряжения. Среднее время изменения прозрачности с уровня 55 % до 76 % составляло 240 секунд. Среднее время окрашивания образца от прозрачности 76% до прозрачности 55% составляло 320 секунд, что приемлемо для большинства потенциальных применений.

**В Заключении** сформулированы основные выводы по полученным результатам:

1. Разработаны и исследованы оптимизированные конструкции МРС с дисковым катодом и регулируемой степенью несбалансированности. Получены пространственные распределения характеристик плазмы МРС с электромагнитной катушкой, позволяющей реализовывать различные конфигурации магнитного поля.

Показано, что энергетические распределения ионов в магнетронном разряде являются неравновесными, имеют максимум, соответствующий термализованным частицам, и высокоэнергетический «хвост» с энергиями до 20-30 эВ. Интенсивность высокоэнергетического «хвоста» в распределениях ионов по энергиям зависит от давления в камере и степени несбалансированности магнетрона. Основным процессом, влияющим на распределения ионов по энергиям, является передача энергии от распыленных частиц атомам газа в упругих столкновениях.

2. Показано, что переход разряда в сильноточный режим сопровождается появлением азимутальных неоднородностей плазмы, причем области повышенной концентрации вращаются с линейной скоростью  $\sim 1$  см/мкс в холловском направлении дрейфа электронов. Аналитически показано, что формирование неоднородностей плазмы обусловлено необходимостью переноса электронного тока большой плотности поперек линий магнитного поля. Азимутальная модуляция концентрации прикатодной плазмы приводит к появлению азимутального электрического поля, скрещенного с магнитным полем магнетрона. В этом электрическом поле плазма получает возможность дрейфовать поперек силовых магнитных линий с большей скоростью, кроме того, поперечное электрическое поле дополнительно разогревает плазменные электроны, способствуя локальному повышению концентрации плазмы.

3. Показано, что в протяженных МРС, в частности с цилиндрическими катодами, на линейной части зоны распыления формируются стоячие волны ионизации, в которых периодически изменяются концентрация плазмы и электронная температура. Источником локального возмущения, необходимого для возникновения этих стоячих волн, являются области изменения направления дрейфа электронов. Следствием неравномерности концентрации плазмы является неравномерность скорости распыления катода и толщины наносимых покрытий. Экспериментально показана возможность существенного увеличения области нанесения покрытий с однородностью толщины  $\pm 1$  % и полного устранения ускоренной эрозии концевых частей вращающегося катода цилиндрической МРС. Расширение области равномерного нанесения покрытий достигнуто за счет увеличения на 10-15 % магнитного поля на концах распыляемого катода и включения в поворотную часть магнитной системы дополнительного магнита, увеличивающего радиус кривизны линий магнитного поля в поворотной части. МРС с вращающимся катодом, разработанные на основе полученных результатов имеют коэффициент использования мишени 80% при длине катода более 2 м.

Показано, что в протяженных цилиндрических магнетронах эффективным способом создания несбалансированной конфигурации магнитного поля является

использование рамки из дополнительных разбалансирующих магнитов, расположенных снаружи распыляемого катода. Использование внешних магнитов позволяет получить плотность ионного тока до  $2.5 \text{ mA/cm}^2$  и концентрацию электронов до  $1.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , что в 3-6 раз больше чем в обычном сбалансированном магнетроне. Возможность регулировки плотности ионного тока на подложку позволяет целенаправленно изменять параметры осаждаемой пленки.

4. Разработаны конструкции протяженных ионных источников с замкнутым дрейфом электронов длиной до 3 м. Исследованы режимы работы этих источников. Показано, что режим работы ионного источника с замкнутым дрейфом электронов с низким напряжением горения (300–600 В) и высоким током (1-3 А на метр длины источника) обусловлен возбуждением несамостоятельного разряда с полым катодом в вакуумной камере. Потенциал плазмы в этом режиме составляет 250-400 В относительно стенок камеры, большинство ионов являются термализованными и не имеют направленной скорости, вследствие чего возрастает распыление стенок камеры, а очистка диэлектрических подложек в этом режиме становится неэффективной.

Показано, что обработка поверхности стекла ионным пучком перед нанесением покрытий является эффективным методом повышения адгезии. Оптимальная по времени обработки ионная очистка, обеспечивающая набор дозы обработки порядка  $10^{17}$  ион/ $\text{cm}^2$ , позволяет увеличить среднюю адгезию покрытий нержавеющей стали с 20 до 200  $\text{kg/cm}^2$ , что гарантирует сохранность покрытия при транспортировке.

В экспериментах с нанесением пленок металла не непосредственно после ионной очистки поверхности, а после паузы, длительностью 20-30 мин, включающей, экспозицию образцов при атмосферном давлении, было обнаружено, что при дозе, набранной поверхностью  $5 \cdot 10^{16}$  ион/ $\text{cm}^2$ , кратковременная экспозиция на воздухе приводит к почти двукратному увеличению адгезии. Таким образом, даже после завершения ионной очистки на поверхности обработанного стекла идут физико-химические процессы, способствующие повышению адгезии наносимого впоследствии покрытия.

Показано, что обработка стекла ионами кислорода позволяет, при одной и той же длительности обработки (10 мин), получить адгезию вдвое выше, чем обработка ионами аргона. Последовательная обработка ионами аргона и кислорода позволяет увеличить адгезию еще на 10 – 15%, и довести ее значение до 230  $\text{kg/cm}^2$ .

5. Разработаны источники питания для магнетронных распылительных систем, мощностью до 12 кВт, способные работать в режиме постоянного тока и в импульсном режиме с частотой повторения до 100 кГц. Примененные схемотехнические решения обеспечивают время срабатывания системы дугозащиты менее 1 мкс. Широкие пределы регулировки частоты повторения и коэффициента заполнения импульсов позволяют выбирать оптимальные параметры процесса нанесения покрытий.

Разработан источник питания для возбуждения сильноточного импульсного магнетронного разряда с импульсной мощностью до 800 кВт. Средняя мощность источника составляет 2 кВт, частота повторения импульсов изменяется в пределах 1÷15 кГц, а длительность импульса в пределах 10÷200 мкс.

Разработана серия высоковольтных импульсных источников питания для процессов плазменно-иммерсионной ионной обработки. Источники имеют модульную конструкцию, позволяющую, за счет последовательного включения

модулей генерировать импульсы напряжения амплитудой до 20 кВ без использования высоковольтных полупроводниковых элементов и импульсных трансформаторов. Используемые схемотехнические решения позволяют формировать на выходе ИП импульсы напряжения любой заданной длительности, в том числе с изменяемой амплитудой напряжения.

Разработан источник импульсов сложной формы для подачи электрического смещения на подложку в процессах нанесения тонкопленочных покрытий. Особенностью устройства является возможность подачи на подложку положительного потенциала, что повышает стабильность процесса нанесения диэлектрических покрытий за счет периодического снятия заряда с поверхности растущей пленки и ускоренного гашения катодного пятна при возникновении дугового разряда. В дополнение к потенциалу смещения амплитудой до 1200 В ИП может формировать высоковольтные импульсы амплитудой до 3 кВ, частотой повторений до 15 кГц и длительностью до 40 мкс.

Разработанные серии источников электропитания позволяют создавать комплексы оборудования для ионно-плазменной модификации поверхности и реализовать большинство методов магнетронного нанесения тонкопленочных покрытий на подложки большой площади. Диапазоны изменения рабочих параметров источников питания обеспечивают широкие возможности для выбора технологических режимов нанесения покрытий, позволяя тем самым получать покрытия с более высокими эксплуатационными характеристиками.

6. Разработаны, изготовлены, запущены в эксплуатацию технологические установки периодического действия, для нанесения многослойных низкоэмиссионных покрытий на архитектурные стекла с размером  $1,6 \times 2,5 \text{ м}^2$ . Установки оснащены протяженными МРС с цилиндрическими катодами (4 шт.) длиной 1800 мм и протяженным ионным источником с анодным слоем длиной 1700 мм. Структура наносимого низкоэмиссионного покрытия:  $\text{TiO}_2$ /нерж. сталь /Ag/нерж. сталь/ $\text{TiO}_2$ . Производительность установок составляет 4-5 тыс.  $\text{м}^2$  стекла с низкоэмиссионным покрытием в месяц. Установки успешно эксплуатируются в г. Сургут и г. Красноярск.

Разработана автоматизированная опытно-промышленная установка для нанесения низкоэмиссионных покрытий на рулонные полимерные пленки шириной до 1200 мм. Установка оснащена двумя протяженными МРС с планарным катодом, МРС с цилиндрическим катодом длиной 1700 мм и ионным источником с анодным слоем длиной 1400 мм. Структура наносимого покрытия  $\text{TiO}_2/\text{ZnO:Ga}/\text{Ag}/\text{ZnO:Ga}/\text{TiO}_2$ .

Создана установка для нанесения углеродных и углеводородных покрытий на габаритные детали с площадью поверхности до  $1 \text{ м}^2$ . Установка оснащена двумя протяженными цилиндрическими несбалансированными МРС с графитовыми катодами, и двумя протяженными ионными источниками с анодным слоем. Технологические источники обеспечивают осаждение твердых (до 26 ГПа) а-С и а-С:Н пленок со скоростью роста выше 300 нм/ч.

Создана автоматизированная вакуумная установка для ионно-плазменного нанесения сверхтвердых нанокompозитных покрытий. Установка оснащена двумя протяженными планарными несбалансированными МРС, двумя протяженными ионными источниками с анодным слоем.

7. Разработана методика нанесения износостойких аморфных а-С:Н пленок с помощью протяженного ионного источника с замкнутым дрейфом электронов на

диэлектрические подложки большой площади. Полученные углеводородные пленки характеризуются достаточно высокой твердостью ( $\sim 11$  ГПа), низкой шероховатостью ( $\sim 0.13$  нм) и хорошей адгезией.

Показана возможность нанесения а-С пленок методом импульсного несбалансированного магнетронного распыления. При сбалансированном импульсном магнетронном распылении наиболее твердые (13 ГПа) пленки были получены при использовании импульсного высоковольтного смещения подложки амплитудой  $-3.4$  кВ и длительностью 40 мкс. Полученные пленки отличаются высокой адгезией, обладают нанокристаллической структурой и содержат 21-23 %  $sp^3$ -связанного углерода. При несбалансированном импульсном магнетронном распылении твердые (26 ГПа) покрытия были получены при использовании низковольтного смещения подложки амплитудой  $-400$  В, длительностью 10 мкс и частотой 20 кГц. При этом толстые покрытия (1-2 мкм) с удовлетворительной адгезией были получены путем напыления чередующихся твердых и мягких углеродных нанослоев толщиной 30-40 нм.

8. Экспериментально показано, что использование импульсного магнетронного распыления с частотой 100 Гц и скважностью 8 позволяет снизить толщину образования сплошной пленки серебра с 8 нм, характерной для распыления на постоянном токе, до 4 нм. При толщине пленки серебра 8 нм, использование импульсного режима позволяет увеличить коэффициент отражения в ИК-диапазоне с 83% до 89%, снизить удельное сопротивление с  $2,38 \times 10^{-5}$  Ом $\times$ см до  $1,91 \times 10^{-5}$  Ом $\times$ см.

Исследована деградация пленок серебра толщиной до 10 нм, находящихся длительное время на открытом воздухе. Обнаружено, что со временем на поверхности пленки образуются дефекты, размер которых увеличивается со временем. В области дефектов происходит собирание серебра в агломераты, высотой до 50-60 нм

Показано, что предварительная имплантация поверхности подложки ионами титана с дозой  $5 \times 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> позволяет на порядок замедлить деградацию ультратонких пленок серебра на открытом воздухе.

9. Разработана технология нанесения пятислойных низкоэмиссионных покрытий с медным и серебряным функциональными слоями на архитектурное стекло. Определены рабочие параметры каждой стадии процесса. Показано, что нанесение слоев серебра и нержавеющей стали в импульсном режиме работы МРС улучшает оптические характеристики пленок.

Методом реактивного магнетронного распыления получены прозрачные проводящие пленки легированного алюминием оксида цинка при низких температурах подложек (до 110 °С). Показано, что использование импульсного биполярного питания магнетрона позволяет снизить негативное влияние бомбардировки подложки ускоренными атомами и отрицательными ионами кислорода и получить прозрачные пленки с удельным сопротивлением  $\rho = 5 \cdot 10^{-4}$  Ом $\cdot$ см и коэффициентом отражения в ИК диапазоне 85 %.

Экспериментально показано, что использование несбалансированного режима работы магнетрона позволяет снизить удельное сопротивление прозрачных проводящих пленок легированного галлием оксида цинка, нанесенных при температуре подложки 20 °С, с  $10^{-3}$  Ом $\times$ см до  $8 \times 10^{-4}$  Ом $\times$ см.

Исследованы оптические характеристики многослойных низкоэмиссионных покрытий типа «оксид-серебро-оксид» на полиэтилентерефталатной (лавсановой)

пленке. В качестве барьерных слоев в такой структуре впервые было предложено использовать слои легированного галлием оксида цинка, наносимого магнетронным распылением керамического проводящего  $\text{ZnO:Ga}_2\text{O}_3$  катода в не содержащей кислород атмосфере. Характеристики покрытий были оптимизированы экспериментально. Показано, что оптимальной с точки зрения влагостойкости, прозрачности в видимом диапазоне и отражения в ИК области является структура  $\text{TiO}_2(10_{\text{нм}})/\text{ZnO:Ga}(20_{\text{нм}})/\text{Ag}(9_{\text{нм}})/\text{ZnO:Ga}(28_{\text{нм}})/\text{TiO}_2(20_{\text{нм}})$ , с прозрачностью в видимом диапазоне 82 %, отражением в ИК области 93 % и поверхностным сопротивлением 11-13 Ом/кв.

Показана перспективность использования низкоэмиссионных покрытий на основе медного функционального слоя со структурой  $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ . Покрытие со структурой  $\text{TiO}_2(20_{\text{нм}})/\text{Cu}(11_{\text{нм}})/\text{TiO}_2(60_{\text{нм}})$  обладает прозрачностью 60 % и отражением в ИК области 84 %. Изменением толщины просветляющих слоев  $\text{TiO}_2$  возможно получение покрытий с различными оттенками красного цвета вплоть до нейтрального серого цвета. Показано, что использование сильноточного импульсного магнетронного разряда для нанесения металлических слоев низкоэмиссионных покрытий позволяет до 67% увеличить прозрачность в видимом диапазоне.

Разработана методика применения полимерной пленки с низкоэмиссионным покрытием, позволяющая в два раза увеличить коэффициент приведенного сопротивления теплопередаче оконного блока. Теплотехнические исследования разработанных макетов светопрозрачных конструкций с низкоэмиссионной пленкой показали увеличение приведенного сопротивления теплопередаче с  $0,38 \text{ м}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{Вт}$  для окна марки ОР-15-13,5 до  $0,73 \text{ м}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{Вт}$  при использовании одной низкоэмиссионной пленки с покрытием на основе серебра.

10. Определены оптимальные режимы нанесения всех слоев многослойного твердотельного тонкопленочного электрохромного устройства. Показано, что пленки оксида вольфрама, полученные при повышенных давлениях (0,75 Па) имеют скорость окрашивания и обесцвечивания в 2-8 раз выше, чем пленки, наносимые при низких (0,2 Па) давлениях. Тонкие пленки оксида никеля, получаемые без добавления водорода в рабочую смесь газов, имеют прозрачность в обесцвеченном состоянии не выше 70%. Напыление пленок оксида никеля в водородсодержащей атмосфере позволяет увеличить их прозрачность до 90%. Исследовано влияние степени несбалансированности МРС на протонную проводимость наносимых пленок оксида тантала. Показано, что использование сбалансированного магнетронного распыления позволяет увеличить удельную электропроводность пленок тантала (с  $1 \times 10^{-10}$  до  $4 \times 10^{-10}$  См/см). Изготовлено твердотельное электрохромное устройство размером  $10 \times 10 \text{ см}^2$  со следующими характеристиками: прозрачность в обесцвеченном состоянии 77%, прозрачность в окрашенном состоянии 38%. Среднее время изменения прозрачности с уровня 55 % до 76 % составляло 240 секунд. Среднее время окрашивания образца от прозрачности 76% до прозрачности 55% составляло 320 секунд, что приемлемо для большинства потенциальных применений.

#### **Основные публикации по теме диссертации:**

1. С.П. Бугаев, А.Н. Захаров, К.В. Оскомов, Н.С. Сочугов Электрохромизм в пленках триоксида вольфрама, полученных методом реактивного магнетронного распыления вольфрамовой мишени // Изв. ВУЗов Физика. – 1996. – Т. 39 – № 5. – С. 4-9.

2. S.P. Bugaev, N.N. Koval, N.S. Sochugov, A.N. Zakharov Investigation of a High-Current Pulsed Magnetron Discharge Initiated in the Low - Pressure Diffuse Arc Plasma // Proc. of XVII-th ISDEIV, Berkeley, California. – 1996. – July 21-26. p. 1074–1076.
3. С.П. Бугаев, А.Н. Захаров, О.Б. Ладыженский, Н.С. Сочугов Высокоскоростное нанесение защитных пленок оксида алюминия методом реактивного магнетронного распыления // Физика и химия обработки материалов. – 1999. – №2. – с. 46-49.
4. S.P. Bugaev, N.S. Sochugov Production of Large Area Coatings on Glasses and Plastics // Surface and Coating Technology. – 2000. – V. 131. – p.472-478.
5. Zakharov A.N., Bugaev S.P., Kovsharov N.F., Ladyzhensky O.B., Sochugov N.S. Spatial and energetic characteristics of ion-plasma flux formed by Hall current accelerator // Proc. of 5<sup>th</sup> Conference on modification of materials with particle beams and plasma flows. – Tomsk, Russia, September 24-29. – 2000. – p. 211-213.
6. A.A. Solovjev, S.P. Bugaev, A.N. Zakharov, K.V. Oskomov, N.S. Sochugov Plasma-immersion Ion Deposition of Amorphous Hydrogenated Diamond-like Films on Dielectric Substrates // Proc. of 5<sup>th</sup> Conference on modification of materials with particle beams and plasma flows. – Tomsk, Russia, September 24-29. – 2000. – p. 484-488.
7. S.P. Bugaev, N.F. Kovsharov, O.B. Ladyzhensky, N.S. Sochugov Large-Area Coatings on Dielectric Substrate // Proc. of 5<sup>th</sup> Conference on modification of materials with particle beams and plasma flows. – Tomsk, Russia, September 24-29. – 2000. – p. 17-21.
8. S.P. Bugaev, K.V. Oskomov, N.S. Sochugov Deposition of highly adhesive amorphous carbon films with the use of preliminary plasma – immersion ion implantation // Surface and Coating Technology. – 2002. – V. 156 – p. 311-316.
9. S.P. Bugaev, A.N. Zakharov, K.V. Oskomov, N.S. Sochugov, and A.A. Solovjev Rotating Cylindrical Magnetrons and Accelerators with Anode Layer for Large – Area Film Deposition Technologies // Proc. of 11<sup>th</sup> International Congress on Plasma Physics. – Sydney, Australia, July 15-19. – 2002. – p. 373 - 376.
10. С.П. Бугаев, Н.Ф. Ковшаров, Н.С. Сочугов, О.Б. Ладыженский Технологическая установка «ВНУК» для нанесения теплоотражающих покрытий на архитектурные стекла // Докл. VI конф. Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц. – г. Томск, 23-29 сентября. – 2002. – с. 43-46.
11. А.А. Соловьев, А.Н. Захаров, Н.С. Сочугов Цилиндрическая магнетронная распылительная система с вращающимся катодом // Докл. VI конф. Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц. – г. Томск, 23-29 сентября. – 2002. – с. 625-628.
12. А.Н.Захаров, С.П.Бугаев, О.Б.Ладыженский, Н.Ф.Ковшаров, Н.С. Сочугов, Р.М. Распутин Технология нанесения многослойных спектрально-селективных покрытий на архитектурное стекло // Докл. VI конф. Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц. – г. Томск, 23-29 сентября. – 2002. – с. 617-620.
13. К.В. Оскомов, С.П. Бугаев, Н.С. Сочугов Использование наноиндентации и атомно-силовой микроскопии для исследования поверхностных свойств аморфных углеводородных покрытий // Докл. VI конф. Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц. – г. Томск, 23-29 сентября. – 2002. – с. 658-661.

14. О.Б. Ладыженский, В.М. Заславский, Н.Ф. Ковшаров, Н.С. Сочугов, Р.М. Распутин Ионно – плазменная обработка поверхности как способ увеличения адгезии металлических пленок // Докл. VI конф. Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц. – г. Томск, 23-29 сентября. – 2002. – с. 552-554.
15. Hui-Gon Chun, Konstantin V. Oskomov, Nikolay S. Sochugov, Yong-Zoo You, and Tong-Yul Cho Plasma-Immersion Ion Deposition of Hydrogenated Diamond-like Carbon Films on Dielectric Substrates // Journal of the Korean Vacuum Science and Technology. – 2002. – Vol. 6. – No. 4. – p. 143-148.
16. Hui-Gon Chun, Konstantin V. Oskomov, Yong-Zoo You, Nikolay S. Sochugov, and Sergey V. Rabotkin Diamond-Like Carbon Films Deposited by Pulsed Magnetron Sputtering System with Rotating Cathode // Journal of the Korean Institute of Surface Engineering. – 2003. – Vol. 36. – No. 1. – p. 296-300.
17. K. Oskomov, H.G. Chun, N. Sochugov, S. Rabotkin Pulsed Magnetron Sputtering System with Rotating Graphite Cathode for Diamond-Like Carbon Films Deposition // Proc. of 7<sup>th</sup> Korea – Russia Int. Symposium on Science and Technology, University of Ulsan, Ulsan, Korea, June 28 – July 6. – 2003. – p. 76-81.
18. H.G. Chun, A. Soloviev, N. Sochugov, A. Zakharov Extended Unbalanced Magnetron Sputtering System with a Cylindrical Cathode // Proc. of 7<sup>th</sup> Korea – Russia Int. Symposium on Science and Technology, University of Ulsan, Ulsan, Korea, June 28 – July 6. – 2003. – p. 30-35.
19. N. Sochugov. Extended Unbalanced Magnetron Sputtering System with a Cylindrical Cathode // Proc. of 2<sup>th</sup> Korea – Russia ISTC Workshop, University of Ulsan, Ulsan, Korea, June 28 – July 2. – 2003. – p. 387-392.
20. Sergei P. Bugaev<sup>†</sup>, Konstantin V. Oskomov, Andrew A. Solovjev, Nikolay S. Sochugov, and Alexander N. Zakharov Improvement of Coating Deposition and Target Erosion Uniformity in Rotating Cylindrical Magnetrons // Laser and Particle Beams. – 2003. – Vol. 21 – p. 279-283.
21. Магнетронная распылительная система: пат. 2242821 Рос. Федерация: МПК<sup>7</sup> H 01 J 37/317, 37/34, C 23 C 14/35 / Сочугов Н.С., Соловьев А.А., Захаров А.Н.; заявитель и патентообладатель Институт сильноточной электроники СО РАН – № 2002127865/02; заявл. 17.10.2002; опубл. 20.12.2004, Бюл. №35.
22. Способ получения прозрачных проводящих покрытий: пат. 2451768 Рос. Федерация: МПК<sup>7</sup> C 23 C 14/08, 14/35 / Сочугов Н.С., Захаров А.Н.; Соловьев А.А., Работкин С.В. заявитель и патентообладатель Институт сильноточной электроники СО РАН – № 2009147628/02; заявл. 21.12.2009; опубл. 27.05.2012, Бюл. № 15.
23. Малогабаритное магнетронное распылительное устройство: пат. 2390580 Рос. Федерация: МПК<sup>7</sup> C 14/35, 14/56 / Работкин С.В., Соловьев А.А., Сочугов Н.С. заявитель и патентообладатель Институт сильноточной электроники СО РАН – № 2008141193/02; заявл. 16.10.2008; опубл. 27.05.2010, Бюл. № 15. Sergei P. Bugaev<sup>†</sup>, Hui-Gon Chun, Konstantin V. Oskomov, Nikolay S. Sochugov, and Alexander N. Zakharov Amorphous hydrogenated carbon films deposited by closed-drift ion source // Laser and Particle Beams. – 2003. – Vol. 21 – p. 285-289.
24. А.Н. Захаров, А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов Повышение эффективности цилиндрических магнетронных распылительных систем с вращающимся катодом. // Прикладная физика. – 2003. – №5. – с. 41-46.
25. Hui-Gon Chun, Konstantin V. Oskomov, Nikolay S. Sochugov, Jing-Hyuk Lee, Yong-Zoo You, and Tong-Yul Cho Hydrocarbon Plasma of a Low-Pressure Arc

Discharge for Deposition of Highly-Adhesive Hydrogenated DLC Films // Journal of the Korean Society of Semiconductor Equipment Technology. – 2003. – V. 2. – No. 1. – p. 1-5.

26. Konstantin V. Oskomov, Hui-Gon Chun, Tong-Yul Cho, Nikolay S. Sochugov, and Yong-Zoo You Plasma-Immersion Ion Deposition of Hydrogenated Diamond-like Carbon Films on Dielectric Substrates // Journal of the Korean Vacuum Science and Technology. – 2002. – V. 6. – No. 4. – p. 143-148.

27. Konstantin V. Oskomov, Hui-Gon Chun, Yong-Zoo You, Jing-Hyuk Lee, Kwang-Bok Kim, Tong-Yul Cho, Nikolay S. Sochugov, and Alexander N. Zakharov Pulsed Magnetron Sputtering Deposition of DLC Films. Part I: Low-Voltage Bias-Assisted Deposition // Journal of the Korean Institute of Surface Engineering. – 2003. – V. 36. – No. 1. – p. 27-33.

28. Hui-Gon Chun, Jing-Hyuk Lee, Yong-Zoo You, Yong-Duek Ko, Tong-Yul Cho, Konstantin V. Oskomov, Nikolay S. Sochugov, and Alexander N. Zakharov Pulsed Magnetron Sputtering Deposition of DLC Films. Part II: High-Voltage Bias-Assisted Deposition // Journal of the Korean Institute of Surface Engineering. – 2003. – V. 36. – No. 2. – p. 148-154.

29. S. P. Bugaev, N.S. Sochugov, N. F. Kovsharov, and O. B. Ladyzhensky An Experience of Low-E Glass Production on the “VNUK” Series Batch Type Coaters // Proc. of 4<sup>th</sup> International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology. – Minsk, Byelorussia, September 16-19. – 2003. – p.443-446.

30. A.N Zakharov, S.V.Rabotkin, and N.S. Sochugov Influence of Magnetic Field Configuration on Sputtering Uniformity in Magnetron with Cylindrical Cathodes // Proc. of 4<sup>th</sup> International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology. – Minsk, Byelorussia, September 16-19. – 2003. – p. 495-498.

31. K.V. Oskomov, S.V. Rabotkin, and N.S. Sochugov Pulsed Magnetron Sputtering System with Rotating Graphite Cathode for Diamond-Like Carbon Films Deposition // Proc. of 4<sup>th</sup> International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology. – Minsk, Byelorussia, September 16-19. – 2003. – p.499-502.

32. H.-G. Chun, Y.-Z. You, A.A. Soloviev, N.S. Sochugov, and A.N. Zakharov Role of Magnetic Field Configuration in a Performance of Extended Magnetron Sputtering System with a Cylindrical Cathode // Journal of the Korean Society of Semiconductor Equipment Technology. – 2003. – V. 2. – No. 3. – p. 19-24.

33. К.В.Оскомов, С.В.Работкин, Н.С.Сочугов Характеристики пленок ZnO:Al, полученных методом реактивного магнетронного распыления Zn:Al мишени // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – №5. – с. 56 – 60.

34. Oskomov K.V., Rabotkin S.V., Sochugov N.S., Soloviev A.A. Properties of Nanolayered Carbon Films Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering Deposition // Proc. of 7<sup>th</sup> Conference on modification of materials with particle beams and plasma flows. – Tomsk, Russia, July 25-29. – 2004. – p. 409-412.

35. Rabotkin S.V., Oskomov K.V., Sochugov N.S. Optimization of ZnO:Al Film Deposition Process by Reactive Magnetron Sputtering of Zn:Al Target // Proc. of 7<sup>th</sup> Conference on modification of materials with particle beams and plasma flows. – Tomsk, Russia, July 25-29. – 2004. – p. 473-476.

36. N. Sochugov Use of Hall-Current Closed Drift Ion Source for PECVD of High Adhesive Diamond – Like and Diamond Films // Proc. of 3<sup>th</sup> Korea – Russia ISTC Workshop, Korean Institute of Machinery and Materials. – Korea, June 29 – July 3. – 2004. – p. 4-10.



37. Oskomov K.V., Rabotkin S.V., Sochugov N.S., Zakharov A.N., Kovsharov N.F. Magnetron Sputtering of Al-doped Zinc Oxide: DC and DC-pulsed Modes // Изв. Вузов Физика. – 2006. – №8. Приложение. – с. 453–456.
38. Oskomov K.V., Rabotkin S.V., Sochugov N.S., Zakharov A.N., Kovsharov N.F. Deposition of Al-doped Zinc Oxide on PET Substrates by Reactive Magnetron Sputtering // Изв. Вузов Физика. – 2006. – №8. Приложение. – с. 457–459.
39. Soloviev A.V., Sochugov N.S., Oskomov K.V. Ellipsometric Studies of Thin Silver Films Deposited by DC Sputtering // Изв. Вузов Физика. – 2006. – №8. Приложение. – с. 488–490.
40. Soloviev A.V., Sochugov N.S., Oskomov K.V., Kovsharov N.F. Film Thickness Distribution in Magnetron Sputtering System with the Round Cathode // Изв. Вузов Физика. – 2006. – №8. – Приложение. – с. 491–493.
41. Oskomov K.V., Korotaev A.D., Sochugov N.S., Soloviev A.A. Reactive Magnetron Sputtering Deposition of Nanocomposite Al-Si-B-N Coatings // Proc. of 8<sup>th</sup> Conference on modification of materials with particle beams and plasma flows. – Tomsk, Russia, September 10-15. – 2006. – p. 542–545.
42. А.Н. Захаров, К.В. Оскомов, С.В. Работкин, Н.С. Сочугов Низкотемпературное магнетронное осаждение прозрачных проводящих пленок легированного алюминием оксида цинка // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – №3. – с.35-41.
43. Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Оскомов К.В. Influence of Deposition Parameters on Properties of Magnetron Sputtered Ag Films // Изв. вузов. Физика. – 2007. – №9 (Приложение). – с. 453 – 456.
44. Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Оскомов К.В. Structure and Degradation Mechanism of Thin Silver Films deposited by Magnetron Sputtering // Изв. вузов. Физика. – 2007. – №. 9 (Приложение). – с. 394 – 397.
45. Захаров А.Н., Оскомов К.В., Сочугов Н.С. Transparent Conducting Al-doped Zinc Oxide Films Reactively Sputtered on PET Substrates // Изв. вузов. Физика. – 2007. – №.9 (Приложение). – с. 457 – 459.
46. A.N. Zakharov, K.V. Oskomov, N.S. Sochugov Transparent and Conducting ZnO:Al and ZnO:Ga Films Prepared by Magnetron Sputtering // Proc. of 9<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, Russia, September 21-26. – 2008. – p. 572-575.
47. K.V. Oskomov, N.F. Kovsharov, N.S. Sochugov, A.A. Soloviev Ion Energy Distribution Functions in an Unbalanced Magnetron Sputtering System Developed for a-C Films Deposition // Proc. of 9<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, Russia, September 21-26. – 2008. – p. 635-638.
48. A.A. Soloviev, N.F. Kovsharov, N.S. Sochugov Investigation of Magnetron Sputtering System with Electromagnetic Coil // Proc. of 9<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, Russia, September 21-26. – 2008. – p. 558-561.
49. А.А. Соловьев, А.Н. Захаров, С.В. Работкин, К.В. Оскомов, Н.С. Сочугов Характеристики плазмы несбалансированной магнетронной распылительной системы и их влияние на параметры покрытий ZnO:Ga // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – №2. – с.58-65.

50. А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, К. В. Оскомов, С. В. Работкин Исследование характеристик плазмы несбалансированной магнетронной распылительной системы // Физика плазмы. – 2009. – Т. 35. – № 5. – с. 443–452.
51. К.В. Оскомов, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьев, С.В. Работкин Твердые нанокристаллические углеродные покрытия на основе фуллерита // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – В. 19. – с 20-29.
52. А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, К. В. Оскомов Влияние остаточных напряжений в покрытиях TiN на удельные потери в анизотропной электротенической стали // Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 109. – № 2. – с. 120–129.
53. А.Н. Захаров, К.В. Оскомов, С.В. Работкин, А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов Пленки легированного галлием оксида цинка, нанесенные с использованием несбалансированной магнетронной распылительной системы // Журнал технической физики. – 2010. –Т. 80. –вып. 5. – с. 127-131.
54. Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Оскомов К.В., Захаров Н.А. Свойства многослойных ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga покрытий, наносимых магнетронным распылением // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46. – № 4. – с. 361–366.
55. M. C. Salvadori, F. S. Teixeira, W. W. R. Araújo, L. G. Sgubin, N. S. Sochugov, R. E. Spirin, and I. G. Brown. A high voltage pulse power supply for metal plasma immersion ion implantation and deposition // Rev. Sci. Instrum. – 2010. – V. 81. – p. 124703-1 - 124703-5.
56. Zakharov A.N., Oskomov K.V., Sochugov N.S. Optical properties of magnetron deposited SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films // Proc. X Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, Russia, September 19—24. – 2010. – p. 583—586.
57. Rabotkin S.V., Zakharov A.N., Soloviev A.A., Sochugov N.S. Electrochromic properties of WO<sub>3</sub>- and NiO- films obtained by reactive magnetron sputtering method // Proc. X Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, Russia, September 19—24. – 2010. – p. 636—639.
58. А. В. Козырев, Н. С. Сочугов, К. В. Оскомов, А. Н. Захаров, А. Н. Одиванова Оптические исследования неоднородностей в плазме сильноточного импульсного магнетронного разряда // Физика плазмы. – 2011. – т. 37. – № 6. – с. 1–7.
59. Работкин С.В., Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Захаров А.Н., Оскомов К.В., Ковшаров Н.Ф. Полимерная пленка с низкоэмиссионным покрытием для снижения тепловых потерь через светопрозрачные конструкции // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – №11/2. – с. 169-175.
60. Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Оскомов К.В. Ионно-плазменные методы нанесения тонких пленок. LAP Lambert Academic Publishing: 2011. – 196 с. (ISBN978-3-8443-5380-8).
61. А. Н. Захаров, Н. Ф. Ковшаров, К. В. Оскомов, С. В. Работкин, А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов Свойства низкоэмиссионных покрытий на основе Ag и Cu, нанесенных на полимерную пленку методом магнетронного распыления // Перспективные материалы. – 2012. – №2. – с. 62-70.
62. Козырев А.В., Сочугов Н.С., Захаров А.Н., Оскирко В.О., Семенов В.А., Семенюк Н.С. Генератор объемной плазмы высокой плотности на основе сильноточного импульсного магнетронного разряда // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 2. – с. 61-67.

Усл. печ. л. 2. Тираж 100 экз. Заказ №312

---

Отпечатано в типографии издательства ИОА СО РАН  
634021, г. Томск, пл. Академика Зюева, 1