

# Свойства низкоэмиссионных покрытий на основе Ag и Cu, нанесенных на полимерную пленку методом магнетронного распыления

А. Н. Захаров, Н. Ф. Ковшаров, К. В. Оскомов,  
С. В. Работкин, А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов

---

Приведены результаты экспериментов по нанесению на полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) пленку многослойных низкоэмиссионных покрытий со структурой “оксид – металл – оксид” методом магнетронного распыления. Исследованы составы покрытий, которые бы обеспечили их высокую влагостойкость и возможность эксплуатации вне герметичных стеклопакетов. Предложены покрытия со структурой  $\text{TiO}_2/\text{ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga/TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{Cu/TiO}_2$ , изучены их оптические и электрофизические характеристики. Определены оптимальные толщины слоев покрытия, позволяющие получить наилучшее соотношение прозрачности покрытия в видимом диапазоне с отражением в ИК-области спектра. Показано, что низкоэмиссионные покрытия на основе Ag обладают более высокой прозрачностью (82 %) и отражением в ИК-области (93 %) чем покрытия на основе Cu, для которых данные характеристики составляют 60 % и 84 %, соответственно.

**Ключевые слова:** низкоэмиссионные покрытия, полимерная пленка, ПЭТФ, магнетронное распыление, энергосберегающие технологии, многослойные структуры.

---

The results of experiments on the deposition of multilayer low-emission coatings with the structure of “oxide – metal – oxide” on polyethylene terephthalate film by magnetron sputtering are presented. The purpose of this work was to find the composition of the coatings, which has high moisture resistance and the possibility to operate outside the sealed glass units. For this purpose coatings with the structure  $\text{TiO}_2/\text{ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga/TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{Cu/TiO}_2$  have been proposed and their optical and electrical characteristics have been investigated. The optimum thickness of coating layers, which provides a good ratio of coating transparency in the visible range with the reflection in the infrared spectral region, was obtained. It was shown that low-emission coatings based on Ag layer have a higher transparency (82%) and the reflection in the infrared region (93%) than coatings based on Cu layer, for which these characteristics are 60% and 84%, respectively.

**Keywords:** low-emission coatings, polymer film, PET, magnetron sputtering, energy-saving technologies, multi-layered structure.

---

## Введение

В настоящее время в дизайне архитектурных строений и транспортных средств прослеживается тенденция к увеличению площади остекления. Однако известно, что до 40 % тепловых потерь в жилых зданиях и промышленных объектах приходится на утечку тепла через прозрачные ограждения (окна, балконы, витрины и т.д.) [1]. При этом доля радиационной компоненты составляет примерно 2/3 этих потерь, и только 1/3 приходится на теплопроводность. Для снижения потерь тепла за счет теплового излучения

во всем мире в настоящее время широко используется остекление с низкоэмиссионными (теплосберегающими) покрытиями, обладающими высокой прозрачностью ( $T > 80\%$ ) в видимом диапазоне ( $\lambda = 350 - 700$  нм) и высоким коэффициентом отражения ( $R \approx 90\%$ ) в инфракрасном (тепловом) диапазоне ( $\lambda = 5 - 25$  мкм).

Как правило, теплосберегающие покрытия содержат тонкую полупрозрачную плёнку металла, обладающую большим коэффициентом отражения в ИК-области (обычно это серебро), и слои диэлектриков для просветления в видимой области

спектра [2, 3]. В качестве слоев диэлектрика используют прозрачные оксиды и сульфиды, такие как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ . Теплосберегающие свойства покрытия могут быть улучшены путем увеличения количества слоев в нем, как, например, в структуре  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  [4]. Несмотря на то, что основными критериями качества низкоэмиссионных покрытий являются коэффициент пропускания света в видимой области и сопротивление тепловому потоку (отражение в ИК-области), немаловажную роль играет стабильность покрытия к воздействию окружающей среды. Установлено, что влага усиливает миграцию атомов серебра в пленке, приводя к ее агломерации. Вследствие этого даже низкоэмиссионные покрытия на основе серебра, имеющие структуру диэлектрик/серебро/диэлектрик, должны быть тщательно упакованы с использованием влагопоглотителей во время хранения или транспортировки [5] и применены только в составе герметичного стеклопакета покрытием внутрь. Для повышения коррозионной стойкости серебра иногда используют его легирование Au, Pd, Pt, Cu или другими металлами [6]. Контроль границы раздела между поверхностью серебра и диэлектриком является важнейшим фактором для предотвращения деградации слоя Ag. Поэтому обычно пленка серебра заключается между тонкими (толщиной порядка 1 нм) барьерными слоями из коррозионно-стойкого металла или сплава [7]. Их задача состоит еще и в том, чтобы защитить серебряную пленку от воздействия химически активных ионов кислорода, которые присутствуют в плазме при осаждении просветляющих (оксидных) слоев. Барьерные слои, с одной стороны, должны быть как можно тоньше, чтобы не очень сильно снижать пропускание видимого света, а с другой стороны, достаточно плотными, чтобы защитить пленку серебра.

Поскольку стекло с низкоэмиссионным покрытием необходимо обязательно устанавливать в герметичный стеклопакет, то решение проблемы теплоизоляции окон в большинстве случаев требует проведения дорогостоящей операции по полной замене оконного блока. Менее затратным вариантом повышения теплоизоляции существующих окон может стать использование гибких полимерных пленок с низкоэмиссионным покрытием, которые крепятся к остеклению.

Цель данной работы — поиск оптимального состава и исследование характеристик низкоэмиссионных покрытий со структурой диэлектрик/металл/диэлектрик, нанесенных на ПЭТФ (лавсановую) пленку и обладающих влагостойкостью, достаточной для эксплуатации вне герметичных стеклопакетов.

В качестве металлических слоев в теплосберегающих покрытиях обычно используют металлы с хорошей электрической проводимостью, такие как Au, Ag и Al. Из данных металлов серебро обладает наименьшим коэффициентом поглощения (5 %), который для Au и Al равен 8 и 30 %, соответственно [8]. По этой причине Ag и Cu, как альтернативный вариант, были выбраны в качестве материала проводящего слоя. Медь не получила широкого распространения в низкоэмиссионных покрытиях, хотя в отличие от серебра также обладает низким удельным сопротивлением и при этом не склонна к агломерации под воздействием влаги или повышенной температуры. Материалом просветляющего (антиотражающего) слоя был выбран диоксид титана, обладающий высоким коэффициентом преломления  $n = 2,5$ . Для защиты Ag слоя в процессе реактивного осаждения  $\text{TiO}_2$  нами предложено вместо металлических барьерных слоев, которые, несмотря на субнанометровую толщину, заметно снижают результирующую прозрачность покрытия, использовать тонкие пленки оксида цинка легированного галлием  $\text{ZnO}:\text{Ga}$ . Достоинством данного материала является возможность осаждения путем распыления  $\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3$  катода в атмосфере чистого Ag, что предотвращает окисление поверхности Ag слоя при нанесении диэлектрических слоев.

### **Экспериментальная часть**

Осаждение покрытий проводили в вакуумной напылительной установке с цилиндрической вакуумной камерой, имеющей длину 1,2 м и диаметр 1,2 м, оснащенной тремя протяженными магнетронными распылительными системами, ионным источником с замкнутым дрейфом электронов (для предварительной ионно-плазменной очистки подложек) и вращающимся барабаном для крепления полимерной пленки размером до  $700 \times 2000$  мм<sup>2</sup>. Для распыления Ti, Ag или Cu использовали магнетроны с цилиндрическими вращающимися катодами диаметром 89 мм и длиной 950 мм, которые, в отличие от традиционных планарных магнетронов, имеют высокую степень использования материала катода (до 80%) [9]. Для осаждения слоев  $\text{ZnO}:\text{Ga}$  применяли магнетрон планарной конструкции с прямоугольным катодом состава  $\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3$  (3,5 ат.%) размером  $900 \times 140$  мм<sup>2</sup>, поскольку изготовление керамических катодов в трубчатой форме экономически нецелесообразно. Однородность толщины наносимых покрытий на участке длиной 700 мм составляла  $\pm 2 - 5$  %. Осаждение покрытий осуществляли при комнатной температуре на образцы ПЭТФ-пленки

размером  $400 \times 200 \text{ мм}^2$  и толщиной 110 мкм производства ОАО «ТАСМА», Россия.

Нанесение покрытия выполняли в одном технологическом цикле. Предварительно подложку в течение 5 мин обрабатывали ионным пучком, генерируемым ионным источником с замкнутым дрейфом электронов. Разрядное напряжение при этом составляло 1,5 кВ, а ток разряда 100 мА. Осаждение первого слоя  $\text{TiO}_2$  проводили в смеси аргона с воздухом при давлении 2 – 3 мТорр, в импульсном режиме распыления на частоте 1 кГц и средней мощности разряда 7 кВт. Толщину слоев — 6 – 50 нм регулировали количеством оборотов барабана в процессе осаждения. За один оборот барабана, скорость вращения которого составляла 1 об./мин, при указанных условиях осаждалась пленка толщиной 2 нм. Далее наносили первый слой легированного галлием оксида цинка в режиме на постоянном токе с мощностью разряда 1 кВт при давлении 1 мТорр. Мощность разряда ограничивалась теплоотводом от керамической мишени. Скорость напыления пленки  $\text{ZnO:Ga}$  составляла 4 нм за один оборот барабана. Толщина данного слоя лежала в пределах от 12 до 60 нм. Нанесение слоя серебра или меди проводили в импульсном режиме с частотой следования импульсов 5 кГц и регулируемой от 1 до 3,3 скважности. Скорость нанесения данных слоев регулировали мощностью разряда и при средней мощности от 1,5 до 3,5 кВт скорость составляла 8 – 15 нм за один оборот барабана. Формирование многослойного покрытия завершалось нанесением на слой металла второго слоя  $\text{ZnO:Ga}$  толщиной от 12 – 60 нм и второго слоя  $\text{TiO}_2$  толщиной 10 – 50 нм.

Прозрачность покрытий  $T_{550}$  на длине волны 550 нм, которая соответствует максимальной чувствительности человеческого глаза, измеряли люксметром фирмы AZ Instrument Corp. (модель 8581). Спектрофотометром AvaSpec – 2048 фирмы Avantes определяли спектральную зависимость прозрачности  $T$  от длины волны падающего излучения в диапазоне от 300 до 800 нм. Измерения отражения  $R_{\text{ИК}}$  покрытий в ИК-области проводили на длине волны 10 мкм, которая соответствует максимуму теплового излучения жилого помещения при 20 °С [10], спектрометром фирмы Perkin-Elmer Limited (модель 683) с приставкой зеркального отражения. Удельное  $\rho$  и поверхностное  $R_{\text{sh}}$  сопротивления получаемых покрытий определяли методом Ван дер Пау в магнитном поле 0,61 Тл при комнатной температуре. Размер образцов составлял  $17 \times 17 \text{ мм}^2$ . Толщину пленок измеряли с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47. Для этого, путем удаления части покрытия, создавали ступеньку между пленкой

и подложкой. Затем в этом месте определяли рельеф поверхности, и вычисляли высоту ступеньки, которая принимали равной толщине пленки.

Полученные покрытия исследовали на влагостойкость согласно требованиям ГОСТ 30733-2000. Испытания проводили на образцах, не имеющих пороков внешнего вида размером  $300 \times 100 \text{ мм}$ . Образцы устанавливались в ванну из нержавеющей стали наполненную дистиллированной водой. Воду нагревали до температуры 100 °С, которую затем поддерживали в течение 2 ч, после чего образцы охлаждали до комнатной температуры. Образцы считали выдержавшими тест на влагостойкость, если в них после испытания не обнаружен ни один порок внешнего вида.

## **Результаты и их обсуждение**

### *Низкоэмиссионные покрытия на основе Ag*

Проведенные нами ранее исследования процесса формирования ультратонких пленок Ag на архитектурном стекле показали, что пленки, наносимые магнетронным распылением на импульсном токе, отличаются большей плотностью и сплошностью структуры, меньшим удельным сопротивлением ( $1,91 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), большим коэффициентом отражения в ИК-диапазоне (0,89), меньшей шероховатостью поверхности (менее 1 нм), чем пленки, осаждаемые на постоянном токе [11]. При этом было показано, что сплошная пленка формируется на толщине примерно 8 нм. Идея использования импульсного магнетронного распыления связана с тем, что большие импульсные токи, позволяют получать пленки при других физических условиях, то есть при больших скорости конденсации и потоке осаждаемых частиц. Поэтому импульсное магнетронное распыление было использовано нами и для нанесения Ag пленок на лавсановую пленку.

Скорость конденсации и поток атомов на подложку при импульсном магнетронном распылении зависит от скважности  $Q$  импульсов напряжения на разрядном промежутке, которая является отношением периода следования импульсов к их длительности. Поэтому эксперименты были начаты с определения оптимальной величины  $Q$ . Для этого в одинаковых условиях был получен ряд покрытий со структурой  $\text{TiO}_2(10 \text{ нм})/\text{ZnO:Ga}(20 \text{ нм})/\text{Ag}(7,5 \text{ нм})/\text{ZnO:Ga}(28 \text{ нм})/\text{TiO}_2(20 \text{ нм})$ , отличающихся друг от друга только скважностью импульсов в процессе осаждения слоя Ag. Скважность изменялась от 1, которая соответствует режиму на постоянном токе, до 3,3 при постоянной средней мощности разряда.

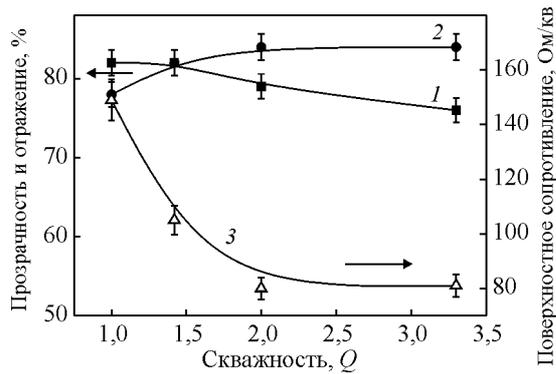


Рис. 1. Зависимости: 1 – прозрачности  $T_{550}$  в видимом диапазоне, 2 – отражения в ИК-диапазоне длин волн ( $R_{ИК}$ ); 3 – поверхностного сопротивления ( $R_{sh}$ ) многослойного  $TiO_2(10 \text{ нм})/ZnO:Ga(20 \text{ нм})/Ag(7,5 \text{ нм})/ZnO:Ga(28 \text{ нм})/TiO_2(20 \text{ нм})$  покрытия от скважности импульсов в процессе осаждения Ag слоя.

Сравнение оптических и электрофизических характеристик полученных покрытий представлено на рис. 1. Видно, что скважность импульсов при нанесении Ag слоя оказывает существенное влияние на характеристики всего покрытия. Так поверхностное сопротивление уменьшается практически в 2 раза при увеличении  $Q$  от 1 до 3,3. При скважности  $Q=2$ , когда длительность импульсов напряжения равна паузе между ними, многослойное покрытие имеет оптимальные характеристики для данной структуры, то есть минимальное поверхностное сопротивление  $R_{sh} = 80 \text{ Ом/кв.}$  и максимальное отражение в ИК-диапазоне длин волн (84 %) при неплохой прозрачности в видимом диапазоне длин волн  $T_{550} = 79 \%$ . Поэтому в дальнейших экспериментах слой Ag осаждался в данном режиме.

Оптимизация структуры низкоэмиссионного покрытия заключалась в варьировании толщины функционального (Ag), барьерных (ZnO:Ga) и просветляющих ( $TiO_2$ ) слоев до достижения максимального пропускания в видимой области спектра при условии, что сопротивление тепловому потоку удовлетворяет требованиям стандарта. В качестве ориентира был выбран ГОСТ 30733-2000 “Стекло с низкоэмиссионным твердым покрытием. Технические условия”, поскольку в нем заданы более жесткие требования к стойкости покрытия к внешним воздействиям, чем у низкоэмиссионных мягких покрытий. Здесь под твердым низкоэмиссионным покрытием подразумевается покрытие, наносимое пиролитическим методом на горячее стекло непосредственно в процессе его изготовления [12], в отличие от мягкого покрытия, полученного методом магнетронного напыления в вакууме [13]. Несмотря

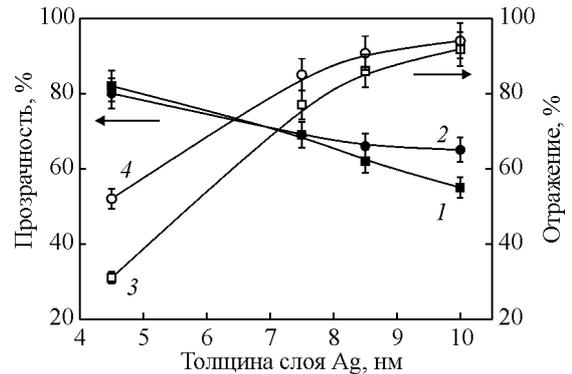


Рис. 2. Зависимость прозрачности ( $T_{550}$ ) (1, 2) и отражения  $R_{ИК}$  (3, 4) системы ПЭТФ/Ag (1, 3) и ПЭТ/ZnO:Ga/Ag (2, 4) от толщины слоя Ag.

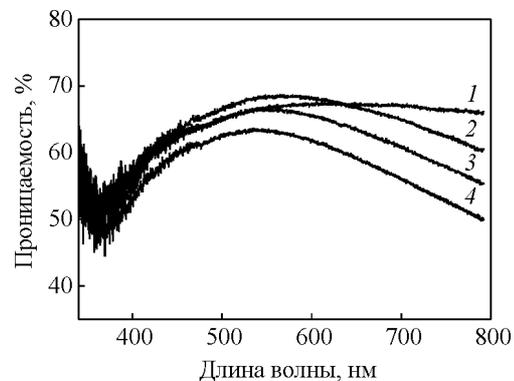


Рис. 3. Спектральная зависимость прозрачности системы ПЭТ/ZnO:Ga/Ag от толщины слоя Ag, нм: 1 – 4,5; 2 – 7,5; 3 – 8,5; 4 – 10.

на то, что данный ГОСТ относится к стеклу, а не к полимерной пленке с низкоэмиссионным покрытием, будем считать, что технические требования к последней должны быть такими же высокими. Согласно данному стандарту коэффициент направленного пропускания света должен быть не менее 0,82 – 0,85, а коэффициент тепловой эмиссии ( $\epsilon = 1 - R$ ) должен быть не более 0,18.

Оптимизация толщины слоев многослойного покрытия была начата с основного функционального слоя, то есть слоя Ag. Зависимость прозрачности и отражения в ИК-диапазоне пленок Ag, нанесенных на чистый лавсан и подслой ZnO:Ga толщиной 50 нм, от их толщины приведена на рис. 2. Из графиков видно, что при толщине слоя Ag менее 7 – 8 нм отражение пленки в ИК-диапазоне резко падает. При этих толщинах пленка носит островковый характер, а коалесценция островков и образование сплошной пленки происходит при толщине более 7 – 8 нм [11]. При увеличении толщины слоя Ag более 8 нм отражение пленки постепенно выходит на насыщение, а ее прозрачность линейно уменьшается, то

есть характеристики стремятся к значениям, свойственным объемному материалу.

На рис. 3 показана спектральная зависимость прозрачности системы ПЭТФ/ZnO:Ga/Ag от толщины слоя Ag. Минимумы на этих зависимостях, приходящиеся на длину волны 360 нм, соответствуют полосе фундаментального поглощения оксида цинка. При толщинах Ag пленки более 7,5 нм спектральные зависимости имеют одинаковый внешний вид с максимумом на длине волны 550–570 нм, а прозрачность системы уменьшается пропорционально толщине пленки, что характерно для сплошных пленок. Максимальная прозрачность покрытия со слоем Ag толщиной 4,5 нм меньше, чем у покрытия со слоем толщиной 7,5 нм, а спектральная зависимость прозрачности данного покрытия — без ярко выраженного максимума в зеленом цвете, что можно интерпретировать как отсутствие сплошности в пленке.

Оптимальной с технологической точки зрения является толщина пленки Ag равная 9 нм, при которой отражение в ИК-диапазоне (91 %) близко к максимальному, а прозрачность имеет средние значения (~ 66 %) и может быть затем увеличена, как будет показано далее, путем нанесения просветляющего слоя TiO<sub>2</sub>.

Характер поведения зависимости прозрачности и отражения в ИК-диапазоне пленок Ag от толщины, а также значение толщины, при которой образуется сплошная пленка Ag (около 8 нм), совпадают с аналогичными данными, полученными нами при осаждении на стекло трехслойной структуры ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga [14]. Однозначно можно утверждать, что пленки Ag с лучшими характеристиками получаются в случае их осаждения на подслое ZnO:Ga независимо

от того, какой материал, лавсан или стекло, используется в качестве подложки. Так пленка Ag со средней толщиной 4,5 нм, нанесенная на ZnO:Ga подслое, имеет отражение в ИК-диапазоне равное 52 %, в то время как такая же пленка, но осажденная на чистый лавсан имеет  $R_{ИК} = 31$  %. Это может быть объяснено тем, что шероховатость поверхности ZnO:Ga подслоя значительно меньше, чем у чистого лавсана и при одинаковом количестве осажденного серебра толщина его слоя на более гладкой подложке будет выше. Немаловажное значение имеет и структура подложки, на которую наносили слой Ag. В работе [15] было показано, что пленка серебра, осаждаемая на аморфный слой станната цинка (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) является кристаллической, но не имеет преимущественной ориентации, тогда как пленка, осаждаемая на кристаллический оксид цинка, имеет выделенную структуру, зависящую от ориентации кристаллитов оксида цинка. Утверждается, что при неизменных параметрах процесса распыления структура подложки существенно влияет на структуру, проводимость и термическую стабильность пленок Ag.

Результаты проведенных экспериментов по оптимизации толщины барьерных и просветляющих слоев многослойного низкоэмиссионного покрытия со структурой TiO<sub>2</sub>/ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga/TiO<sub>2</sub> на ПЭТФ-пленке приведены в табл. 1. В экспериментах изменяли толщину одного из оксидных слоев, в то время как толщина остальных слоев оставалась неизменной, и регистрировали влияние толщины данного слоя на характеристики всего покрытия в целом. Показано, что толщины слоев TiO<sub>2</sub> и первого слоя ZnO:Ga не оказывают влияния на отражение в ИК-области спектра и поверхностное сопротивление покрытия, а данные параметры зависят исключи-

Таблица 1

Характеристики низкоэмиссионных покрытий со структурой TiO<sub>2</sub>/ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga/TiO<sub>2</sub>

Толщина слоев покрытия TiO <sub>2</sub> /ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga/TiO <sub>2</sub>	$T_{550}, \%$	$R_{ИК}, \%$	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$R_{sh}, \text{ Ом/кв.}$	Влагостойкость по ГОСТ
6/40/9/40/20	80	93	$1 \cdot 10^{-5}$	—	нет
10/40/9/40/20	80	93	$1,1 \cdot 10^{-5}$	—	есть
35/40/9/40/20	81	92	$1,3 \cdot 10^{-5}$	—	есть
20/12/9/40/20	82	93	$1,1 \cdot 10^{-5}$	—	есть
20/20/9/40/20	82	92	$1 \cdot 10^{-5}$	—	есть
20/60/9/40/20	74	92	$1,3 \cdot 10^{-5}$	—	есть
20/40/9/12/20	85	86	$5,6 \cdot 10^{-5}$	62	нет
20/40/9/20/20	85	91	$2,24 \cdot 10^{-5}$	25	нет
20/40/9/40/20	81	93	$1,1 \cdot 10^{-5}$	11	есть
20/40/9/60/20	81	93	$1,09 \cdot 10^{-5}$	12,1	есть
20/40/9/40/10	82	93	$1,18 \cdot 10^{-5}$	13,2	нет
20/40/9/40/20	82	93	$1,02 \cdot 10^{-5}$	11,3	есть
20/40/9/40/36	66	92	$1,13 \cdot 10^{-5}$	13,6	есть
20/40/9/40/50	60	93	$1,22 \cdot 10^{-5}$	13,5	есть

тельно от толщины слоя серебра. При толщине слоя серебра 9 нм отражение покрытия в ИК-области составляет 92 – 93 %, а его поверхностное сопротивление равняется 11 – 13 Ом/кв. Измерения электрофизических характеристик покрытий методом Ван дер Пау показали, что удельное сопротивление многослойного покрытия равно  $\sim 1,1 \cdot 10^{-5}$  Ом·см, а концентрация и подвижность носителей заряда —  $4,3 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup> и 11,9 см<sup>2</sup>/(В·с), соответственно.

Обнаружено, что на отражение в ИК-области спектра и сопротивление покрытия оказывает влияние толщина второго слоя ZnO:Ga. При недостаточной толщине данного слоя (20 нм и менее) в процессе последующего реактивного осаждения просветляющего слоя TiO<sub>2</sub> происходит окисление Ag, что приводит к уменьшению  $R_{ИК}$  до 86 % и увеличению поверхностного сопротивления до 62 Ом/кв.

Анализ влияния толщины оксидных слоев покрытия на его прозрачность в видимой области спектра показал, что при толщине первого слоя TiO<sub>2</sub> до 35 нм он не оказывает большого влияния на итоговую прозрачность покрытия, и поэтому для этого слоя оптимальной считается толщина 10 нм. При толщине второго слоя TiO<sub>2</sub> 10 нм покрытие не прошло тест на влагостойкость, а при ее увеличении от 20 до 50 нм происходит плавное уменьшение прозрачности покрытия от 82 до 60 %. Поэтому для данного слоя оптимальной является толщина 20 нм, при которой прозрачность максимальна, а покрытие обладает требуемой влагостойкостью. При увеличении толщины первого и второго слоя ZnO:Ga более 20 нм прозрачность покрытия плавно уменьшается, вследствие чего для первого слоя оптимальной принята толщина 20 нм, а для второго 30 нм. При меньшей толщине второго слоя ZnO:Ga происходит окисление Ag слоя в процессе последующего осаждения TiO<sub>2</sub>.

Таким образом, оптимальной с точки зрения прозрачности, отражения в ИК-области и влагостойкости является структура низкоэмиссионного покрытия TiO<sub>2</sub>(10 нм)/ZnO:Ga(20 нм)/Ag(9 нм)/ZnO:Ga(28 нм)/TiO<sub>2</sub>(20 нм), которая обладает прозрачностью 82 % и отражением в ИК-области 93 %. Данная структура обладает высокой влагостойкостью, поскольку даже после нахождения в кипящей воде, когда в результате перегрева произошло деформирование ПЭТФ-пленки, отражение в ИК-области покрытия не уменьшилось, а на его поверхности не возникло видимых дефектов. В зависимости от толщины барьерных и просветляющих слоев низкоэмиссионные покрытия со структурой TiO<sub>2</sub>/ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga/TiO<sub>2</sub> имеют оттенок от бледно-зеленого до темно-желтого.

### Низкоэмиссионные покрытия на основе Cu

Оптимизация структуры и толщины слоев низкоэмиссионного покрытия на основе Cu также была начата с основного функционального слоя, то есть со слоя металла. Для этого были получены зависимости прозрачности и отражения в ИК-диапазоне пленок Cu, нанесенных на чистый лавсан и подслоу ZnO:Ga, от их толщины (рис. 4). Поскольку эмиссионные свойства меди несколько хуже, чем у серебра, то для достижения высоких значений отражения в ИК-диапазоне толщина пленок Cu должна быть больше, чем у пленок Ag. Поэтому с практической точки зрения наибольший интерес представляют Cu пленки толщиной от 9 до 15 нм. В этом диапазоне толщин наблюдается практически монотонное уменьшение  $T$  и увеличение  $R_{ИК}$  с увеличением толщины пленки Cu, что говорит о формировании на этих толщинах сплошной пленки. Однако из спектральной зависимости прозрачности системы ПЭТФ/ZnO:Ga/Cu от толщины слоя Cu (рис. 5) видно,

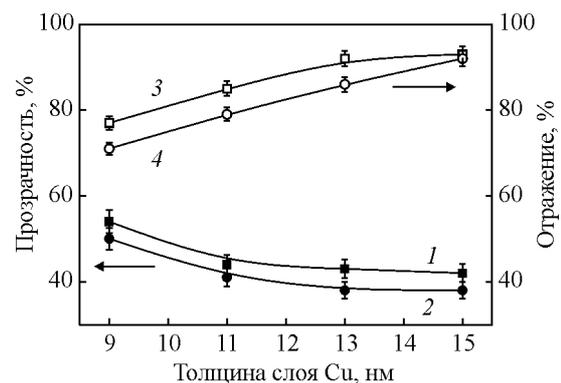


Рис. 4. Зависимость прозрачности  $T_{550}$  (1, 2) и отражения  $R_{ИК}$  (3, 4) системы ПЭТФ/Cu (1, 3) и ПЭТФ/ZnO:Ga/Cu (2, 4) от толщины слоя Cu.

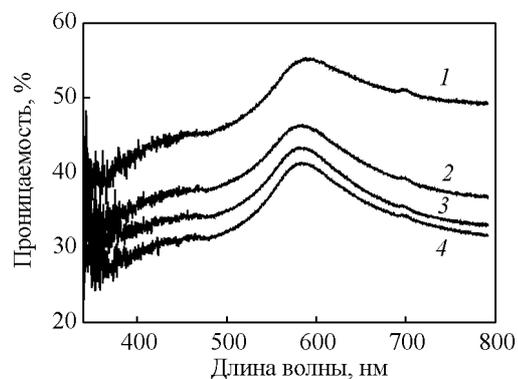


Рис. 5. Спектральная зависимость прозрачности системы ПЭТФ/ZnO:Ga/Cu от толщины слоя Cu, нм: 1 – 9; 2 – 11; 3 – 13; 4 – 15.

что спектральная кривая для пленки Cu толщиной 9 нм находится на значительном отдалении от остальных кривых. Это значит, что толщина формирования сплошной пленки ~ 9 нм.

Следует отметить, что пленки Cu, в отличие от пленок Ag, имеют более высокую прозрачность и отражение в ИК-области (примерно на 10 %) при нанесении на чистый лавсан, а не на ZnO:Ga подслоя, как видно из рис. 4. Это является важным моментом, поскольку медь является материалом более стойким к окислению, чем серебро в условиях реактивного магнетронного осаждения просветляющих диэлектрических слоев, и поэтому низкоэмиссионные покрытия на основе Cu могут быть выполнены вообще без барьерных слоев. Это приведет не только к упрощению и удешевлению технологии их осаждения, но совместно с большей химической стойкостью меди даст ей большие конкурентные преимущества перед серебром для использования в качестве функционального слоя в низкоэмиссионных покрытиях, как на лавсане, так и на стекле.

Проведенные исследования ПЭТФ-пленки с низкоэмиссионным покрытием структуры TiO<sub>2</sub>/Cu/TiO<sub>2</sub> показали, что в отличие от ультратонких пленок серебра, характеристики медного слоя не ухудшаются при последующем осаждении просветляющего слоя TiO<sub>2</sub> в кислород содержащей атмосфере. Толщина слоя Cu (11 нм) была выбрана таким образом, чтобы при достаточно высоком отражении в ИК-области (84 – 85%) прозрачность покрытия была максимальной. Характеристики низкоэмиссионных покрытий с медным функциональным слоем представлены в табл. 2. При нанесении непосредственно на лавсан или подслоя TiO<sub>2</sub> толщиной 20 нм прозрачность покрытия невелика и равна 44 % при отражении в ИК-области 84–85%. Однако при нанесении второго слоя TiO<sub>2</sub> прозрачность начинает увеличиваться и достигает максимального значения (60 %) при толщине второго просветляющего слоя 60 нм.

На рис. 6 приведены спектры низкоэмиссионных покрытий со структурой TiO<sub>2</sub>/Cu(11 нм)/TiO<sub>2</sub> при различных толщинах просветляющих слоев. Меняя толщину просветляющих слоев можно получить покрытия с практически одинаковой прозрачностью на длине волны 550 нм (табл. 2), но различной цветовой гаммы, что важно с потребительской точки зрения. С увеличением толщины первого слоя TiO<sub>2</sub> происходит увеличение прозрачности в синей области спектра и уменьшение в красной области. При этом прозрачность на длинах волн зеленого и желтого цветов практически не зависит от толщины оксидных слоев. Например, покрытие со структурой TiO<sub>2</sub>(50 нм)/Cu(11 нм)/TiO<sub>2</sub>(40 нм) имеет нейтральный (серый) цвет, а при уменьшении толщины

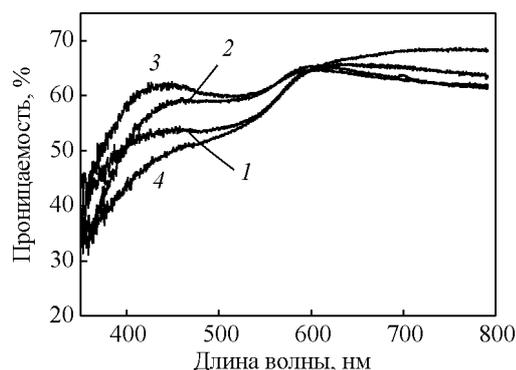


Рис. 6. Спектральные зависимости прозрачности системы ПЭТ/TiO<sub>2</sub>/Cu/TiO<sub>2</sub> от толщины слоев TiO<sub>2</sub>. 1 – TiO<sub>2</sub>(20 нм)/Cu(11 нм)/TiO<sub>2</sub>(40 нм), 2 – TiO<sub>2</sub>(40 нм)/Cu(11 нм)/TiO<sub>2</sub>(40 нм), 3 – TiO<sub>2</sub>(50 нм)/Cu(11 нм)/TiO<sub>2</sub>(60 нм), 4 – TiO<sub>2</sub>(20 нм)/Cu(11 нм)/TiO<sub>2</sub>(60 нм).

первого слоя TiO<sub>2</sub> до 20 нм оно приобретает ярко выраженную медную окраску. При увеличении толщины второго слоя TiO<sub>2</sub> ситуация меняется на противоположную, когда уменьшается прозрачность в синей области видимого диапазона и увеличивается прозрачность в красной области. Покрытие со структурой TiO<sub>2</sub>(20 нм)/Cu(11 нм)/TiO<sub>2</sub>(60 нм), например, имеет красноватый оттенок.

Таблица 2

Характеристики низкоэмиссионных покрытий со структурой TiO<sub>2</sub>/Cu/TiO<sub>2</sub>

Состав покрытия	T <sub>550</sub> , %	R <sub>ИК</sub> , %
Cu(11)	44	85
TiO <sub>2</sub> (20 нм)/Cu(11 нм)	44	84
TiO <sub>2</sub> (20 нм)/Cu(11 нм)/TiO <sub>2</sub> (20 нм)	52	85
TiO <sub>2</sub> (20 нм)/Cu(11 нм)/TiO <sub>2</sub> (40 нм)	57	84
TiO <sub>2</sub> (20 нм)/Cu(11 нм)/TiO <sub>2</sub> (60 нм)	60	84
TiO <sub>2</sub> (40 нм)/Cu(11 нм)/TiO <sub>2</sub> (40 нм)	59	84
TiO <sub>2</sub> (50 нм)/Cu(11 нм)/TiO <sub>2</sub> (40 нм)	59	85

Несмотря на то, что полученные покрытия со структурой TiO<sub>2</sub>/Cu/TiO<sub>2</sub> имеют прозрачность в видимом диапазоне длин волн не более 60 %, существует вероятность увеличения последней рядом методов. К ним относится увеличение прозрачности просветляющих слоев TiO<sub>2</sub> путем оптимизации таких параметров процесса их осаждения как мощность разряда, рабочее давление и состав атмосферы. Одним из вариантов может быть использование двух слоев Cu с просветляющей оксидной прослойкой между ними (TiO<sub>2</sub>/Cu/TiO<sub>2</sub>/Cu/TiO<sub>2</sub>). Вероятно наиболее перспективно уменьшение толщины Cu слоя, которое может быть достигнуто без ущерба для его теплоотражающих свойств за счет формирования

более плотной структуры слоя. Для этого планируется проводить осаждение Cu слоя методом сильноточного магнетронного распыления [16], преимуществом которого является высокая плотность плазмы (до  $10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) и высокая степень ионизации распыляемого материала (70 % для меди). Интенсивная ионная бомбардировка пленок в процессе их роста приводит к перемешиванию материала пленки и подложки, увеличению подвижности адатомов на растущей поверхности и, тем самым, к формированию более качественных и плотных покрытий.

### Выводы

1. Исследованы оптические и электрические характеристики многослойных низкоэмиссионных покрытий типа “оксид – серебро – оксид” на ПЭТФ-пленке. В качестве барьерных слоев в данной структуре впервые было предложено использовать слой легированного галлием оксида цинка, наносимого магнетронным распылением керамического  $\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3$  катода в не содержащей кислород атмосфере. Характеристики покрытий были оптимизированы экспериментальным методом. Показано, что оптимальной с точки зрения прозрачности в видимом диапазоне и отражения в ИК-области является структура низкоэмиссионного покрытия  $\text{TiO}_2(10 \text{ нм})/\text{ZnO}:\text{Ga}(20 \text{ нм})/\text{Ag}(9 \text{ нм})/\text{ZnO}:\text{Ga}(28 \text{ нм})/\text{TiO}_2(20 \text{ нм})$ , которая обладает прозрачностью 82 %, отражением в ИК-области 93 % и поверхностным сопротивлением 11 – 13 Ом/кв.

2. Показана перспективность использования низкоэмиссионных покрытий на основе медного функционального слоя со структурой  $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ . Данные покрытия могут быть изготовлены без применения барьерных слоев, что приводит к упрощению и удешевлению технологии их осаждения. 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.

3. Исследованные низкоэмиссионные покрытия со структурой  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}:\text{Ga}/\text{Ag}/\text{ZnO}:\text{Ga}/\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$  обладают повышенной стойкостью к воздействию влаги. Поэтому они не требуют особых условий для транспортировки и хранения и могут быть использованы вне герметичных стеклопакетов.

*Работа была выполнена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы (ГК № 02.740.11.0760).*

### Литература

1. Δαρόδη Α.Ο., Νεϊροίδη Α.Α., Ίυαίδη Ε.Ι., Αδάοβίδη Α.Α. Российские энергоэффективные технологии. Энергоэффективные технологии в ЖКХ. Покрытия на стекле и полимерной пленке. Выпуск №1 (4). М.: ЗАО “Фабрика офсетной печати”, 2002, 48 с.
2. Fan J.C.C., Backner F.J. Transparent heat mirrors for solar-energy applications. Appl. Opt., 1976, v. 15, no. 4, p. 1012 – 1017.
3. Chiba K., Sobajima S., Yatabe T. Transparent heat insulating coatings on polyester film using chemically-prepared dielectrics. Sol. Energy Mater., 1983, v. 8, no. 4, p. 371 – 385.
4. Oyama T., Suzuki K., Mizuhashi M. Transparent laminated product. U.S. Patent 4859532. 1989.
5. Ando E., Suzuki S., Aomine N., Miyazaki M., Tada M. Sputtered silver-based low-emissivity coatings with high moisture durability. Vacuum, 2000, v. 59, p. 792 – 799.
6. Fukuda S., Kawamoto S., Gotoha Y. Degradation of Ag and Ag-alloy Mirrors Sputtered on Poly(ethylene terephthalate) Substrates Under Visible Light Irradiation. Thin Solid Films, 2003, v. 442, p. 117 – 120.
7. Баинов Д.Д., Кривококов В.П., Легостаев В.Н. Оптимизация параметров плазменных теплоотражающих покрытий. Известия Томского политехнического университета, 2004, т. 307, № 2, с. 29 – 33.
8. Liua X., Cai X., Qiao J., Mao J., Jiang N. The design of ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films. Thin Solid Films, 2003, v. 441, p. 200–206.
9. Bugaev S.P., Oskomov K.V., Solovjev A.A., Sochugov N.S., Zakharov A.N. Improvement of coating deposition and target erosion uniformity in rotating cylindrical magnetrons. Laser and Particle Beams, 2003, v. 21, p. 279 – 283.
10. Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах. М.: Мир, 1982, 270 с.
11. Soloviev A.A., Sochugov N.S., Oskomov K.V. Influence of deposition parameters on properties of magnetron sputtered Ag films. Изв. вузов. Физика, 2007, № 9, Приложение, с. 453 – 456.
12. Gordon R. J. Chemical vapor deposition of coatings on glass. Non-Cryst. Solids, 1997, v. 218, p. 81 – 91.
13. Kusano K., Kawaguchi J., Enjouji K. Thermal stability of heat-reflective films consisting of oxide–Ag–oxide deposited by dc magnetron sputtering. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, v. 4, p. 2907 – 2910.
14. Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Оскомов К.В. Свойства многослойных  $\text{ZnO}:\text{Ga}/\text{Ag}/\text{ZnO}:\text{Ga}$  покрытий, наносимых магнетронным распылением. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2010, т. 46, № 4, с. 361 – 366.
15. Arbab M. The base layer effect on the d.c. conductivity and structure of direct current magnetron sputtered thin film of silver. Thin Solid Films, 2001, v. 381, p. 15 – 21.
16. Kuznetsov V. Method and apparatus for magnetically enhanced sputtering. USA patent 6296742. 2001.

**Захаров Александр Николаевич** — Институт сильноточной электроники СО РАН (Томск), кандидат технических наук, научный сотрудник. Специалист в области магнетронного осаждения тонкопленочных покрытий. E-mail: zare17@yandex.ru.

**Ковшаров Николай Федорович** — Институт сильноточной электроники СО РАН (Томск), кандидат технических наук, научный сотрудник. Специалист в области электрофизики. E-mail: knf12005@yandex.ru.

**Оскомов Константин Владимирович** — Институт сильноточной электроники СО РАН (Томск), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области материаловедения и физики твердого тела. E-mail: oskotov@lae.hcei.tsc.ru.

**Работкин Сергей Викторович** — Институт сильноточной электроники СО РАН (Томск), кандидат технических наук, научный сотрудник. Специалист в области магнетронного осаждения тонкопленочных покрытий. E-mail: rabotkin@yandex.ru.

**Соловьев Андрей Александрович** — Томский политехнический университет (Томск), кандидат технических наук, доцент. Специалист в области магнетронного осаждения тонкопленочных покрытий. E-mail: andrewsol@mail.ru.

**Сочугов Николай Семенович** — Институт сильноточной электроники СО РАН (Томск), кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией прикладной электроники. Специалист в области электрофизики, осаждения тонкопленочных покрытий. E-mail: sochugov@lae.hcei.tsc.ru.