

**СЕНСОРНЫЕ СЛОИ ОРГАНИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛООКСИДНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ И МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ВАКУУМНЫМИ МЕТОДАМИ**

It was demonstrated that the application of laser and magnetron evaporation for the formation and vacuum methods of doping in modifying thin sensor films allows to improve the sensitivity, selectivity, stability and longevity of chemical sensors based on metalphthalocyanines and tin oxide.

Решение любых экологических задач, связанных с атмосферой, требует получения информации о состоянии атмосферы, в частности о ее химическом составе. Такая информация должна быть достоверной, оперативной и легко обрабатываемой. В основе ее получения в настоящее время лежит использование химических сенсоров — первичных преобразователей химического состава газовой среды в электрический сигнал, дающих прямую и поддающуюся компьютерной обработке информацию о состоянии атмосферы. Совершенствование экологического законодательства в развитых странах привело к тому, что сенсорики, являясь ныне наиболее быстро развивающимся направлением аналитической техники, вышла на второе место после микроэлектроники [1].

Основной проблемой химической сенсорики является создание высокочувствительных, селективных, надежных и долговечных элементов датчиков газового анализа, наиболее перспективными среди которых считаются адсорбционно-резистивные твердотельные сенсоры, выполненные по технологии микроэлектроники [2]. Их перспективность обусловлена высоким качеством и миниатюрностью твердотельных сенсоров, исключительным удобством обработки считываемой с них информации, низкой себестоимостью, связанной с использованием методов и имеющегося оборудования микроэлектронных производств, а также возможностью вхождения в единый комплекс микросистемных технологий. Серийный выпуск микроэлектронных газовых сенсоров налажен такими фирмами, как "Riken-Keiki Fine Instruments" и "Nippon Monitors" (Япония), "General Monitors" (США), "Sensistor" (Швеция), "Thorn EMI Microsensors" (Великобритания), "R.Bosch Drager" и "MST" (Германия). Разработки в этом направлении ведутся и в Республике Беларусь [1,3–6].

Сенсорные анализаторы на базе твердотельных химических сенсоров без труда совмещаются с компьютером и, следовательно, могут включаться в локальные и глобальные компьютерные сети, что представляет особую ценность для национальных программ мониторинга атмосферы.

Основными типами материалов, используемых в твердотельных химических сенсорах, являются оксиды металлов [7] и металлокомплексы фталоцианинов [8,9]. Удельная проводимость этих материалов весьма чувствительна к концентрации молекул, сорбированных из окружающей газовой среды. Каждый из указанных материалов имеет свои достоинства и недостатки. Оксиды металлов, обладая высоким быстродействием и хорошей чувствительностью, неселективны и имеют высокие (свыше 200 °C) рабочие температуры [7]. Низкая селективность требует использования селективных фильтров или многокомпонентных чувствительных элементов с многоканальной обработкой информации, что увеличивает себестоимость сенсора, а большие рабочие температуры приводят к повышенному энергопотреблению. Металлфталоцианины, напротив, при очень высокой чувствительности отличаются селективностью сенсорного отклика, температурный пик которого лежит к тому же в пределах 80–120 °C [8,9], имея, однако, по сравнению с оксидами металлов худшие параметры по быстродействию, стабильности и воспроизводимости свойств.

Одним из путей совершенствования сенсорных материалов является использование современных методов микроэлектронных производств. В связи с этим цель данной работы заключается в исследовании сенсорных свойств тонких пленок металлфталоцианинов и оксида олова, полученных и модифицированных методами вакуумных технологий. Вакуумные методы позволяют получать пленки малой толщины, что способствует повышению чувствительности, селективности и быстродействия [10], и обеспечивают максимальную чистоту и воспроизводимость получаемых пленок.

Все образцы представляли собой пленки толщиной 20–50 нм, нанесенные в вакууме методами термического, лазерного либо магнетронного напыления на подложки из поликора, слюды либо кремния с диэлектрическим слоем диоксида кремния, снабженные растровой системой никелевых либо платиновых электродов. Для модифицирования свойств использовалось внедрение примесей: в металлфталоцианины — методом ионной имплантации, а в оксид олова — непосредственно в процессе магнетронного распыления.

Нами была исследована возможность улучшения метрологических характеристик сенсоров на базе металлфталоцианинов из опытных партий НКTB "Импульс" (Нижний Новгород, Россия). Исследовались термонапыленные сенсорные слои фталоцианина свинца (PcPb), фталоцианина индия (PcIn) и хлорзамещенного фталоцианина меди (ClPcCu), чувствительных к диоксиду азота, аммиаку и сероводороду соответственно. В качестве имплантируемой примеси использовались ионы кислорода, железа и платины энергией 1–20 кэВ. Имплантация ионов платины и железа осуществлялась на установке с контактно-искровым источником ионов [11], а положительных атомарных ионов кислорода — на установке с высокочастотным ионным источником [12]. Величина энергии имплантируемых ионов определялась на основании расчетов параметров пробегов в исследуемых материалах по методике, описанной в [13], с тем, чтобы значение среднего проецированного пробега составляло половину толщины сенсорного слоя. Интервал допустимых доз облучения оценивался на основании анализа электронных оптических спектров поглощения, полученных на спектрофотометре СПЕКОРД М40 для сенсорных пленок, напыленных на кварцевые подложки. Изменение спектров поглощения с увеличением дозы облучения имеет тенденции, типичные для фталоцианинов [14], а особенности этого изменения связаны с использованием нами небольших энергий имплантируемых ионов. Определенный таким образом интервал допустимых доз облучения составляет 10^{18} – $5 \cdot 10^{19}$ м².

Анализ элементного состава модифицированных сенсорных слоев осуществлялся методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и обратного резерфордовского рассеяния легких ионов (ОРР). Для получения спектров РФЭС и ОРР сенсорные пленки не содержащего водород хлорзамещенного фталоцианина меди напылялись на бериллиевые подложки. Спектры РФЭС были получены на электронном спектрометре ЭС-2401, спектры ОРР — на ускорителе Института ядерной физики РАН. В спектре ОРР пленки ClPcCu, легированной платиной, обнаруживается пик, соответствующий ионно-имплантированной примеси, причем значение определенной по спектру глубины слоя с максимальной концентрацией платины согласуется с расчетным значением среднего проецированного пробега. В спектре РФЭС ионно-легированного платиной ClPcCu присутствует пик, соответствующий внедренной примеси, а совместный анализ спектров исходной и легированной пленки показывает, что при ионной имплантации платины, во-первых, растет содержание кислорода, а во-вторых, уменьшается как содержание азота, так и, в особенности, периферийных атомов хлора, т.е. наблюдается некоторая карбонизация фталоцианина. Аналогичный эффект карбонизации проявляется и при имплантации других ионов.

Измерения чувствительности к H₂S исходных и модифицированных пленок ClPcCu проводились в статическом режиме при концентрации H₂S 10 ppm, постоянном напряжении 30 В и температуре 125 °С. Определялись абсолютная чувствительность (разность величин токов, протекающих через пленку в присутствии и в отсутствие H₂S) и относительная чувствительность (отношение указанных токов). Установлено, что ионное внедрение кислорода в ClPcCu при оптимальной дозе облучения повышает абсолютную чувствительность к H₂S в 50 раз, внедрение железа и платины — на 4 порядка величины. Ионно-лучевое модифицирование позволяет увеличить и относительную чувствительность ClPcCu к H₂S. Так, оптимизация дозы и энергии имплантируемых ионов железа приводит к увеличению указанного параметра в 30 раз. Наряду с этим ионное легирование стабилизирует электрофизические параметры сенсорного слоя. Стабилизирующее воздействие повышается по мере увеличения энергии и дозы имплантируемых ионов. При максимальных значениях энергии и дозы из использованных диапазонов временной разброс проводимости, который у немодифицированных пленок составляет 30–80%, снижается до 10%.

Измерения чувствительности к NO_2 сенсорных слоев PcPb осуществлялись в динамическом режиме с использованием диффузионного источника газа при скорости диффузии 1 мкг/мин, скорости прокачки газовой смеси (воздуха с NO_2) через измерительную камеру 0,5 л/мин, постоянном напряжении 10 В и температуре образца 150 °С. Оптимальный подбор дозы и энергии ионов железа и платины позволяет увеличить относительную чувствительность в 3–5 раз. При этом временной разброс проводимости, который у немодифицированных слоев составляет 15–30%, снижается до 10%. Использование максимальных значений энергий и доз из исследованных диапазонов снижает указанный параметр до 2%. На рис. 1 изображены типичные кинетические кривые откликов на NO_2 сенсорных слоев PcPb . Видно, что кривая отклика одного и того же немодифицированного образца воспроизводится неточно, проводимость образца до взаимодействия с газом нестабильна. Модифицирование сенсорного слоя повышает чувствительность, воспроизводимость кривых отклика, степень восстановления начального значения тока по окончании воздействия газа.

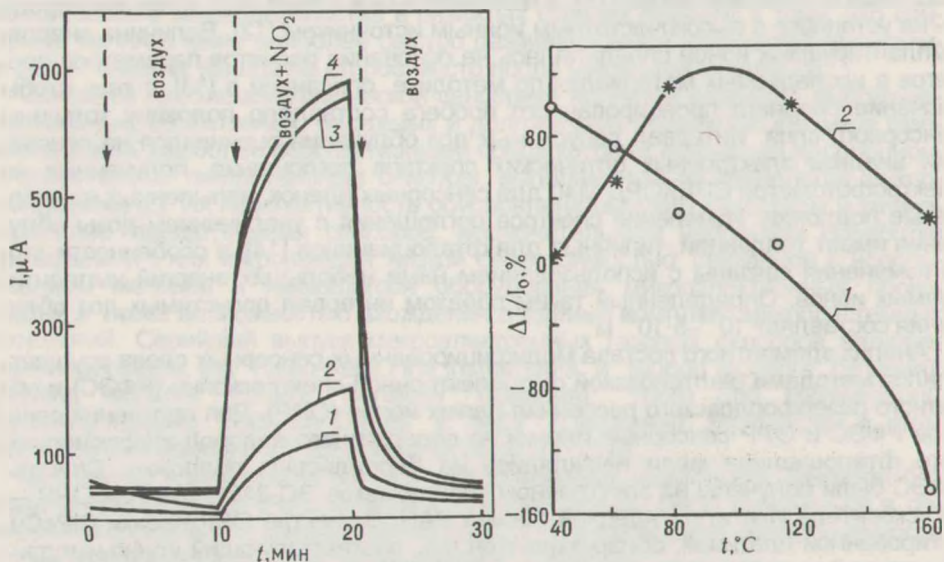


Рис. 1. Кинетические кривые сенсорного отклика (тока в сенсорном слое) на NO_2 исходного (кривые 1, 2) и ионно-легированного платиной (кривые 3, 4) фталоцианина свинца.

Рис. 2. Температурная зависимость относительного изменения тока в присутствии NH_3 исходного (кривая 1) и ионно-легированного кислородом (кривая 2) фталоцианина свинца.

Установлено, что ионное легирование стабилизирует сенсорные свойства металлфталоцианинов. Так, повышенное значение относительной чувствительности PcPb к NO_2 сохраняется в течение 200 сут, а для контрольной группы образцов – в течение 1,5 лет.

Имплантация ионов кислорода резко сужает температурный пик чувствительности PcIn к NH_3 . На рис. 2 представлены экспериментальные данные, иллюстрирующие этот факт. По вертикальной оси отложено относительное изменение тока в пленке, т.е. отношение разности токов в присутствии и в отсутствие газа к току в отсутствие газа. Сужение температурного пика чувствительности свидетельствует о том, что ионная имплантация улучшает селективность сенсорного слоя.

Таким образом, ионно-лучевое модифицирование улучшает сенсоры на основе органических полупроводников, повышая, в зависимости от поставленной задачи, их чувствительность, селективность, стабильность и долговечность.

В проведенных исследованиях обнаружена плохая воспроизводимость от образца к образцу термонапыленных пленок металлфталоцианинов. Одним из путей устранения подобного недостатка является использование лазерного напыления, повышающего качество вакуумнонапыленных органических пленок [15]. Для получения сенсорных слоев металлфталоцианинов нами создана установка для лазерного напыления органических материалов, собранная на ба-

зе универсального вакуумного поста ВУП-5М. Источником излучения является газовый CO_2 -лазер ЛГН-703 с длиной волны излучения 10,6 мкм и выходной мощностью от 30 до 40 Вт. Излучение лазера вводится горизонтально в объем вакуумной камеры через германиевое окно. Скорость испарения органического материала регулируется посредством изменения скорости подачи испаряемого вещества в зону действия лазерного излучения. Для контроля скорости напыления и измерения толщины напыленных органических пленок используется кварцевый резонатор, калибровка которого осуществлялась путем измерения толщины контрольных пленок на сколе ситалловой подложки с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-100. Для нагревания подложек в процессе напыления используются галогеновые лампы, а для контроля температуры — медный терморезистор.

С использованием описанной установки получены и исследованы тонкие пленки фталоцианина меди (PcCu). Анализ на просвечивающем электронном микроскопе пленок, напыленных на свежий скол кристалла NaCl и отделенных затем от кристалла протравливанием в дистиллированной воде, показал, что напыляемые пленки имеют поликристаллическую структуру без какой-либо преимущественной ориентации.

Спектроскопические исследования в инфракрасной области спектра пленок, напыленных на подложки из KBr , и в видимой области спектра пленок, напыленных на стекло, кварц и KBr , показали, что полученные при лазерном распылении пленки PcCu кристаллизуются в α -фазе, что характерно и для пленок, получаемых контактным термическим распылением. Все пики были идентифицированы, и не было найдено ни одного пика, не соответствующего PcCu , что указывает на отсутствие побочных продуктов в напыленной пленке.

Для изучения электрофизических и сенсорных свойств были получены образцы пленок PcCu толщиной 20–30 нм на подложках со встречно-штыревой системой электродов. Изучались кривые отклика лазерно-напыленных пленок на аммиак и диоксид азота. В присутствии NO_2 проводимость пленок возрастала, а в присутствии NH_3 уменьшалась. Учитывая, что NO_2 проявляет акцепторные свойства, а NH_3 — донорные, можно сделать вывод, что лазерно-напыленный фталоцианин меди — это полупроводник p -типа. Была отслежена зависимость относительной чувствительности пленок от температуры, и в результате определена оптимальная температура пленки для детектирования NO_2 и NH_3 (80 °C и 100 °C соответственно). Величины сенсорных откликов лазерно-напыленных пленок того же порядка, что приводившиеся в литературе [16] и полученные нами для термонапыленных пленок. Установлено, что кинетические кривые сенсорного отклика соответствуют кинетической изотерме Рогинского–Зельдовича–Еловича [17]. В эксперименте по изучению дозовой зависимости проводимости при ионной имплантации кислорода выявлено, что механизм проводимости лазерно-напыленного фталоцианина меди — прыжковый.

Изучение воспроизводимости свойств лазерно-напыленных пленок показало, что разброс электрофизических свойств от образца к образцу существенно ниже, чем в случае пленок, полученных контактным термическим напылением, и фактически определяется разбросом параметров используемых подложек.

Таким образом, созданная установка и разработанная методика лазерного напыления позволяют получать тонкие пленки фталоцианинов, структура и электрофизические свойства которых аналогичны, сенсорные свойства не уступают, а воспроизводимости свойств существенно превышает соответствующие характеристики пленок, получаемых другими способами.

Для получения пленок оксида олова был выбран метод магнетронного распыления олова в атмосфере аргона [18] с последующим окислением полученной металлической пленки.

Непосредственно в процессе напыления на установке ВУП-5М при давлении аргона 0,1–1 Па осуществлялось легирование формируемой пленки олова. В качестве легирующих добавок использовались Pd , Ag , Mo , Ta , Cu , Ti , V , Cd , Bi , Sb . Каждая из легирующих примесей вводилась в диапазоне концентраций 0,5–5 ат.%. Сенсорные свойства полученных пленок были исследованы по отношению к CO и NO_2 .

Наилучших результатов при детектировании СО можно достичь, используя в качестве легирующей добавки палладий. Объемное легирование палладием приводит к повышению чувствительности и быстродействия пленок при детектировании СО за счет каталитического воздействия Pd. Исследованы пленки с содержанием Pd: 0,5; 0,7; 1; 2; 3 ат.% по отношению к Sn. Введение Pd приводит к резкому уменьшению проводимости пленок оксида олова за счет уменьшения концентрации кислородных вакансий, т.е. за счет приближения состава пленки к стехиометрии при термическом окислении. Максимальной чувствительностью к СО обладают пленки с содержанием Pd 0,7 ат.%. Температурная зависимость относительной чувствительности к СО этих пленок имеет вид кривой с максимумом при 300 °С (рис. 3). Изучение воздействия на сенсорные пленки СО в воздухе в интервале концентраций 0,0048–1,155 об.% показало, что проводимость пленок является степенной функцией концентрации СО с показателем степени 0,25 (рис. 4). Легирование пленок Pd с концентрацией 2 ат.% приводит к повышению быстродействия пленок в 1,5 раза и снижению рабочей температуры до 250 °С, однако у этих пленок уменьшается чувствительность по сравнению с пленками, содержащими 0,7% Pd. Концентрационная зависимость проводимости описывается степенной функцией с показателем степени 0,21.

Все полученные пленки оксида олова, легированного палладием, обладают очень малой чувствительностью к NO₂ и изменению относительной влажности, что позволяет селективно детектировать СО в смесях, содержащих NO₂.

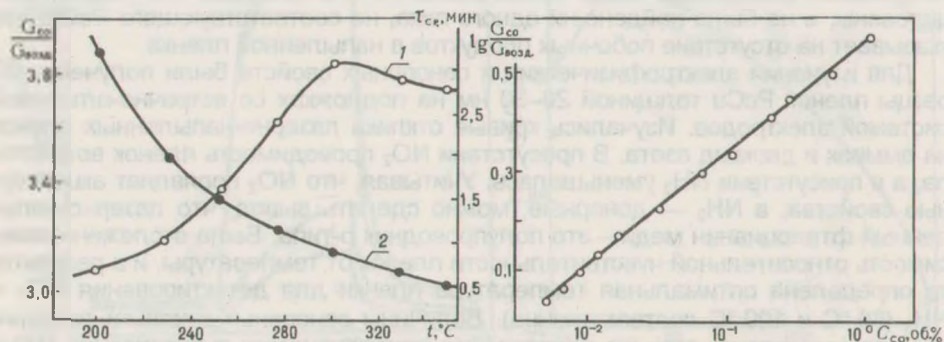


Рис. 3. Температурная зависимость относительной чувствительности к СО (кривая 1) и времени срабатывания сенсора (кривая 2) оксида олова, легированного палладием.

Рис. 4. Зависимость относительной чувствительности оксида олова, легированного палладием, от концентрации СО в воздухе.

В качестве чувствительных элементов при детектировании NO₂ оптимальными параметрами обладают пленки нелегированного оксида олова. Они проявляют высокую чувствительность к низким концентрациям NO₂ в газовых смесях при температурах 100–130 °С, что значительно ниже рабочих температур оксидных пленок, полученных другими методами (200–300 °С). Полученные пленки обладают высоким быстродействием, время срабатывания при температурах 110–130 °С составляет 20–10 с. Максимальная чувствительность к NO₂ в интервале температур 100–130 °С соответствует 100 °С, однако при этой температуре время срабатывания составляет 4,6 мин. Повышение температуры пленки на 10 °С приводит к уменьшению относительной чувствительности от 10 до 6,9, но с резким увеличением быстродействия.

Пленки чистого оксида олова обладают очень слабой чувствительностью к СО и CH₄ при низких температурах детектирования, что позволяет селективно определять NO₂ в присутствии СО и CH₄.

Таким образом, предложенные методы создания и модифицирования сенсорных слоев позволяют существенно улучшить такие характеристики адсорбционно-резистивных твердотельных химических сенсоров, как чувствительность, селективность, стабильность и долговечность. Все используемые нами методы формирования и модифицирования сенсоров относятся к методам вакуумных технологий, могут быть осуществлены на одной установке в едином

вакуумном цикле, полностью совместимы с технологией микроэлектронных производств, имеют перспективы развития в области микросистемных технологий и являются экологически чистыми.

1. Вечер А.А., Жук П.П. Химические сенсоры. Мн. 1990.
2. Techn. Dig. of the 4-th Int. Meeting on Chemical Sensors. Tokyo, 1992.
3. Ильюшонок И.П., Пахомов Л.Г., Почтенный А.Е., Фель Я.А. Физика и технология тонкопленочных полимерных систем: Матер. Всесоюз. научно-техн. конф. Ташкент, 1991. Т.2. С.30.
4. Мальченко С.Н. Электромеханические микросистемы. Сенсорные системы и компоненты. Акусто-электронные системы и компоненты: Тез. докл. СПб, 1993. С.257.
5. Юшкевич А.Т., Федоров А.Н., Луневич А.Я., Шеремет И.М. // Там же. С.349.
6. Емельянов Ю.Л., Хатько В.В. Физика и технология тонкопленочных полимерных систем: Матер. II научно-техн. конф. Пружаны, 1993. С.147.
7. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М. 1991.
8. Wright J.D. // Progr. in Surface Sci. 1989. V.32. № 1-2. P.1.
9. Heilmann A., Lantto V., Muller M., Hamann C. // Sensors and Actuators. 1992. B7. P. 522.
10. Schierbaum K., Schindler K., Gopel W. 2 Int. Meet. Chem. Sensors. Bordeaux, 1986. P. 195.
11. Ас. №1625258 (СССР). Источник ионов металлов / Белый И.М., Бочаров В.Ф., Поплавский В.В., Почтенный А.Е., Ратников Э.В.
12. Винокуров В.В., Почтенный А.Е., Ратников Э.В. Взаимодействие атомных частиц с твердым телом: Тез. докл. Всесоюз. конф. Мн., 1979. Ч.3. С. 43.
13. Буренков А.Ф., Ильюшонок И.П., Почтенный А.Е. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. №6. С. 123.
14. Robinet S., Salvi M., Clarisse C. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1991. V. B53. P.46.
15. Красовский А.М., Толстомятов Е.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Мн. 1989.
16. Enomoto K.M.H., Nakamura V. Techn. Dig. of the 4th Int. Meeting on Chemical Sensors. Tokyo, 1992. P. 478.
17. Елович С.Ю., Жаброва Г.М. // Журн. физ.хим. 1939. Т. 13, №12. С. 1761.
18. Данилин Б.С. Магнетронные распылительные системы. М., 1982.

УДК 541.64:532.72:546.56

Т.Н. ВОРОБЬЕВА, В.В. СВИРИДОВ

ПРИРОДА АДГЕЗИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР – МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ, ОСАЖДЕННОЕ ИЗ РАСТВОРА

The investigation of composition and micro structure of interface in film system copper-polyimide formed in the process of electroless copper plating on the surface activated by tin and palladium compounds has shown that the near surface layer of metallized substrate 30 nm in thickness includes fine particles of Cu, Pd, their oxides, Sn(II) and Sn(IV) oxo and hydroxo compounds. A sufficient part of Cu, Sn and Pd atoms form C-O-Me and C-N-Me bonds in the result of metal ion interaction with carboxyl and amido groups.

Осаждение металлов из растворов на поверхность полимеров находит широкое применение в производстве электрорадиоаппаратуры, различных приборов и при декоративной отделке пластмасс. Металлизированные пластмассы в отличие от изделий из металла характеризуются легкостью и дешевизной, а в отличие от изделий из пластмасс — уменьшенной газопроницаемостью, горючестью, повышенной изнoso- и светостойкостью, тепло- и электропроводностью. Альтернативными путями получения металлизированных диэлектриков, помимо осаждения металлических покрытий из растворов, являются процессы вакуумной металлизации или прикрепления тем или иным способом готовой металлической фольги. По сравнению с этими путями химико-гальваническая металлизация является более материалo- и энергосберегающей, экологически чистой технологией, позволяющей в широких пределах варьировать толщину покрытий, природу осаждаемых металлов и сплавов, а также обеспечивающей локальное осаждение металлических рисунков. Указанные достоинства связаны с тем, что при осаждении из растворов металлических покрытий сберегаются электроэнергия, необходимая для плавления или испарения металла при его литье или вакуумной металлизации, а также для проката металла в фольгу. Кроме того, в случае получения металлических рисунков локальное осаждение металла устраняет необходимость в применении экологически небезопасных и