

05;06;11;12

МДП структура с полиамидным диэлектриком в условиях сорбции паров воды

© Е.А. Тутов, Е.Н. Бормонтов, М.Н. Павленко, Г.А. Нетесова, Е.Е. Тутов

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия
e-mail: ssd126@phys.vsu.ru

(Поступило в Редакцию 26 октября 2004 г.)

Сформирована и изучена в качестве сенсора влажности емкостного типа кремниевая МДП структура с подзатворным слоем из сульфатсодержащего ароматического полиамида. Отличительной особенностью сенсора на основе данного материала является его высокая чувствительность в области больших значений относительной влажности при достаточно хорошем быстродействии. Измерение электрической емкости структуры на различных частотах дает принципиальную возможность выяснения характера распределения воды в матрице полимера. Зависимость высокочастотной (1 МГц) емкости структуры от относительной влажности, т.е. градуировочная кривая сенсора, типична для изотерм сорбции паров воды подобными полимерами.

Введение

Бесспорные достижения современной твердотельной электроники и микроэлектроники базируются на сочетании развитой теории твердого тела и физики полупроводников с успехами в технологии получения качественных монокристаллов и структур на их основе, в первую очередь в области кремниевой технологии.

Наряду с этой генеральной линией все большее значение приобретают фундаментальные и прикладные исследования материалов, отличающихся от идеализированных полупроводников и диэлектриков различными по характеру и масштабу пространственно-энергетическими неоднородностями, имеющих сложные профили распределения легирующей примеси и локализованных состояний на гетерограницах: нанокристаллических, аморфных, пористых, (микро)гетерогенных и гетерофазных. Такие материалы и структуры на их основе зачастую обладают рядом уникальных свойств, отсутствующих у их монокристаллических аналогов, что определяет актуальность их изучения и приоритет прикладного аспекта.

В большинстве современных устройств полупроводниковой микроэлектроники активно действующей областью приборов, как правило, является тонкий слой полупроводника — приповерхностная область, или граница раздела двух сред. Развитие планарной технологии привело к созданию структур типа металл–диэлектрик–полупроводник (МДП). Представляя собой основу конструкций большого числа приборов, МДП структуры в то же время являются удобными объектами физических исследований, на которых могут быть выяснены механизмы электронных процессов, протекающих на границах раздела фаз, а также в самих полупроводниках и диэлектриках.

Пленочные материалы на основе ароматических полиамидов (ПА), в том числе содержащих ионогенные груп-

пы, находят широкое применение не только в мембранных процессах разделения [1], но и в микроэлектронной технологии гибридных схем в качестве гибких подложек с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \approx 3.5$), в химических сенсорах в качестве селективнопроницаемых и чувствительных слоев [2].

Разработка микроэлектронных интегральных сенсоров является перспективным научно-техническим направлением в создании новой элементной базы для современных измерительно-информационных систем. Возможность использования достижений кремниевой технологии является немаловажным фактором при выборе вариантов первичных измерительных преобразователей, в том числе сенсоров влажности [3].

Полимерные материалы в сенсорных структурах используются и как пассивные [4], и как активные элементы, в последнем случае в качестве измеряемого параметра обычно выступает проводимость [5] или емкость, а для емкостных сенсоров на основе МДП структур непосредственно определяемой величиной кроме емкости может быть сдвиг вольт-фарадной характеристики (ВФХ) по оси напряжений при сорбции того или иного газа [6].

Собственно сорбционные и диффузионные свойства используемых полимерных материалов, как правило, являются предметом отдельных исследований [7–9]. Возможность сочетания сорбционного воздействия с анализом функциональной реакции сенсорной гетероструктуры для изучения свойств материалов на примере пористого кремния продемонстрирована в работах [10,11].

Высокая чувствительность электрофизических параметров гетеропереходов к внешним воздействиям и доступность границы кремний/полимер для молекул сорбатов, выступающих в качестве своеобразных „зондов“, лежат в основе использования этих структур в химических сенсорах, в частности сенсорах влажности, а также

изучения структурно-энергетических характеристик материалов и процессов в них при сорбции паров воды.

Так как для гетерогенных систем зачастую характерен смешанный электронно-ионный механизм проводимости, важное значение приобретает исследование активной и реактивной составляющих проводимости в широком диапазоне частот переменного электрического поля, однако сложность и неоднозначность интерпретации результатов приводят к тому, что реальные достижения импедансной спектроскопии пока достаточно скромные и не имеют универсального характера.

Проблемы импедансной спектроскопии гетерогенных материалов связаны с тем, что значительная часть эффектов определяется не собственными свойствами компонентов композита, а имеет структурную природу. Это дает дополнительные возможности функциональных приложений, но представляет определенные трудности в их изучении.

Высокая частота измерительного сигнала в ряде случаев позволяет исключить большое число „медленных“ процессов в исследуемом материале, поэтому значительная часть представленных далее результатов получена с использованием методики высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВЧ ВФХ).

Целью данной работы являлись изучение возможности применения ароматических полиамидов в качестве чувствительного слоя в сенсорах влажности емкостного типа на основе МДП структур, а также анализ возможностей таких структур как инструмента исследования сорбционных и диффузионных свойств полиамидов электрофизическими методами.

Методика эксперимента

В качестве подзатворного диэлектрического слоя МДП структуры в работе исследован материал из класса ароматических полиамидов (ПА) — сополимер натриевой соли 4,4'-диаминодифениламина-2-сульфокислоты и *m*-фенилендиамин с различной мольной концентрацией α компонента с ионогенной группой $-\text{SO}_3\text{Na}$. На рис. 1 приведена формула элементарного звена ПА. Так как мольная доля α фрагментов, содержащих сульфогруппу, непосредственно влияет на количество сорбируемой полимером воды [7], для исследований из

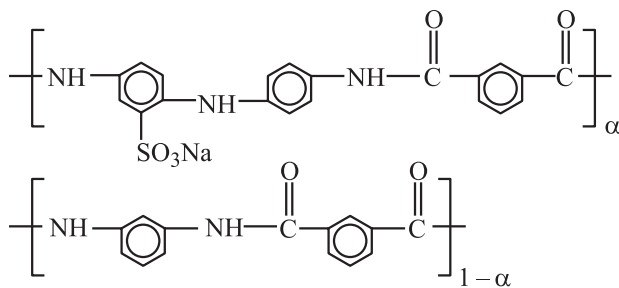


Рис. 1. Структурная формула полиамида.

имевшегося ряда материалов был выбран полимер с максимальным значением $\alpha = 0.41$. При $\alpha = 0$ образуется поли-*m*-фениленизофталамид (фенилон), сорбционная способность которого по отношению к парам воды оказалась пренебрежимо малой, он был исследован нами как материал сравнения при отработке методики электрофизических измерений.

В работе изучены как пленки полимера в свободном состоянии (толщина $20-80 \mu\text{m}$), так и полученные путем полива кремниевой подложки раствором предварительно синтезированного полимера в диметилформамиде с последующим испарением растворителя при комнатной температуре (толщина ПА порядка единиц μm).

В качестве подложек использованы пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости марки КЭФ-4.5 ориентации (100). Естественный оксидный слой с подложки не удалялся, что способствовало достаточно высокому качеству гетерограницы полупроводник/диэлектрик в формируемой структуре. Металлические электроды наносили магнетронным распылением алюминия, а также использовали In-Ga эвтектику.

Высокочастотные вольт-фарадные характеристики (ВЧ ВФХ) были получены, как и в работе [11], в стационарном режиме с использованием автоматизированной установки на базе измерителя иммитансов E7-12 и персонального компьютера (частота тестового сигнала 1 MHz, амплитуда 20 mV). Частотная зависимость диэлектрических потерь в полимере изучалась с помощью LCR-метра фирмы Goodwill, модель 819, частотный диапазон 10 Hz–100 kHz.

Исследуемая структура помещалась в герметичную измерительную ячейку, для удаления паров воды из которой использовали силикагель марки ШСМ. Парциальное давление паров воды при этом считалось соответствующим условному значению нулевой относительной влажности ($p/p_0 = 0$). Для задания требуемых значений p/p_0 в диапазоне от 0 до 100% использовалась стандартная методика с насыщенными растворами различных солей [12]. При исследовании кинетических характеристик сенсора структура быстро перемещалась из ячейки с $p/p_0 = 0$ в ячейку с $p/p_0 = 100\%$ и обратно. Все измерения проводились при температуре 295 K.

Результаты и их обсуждение

Сразу отметим, что адгезия ПА пленки к поверхности $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ оказалась удовлетворительной, и многократное циклическое изменение относительной влажности не сказывалось даже на величине электрической емкости структуры.

Измерения на низких частотах (1 kHz) показали, что сорбция паров воды в ПА сопровождается значительным (в 1000 раз) возрастанием электрической емкости за время порядка 1 часа. Такое существенное изменение емкости не может быть объяснено только аддитивным вкладом сорбированной полимером воды. Свой вклад,

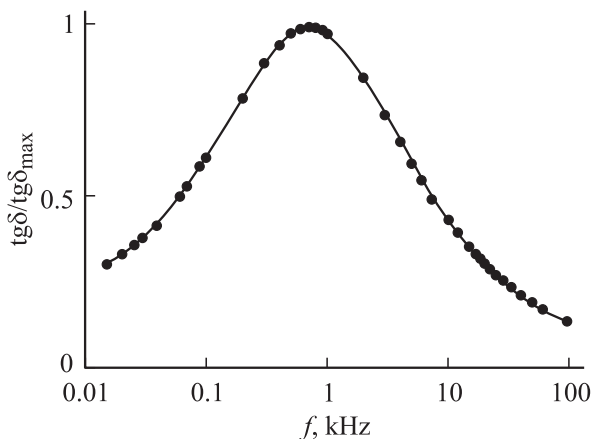


Рис. 2. Зависимость нормированной величины тангенса угла диэлектрических потерь от частоты в гидратированной ПА пленке (при $p/p_0 = 100\%$).

имеющий структурную природу, вносят приэлектродная емкость двойного заряженного слоя на электродных границах ПА/металл и ПА/Si (слой Гельмгольца [13]), по отношению к которым ПА с водой является электролитом, а также эффект Максвелла–Вагнера, т.е. межслойная поляризация, заключающаяся в накоплении заряда на границах слоев с разной электропроводностью при протекании тока перпендикулярно слоям. В данном случае это внутренние гетерограницы полимерная матрица/сорбтив.

Дисперсия диэлектрических потерь в гидратированных ПА пленках имеет вид (рис. 2), типичный для полимеров данного типа [14]. Характер кривой, являющейся огибающей для релаксаторов широкого спектра частот и объясняемой обычно эффектом Максвелла–Вагнера, указывает на то, что с ростом частоты переменного электрического поля до 1 МГц вклад структурных эффектов уменьшается и перестает определять величину емкостного отклика сенсора влажности.

Измерения электрической емкости конденсаторных структур с ПА диэлектриком в условиях сорбции паров воды на частотах ниже 1 МГц характеризуются большой величиной эффекта, однако требуют значительного времени, сопоставимого со временем установления сорбционного равновесия по гравиметрическим данным. При этом вклад в изменение емкости композита полимерная матрица/сорбтив имеет аддитивную и структурную составляющие, но их разделение представляется весьма проблематичным.

С целью минимизации роли „медленных“ эффектов в дальнейшем исследовании использована методика ВЧ ВФХ, ранее применявшаяся нами для решения аналогичной задачи изучения сорбции паров воды в пористом кремнии [11]. Отметим, что более простая по сравнению с полимерами морфология пористого кремния позволила сравнительно легко получить количественные оценки.

ВЧ ВФХ структуры Si/ПА/металл в условиях вариации относительной влажности, представленные на рис. 3, типичны для МДП структур с невысокой плотностью поверхностных состояний и отсутствием значительного встроенного заряда в диэлектрике. Емкость структуры при положительных смещениях определяется диэлектрической проницаемостью слоя полимера, и ее рост с увеличением парциального давления паров воды отражает возрастание содержания воды в пленке ПА. Зависимость этой емкости от относительной влажности, т.е. градуировочная кривая сенсора, приведена на рис. 4. Ее вид качественно отражает ход изотермы сорбции паров воды полимерами данного типа [14] (изотерма Генри), для которого характерен резкий рост при увеличении относительной влажности свыше 80%.

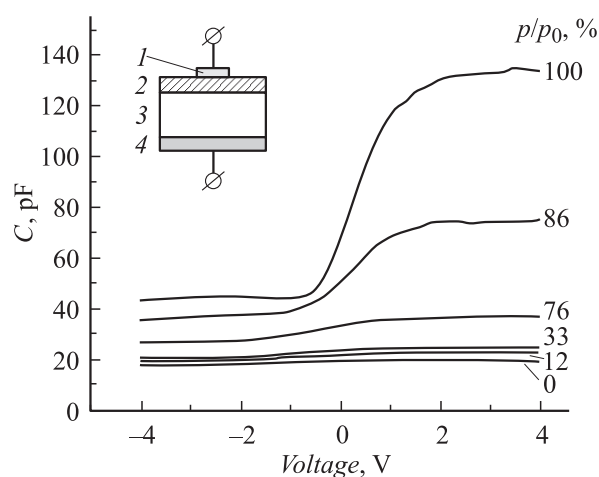


Рис. 3. ВЧ ВФХ структуры Si/ПА/Al в зависимости от относительной влажности воздуха. На вставке схематично показана структура сенсора. 1 — Al, 2 — ПА, 3 — n-Si, 4 — In-Ga.

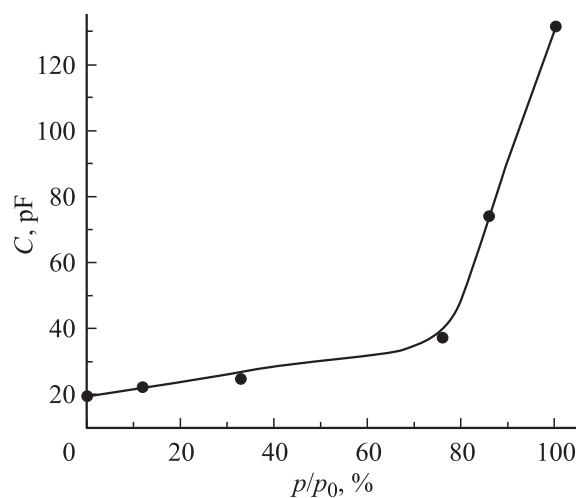


Рис. 4. Зависимость электрической емкости диэлектрика от относительной влажности.

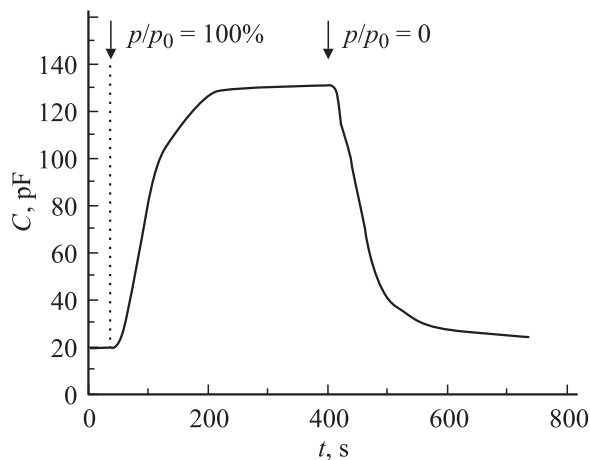


Рис. 5. Кинетика сорбции/десорбции паров воды полиамидом.

Кинетика изменения емкости структуры на частоте 1 МГц при сорбции/десорбции паров воды (рис. 5) значительно выше, чем на более низких частотах, и время установления равновесных значений емкости составляет около 2 мин. При перемещении сенсора из ячейки с $p/p_0 = 0$ в ячейку с $p/p_0 = 100\%$ сорбция паров воды полимером продолжается, естественно, и более 2 мин, однако она уже не приводит к изменению емкости структуры, как и возможное перераспределение сорбированной воды в объеме ПА слоя. В совокупности с результатами измерения частотной зависимости диэлектрических потерь (рис. 2) это позволяет нам считать, что на частоте 1 МГц может быть измерен вклад от сорбированной в пленке ПА „свободной“ воды [14], т.е. воды в виде жидкой фазы.

Свободная вода в полимерной матрице может быть охарактеризована своими термодинамическими параметрами, в частности относительной диэлектрической проницаемостью ϵ . Тем не менее увеличение емкости структуры с ПА более чем в 6 раз при изменении относительной влажности от 0 до 100% слишком значительно и, с учетом того что объемная доля воды в подобных материалах не превышает 10% [14], не может быть объяснено на основании известных методов расчета диэлектрической проницаемости композитных материалов, например формул Лихтенкера, как это было сделано нами для структуры с пористым кремнием [11].

Мы считаем, что наблюдаемая величина возрастания емкости при гидратации полимера связана с ростом его проводимости и с поверхностным растеканием заряда, следовательно с эффективным увеличением площади металлического электрода, учесть которое количественно не представляется возможным. Для исключения этого предполагаемого эффекта были проведены измерения на структуре, электроды которой занимали всю площадь поверхности. Максимальное изменение емкости в этом случае составило 30%, что, по нашим оценкам, соответствует объемной доле фазы воды в ПА матрице

около 4% и согласуется с литературными данными о влагопоглощении в полиамидах.

В такой геометрии эксперимента мы почти утрачиваем существенное достоинство электрофизического метода исследования сорбции паров воды полимера — его высокую чувствительность, однако в этом случае время установления равновесных значений емкости определяется диффузионным переносом молекул воды через пленку ПА под металлический электрод, поэтому появляется дополнительная возможность изучения диффузионных свойств полимеров просто реализуемым, удобным методом.

Заключение

Ароматические полиамиды, содержащие фиксированные сульфогруппы, могут быть использованы в качестве чувствительного слоя в емкостных сенсорах влажности на основе кремниевых МДП структур со сравнительно высокими значениями чувствительности и быстродействия. Хотя молекулы воды могут образовывать водородные связи с фрагментами $-C=O$ амидных групп [7], возрастание электрической емкости наблюдалось только для структур с пленкой полимера, содержащего сульфонатные группы.

Сорбция/десорбция паров воды полимером не связана с изменением его зарядового состояния, что отражает характер изменений ВФХ исследованной структуры. В водных электролитах реакции ионного обмена (основная область применения данного материала) сопровождаются изменением заряда в пленке полиамида и должны приводить к характерному сдвигу ВФХ по оси напряжений. Наши предварительные эксперименты подтверждают перспективность рассмотренной МДП структуры как pNa -чувствительного химического сенсора, работающего без электрода сравнения.

Отметим, что кроме описанных емкостных измерений мы также исследовали зависимость проводимости структуры с ПА пленками от относительной влажности на переменном токе (для исключения возможной поляризации диэлектрика) тех же частот. На 1 МГц эта зависимость качественно совпадает с представленными результатами, а по чувствительности измерения проводимости даже предпочтительнее, однако установление количественной связи между проводимостью ПА пленки и содержанием в ней воды еще менее однозначно, чем для емкостных измерений.

Использование полимерной пленки не только в качестве рецептора молекул сорбата, но и в качестве трансдюсера, возможность частотного разделения сигналов от сорбата разной степени ассоциированности, легкость управления содержанием „наполнителя“ в полимерной матрице делают структуру Si/ПА/металл интересной не только в качестве сенсора, но и как инструмента исследования сорбционных и диффузионных свойств полимерных материалов.

Список литературы

- [1] Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.
- [2] Аш Ж. и др. Датчики измерительных систем. Кн. 2. М.: Мир, 1992. 419 с.
- [3] Подлепецкий Б.И., Симаков А.В. // ЗЭТ. 1987. N 2. С. 64–97.
- [4] Яковлев П.В., Шапошник А.В., Воищев В.С., Котов В.В., Рябцев С.В. // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 3. С. 326–329.
- [5] Мамедов А.К. // Сенсор. 2002. № 4. С. 16–19.
- [6] Васильев А.А., Лютикова Е.К., Мориц В., Филиппов В.И. // Сенсор. 2002. № 4. С. 8–16.
- [7] Валувев В.В., Землянова О.Ю., Семина Н.В., Федотов Ю.А., Кири Ю.Э., Тимашев С.Ф. // Журнал физ. хим. 1994. Т. 68. № 9. С. 1667–1672.
- [8] Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г., Рывкина Н.Г., Чмырева В.В., Чмутин И.А., Травкин В.С. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 1. С. 73–81.
- [9] Котов В.В., Соколова С.А., Нетесова Г.А., Кузнецова И.В. // Журнал физ. хим. 2004. Т. 78. № 9. С. 1678–1682.
- [10] Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Бормонтов Е.Н. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 7. С. 850–853.
- [11] Тутов Е.А., Бормонтов Е.Н., Кашкаров В.М., Павленко М.Н., Домашевская Э.П. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 11. С. 83–89.
- [12] Виглеб Г. Датчики. М.: Мир, 1990. 196 с.
- [13] Кулак А.И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Минск: Изд-во „Университетское“, 1986. 191 с.
- [14] Вода в полимерах / Под ред. С.М. Роуланда. М.: Мир, 1984. 555 с.