

ŠTUDIJ NAPRŠENIH TANKIH PLASTI PLATINE NA POLIMERNO PODLAGO

STUDY OF Pt THIN FILMS SPUTTERED ON POLYMER SUBSTRATE

**Karol Požun,¹ Lidija Koller,¹ Lidija Irmančnik Belič,¹ Maja Remškar,²
Borut Praček,³ Uroš Aljančič⁴**

¹Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana

²Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, Ljubljana

³ITPO, Teslova 30, Ljubljana

⁴Fakulteta za elektrotehniko, Tržaška 25, Ljubljana

Prejem rokopisa – received: 1998-11-10; sprejem za objavo – accepted for publications: 1999-02-09

Tanki plasti platine smo napršili na polimerno podlago kot aktivni elektrodni plasti kapacitivnega senzorja relativne vlažnosti zraka. Odlične električne lastnosti tanke plasti platine in velika korozijska odpornost kot najpomembnejši lastnosti sta nas vodili k podrobnejši analizi morfoloških lastnosti platinskih plasti. Nanašali smo jih pri različnih naprševalnih pogoji, analizo pa smo usmerili na njihove morfološke strukturne lastnosti. Na elektronskem presevnem mikroskopu (TEM) smo analizirali strukturne lastnosti platinskih plasti, napršenih na polimerno podlago in monokristalno podlago KCl. Topografijo površine platinskih plasti in povprečno velikost otočkov v teh plasteh smo določili z mikroskopijo na atomsko silo (AFM). Na polimerno podlago smo napršili plasti platine debeline 10 in 20 nm. To smo naredili pri sobni temperaturi in študirali vpliv na spremembo morfoloških lastnosti. Z naprševanjem plasti platine na polimerno podlago pri sobni temperaturi smo dobili pri debelini 10 nm nezvezno plast z razpokami. 20 nm debele plasti, napršene pri sobni temperaturi polimera, pa imajo zvezno plast brez razpok.

Ključne besede: naprševanje Pt, polimerna podlaga, AES, TEM, AFM analiza strukture kovina- polimer, vpliv frekvence na električne karakteristike strukture

Pt thin film sputtered on polymer substrate forms the active structure of the relative humidity sensor. Due to excellent Pt electrical characteristics and corrosion resistivity it is of vital importance to thoroughly study the morphological properties of Pt. The properties of Pt layer on polymer substrate were studied under different deposition conditions. The paper focuses on the morphological structure properties only. The structure properties of Pt films sputtered on polymer and KCl were studied by TEM. The film surface topography and diameter of the detected Pt islands were determined by AFM. The 10 and 20 nm thick Pt layers were deposited on the polymersubstrate surface. The influence of substrate temperature on morphological properties was studied. The sample obtained on substrates at room temperature shows a discontinuous Pt layer structure with obvious cracks in it. The 20 nm thick Pt layer deposited on polymer result in nearly continuous polycrystalline film.

Key words: sputtering of Pt thin films, polymer substrat, AES, TEM, AFM analyses of metal-polymer structure, influence of frequency on some electrical parameters of structure

1 UVOD

Danes se za izdelavo senzorjev relativne vlažnosti zraka največ uporabljajo trije materiali: elektroliti, keramični kompoziti in organski polimeri. Tržno so zaradi majhne mase najzanimivejši polimerni senzorji. Imajo majhno histerezo in kratek odzivni čas, kemijsko pa so manj obstojni. Dobre lastnosti keramičnih kompozitnih senzorjev sta njihova termična stabilnost in kemijska obstojnost, slaba pa to, da potrebujejo termično regeneracijo za svojo ponovno normalno delovanje.

Raziskave novih materialov za senzorje vlage se nadaljujejo in so usmerjene k izdelavi materiala, ki bo združeval dobre lastnosti keramičnih kompozitov in organskih polimerov.

Tanke platinske plasti se uporabljajo v različnih procesih v mikroelektroniki, v galvanskih in prekrivnih zaščitah različnih elektronskih elementov pred zunanjimi vplivi atmosfere. Platina ima odlične električne lastnosti, kot so: majhna upornost, visoka toplotna obstojnost in korozijska odpornost. V zadnjem času se platinske tanke plasti veliko uporabljajo za spodnjo elektrodo pri

polprevodnih spominskih kondenzatorjih. Uporabljata se dva načina nanašanja platinske tanke plasti na podlago: naprševanje in ionska implantacija. Pri nanašanju platinske tanke plasti z naprševanjem na polimerno podlago dobijo le-te velike notranje napetosti. Te napetosti v otočkasti strukturi tanke plasti platine pa se sčasoma sprostijo, lahko jih s postopkom nanašanja prilagodimo našim zahtevam ter z naknadno toplotno obdelavo normaliziramo.

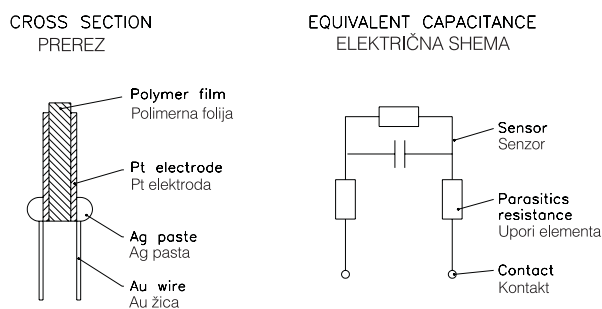
V našem delu predstavljamo 10 in 20 nm debeli kovinski plasti platine, napršeni pri sobni temperaturi na polimerno podlago. Električna upornost napršene tanke kovinske plasti je nižja kakor pri plasti, napršeni na trdno podlago (steklo, keramika). Vzrok je zmešana podlaga, ki omogoča rast in orientacijo kristalov, ki so blizu osnovni strukturi platine. Poročnost tako napršene tanke kovinske plasti smo ugotovili posredno s posebno oblikovanim kondenzatorjem, ki smo ga izpostavili vlažnemu zraku. Merili smo spremembo kapacitivnosti v odvisnosti od vlage v zraku.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Tanke kovinske plasti različnih debelin smo naprševali na polimer (poliimid) in na kristal KCl, ki je ustrezna podlaga za analizo plasti v elektronskem presevnem mikroskopu (TEM, Philips EM 301). Polimerna podlaga za napršene plasti je bila debela 7 μm . Nanjo smo nanašali tanke plasti preko kovinskih mask. Elektrode so bile, na obeh straneh podlage dolge 14 mm in široke 4 mm. Tako smo dobili izbrano obliko kondenzatorja, pri katerem smo merili spremembe kapacitivnosti. Naprševali smo v vakuumskem sistemu pri osnovnem tlaku 10^{-4} Pa in delovnem 0,2 Pa, z dodatkom čistega argona. Razdalja med naprševalno elektrodo in podlago je bila 5 cm. Hitrost naprševanja za izbrani debelini je bila 0,01 nm/s. Debelino plasti smo med nanašanjem na podlago kontrolirali z mikro kremenovo kristalno tehtnico. Električne kontakte smo izdelali iz tankih zlatih žic, ki smo jih s srebrno pasto prilepili na elektrodo na polimerni podlagi ter utrdili v 30 minutah pri temperaturi 170°C.

Pri naprševanju nas je zanimala rast tanke kovinske plasti na podlagi in njene električne lastnosti. Strukturne lastnosti plasti smo analizirali z elektronskim presevnim mikroskopom (TEM). Topografijo napršenih tankih plasti platine na polimerno podlago pa smo analizirali z AFM (Atomic Force Microscopy, Nanoscope III - Digital Instruments), ki je deloval na kontakten način. Obe izdelani platinski elektrodi različnih debelin kažeta dobro prepustnost za vodno paro, kar omogoča stebričasta struktura rasti kristalov, ki je posledica izbranega načina nanašanja kovinskih plasti. Porozna struktura tanke kovinske plasti omogoča difuzijo vodne pare in hitro spremembo merjene električne veličine.

Na **sliki 1** je prikazana konstrukcija izdelane strukture kovina-polimer-kovina in njena električna shema, ki tvori senzor relativne vlažnosti zraka. Pri tako izdelanih senzorjih smo merili relativno spremembo dielektrične konstante v odvisnosti od absorbirane vodne pare iz zraka. Meritev je potekala v termostatisirani posodi s kontrolirano vsebnostjo vodne pare v zraku. Spremembo kapacitivnosti in druge spremljajoče dejavnike



Slika 1: Konstrukcija strukture kovina-polimer-kovina in njena električna shema, ki tvori senzor relativne vlažnosti zraka

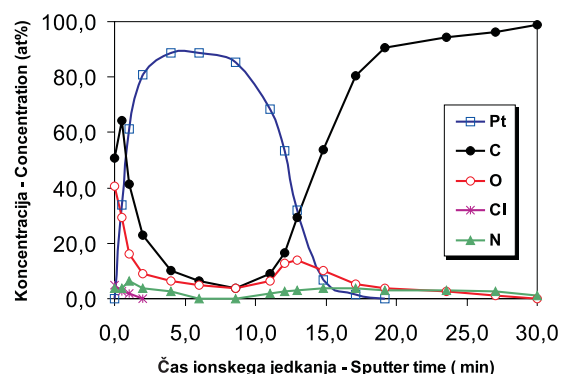
Figure 1: The sandwich-type metal-polymer-metal sensor structure and equivalent capacitance of the thin film used for the relative humidity sensor

smo merili z LCR- merilnikom (HP 4284A) pri različnih frekvencah. Debelino napršenih tankih kovinskih plasti smo merili z mehanskim merilnikom stopnice (Tencor Alpha Step 100).

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

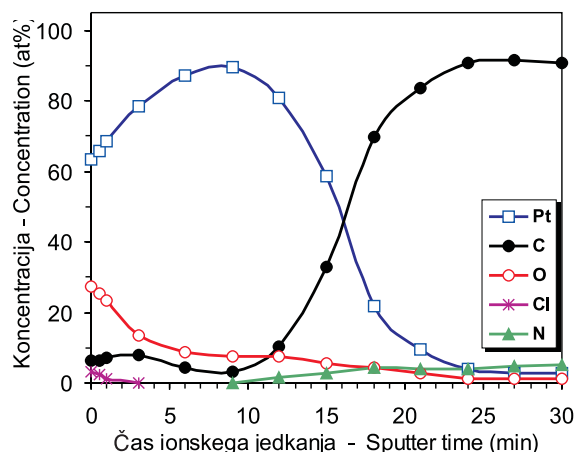
V literaturi smo pri različnih avtorjih našli podrobno opisane lastnosti tankoplastnih kovinskih struktur, tako za zvezne kot za nezvezne ali otočkaste strukture kovinskih plasti¹⁻⁵. Najpomembnejša lastnost teh tankoplastnih kovinskih struktur je morfologija, ki je odvisna od načina nanašanja, od temperaturnega stanja in morfologije podlage⁶⁻¹². Pri nanašanju na podlage z nizko temperaturo sestavljajo otočkasto strukturo kovinski kristali v obliki diskov, pri višjih temperaturah pa je otočkasta struktura sestavljena iz kovinskih kristalov kroglaste oblike. Mnogi raziskovalci tankoplastnih struktur sklepajo, da je najboljši približek dejanski obliki otočkov sploščena polobla. Ta oblika otočkov ima najmanjšo notranjo energijo kot posledico načina nanašanja tankoplastne kovinske strukture. Ta misel je osnovana na predpostavki, da se pri znani povprečni debelini kovinske plasti to zgodi samo v primeru, ko je koeficient vezavne energije podlage manjši od velikost privlačne sile med otočki, tudi pri zelo majhnih debelinah plasti. Dalje je verjetnost, da je zmanjšanje temperature podlage in nizka energija nanašanja plasti bistveno izhodišče za kvalitetne plasti, razen v primeru, če se tvorba jeder plasti začne na površinski napaki podlage.

Na **sliki 2** je prikazan spekter AES, posnet na tanki plasti platine na polimerni podlagi. 10 nm debela plast platine je delno difundirala skozi površino polimera. Senzorska plast je sestavljena iz dveh plasti: prva je 4 nm debela zmes polimera in difundirane platine, druga pa je čisti polimer. Napršena tanka plast platine je na površini polimera zaradi notranjih napetosti razpokala



Slika 2: Profilni diagram AES 10 nm debele plasti platine na polimerni podlagi, ki smo jo napršili na polimer, je delno difundirala skozi površino polimera. Na spektru izmerjena debelina difundirane plasti je približno 4nm

Figure 2: AES depth profile of Pt film on the Pt polyimide substrate. The 10 nm thick Pt layer on the polymer surface was partially diffused in polymer, what results in 4 nm thick diffusion interface layer



Slika 3: Profilni diagram AES 20 nm debele plasti platine na polimerni podlagi, ki smo jo napršili na polimer, je delno difundirala skozi površino polimera. Na spektru izmerjena debelina difundirane plasti je približno 8 nm

Figure 3: AES depth profile of Pt film on the Pt polyimide substrate. The 20 nm thick Pt layer on the polymer surface was partially diffused in polymer, what results in 8 nm thick diffusion interface layer

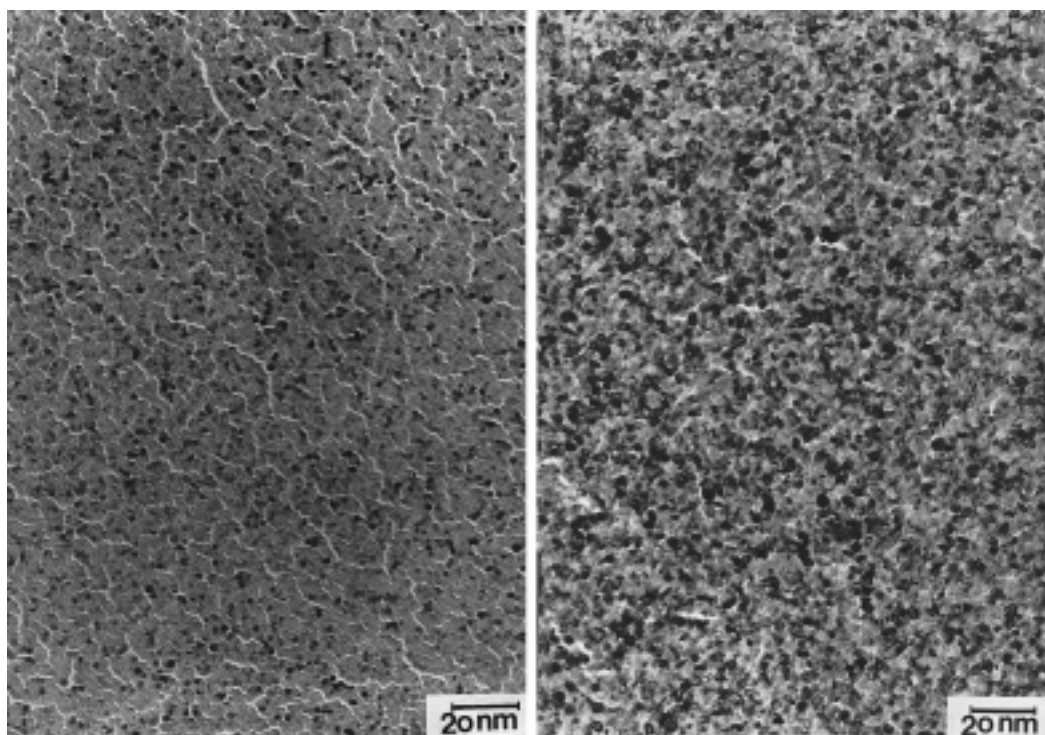
(mikro razpoke), kar je razvidno s spektra AES. Na **sliki 3** je prikazan spekter AES, posnet na tanki plasti platine na polimerni podlagi. 20 nm debele plasti platine, ki smo jo napršili na polimer, je globlje difundirala skozi površino polimera. Senzorska plast je tudi sestavljena iz dveh plasti: prva je 8 nm debela zmes polimera in difundirane platine, druga pa je čisti polimer. Atomi

napršene tanke plasti platine so difundirali skozi površino polimera, s tem pa se je spremenila njegova debelina in sposobnost absorpcije vodne pare, kar neposredno vpliva na relativno spremembo dielektrične konstante senzorske strukture.

S presevnim elektronskim mikroskopom smo preiskali mikrostrukturo napršenih vzorcev tanke plasti platine, ki smo jih nanašali na podlago v dveh različnih debelinah. Na **sliki 4A** smo prikazali tanko plast Pt debeline 10 nm, nanesene pri sobni temperaturi. V mikrostrukturi so lepo vidne razpoke, velikosti 1,5 nm, razdalja med njimi pa je bila 7,5 nm. Mikrostrukturo med razpokami sestavljajo kristali, velikosti 2 nm. Nasprotno pa v mikrostrukturi tankih kovinskih plasti platine debeline 20 nm, napršenih pri sobni temperaturi (**slika 4B**), nismo opazili nobenih razpok in drugih nepravilnosti. V tankih kovinski strukturi smo izmerili velikost kristalnih zrn 5,5 nm. Na obeh posnetkih (**A in B**) je opazna tudi rahlo usmerjena rast kristalnih zrn.

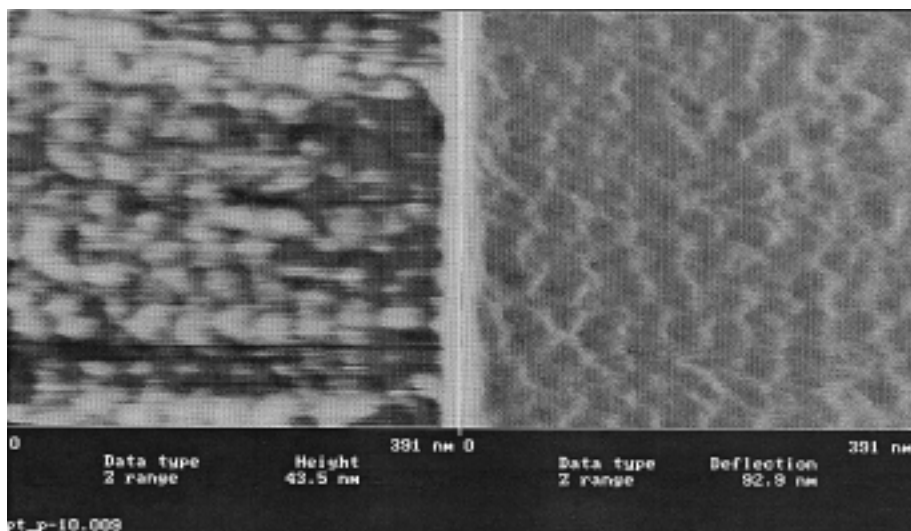
Posnetek AFM na **sliki 5** prikazuje 10 nm debelo plast platine na polimerni podlagi, napršeni pri sobni temperaturi. Plast sestavljajo kristalni skupki ovalne oblike s premerom do 20 nm. Združba kristalnih skupkov oblikuje brazdasto strukturo s povprečno višino 40 nm.

Posnetek AFM na **sliki 6** prikazuje 20 nm debelo plast platine na polimerni podlagi, napršeni pri sobni temperaturi. Plast sestavljajo kroglasti polikristali s



Slika 4: Posnetek TEM (A) mikrostrukture 10 nm debele plasti platine, napršene na podlago pri sobni temperaturi, in (B) mikrostrukture 20 nm debele plasti platine, napršene na podlago pri sobni temperaturi

Figure 4: TEM image of the Pt surface 10 nm thick film deposited at room temperature (A) and (B) the Pt surface 20 nm thick film deposited at room temperature



Slika 5: Posnetek AFM 10 nm debele plasti platine na polimerni podlagi, napršeni pri sobni temperaturi

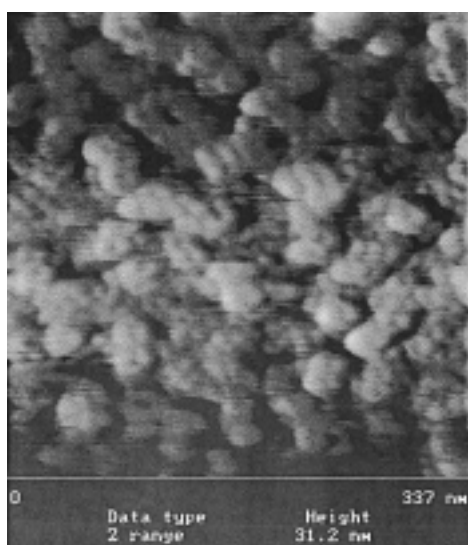
Figure 5: AFM image of a sample the 10 nm thick Pt film deposited on polymer substrate at room temperature

premerom 30-50 nm, ki se združujejo v otočke z višino 30 nm.

Na **sliki 7** je prikazana kapacitivnost našega senzorja v odvisnosti od relativne vlažnosti zraka od 0 do 96% pri frekvenci 10kHz. Kapacitivnost senzorja narašča linearno s količino vlage v zraku. Sprememba kapacitivnosti (C_{96}/C_0) je odvisna od vrste polimera, načina njegove predhodne obdelave in priprave pred nanašanjem tankih kovinskih plasti. Stopnja zamreženosti polimerne podlage neposredno vpliva na količino absorbirane vodne pare in s tem na spremembo kapacitivnosti senzorja. Cilj tehnoloških postopkov obdelave je predvsem zagotoviti zadostno ponovljivost

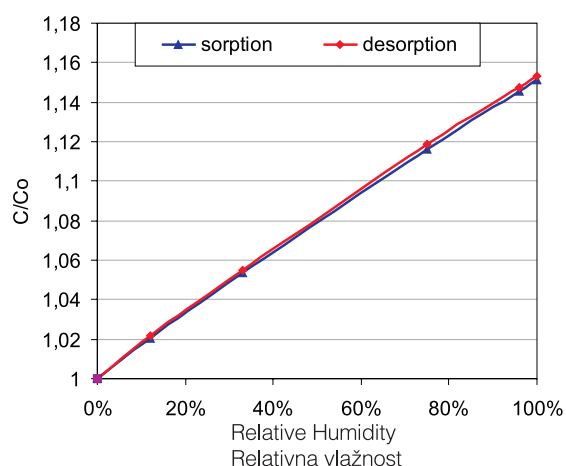
merjenih parametrov in kratek odzivni čas, ki je povezan s poroznostjo nanese plasti.

Meritve kapacitivnosti, faktorja kvalitete, frekvence in faznega premika ϕ smo izvedli pri vrednostih relativne vlažnosti zraka: 0%, 12%, 33%, 75% in 96%. Na **sliki 8** smo na **diagramu A** prikazali kapacitivnost senzorske strukture pri izbranih relativnih vlažnostih zraka v odvisnosti od frekvence od 1kHz do 1 MHz za 10 nm debelo plast platine. Na **diagramu B** pa smo prikazali isti postopek meritve, izveden na 20 nm debeli plasti platine. Na diagramih potekajo krivulje kapacitivnosti za različne vrednosti relativne vlažnosti zraka približno konstantno v frekvenčnem področju od 10 do 500 kHz,



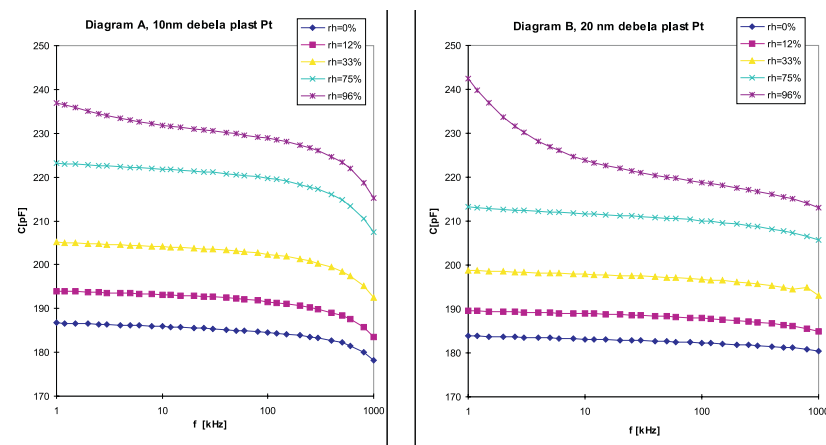
Slika 6: Posnetek AFM 20 nm debele plasti platine na polimerni podlagi, napršeni pri sobni temperaturi

Figure 6: AFM image of a sample the 20 nm thick Pt film deposited on polymer substrate at room temperature



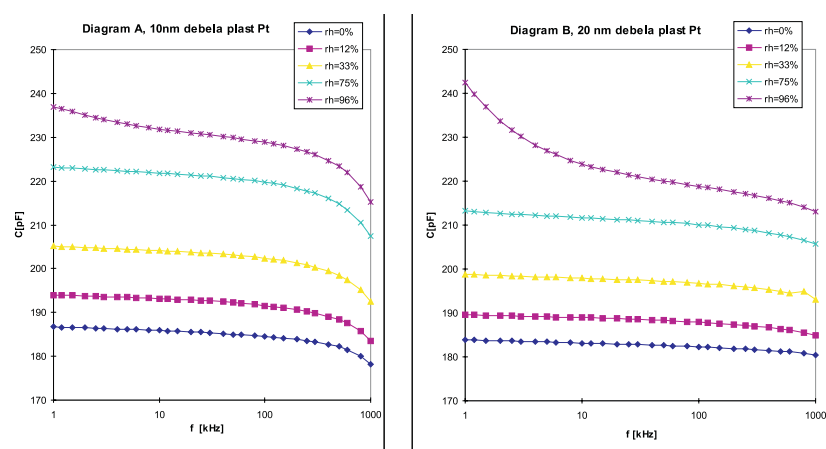
Slika 7: Diagram prikazuje kapacitivnosti senzorja vlage v odvisnosti od relativne vlažnosti zraka od 0-96%RH pri frekvenci 10kHz in velikost histerese, ki se povečuje z rastočo količino absorbirane vlage

Figure 7: The relation between the sensitivity (capacitance at 96% RH/capacitance at 0% RH ratio) and relative humidity at 10 kHz at room temperature. Hysteresis which increases monotonously with an increase in the amount of sorbed water can be seen also



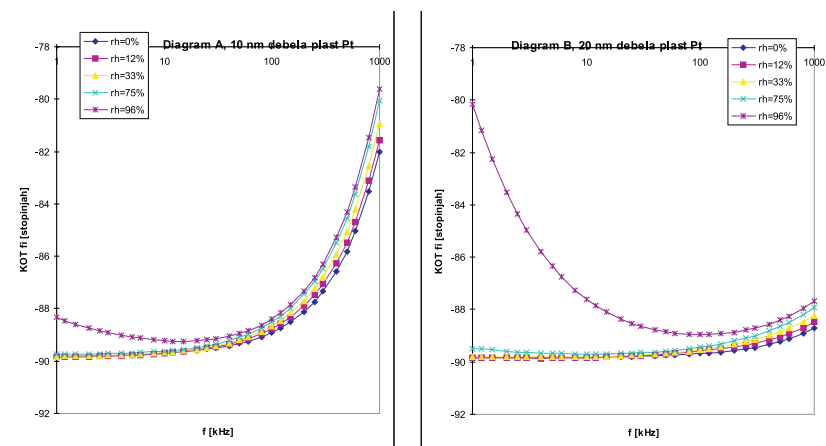
Slika 8: Diagram A prikazuje kapacitivnost senzorske strukture pri izbranih relativnih vlažnostih zraka v odvisnosti od frekvence od 1 kHz do 1 MHz za 10 nm debelo plast platine. Na diagramu B pa smo prikazali isti postopek meritve, izveden na 20 nm debeli plasti platine

Figure 8: The relation between the capacitance of the 10 nm thick structure (part A) and 20 nm thick structure (part B) vs. 1 kHz to 1 MHz frequency at five different humidity conditions in linear scale was represented



Slika 9: Diagramu A prikazuje faktor kvalitete Q naše senzorske strukture v odvisnosti od frekvence pri različnih vrednostih relativne vlažnosti zraka. Na diagramu A smo prikazali vrednosti, dobljene z meritvami 10 nm debele plasti, in na diagramu B 20 nm debele plasti platine

Figure 9: The relation between quality factor of the 10 nm thick structure (part A) and 20 nm thick structure (part B) vs. 1 kHz to 1 MHz frequency at five different humidity conditions in linear scale was represented



Slika 10: Diagram A prikazuje kot (fazni premik) ϕ naše senzorske strukture v odvisnosti od frekvence pri različnih vrednostih relativne vlažnosti zraka. Na diagramu A smo prikazali vrednosti, dobljene z meritvami 10 nm debele plasti, in na diagramu B 20 nm debele plasti platine

Figure 10: The relation between the ϕ factor of the 10 nm thick structure (part A) and 20 nm thick Pt structure (part B) vs. 1 kHz to 1 MHz frequency at five different humidity conditions in linear scale was represented

le pri višjih frekvencah se (**diagram A**) obrnejo k nižjim vrednostim kapacitivnosti.

Na **sliki 9** smo prikazali faktor kvalitete Q , ki ponazarja naše senzorske strukture v odvisnosti od frekvence pri različnih vrednostih relativne vlažnosti zraka. Na **diagramu A** smo prikazali vrednosti, dobljene z meritvami 10 nm debele plasti, in na **diagramu B** 20 nm debele plasti platine. Z diagramov je razvidno, da so vrednosti faktorja kvalitete Q pri frekvencah pod 100

kHz močno razpršene ter se nad to vrednostjo izenačijo. To je bolj izrazito na **diagramu A**.

Na **sliki 10** smo prikazali kot (fazni premik) ϕ naše senzorske strukture v odvisnosti od frekvence pri različnih vrednostih relativne vlažnosti zraka. Na **diagramu A** smo prikazali vrednosti, dobljene z meritvami 10 nm debele plasti, in na **diagramu B** 20 nm debele plasti platine. Na **diagramu A** so vrednosti kota ϕ konstantne do vrednosti 100 kHz za nizke in srednje

vrednosti relativne vlage do 75%. Nekoliko izstopa vrednost kota ϕ za 96% relativno vlažnost v smeri višje vrednosti kota ϕ , kot je iskana, in sicer 90°. Nad frekvenco 100 kHz pa vrednosti kota ϕ pri vseh merjenih relativnih vlažnostih strmo rastejo k višjim vrednostim kota. Vzrok za to vidimo v manjši električni prevodnosti tanke plasti platine, ki je posledica večje poroznosti plasti, ki jo potrebujemo za krajši odzivni čas senzorja. Na **diagramu B** so vrednosti kota ϕ konstantne do vrednosti 100 kHz za nizke in srednje vrednosti relativne vlage do 75%. Močno izstopa vrednost kota ϕ za 96% relativno vlažnostjo v smeri višje vrednosti kota ϕ . Nad frekvenco 100 kHz pa vrednosti kota ϕ pri vseh merjenih relativnih vlažnostih rahlo rastejo k višjim vrednostim kota. Vzrok za to vidimo v večji električni prevodnosti tanke plasti platine, ki je posledica manjše poroznosti 20 nm debele plasti platine, ki ima izmerjeno daljši odzivni čas senzorja.

4 SKLEP

Platinski tanki plasti dveh izbranih debelin smo napršili na polimerno podlago in oblikovali kapacitivni senzor relativne vlažnosti zraka. Pri nanašanju smo spremljali rast, obliko in velikost otočkaste strukture ter izmerili karakteristične električne parametre pri obeh debelinah tanke plasti platine. S povečanjem debeline plasti se zmanjša poroznost in odzivna hitrost senzorja, s tem pa prepustnost za vodno paro, obenem pa se tudi

zmanjšuje električna upornost plasti. Za dosego kratkega odzivnega časa kot pomembnega parametra naše senzorske strukture ter stabilno in ponovljivo meritev relativne vlažnosti zraka je primerna tanka kovinska platinska plast na polimeru. Prikazana oblika senzorja omogoča daljšo delovno dobo v primerjavi z drugimi znanimi oblikami senzorjev, predvsem zaradi tega, ker je senzorska struktura posredno izpostavljena atmosferskim vplivom.

5 LITERATURA

- ¹ Rasuol Nowroozi-Esfahani and G. Jordan Maclay, *J. Vac. Sci. Technol.*, A8 (1990) 3591-3597
- ² S. Takeda, *Vacuum*, 41 (1990) 7-9, 1769-1771
- ³ W. R. Salaneck, N. Sato*, R. Lazzaroni, M. Logdlund, *Vacuum*, 41 (1990) 7-9, 1648-1650
- ⁴ Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Kanakura, M. Tamura, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 8, 2474-2478
- ⁵ Ermolier, S. Marthon, H. Granger, J. Piagnet, F. Pierre, *Thin Solid Film*, 1993 (master copy)
- ⁶ M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, Y. Nuwa, M. Shinmoto, Y. Sakai and T. Kuroiwa, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 614-618
- ⁷ T. Kuroiwa, T. Miyagishi, A. Ito, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, Y. Sakai, *Sensors and Actuators B*, 24-25 (1995) 692-695
- ⁸ K. Požun, B. Paradiž, *Kovine zlitine tehnologije*, 28 (1994) 1-2, 431
- ⁹ K. Požun, B. Paradiž, J. Leskovšek, L. I. Belič, *Kovine zlitine tehnologije*, 31 (1997) 1-2, 45
- ¹⁰ K. Požun, L. Koller, L. I. Belič, *Kovine zlitine tehnologije*, 31 (1997) 1-2, 121
- ¹¹ K. Požun, B. Paradiž, J. Leskovšek, *FIZIKA A5*, (1996) 2, 71
- ¹² Ju-Hong Kwon, Soon-Gil Yoon, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 8, 2848