

Исследование тонких пленок полидифениленфталата методом электронной оже-спектроскопии

А. С. Накаряков, Н. Н. Шушарина, А. Н. Лачинов

Исследованы тонкие пленки полидифениленфталата (ПДФ) на кремниевой подложке. В составе пленки по данным ионного травления по глубине отсутствуют атомы примесных элементов, что свидетельствует о чистоте полимера в пределах погрешности данного метода исследования.

Ключевые слова: полидифениленфталат, Оже-спектроскопия.

Investigated thin films on silicon substrate of polydiphenyleneftalide. Analyzing the data of ion etching for depth, we can conclude that there is no atom of impurity elements in the content of the film, which indicates the purity of the polymer within the error of this method of investigation.

Keywords: polydiphenyleneftalide, auger spectroscopy.

Введение

В [1] были описаны электронные свойства ПДФ, среди которых эффекты переключения из низкопроводящего состояния в высокопроводящее электрическим полем, магнитным полем, давлением, электролюминесценция и т.д. В [2] было выдвинуто предположение о наличии электронных уровней в запрещенной зоне полимера, которые участвуют в транспорте заряда через полимерную пленку. Методом термостимулированного тока и неравновесных вольтамперных характеристик установлено, что в запрещенной зоне полимера присутствует три группы электронных ловушек с максимумами плотности состояния при энергиях 0,5, 1,06 и 2,4 эВ относительно дна зоны проводимости [3].

Известно, что наличие даже небольшого количества примесей в полупроводнике может привести к возникновению ловушечных состояний и существенному изменению электронных свойств полупроводника [4]. Этот вопрос особенно важен в случае полиарилефталидов, так как их синтез происходит в присутствии большого количества катализаторов. Поэтому принципиальным является вопрос о химическом составе полимерной пленки и наличии примесей. Оже-спектроскопия позволяет изучить качественно элементный состав поверхности полимерной пленки, а использование этого метода

совместно с ионным травлением дает возможность изучить элементный состав во всей толщине полимерной пленки.

Цель данной работы — изучение химического состава ПДФ методами Оже-спектроскопии.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования использовали полимер из класса полигетероариленов — ПДФ (рис. 1) [5]. Полимеры данного класса были синтезированы в группе поликонденсации ИОХ УНЦ РАН методом электрофильной поликонденсации. ПДФ относится к несопряженным органическим соединениям и потому является диэлектриком со следующими электронными параметрами: ширина запрещенной зоны ~4,2 эВ; работа выхода электрона ~4,2 эВ; энергия сродства к электрону ~2 эВ; первый потенциал ионизации ~6,2 эВ.

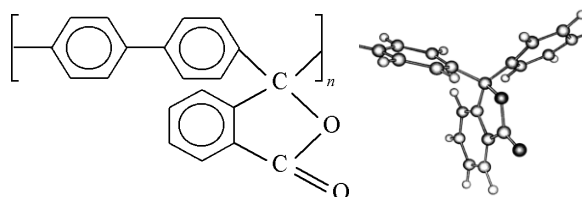


Рис. 1. Структурная формула и трехмерное изображение мономерного звена ПДФ.

Образцы изготавливали следующим образом. Полимерную пленку наносили методом центрифугирования на кремниевую подложку. Раствор полимера получали путем растворения органического материала в циклогексаноне. С целью получения пленок разной толщины были использованы растворы с пятью концентрациями: 10, 5, 2,5, 1, 0,6%. После нанесения полимерной пленки на подложку, ее сушили на воздухе 30 мин. Затем для максимального удаления растворителя образец помещали в сушильный шкаф на 1 час при температуре 150°C.

Распределение элементов по глубине образца исследовали методом электронной оже-спектроскопии в сочетании с ионным профилированием на Оже-микроанализаторе JAMP-9500F (Япония). Распыление материала осуществлялось ионами аргона с энергией 1 кэВ, площадь области распыления составляла около 100 мкм², площадь области анализа — не более 1 мкм².

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 представлен Оже-спектр поверхности пленки ПДФ на кремниевой подложке (1). Как видно из рисунка, на спектре присутствуют пики углерода при 250 эВ и кислорода при 500 эВ. После измерения спектра, пленку в течение 10 мин протравливали ионами аргона и затем было проведено повторное измерение (2). На полученном спектре не обнаружено пиков атомов других элементов. Повторное травление в течение 15 мин также не выявило наличия примесных элементов (3).

На рис. 3 представлены данные ионного профилирования по глубине в относительных концентрациях с заданными параметрами: энергия 1000 эВ, угол наклона образца по отношению к ионной пушке 55°, время травления 45 с. Перед началом травления

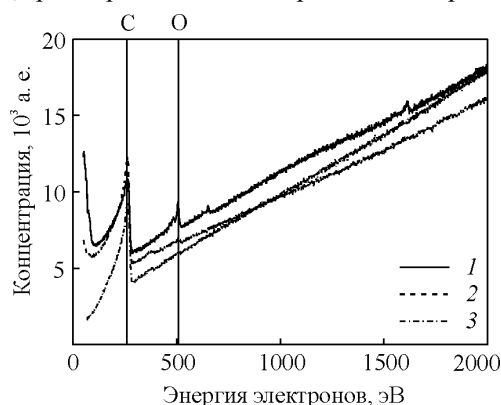


Рис. 2. Оже-спектр пленки ПДФ, отлитой из 10% раствора в циклогексаноне: 1 — исходное состояние, 2 — после травления ионами аргона, 3 — повторно травление ионами аргона в течение 15 мин.

были измерены Оже-спектры каждого образца, определены атомы элементов, соответствующие пикам на спектре. После этого измерена зависимость

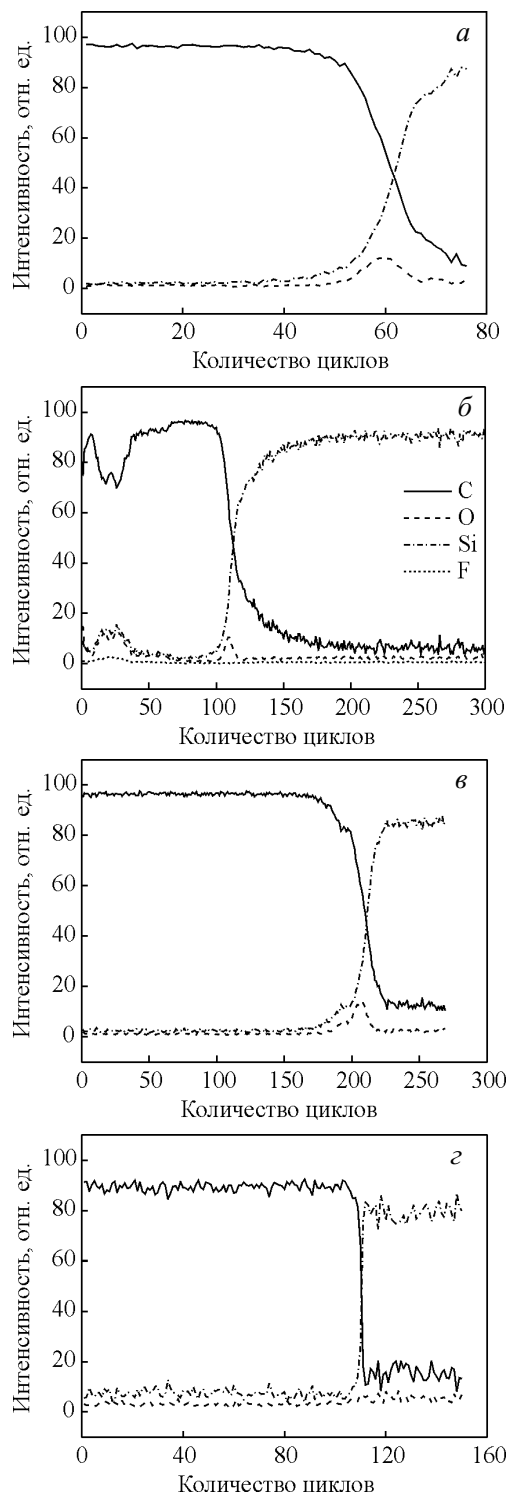


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации элементов от количества циклов травления пленки ПДФ, отлитой из раствора с концентрацией полимера: а — 0,6%; б — 1,2%; в — 2,5%; г — 5%.

относительной концентрации каждого из элементов от количества циклов травления. Длительность одного цикла травления составляла 45 с.

Для образца с полимерной пленкой, отлитой из 0,6% раствора (рис. 3а), через 60 циклов полимерная пленка полностью стравилась, о чем свидетельствуют уменьшение интенсивности пика углерода С, появление пика кислорода О, содержащегося в оксиде кремния подложки, появление и дальнейшее увеличение интенсивности пика кремния Si.

Похожие профили травления были получены для образцов с полимерными пленками, приготовленных из растворов 1,2, 2,5 и 5% (рис. 3б–г, соответственно). В полимерной пленке, приготовленной из 1,2% раствора были обнаружены атомы фтора (рис. 3б), о чем свидетельствуют изменения почти в самом начале травления. Этот факт обусловлен неоднородностями и загрязнениями пленки, так как при этом также наблюдается изменение интенсивности пика углерода. Вследствие того, что в остальных образцах фтор обнаружен не был и все растворы получены из одного путем разбавления растворителем, можно утверждать, что наличие данного элемента обусловлено спецификой технологии изготовления образцов.

При исследовании образца с полимерной пленкой, приготовленной из 5% раствора, длительность одного цикла травления была увеличена в два раза.

Молекула ПДФ (рис. 1) содержит атомы углерода, водорода и кислорода. Поскольку для возникновения Оже-эффекта необходимо как минимум три электронных уровня [6], то определение наличия водорода в полимерной пленке данным методом не представляется возможным.

Полимерные пленки были приготовлены из растворов с последовательно уменьшающейся в два раза концентрацией, поэтому логично было предположить, что толщины пленок соответственно должны уменьшаться в два раза. Анализ данных ионного профилирования (рис. 3а–г) показывает, что изменение интенсивности пика О и появление Si для образцов с полимерными пленками: пригото-

ленной из 0,6% раствора происходит через 60 циклов травления; из 1,2% — через 110 циклов; из 2,5% — через 210 циклов травления; из 5% — через 110 циклов, то есть полученные результаты подтверждают выдвинутое предположение.

Заключение

Результаты исследования пленок ПДФ методом оже-электронной спектроскопии продемонстрировали, что в пленках ПДФ содержатся только атомы углерода и кислорода. Атомы других элементов обнаружены не были. Поэтому можно сделать вывод, что обнаруженные ранее состояния в запрещенной зоне полимерной пленки и эффекты, связанные с ними, обусловлены свойствами самого полимера, а не наличием примесей в пленке.

Данная работа проведена в рамках ГК № 14.740.12.0851, заключенного с Министерством образования и науки РФ.

Литература

1. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров. УФН, 2006, т. 176, с. 1249 – 1266.
2. Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г. О механизмах проводимости в гетероструктурах кремний – полимер – металл. ФТП, 2007, т. 41, с. 1182 – 1186.
3. Мошелев А.В., Пономарев А.Ф. Исследование ловушечных состояний внутри запрещенной зоны полифениленфталида. Нанотехнологии, 2010, № 1, с. 30 – 35.
4. Fortunato E., Pereira L., Barquinha P., Botelho do Rego A., Goncalves G., Vila A., Morante J., Martins. R. High mobility indium free amorphous oxide thin film transistors. Appl. Phys. Lett. 2008, v. 92, p. 222103 – 222106.
5. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстикова Г.А., Золотухин М.Г. Новый путь синтеза ароматических полимеров. ДАН, 1982, т. 262, с. 355 – 359.
6. Еловиков С.С. Оже-электронная спектроскопия. Соросовский образовательный журнал, 2001, т. 7, № 2, с. 82 – 88.

Статья поступила в редакцию 17.11.2011 г.

Накаряков Артем Сергеевич — Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН (г. Уфа), аспирант. Специализируется в области термостимулированных оптических явлений в полимерах. E-mail: Artem563@mail.ru.

Шушарина Наталья Николаевна — Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (ФГАОВ ВПО “БФУ им. И. Канта”, г. Калининград), инженер. Специалист в области электронной Оже-спектроскопии. E-mail: nshusharina@innopark.kantiana.ru.

Лачинов Алексей Николаевич — Институт физики молекул и кристаллов уфимского научного центра РАН (г. Уфа), заведующий кафедрой Башкирского государственного педагогического университета (БГПУ) им. М. Акмуллы, заведующий лабораторией, доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области электронных транспортных свойств органических полимерных диэлектриков. E-mail: lachinov@anrb.ru.