

NAPR[EVANJE PLATINE NA POLIMERNO PODLAGO

Pt THIN FILM DEPOSITION ON THE POLYMER SUBSTRATE

KAROL PO@UN¹, L. KOLLER¹, L. IRMAN^NIK B.¹, M. REM[KAR², B. PRA^EK³

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

²Institut Jo'ef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

³ITPO, Teslova 30, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Predstavljamo sestavo in na-in delovanja tankoplastnega kapacitivnega senzorja relativne vlage, ki ima za dielektrik polimerno folijo. Opisan je nanos obeh elektrod, ki morata imeti primerno elektri-no prevodnost ter morata biti dovolj porozni, da senzor hitro reagira na spremembe relativne vla'nosti v okolju. Elektrodi kondenzatorske sendvi-*ne* strukture sta iz platine, napr(ene na polimerno folijo skozi masko. Obravnavamo nanos elektrod, hitrost odziva in dielektri-*ne* lastnosti ter majhno maso senzorja, kar je velika prednost te senzorske strukture pred drugimi.

Klju-*ne* besede: napr(evanje platine, poliimidna folija, kapacitivni senzor, relativna vlaga

The structure and principles of operation of the thin film capacitive relative humidity sensors, applying a polymer film as dielectric, are presented. A deposition of the electrode, which must have a proper electrical conductivity and be porous enough that sensor has a quick response to changes of relative humidity is discussed. The thin Pt film deposited as the electrode on the polymer film is examined. The influence of different deposited parameters on the sensing mechanism and dielectric behaviour are investigated. The performance of this sensor structure is reported.

Key words: thin film sputtering deposition, polyimide film, capacitive sensor, relative humidity

1 UVOD

Polimernim senzorjem relativne vla'nosti zraka se odpira {iroko podro-*je* uporabe kot npr. merjenje in kontrola okolja, ki mu je -lovce izpostavljen. Pomembna podro-*ja* uporabe so {e skladi-*enje* in transport hrane ter zdravil, meteorologija in tehnolo{ki postopki, kjer je koli-*ina* vlage v zraku va' en podatek za uspe{no izvedbo.

Merjenje vla'nosti zraka je relativno neraziskano podro-*je* tehnike, kar je videti pri uporabi preverjenih merilnih metod, ki so se ohranile iz preteklosti. Absorpcija vlage v nekem materialu povzro-*i* spremembo izbrane elektri-*ne* veli-*ine*. Navadno sta to elekti-*na* upornost in kapacitivnost, ki ju merimo z merilnikom in zapi{emo kot spremembo relativne vla'nosti zraka.

V na{em delu predstavljamo 10 in 20 nm debeli kovinski plasti platine, napr(eni pri sobni temperaturi in pri temperaturi 250°C na polimerno podlago. Elektri-*na* upornost tanke kovinske plasti, napr(ene pri 250°C, je ni'ja kakor pri plasti, napr(eni pri sobni temperaturi. Temu je vzrok zmeh-*ana* podlaga, ki omogo-*a* rast in orientacijo kristalov, ki so blizu osnovni strukturi platine. Poroznost tako napr(ene tanke kovinske plasti smo posredno ugotovili s posebno oblikovanim kondenzatorjem, ki smo ga izpostavili vla'nemu zraku. Merili smo spremembo kapacitivnosti v odvisnosti od spremembe vlage v zraku.

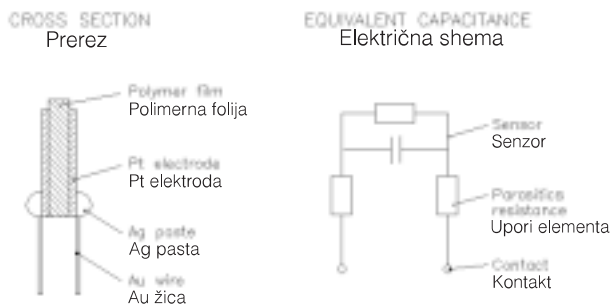
2 EKSPERIMENTALNO DELO

V mnogih -lankih smo pri razli-*nih* avtorjih na{li podrobno opisane lastnosti tankoplastnih kovinskih struk-

tur, tako za zvezne kot za nezvezne ali oto-*kaste* strukture kovinskih plasti¹⁻⁵. Najpomembnej{e lastnosti teh tankoplastnih kovinskih struktur so morfologija, ki je odvisna od na-*ina* nana{anja, od temperaturnega stanja in morfologije podlage⁶⁻¹¹.

Tanke kovinske plasti razli-*nih* debelin smo napr(evali 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 napr(ene plasti je bila debela 7 µm. Na to podlago smo nana{ali tanke plasti preko kovinskih mask z dimenzijami elektrod 14 mm dol'ine in 4 mm {irine na obeh straneh podlage. Tako smo dobili izbrano obliko kondenzatorja, na katerem smo merili spremembe kapacitivnosti. Napr(evali smo v vakuumskem sistemu pri osnovnem tlaku 10⁻⁴ Pa in delovnem 0,2 Pa, z dodatkom -*istega* argona. Razdalja med napr(evalno elektrodo in podlago v vakuumskem sistemu je bila 5 cm. Hitrost napr(evanja za izbrani debelini je bila 0,01 nm/s. Debelino plasti smo med nana{anjem na podlago kontrolirali z mikro kremenovo kristalno tehtnico. Elektri-*ne* kontakte smo izdelali iz tankih zlatih 'ic, ki smo jih s srebrno pasto zalepili na elektrodo na polimerni podlagi ter utrdili pri temperaturi 170°C in -asu 30 minut.

Pri napr(evanju nas je zanimala rast tanke kovinske plasti na podlagi in njene elektri-*ne* lastnosti. Strukturne lastnosti plasti smo analizirali z elektronskim presevnim mikroskopom (TEM). Obe izdelani platinski elektrodi, razli-*nih* debelin, ka'eta dobro prepustnost za vodno paro, kar omogo-*a* stebri-*asta* struktura rasti kristalov, ki je posledica izbranega na-*ina* nana{anja kovinskih plasti. Porozna struktura tanke kovinske plasti omogo-*a* difuz-



Slika 1: Konstrukcija strukture kovina-polimer-kovina in njena elektri-na shema, ki tvori senzor relativne vla'nosti zraka

Figure 1: Shows the sandwich-type and equivalent capacitance of the thin film relative humidity sensor

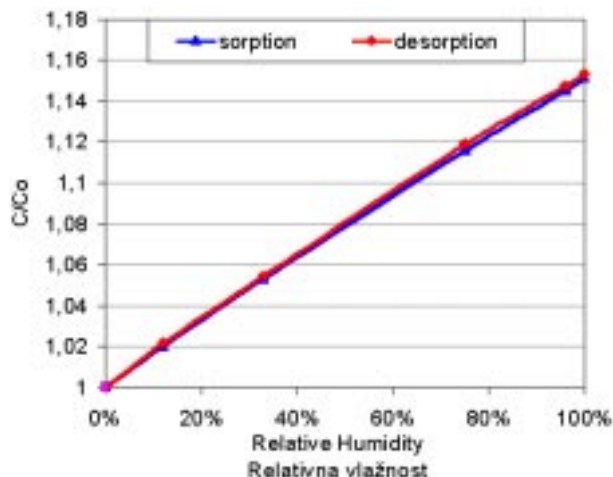
ijo vodne pare in hitro spremembo merjene elektri-ne veli-ine.

Na **sliki 1** je prikazana konstrukcija izdelane strukture kovina-polimer-kovina in njena elektri-na shema, ki tvori senzor relativne vla'nosti zraka. Pri tako izdelanih senzorjih smo merili relativno spremembo dielektri-ne 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 spremljajo-e dejavnike smo merili z LCR- merilnikom (Promax MZ-705) pri razli-nih frekvencah. Debelino napr{enih tankih kovinskih plasti smo merili z mehanskim merilnikom stopnice (Tencor Alpha Step 100).

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Na **sliki 2** je prikazan diagram spremembe kapacitivnosti na{ega sensorja v odvisnosti od spremembe relativne vla'nosti zraka od 0%-96%, pri frekvenci 10kHz. Kapacitivnost sensorja nara{-a linearno s koli-ino vlage v zraku. Sprememba kapacitivnosti (C_{96}/C_0) je odvisna od vrste polimera in na-ina njegove predhodne obdelave in priprave za nana{anje tankih kovinskih plasti. Stopnja zamre'nosti polimerne podlage neposredno vpliva na koli-ino absorbirane vodne pare in s tem na spremembo kapacitivnosti sensorja. Cilj tehnolo{kih postopkov obdelave je predvsem zagotoviti zadostno ponovljivost merjenih parametrov in kratek odzivni -as. Na stopnjo zamre'nosti polimera lahko vplivamo z izbranim us-treznim termi-nim postopkom obdelave. ^e se pove-a odzivnost sensorja, se pove-a tudi histereza. Histerezo zanko razumemo kot posledico nastanka skupkov vodnih molekul v polimeru, ki nastanejo pri absorpciji vodne pare.

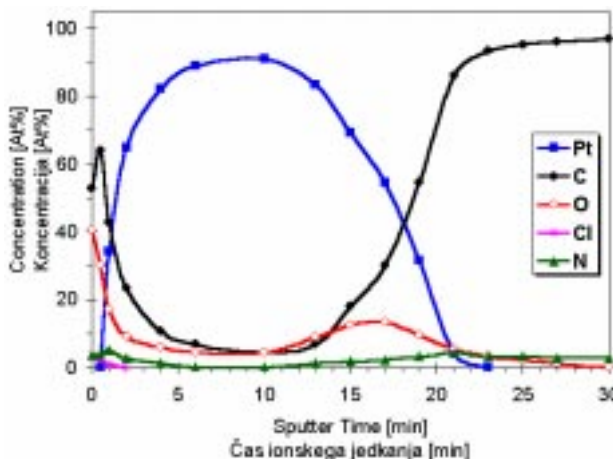
Histerezna zanka se pove-a v primeru dalj -asa trajajo-e meritve senzorjev pri visoki vlagi (**slika 2**). Pove-anje histereze je bolj izra'eno pri su{enju, medtem pa ni opaziti drugih sprememb v celotnem preiskusnem merilnem procesu. Rezultati preizkusov ka'ejo, da pri absorpciji, ki poteka hitro, nastane neka koli-ina vodne pare v polimeru, ki med su{enjem po-asi izhaja iz njega.



Slika 2: V diagramu je prikazana sprememba kapacitivnosti sensorja vlage v odvisnosti od spremembe relativne vla'nosti zraka od 0%-96%, pri frekvenci 10kHz, in velikost histereze, ki se pove-uje z rasto-o koli-ino absorbirane vlage

Figure 2: Shows the relation between the sensitivity (capacitance at 96% RH/capacitance at 0% RH ratio) and relative humidity at 10 kHz at room temperature and hysteresis which increases monotonously with an increase in the amount of sorbed water

Ta pojav je mo-neje izra'en v primeru, ko smo pustili senzor dalj -asa v visoki vlagi. V tem procesu se pove-a koli-ina vodne pare, ki v polimeru tvori skupke vodnih molekul, ki med su{enjem te'e zapu{-ajo polimer. Iz rezultatov meritev se jasno ka'e, da absorbirana vodna para povzro-a poleg ve-jega odziva sensorja tudi ve-jo histerezo, ki pa jo s primernim tehnolo{kim postopkom obdelave polimera zmanj{amo na velikost 2% relativne vlage. Dobljeni rezultati meritev ka'ejo, da je tendenca nastajanja skupkov vodnih molekul majhna. Kljub dobri hidrofobni lastnosti polimera, so prosta mesta za nastajanje skupkov mo-no omejena.

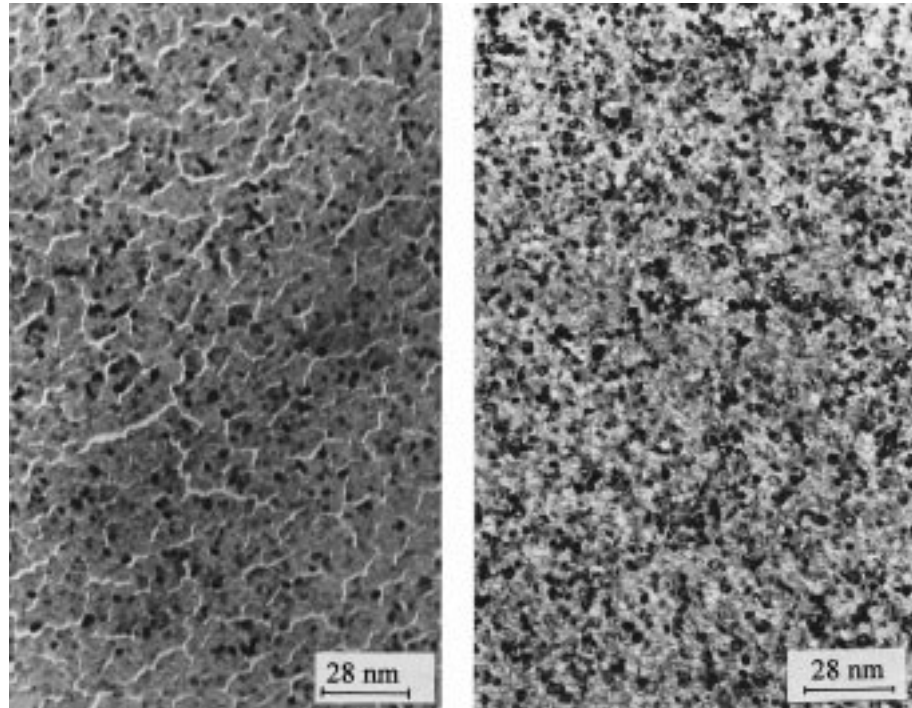


Slika 3: AES profilni diagram tanke plasti platine na polimeri podlagi. 16 nm debela plast platine, ki smo jo napr{ili na polimer, je delno difundirala skozi povr{ino polimera. Na spektru izmerjena debelina difundirane plasti je pribli'no 5 nm

Figure 3: AES depth profile of Pt film on the Pt polyimide substrate. The 16 nm thick Pt layer on the polymer surface partially diffused in polymer, results in 5 nm thick diffusion interface layer

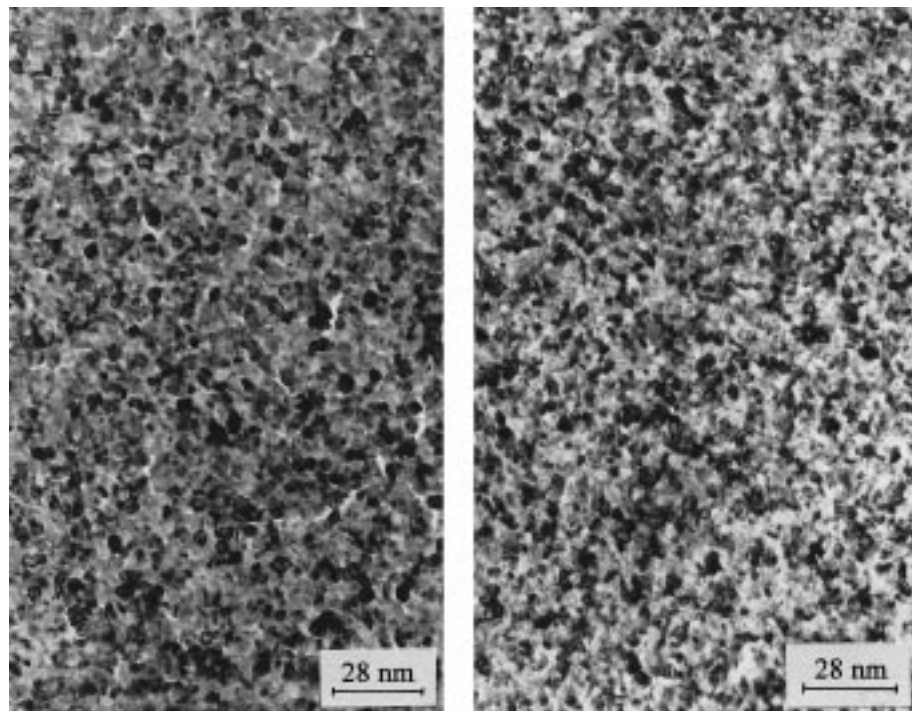
Slika 4: TEM posnetek (a) mikrostrukture 10 nm tanke plasti platine, napr{ene na podlago pri sobni temperaturi, in (b) mikrostrukture 10 nm tanke plasti platine, napr{ene na podlago, segreto na 250°C

Figure 4: TEM image of the Pt surface 10 nm thick film deposited at 24°C (a) and deposited at 250°C (b)



Slika 5: TEM posnetek (a) mikrostrukture 20 nm tanke plasti platine, napr{ene na podlago pri sobni temperaturi, in (b) mikrostrukture 20 nm tanke plasti platine, napr{ene na podlago, segreto na 250°C

Figure 5: TEM image of the Pt surface 20 nm thick film deposited at 24°C (a) and deposited at 250°C (b)



Na **sliki 3** je prikazan spekter AES, posnet na tanki plasti platine na polimerni podlagi. 16 nm debela plast platine, ki smo jo napr{ili na polimer, je delno difundirala skozi povr{ino polimera. Senzorka plast je sestavljena iz dveh plasti: prva je 5 nm debela zmes polimera in difundirane platine, druga pa je -isti polimer. Atomi napr{ene tanke plasti platine so difundirali skozi povr{ino polimera, s tem pa se je spremenila njegova debelina in sposobnost absorpcije vodne pare, kar nepos-

redno vpliva na relativno spremembo dielektri-ne konstante senzorske strukture.

S presevnim elektronskim mikroskopom smo preiskali mikrostrukturo napr{enih vzorcev tanke plasti platine, ki smo jih nana{ali na podlago pri dveh razli-nih temperaturah in debelinah. Na **sliki 4a** smo prikazali tanko plast Pt debeline 10 nm, nanese pri sobni temperaturi. V mikrostrukturi so lepo vidne razpoke, velikosti 1,5 nm, razdalja med razpokami pa je bila 7,5 nm.

Mikrostrukturo med razpokami sestavljajo kristali, velikosti 2 nm. Na **sliki 4b** je prikazana tanka plast platine, debeline 10 nm, ki smo jo napr{ili na podlago, segreto na 250°C. V plasti ni mikrorazpok in jo sestavljajo kristali velikosti 3,5 nm. Nasprotno pa v mikrostrukturi tankih kovinskih plasti platine debeline 20 nm, napr{enih pri sobni temperaturi (**slika 5a**) in plasteh, napr{enih pri 250°C (**slika 5b**), nismo opazili nobenih razpok in drugih nepravilnosti v plasti. V obeh tankih kovinskih strukturah smo izmerili velikost kristalnih zrn 5,5 nm. Na obeh posnetkih (**5a in 5b**) je opazna tudi rahlo usmerjena rast kristalnih zrn.

4 SKLEP

Z nana{anjem tanke kovinske plasti platine na polimerno podlago lahko izdelamo kapacitivni senzor relativne vla'nosti zraka z izbrano obliko in strukturo. Napr{ena tanka kovinska plast platine je dovolj porozna, da prepu{-a vodno paro. Z izbiro ustreznega polimera lahko izdelamo sendvi-no strukturo senzorja oziroma strukturo kovina-polimer-kovina. Taka oblika senzorja omogo-a dalj{o delovno dobo v primerjavi z drugimi znanimi oblikami senzorjev, predvsem zaradi tega, ker

senzorska struktura ni direktno izpostavljena atmosferi. Lahko ugotovimo, da sama oblika zagotavlja popolno izoliranost senzorske strukture pred kondenzirano vodno paro.

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. Piaguet, 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. Po'un, B. Paradi', *Kovine zlitine tehnologije*, (1994) 1-2, 431
- ⁹ K. Po'un, B. Paradi', J. Leskov{ek, L. I. Beli-, *Kovine zlitine tehnologije*, 30 (1997) 1-2, 45
- ¹⁰ K. Po'un, L. Koller, L. I. Beli-, *Kovine zlitine tehnologije*, 31 (1997) 1-2, 121
- ¹¹ K. Po'un, B. Paradi', J. Leskov{ek, *FIZIKA A* 5, 2, 71 (1996)