

Д. х. н. В. Д. ОРЛОВ, В. Г. УДОВИЦКИЙ

Украина, г. Харьков, Нац. университет им. В. Н. Каразина,  
Науч. физ.-технолог. центр  
E-mail: val.orlov@univer.kharkov.ua

Дата поступления в редакцию  
18.04 2001 г.

Оппонент к. т. н. Л. В. ЗАВЬЯЛОВА

## ВАКУУМНОЕ НАПЫЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ

*Метод термического испарения в вакууме может быть использован для получения тонких пленок органических полупроводников.*

В последнее время в связи с развитием нового направления микроэлектроники — молекулярной электроники — значительно возрос интерес к синтезу новых органических полупроводниковых соединений и всестороннему изучению их свойств. Это обусловлено возможностями их использования для создания разнообразных электронных и оптоэлектронных устройств с улучшенными характеристиками, например, диодов, транзисторов, тензодатчиков, оптических волноводов, химических сенсоров, солнечных элементов, переключающих устройств и пр. [1–7].

В настоящей работе исследована возможность использования наиболее широко применяемого в микроэлектронной технологии метода термического испарения в вакууме для получения тонких пленок органических полупроводников (ОП), а также изучены некоторые их физико-химические свойства.

Объектом исследований служили тонкие пленки фталоцианина (Pc) и дигидродибензотетрааза [14]-аннулена (ТАА) и их металлокомплексов (рис. 1), а также их производные, полученные введением заместителей донорной или акцепторной природы по периферии макроциклов.

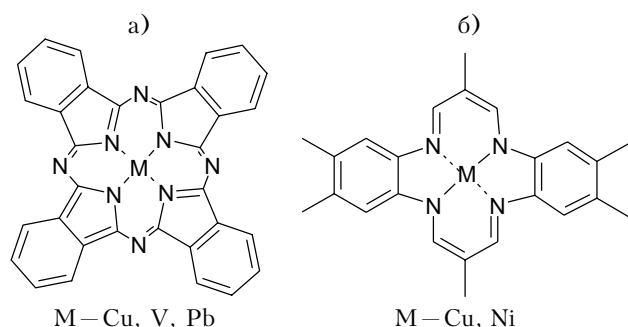


Рис. 1. Структура молекул металлокомплексов: а — Pc; б — ТАА

Пленки наносили методом термического напыления исходного вещества в вакууме ( $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  Па) на неориентированные аморфные подложки (стекло, ситалл, поликор) или подложки, прозрачные в ИК-диапазоне (LiF, KBr), — для спектральных исследо-

ваний. Для измерений электропроводности пленки наносили на подложки с предварительно сформированными на них металлическими (система Ni — Cr) электродами встречно-штыревой конфигурации.

Особенностью макроциклических соединений типа Pc и ТАА, выгодно отличающей их от многих других ОП, является высокая химическая и термическая стабильность, а также широкие возможности варьирования их свойств путем введения различных заместителей в полость макроцикла или на его периферию [8, 9].

При термическом напылении тонких пленок ОП в вакууме одним из главных является вопрос об идентичности состава исходного вещества и вещества нанесенной пленки. Сравнение ИК-спектров показало их полную идентичность и для Pc, и для ТАА, и для их производных. Это свидетельствует о термической устойчивости этих веществ не только в исходном состоянии, но и после химического модифицирования путем их комплексообразования с переходными металлами или введения  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  или  $C_6H_5$  — заместителей по периферии молекулы ТАА.

Микроструктура пленок является важной характеристикой, определяющей параметры создаваемых на их основе электронных устройств. Исследования, выполненные электронной микроскопией, показали, что напыляемые пленки лиганда ТАА обладают мелкокристаллической структурой и состоят, в основном, из плоских кристалликов ромбовидной формы, ориентированных параллельно плоскости подложки (рис. 2).

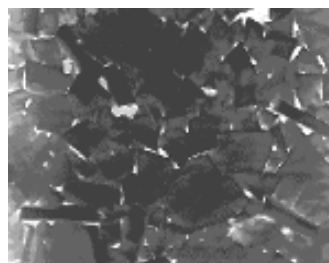


Рис. 2. Микроструктура пленки лиганда ТАА ( $\times 6000$ )

Этот результат представляется интересным, т. к. при напылении первоначально не использовались какие-либо известные приемы для получения тонких пленок с ориентированной структурой. В дальнейшем, варьируя скорость напыления, удалось получить на аморфных неподогретых подложках (ситалл, стекло) пленки лиганда ТАА с высокой степе-

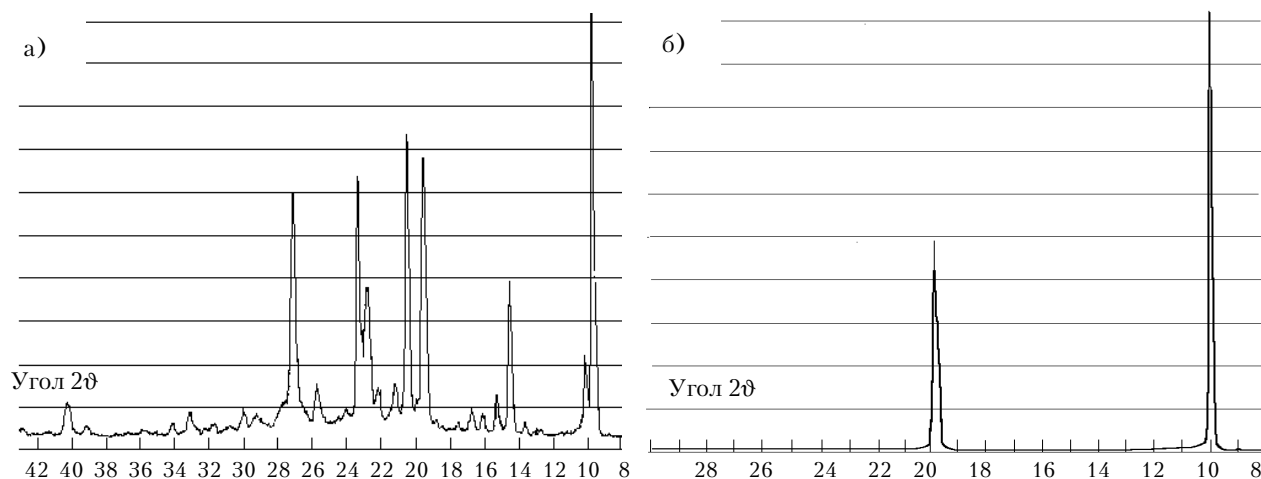


Рис. 3. Рентгенограммы лиганда ТАА: а — порошок; б — пленка

ную ориентации в плоскости подложки, о чем свидетельствуют результаты выполненных исследований на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0. На рис. 3 приведены рентгенограммы порошка лиганда ТАА и его пленки.

Исследования выполняли с использованием  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -рентгеновского излучения. Анализ рентгенограмм показывает наличие множества рефлексов отражения от исходного порошка лиганда ТАА и только одного (первый и второй порядок отражения) — от пленки, что свидетельствует о высокой степени ее структурной упорядоченности.

Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными исследователями из Токийского университета [10], которые при рентгеноструктурном исследовании пленок  $\text{Cu}$ -фталоцианина, нанесенных при определенных условиях напыления на аморфную подложку электронно-лучевым методом, наблюдали их высокоупорядоченную ориентацию.

Измерения температурной зависимости электропроводности напыленных пленок незамещенных  $\text{Pc}$  и ТАА показали, что они имеют электропроводность  $p$ -типа и при толщине пленок порядка 100 нм их удельное сопротивление составляет  $\sim 10^{10} - 10^{12}$  Ом/□. Поскольку  $\text{Pc}$  и ТАА являются разветвленными системами с  $\pi$ -электронным сопряжением, в этих веществах существует несколько возможностей переносов электрона — через органический лиганд с разветвленной системой сопряженных связей, через ион металлокомплексобразователя, через периферические заместители [11]. Это создает прекрасную возможность «конструирования» путем химического модифицирования молекул ОП новых материалов полупроводниковой электроники, максимально полно отвечающих требованиям, выдвигаемым при создании конкретных технических устройств, в частности — химических сенсоров. Вводя различные замести-

тели донорной или акцепторной природы в структуру макроциклических молекул, можно изменять их  $\pi$ -электронную структуру, которая является определяющей для электропроводности в таких системах. Однако при этом необходимо учитывать и другой важный для процесса электропереноса фактор — стерический, поскольку введение заместителей может влиять на геометрию макроцикла, прежде всего — нарушать его копланарность. Эти изменения в геометрии молекул, несомненно, отражаются на структуре наносимых пленок (упорядоченности слоев, плотности и газопроницаемости пленок), что также скажется на их электрофизических характеристиках.

Дибензо-ТАА система и ее  $\text{Co}$ -,  $\text{Ni}$ -комплексы, по опубликованным данным рентгеноструктурного анализа (РСА) [12], являются планарными. Переход к тетраметильным производным делает  $\pi$ -систему данного макроцикла акопланарной, но с сохранением элементов симметрии (остается зеркально-поворотная ось вращения четвертого порядка). Как видно из пространственного строения молекул  $\text{Ni}(\text{COPh})_2$  ТАА-комплекса (рис. 4), полученного нами по данным РСА, дальнейшее усложнение молекулы,

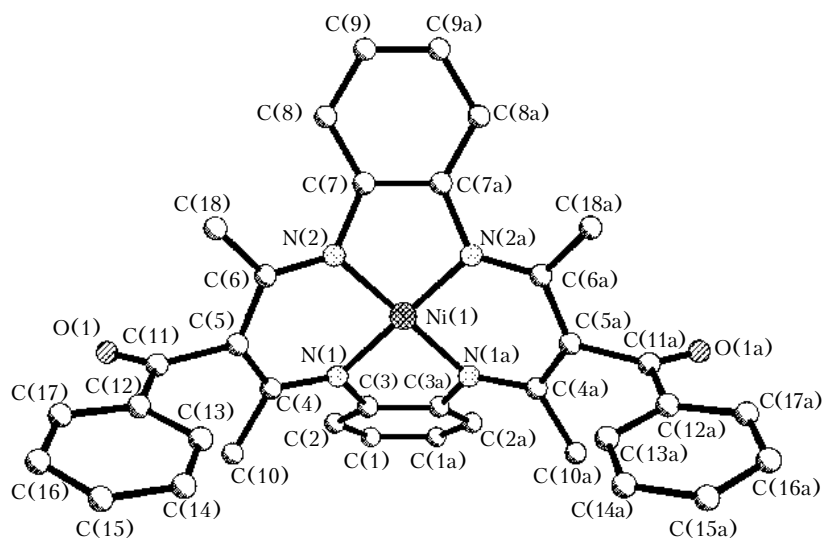


Рис. 4. Пространственное строение молекулы  $\text{Ni}(\text{COPh})_2$  ТАА

достигаемое введением двух бензоильных групп, приводит к асимметричной неплоской структуре. Пленки таких бензоильных Ni(2) комплексов ТАА имели даже более низкую проводимость, чем безметалльный лиганд ТАА. Это, на наш взгляд, объясняется ухудшением межмолекулярного  $\pi$ - $\pi$ -перекрывания и образованием дополнительных барьеров вследствие появления значительной асопланарности молекул.

\*\*\*

Таким образом, проведенные исследования подтверждают сохранение при термическом напылении пленок в вакууме химической природы не только незамещенных молекул Рс и ТАА, но и их производных, полученных путем химического модифицирования этих органических полупроводников. Установлено, что пленки ТАА имеют пористую мелкокристаллическую структуру, и при определенных условиях напыления возможно получение высокоупорядоченных пленок даже на неподогретых аморфных подложках.

## ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Zang D. V. Optical waveguides in crystalline organic semiconductor thin films // Appl. Phys. Lett. — 1991. — Vol. 58, N 6. — P. 562—564.
2. Bloor D. Molecular electronics // Phys. scr. T. — 1991. — Vol. 39, P. 380—385.

3. Rosnay Joel. Molecular information processing and molecular electronic devices // Thin Solid Films. — 1992. — Vol. 210—211, N 1—2. — P. 1—3.

4. Sigmund E. Molecular electronics: the first steps towards a new technology // Int. J. Electron. — 1990. — Vol. 69, N 1. — P. 145—152.

5. Al-Mohamad A. Thin organic films for electronics applications // Thin Solid Films. — 1990. — Vol. 189, N 1. — P. 175—181.

6. Hamman C., Muller M., Mrwa A. Organic thin films — deposition, structure properties, electronic devices // Synthetic Metals. — 1991. — Vol. 41, N 3. — P. 1081—1086.

7. Ray A. K. The use of organic materials including macromolecules in active electronic devices // Int. J. Electron. — 1992. — Vol. 73, N 5. — P. 1027—1037.

8. Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. — К.: Наук. думка, 1985.

9. Давыдова С. Л. Удивительные макроциклы. — Л.: Химия, 1989.

10. Makoto Komiyama. Preparation of highly ordered ultra thin films of copper(II) phthalocyanine on amorphous substrates // Thin Solid Films. — 1987. — Vol. 151, N 1. — P. 109.

11. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах Т. 1. — М.: Мир, 1985.

12. Weiss M. C., Busch D. H. Crystal and molecular structure of macrocyclic nickel(II) complex // Inorganic Chemistry. — 1977. — Vol. 16, N 2 — P. 305—310.

## БИБЛИОГРАФИЯ

## МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРАКТИКУМА ПО СИСТЕМЕ P-CAD 4.5 ДЛЯ НАЧИНАЮЩИХ ПОЛЬЗОВАТЕЛЕЙ

Сегодня в распоряжении разработчиков электронной аппаратуры имеется достаточно широкий выбор систем автоматизированного проектирования (САПР), таких как системы P-CAD, ACCEL EDA, OrCAD 9.x, Protel 99SE, CADDy, Графика-81 [1—9].

Однако в последнее десятилетие основной системой проектирования в отечественной промышленности, несомненно, является система P-CAD, которая первоначально была разработана фирмой Personal CAD Systems. При этом наибольшее распространение получила версия P-CAD 4.5, которая стала своеобразным стандартом [3, 9] и внедрена практически на всех предприятиях, имеющих отношение к производству печатных плат (ПП). Это обусловили, в основном, следующие факторы:

- не требовательность P-CAD к компьютерным ресурсам;
- высокая стоимость современных САПР;
- ориентирование отечественного технологического оборудования для производства ПП преимущественно на P-CAD;
- русифицированность системы;
- наличие обширных графических библиотек, представляющих отечественную элементную базу;
- большое количество программ-постпроцессоров.

Кроме того, поддержка текстовых форматов описания баз данных DXF и PDIF позволяет обмениваться информацией с другими САПР ПП, а с помощью программ DXFOUT, DXFIN возможен экспорт/импорт в

AutoCAD не только файлов баз данных ПП, но и принципиальных схем.

Таким образом, хотя система P-CAD 4.5 была разработана достаточно давно, можно утверждать, что интерес к ней не ослабевает, обеспечивая конкурентоспособность по отношению к другим программным продуктам и к более поздним версиям этой САПР:

- P-CAD 4.5 обладает всеми возможностями по проектированию ПП, которые есть у более поздних версий;
- P-CAD 8.5 фактически базируется на «ядре» P-CAD 4.5, изменению подвергся лишь пользовательский интерфейс;
- P-CAD 2001 требует от пользователя хороших навыков работы с САПР, которые успешно могут быть привиты с помощью P-CAD 4.5.

Разработано Методическое обеспечение практикума по системе P-CAD 4.5 для изучения основ автоматизированного проектирования ПП в учебном процессе вузов при подготовке студентов по специальностям «Производство электронных средств» и «Бытовая электронная аппаратура». «Методическое обеспечение» построено в виде лабораторных работ, предназначено для освоения основных приемов и методов работы в среде P-CAD 4.5 и дает базовый объем знаний для начала самостоятельной работы и решения следующих задач:

- разработка библиотечных элементов и принципиальных схем на их основе при помощи схемного редактора PC-CAPS;

(окончание см. на с. 38)