

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Física

# **Difusão de Gases Nobres Implantados em Fotoresistes**

**Jorge Ricardo de Araujo Kaschny**

Tese realizada sob a orientação do Dr. Moni Behar e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física

Trabalho parcialmente financiado pela FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento e Pesquisa) e CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

**Porto Alegre**

**1995**

**Para minha mãe, Iolanda Campos de Araujo**

## **Agradecimentos**

Ao professor Moni Behar pela orientação, apoio, idéias e discussões que acompanharam este trabalho.

Aos professores Fernando Zawislak, Lívio Amaral, Joel Pereira de Souza, Paulo Fichtner, Henry Boudinov e Pedro Grande pelas diversas sugestões e discussões construtivas.

Ao pessoal técnico do laboratório Agostinho, Clodomiro (Mirão) e Luís Henrique pela indispensável colaboração.

A todos os funcionários do instituto, biblioteca, oficina mecânica, setor de eletrônica, criogenia, etc, que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos colegas de grupo Rogério, Carlos Eugênio, José Henrique, Júlio, Márcio, Márcia e Eduardo pela convivência e por terem me aturado nos últimos anos.

Aos colegas e amigos Nuno, Iara, Castelhana, Mônica, Pedro, Bibi, Hubler, Paulinho, Ery, Queixinho, Ruth, Fraquinho, Cyro, Baptista, Gugu, Elis, Andréa, Clóvis, Circe, Paulista, Gérson, Beto, Gervaldo, Bello, Rosalvo, Mary, Bycuira, André, D.Hardy, L. Antônio, Batata, Cebola, Coelinho da páscoa, Papai Noel, Luciana Vendramini (UAU!), Minha Sogra (?), Jorge e Rogério (donos do Kripton), Augusto (dono do Good Times), Anador, Meticolin, Microsoft, entre outros tantos pela agradável convivência.

## Resumo

No presente trabalho foram estudados de uma forma sistemática os diversos parâmetros que podem influenciar o mecanismo de difusão de gases nobres implantados em fotoresistes. Com este propósito foram implantadas amostras do fotoresiste positivo AZ1350 com Xe e Kr a uma temperatura de 80 K. Os perfis de concentração foram determinados “in situ” utilizando a técnica de Retroespalhamento Rutherford (RBS) na faixa de 90-573 K, sendo em cada caso determinado o respectivo valor do coeficiente de difusão. Se mostrou que a dependência destes valores como função da temperatura segue um comportamento tipo Arrhenius com valores de energia de ativação semelhantes ( $E_b=100\text{meV}$ ). Estudos similares, efetuados com Cs e Rb, fornecem valores de energia de ativação mais elevados ( $E_b=205\text{meV}$  e  $E_b=300\text{meV}$  respectivamente). Esta diferença é atribuída ao surgimento de ligações químicas entre o íon implantado e os componentes do fotoresiste, fato que não acontece para os gases nobres. É também mostrado que o processo de difusão na região danificada pela implantação, ocorre via um mecanismo de aprisionamento e liberação. Experimentos com o fotoresiste negativo Waycoat-SC mostram que o processo difusivo ocorre em um intervalo de temperaturas muito mais estreito possibilitando a determinação do coeficiente de difusão somente em uma temperatura ( $D(T=230\text{K})=5\times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$ ). A comparação deste valor com o respectivamente encontrado para o AZ1350 mostra que no Waycoat-SC o processo de difusão é mais rápido.

## Abstract

In the present work, we have studied in a systematic way the different parameters that can influence the diffusion of the noble gases when implanted in to photoresist. With this aim we have implanted at 80 K AZ1350 samples with Xe and Kr. The concentration profiles were determined "in situ" by the Rutherford Backscattering technique (RBS). The experiments were done in a 90-573 K temperature range, being determined for each annealing temperature the corresponding diffusion coefficient. It is shown that the diffusion coefficient follows an Arrhenius type behavior with a characteristic activation energy of the order of  $E_b=100\text{meV}$  for both Xe and Kr gases. Similar studies performed with Rb and Cs show a similar behavior but with higher activation energy ( $E_b(\text{Cs})=205\text{meV}$  and  $E_b(\text{Rb})=300\text{meV}$ ). This difference is attributed to the chemical bonds between the implanted ions and the photoresist components. It is also shown that the diffusion process is governed by a trapping-detrapping mechanism. Further experiments with Waycoat-SC negative photoresist show that the diffusion process occurs in a very narrow temperature range. Therefore we were able to determine the diffusion coefficient at only one temperature  $D(T=230\text{K})=5\times 10^{-14}\text{ cm}^2/\text{s}$ . A comparison of this value with the corresponding one found for AZ1350 shows that the diffusional process in the Waycoat-SC is much faster than the one observed for AZ1350.

## Introdução

Os Polímeros são materiais de alto interesse tecnológico devido a grande variedade de propriedades físicas e químicas que estes materiais apresentam, aliado aos baixos custos de sua produção e de seu processamento industrial. Há várias décadas estes materiais vem sendo usados para a fabricação dos mais variados utensílios, como por exemplo na fabricação de fibras, adesivos, filmes plásticos e componentes eletrônicos. Os polímeros surgem em muitos casos, como materiais alternativos, substituindo cerâmicas e metais tradicionalmente utilizados. Em outras aplicações, tais como adesivos e borrachas, os materiais polimericos tornaram-se entretanto indispensáveis.

Devido portanto a este grande interesse, os polímeros vem sendo intensamente estudados sob os mais variados aspectos, como pôr exemplo sua sintetização, estabilidade térmica, propriedades mecânicas, etc. Muitos destes estudos são de estrito caráter científico, possuindo como objetivo uma maior compreensão sobre esta classe de materiais, visando um desenvolvimento a longo prazo.

O uso da técnica de implantação iônica aplicada em polímeros, surgiu como uma maneira controlada de provocarmos alterações em sua composição e estrutura, visando a obtenção de novos materiais. Portanto muitos esforços foram dedicados ao estudo sistemático dos efeitos da implantação iônica em polímeros, investigando-se aspectos de interesse tanto tecnológico quanto em ciência dos materiais. Entre os aspectos mais importantes podemos citar: a) a modificação da resistividade do polímero, b) a alteração de suas propriedades mecânicas, c) alterações em seu índice de refração, etc. Entretanto para compreender melhor o mecanismo pelo qual ocorrem estas modificações, é necessário conhecermos detalhadamente os efeitos de implantação e bombardeamento iônico sobre estes materiais.

Com este objetivo foram realizados estudos sistemáticos sobre o perfil de concentração de íons implantados em polímeros. Foi mostrado que a maioria das espécies atômicas implantadas exibem um perfil regular com parâmetros de alcance bem reproduzidos pelos cálculos teóricos de Ziegler, Biersack e Littmark [1].

A motivação deste trabalho surgiu a partir de observações iniciais onde se constatou a existência de não regularidades nos perfis de concentração de gases nobres implantados em Mylar e nos fotoresistes positivos AZ111 e AZ1350, que são comumente utilizados no processo de fabricação de dispositivos semicondutores. Em particular foi encontrado que os perfis Ar, Kr e Xe quando implantados em AZ1350, apresentam além do pico de forma gaussiana, uma cauda que se estende ao interior do material.

Experimentos preliminares indicam que estas não regularidades poderiam ser devidas a um processo de difusão que ocorre durante ou imediatamente após a implantação.

O presente trabalho possui por objetivo investigar este processo difusivo. Com este propósito foram implantadas amostras do fotoresiste positivo AZ1350 com gases nobres (Xe e Kr) a baixas temperaturas (80 K), determinando-se "in situ" o perfil de concentração através da técnica de RBS. Posteriormente foram feitos recozimentos a diversas temperaturas na faixa de 90-273 K. Os resultados obtidos mostram que as anomalias nos perfis de concentração dos gases nobres são devidas a um mecanismo de difusão que atua simultaneamente ao processo de implantação. Foi identificado também a existência de dois processos difusivos: a) um lento, que ocorre na região próxima a superfície e que foi danificada pelo processo de implantação, e b) um processo rápido, que ocorre na região mais profunda e não danificada. Em estudos suplementares, utilizando a técnica de RBS, foi verificado que a danificação provocada durante a implantação possui uma influência significativa sobre o processo difusivo, retardando ou até mesmo inibindo a difusão. Cabe destacar que o estudo de difusão dos gases nobres foi estendido a temperaturas entre  $373K < T < 573K$  com a finalidade de determinar-se o comportamento deste processo em um intervalo mais amplo.

Conseqüentemente para caracterizar este mecanismo de difusão foi estudada a influência dos diversos parâmetros que podem influenciar este processo. Com este propósito foram investigadas: a) a dependência com a fluência de implantação, b) a influência do estado físico-químico do fotoresiste previamente alterado por uma irradiação com íons e c) a influência de ligações químicas entre o íon implantado e os constituintes do fotoresiste. Este último estudo foi efetuado pela comparação direta entre os resultados obtidos para os gases nobres e os obtidos para metais alcalinos de massas similares.

Adicionalmente este estudo foi estendido também ao fotoresiste negativo Waycoat-SC, tendo como objetivo comparar o comportamento do processo de difusão em dois fotoresistes com características distintas.

No capítulo I é descrito de uma maneira resumida o tratamento teórico sobre a interação de íons com a matéria. Os conceitos básicos sobre polímeros e alguns aspectos básicos relacionados com a implantação iônica nestes materiais estão resumidos no capítulo II. As descrições dos procedimentos experimentais, da instrumentação utilizada, e da técnica de RBS são mostrados no capítulo III. Os resultados obtidos no presente trabalho são descritos no capítulo IV juntamente com o método usado para a análise dos dados e finalizando, temos no capítulo V a discussão destes resultados e as conclusões deste estudo.



# Índice

## **Capítulo I: Interação de Íons com a Matéria**

1 - Introdução	1
2- Potencial Interatômico	3
3 - Freamento Nuclear	7
4 - Freamento Eletrônico	9
5 - Poder de Freamento em Materiais Compostos	12
6 - Alcances de Íons Implantados em Sólidos	14

## **Capítulo II: Implantação Iônica em Polímeros**

1 - Introdução	17
2 - Conceitos Básicos	18
3 - Efeitos do Bombardeamento Iônico em Polímeros	23
4 - Alcance e Perfis de Implantação em Polímeros	27

## **Capítulo III: Procedimentos Experimentais**

1 - Introdução	31
2 - Preparação das Amostras	32
2.1 - Fotoresiste AZ1350	34
2.2 - Fotoresiste Waycoat-SC	35
3 - Implantação Iônica	37
4 - Técnica de Análise por Retroespalhamento Rutherford	40
4.1 - Introdução	40
4.2 - Conceitos Básicos	41
4.3 - Instrumentação Eletrônica	45
5 - Detalhes Instrumentais: Experimentos em Baixas Temperaturas	46

## **Capítulo IV: Resultados Experimentais**

1 - Introdução	50
2 - Detalhes Experimentais	51
3 - Aquisição e Análise de Dados	52
4 - Experimentos com o Fotoresiste AZ1350	54
4.1 - Implantações de Xe e Cs	54
4.1.a - Dependência com a fluência de implantação	54
4.1.b - Influência da danificação por bombardeamento iônico	57
4.1.c - Estudo da difusão de Xe em baixas temperaturas	60
4.1.d - Estudo da difusão de Xe e Cs em altas temperaturas	65
4.1.e - Estudo da difusão de Xe em amostras irradiadas	67
4.2 - Implantações de Kr e Rb	68
4.2.a - Dependência com a fluência de implantação	68
4.2.b - Influência da danificação por bombardeamento iônico	71
4.2.c - Estudo da difusão de Kr em baixas temperaturas	72
4.2.d - Estudo da difusão de Kr e Rb em altas temperaturas	74
5 - Experimentos com o Fotoresiste Waycoat	74

**Capítulo V: Conclusões**

1 - Discussões	78
1.1 - Influência da Danificação por Irradiação em AZ1350	78
1.2 - Influência da Danificação por Irradiação em Waycoat-SC	81
1.3 - Difusão Térmica em AZ1350	82
1.4 - Difusão Térmica em Waycoat-SC	86
1.5 - Modelos de Difusão em Polímeros	87
2 - Conclusões	88

<b>Apêndice I: <u>Referências Bibliográficas</u></b>	90
--	----

<b>Apêndice II: <u>Centrifugador</u></b>	93
--	----

<b>Apêndice III: <u>Análise de Dados</u></b>	94
--	----

<b>Apêndice IV: <u>Publicações</u></b>	98
--	----

# Capítulo I: Interação de Íons com a Matéria

## 1 - Introdução

Há várias décadas se reconhece que a incidência de um feixe de íons sobre um material sólido pode provocar profundas alterações em suas propriedades físicas e químicas, tais como sua condutividade, composição, características óticas e mecânicas. Entre os diversos processos envolvidos, estas alterações surgem em parte como o resultado da interação dos íons com os átomos que compõem o sólido. Portanto, para que seja possível entender os processos pelos quais ocorrem estas modificações, é essencial conhecermos os mecanismos de interação existentes entre o íon e os átomos do material, chamados projétil e alvo respectivamente.

Um íon acelerado, até atingir uma energia  $E_0$ , ao penetrar no alvo, passa a colidir sucessivamente com os diversos átomos que compõem este material, sofrendo assim uma gradual perda de energia. Assume-se usualmente que esta perda de energia é resultante da soma de dois processos distintos: (i) freamento nuclear, e (ii) freamento eletrônico. O processo nuclear de freamento diz respeito à transferência de energia aos átomos do alvo sob a forma de energia cinética. O processo eletrônico contudo é resultante das interações entre o

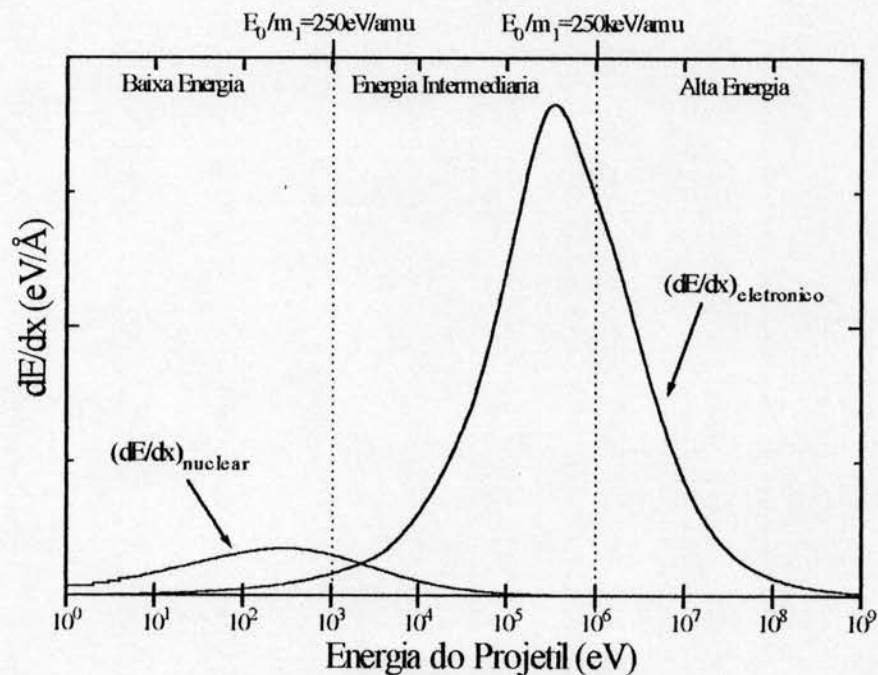
projétil e os elétrons pertencentes a estes átomos, que surgem basicamente como consequência de processos de ionização e excitação eletrônica.

O poder de freamento, ou melhor, a taxa de freamento do projétil por unidade de percurso no interior do material,  $dE/dx$ , é portanto considerado como sendo igual a soma das contribuições de ambos estes processos, ou seja:

$$\frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_n + \left. \frac{dE}{dx} \right|_e \quad (1.1)$$

onde os sub-índices  $n$  e  $e$  designam as parcelas nuclear e eletrônica respectivamente.

A partir de uma vasta base de dados experimentais é possível qualitativamente dividir o comportamento de  $dE/dx$ , em função da energia do projétil de massa  $m_1$  segundo três regiões, conforme por exemplo no caso ilustrado na figura 1.1.



**Figura 1.1:** Ilustração do comportamento das taxas de freamento nuclear,  $(dE/dx)_{nuclear}$ , e eletrônico,  $(dE/dx)_{eletrônico}$ , em função da energia  $E_0$  para He usado como projétil em um alvo de Be. Os valores foram obtidos segundo os cálculos de Ziegler, Biersack e Littmark [ 1 ].

Como pode ser observado na região de baixa energia ( $E_0/m_1 < 250 \text{ eV/amu}$ ) temos que a contribuição mais significativa é devida ao processo de freamento nuclear, sendo este descrito adequadamente pela abordagem proposta por Ziegler, Biersack e Littmark [ 1 ].

Entretanto nas regiões de energias intermediária ( $0.25 < E_0/m_1 < 200 \text{keV/amu}$ ) e alta ( $E_0/m_1 > 200 \text{keV/amu}$ ) a contribuição do processo de freamento eletrônico torna-se predominante. Na região de energia intermediária a descrição deste processo de freamento é baseada na compilação sistemática de dados experimentais, enquanto que na região de altas energias seu comportamento é muito bem reproduzido pela teoria de Bethe-Bloch [ 2 ].

A descrição das abordagens propostas para estes processos de freamento são tratados separadamente a seguir sendo primeiramente descrito o procedimento usado para a determinação do potencial de interação entre projéteis e átomos alvo.

## 2 - Potencial Interatômico

Conhecer o potencial de interação entre átomos é de fundamental importância para a descrição de processos que envolvem colisões atômicas [1, 2, 3]. Este potencial é usado no cálculo do poder de freamento nuclear,  $(dE/dx)_n$ , freqüentemente empregado em modelos estatísticos de interação de íons (projéteis) com a matéria.

Uma colisão entre dois átomos consiste em um problema de muitos corpos bastante complexo. Ele envolve a interação de dois núcleos atômicos e  $n_1+n_2$  elétrons, pertencentes ao projétil e ao átomo alvo respectivamente, que interagem basicamente via forças eletrostáticas (coulombianas).

Na grande parte dos casos, o problema de colisões atômicas é tratado com o auxílio de métodos aproximativos. A própria expressão do potencial de interação é obtida usualmente via certas aproximações, pois depende intimamente do modelo adotado para descrever ambos os átomos que participam da colisão.

Mesmo a obtenção do potencial devido a um único átomo isolado, já é um problema de muitos corpos um tanto complicado, pois depende de como é estimada a blindagem provocada pela coroa eletrônica à carga nuclear. Isto envolve a determinação da densidade de cargas eletrônicas em torno do núcleo, que por sua vez, relaciona-se diretamente com o modelo adotado para descrever a estrutura eletrônica do átomo.

Durante uma colisão, ocorre a superposição de duas distribuições de cargas eletrônicas devidas a cada um dos átomos envolvidos formando, o que pode se chamar de,

uma quase molécula. Isto torna, a rigor, a determinação do potencial de interação, dependente da combinação projétil-átomo alvo que esta sendo considerada.

Entre as diversas abordagens propostas para o problema, destaca-se a contribuição de Lindhard, Nielsen e Schaff [ 4 ] que propõem uma expressão universal para o potencial de interação, válida para qualquer combinação projétil-átomo alvo. Este potencial,  $V=V(R)$ , é escrito como um potencial central sendo formado pelo produto de um termo coulombiano,  $(Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2/R)$ , devido a interação entre os núcleos atômicos de cargas positivas, multiplicado por uma função de blindagem,  $\Phi=\Phi(R)$ , que leva em conta os elétrons que blindam tais núcleos, ou seja:

$$V(R) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{R} \cdot \Phi(R) \quad (1.2)$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $R$  a distância entre os núcleos do projétil e do átomo alvo, sendo  $Z_1$  e  $Z_2$  os respectivos números atômicos.

A forma da função de blindagem interatômica  $\Phi$ , está diretamente relacionada ao modo com que é avaliada a blindagem causada pelos elétrons pertencentes a coroa eletrônica dos átomos. Esta avaliação depende por sua vez do modo com que é estimada a distribuição de carga eletrônica ao redor dos núcleos.

Entre os vários métodos usados para o cálculo desta densidade de carga destaca-se as aproximações propostas com base no modelo atômico de Thomas-Fermi, e os cálculos do tipo Hartree-Fock, que fornecem melhores resultados quando comparados aos demais métodos. Cabe salientar novamente que, a interação entre pares atômicos envolve duas destas distribuições de carga, tornando a rigor, cada possível par de átomos interagentes um problema distinto.

O procedimento proposto por Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL), que possui como objetivo a obtenção de uma expressão universal para o potencial de interação, baseia-se na expressão 1.2 e consiste no cálculo deste potencial usando distribuições de cargas Hartree-Fock. Este cálculo foi efetuado primeiramente para uma amostragem de 261 pares atômicos interagentes escolhidos ao acaso, totalizando 522 pares do total de  $8 \times 10^3$  combinações possíveis.

A partir dos dados numéricos obtidos, ZBL calcularam, para cada par sorteado, a função de blindagem interatômica,  $\Phi = \Phi(R)$ . Em cada um destes casos verificou-se que o resultado obtido pode ser aproximado numericamente pela soma de 4 funções exponenciais [ 1 ], ou seja:

$$\Phi(R) = \sum_{i=1}^4 a_i \cdot e^{-b_i \cdot R} \quad (1.3)$$

onde  $a_i$  e  $b_i$  são coeficientes obtidos a partir de um ajuste numérico destas curvas. Portanto para cada par de átomos interagentes considerados, teremos um conjunto de coeficientes  $a_i$  e  $b_i$  distintos que permitirá a determinação de  $V(R)$ . As diversas curvas obtidas para a função de blindagem são mostradas na figura 1.2a.

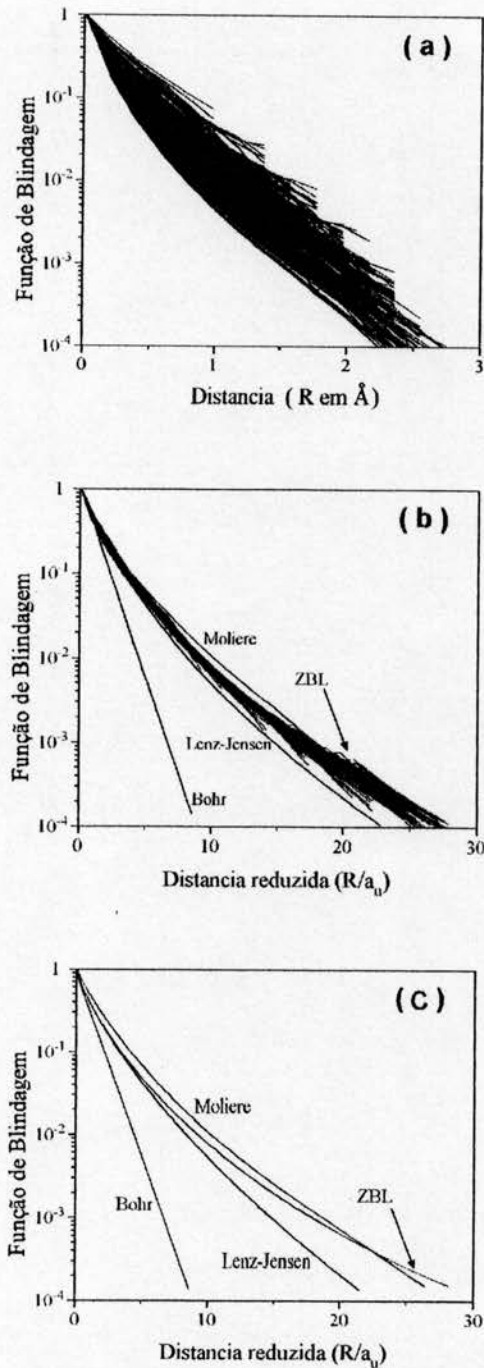
Baseando-se nas idéias propostas inicialmente por Bohr e Firsov [ 5 ], ZBL propuseram usar no lugar da distância interatômica,  $R$ , uma coordenada reduzida,  $\mathfrak{R} = R/a_u$ , de maneira que, para a determinação de  $\Phi$ , um único conjunto de coeficientes  $a_i$  e  $b_i$  fosse suficiente para reproduzir todas as situações calculadas. Este procedimento é ilustrado na figura 1.2b, onde são mostradas as diversas funções de blindagem plotadas como função da distância interatômica reduzida,  $\mathfrak{R}$ , definida por:

$$\mathfrak{R} = \frac{R}{a_u} \quad \text{onde} \quad a_u = \frac{0.8854 \cdot a_0}{(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} \quad (1.4)$$

sendo  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  o raio de Bohr. Como pode ser observado, o uso desta coordenada reduzida diminui significativamente a dispersão das diversas curvas obtidas para  $\Phi$ , possibilitando a reprodução destes resultados através da expressão universal:

$$\Phi = 0.1818 \cdot e^{-3.2000 \cdot \mathfrak{R}} + 0.5099 \cdot e^{-0.9423 \cdot \mathfrak{R}} + 0.2802 \cdot e^{-0.4029 \cdot \mathfrak{R}} + 0.0282 \cdot e^{-0.2016 \cdot \mathfrak{R}} \quad (1.5)$$

Na figura 1.2c é mostrado o comportamento das função de blindagem  $\Phi$  obtida por ZBL, plotada em função de  $\mathfrak{R}$ , juntamente com as obtidas por outras abordagens tais como Bohr, Moliere e Lenz-Jensen [1, 2].



**Figura 1.2:** (a) Função de blindagem, obtida com base em cálculos Hartree-Fock, plotada em função da distância interatômica,  $R$ , para os diversos pares atômicos sorteados; (b) Gráfico comparativo dos resultados obtidos por diversas abordagens juntamente com os cálculos Hartree-Fock plotados em função da distância reduzida  $\mathcal{R}$ ; (c) Gráfico comparativo da função de blindagem obtida por ZBL e as obtidas por outras abordagens.

A expressão final, obtida por ZBL, para o potencial de interação é muito usada tanto para o cálculo do poder de freamento nuclear quanto para a determinação do ângulo de deflexão do projétil, como será descrito a seguir.

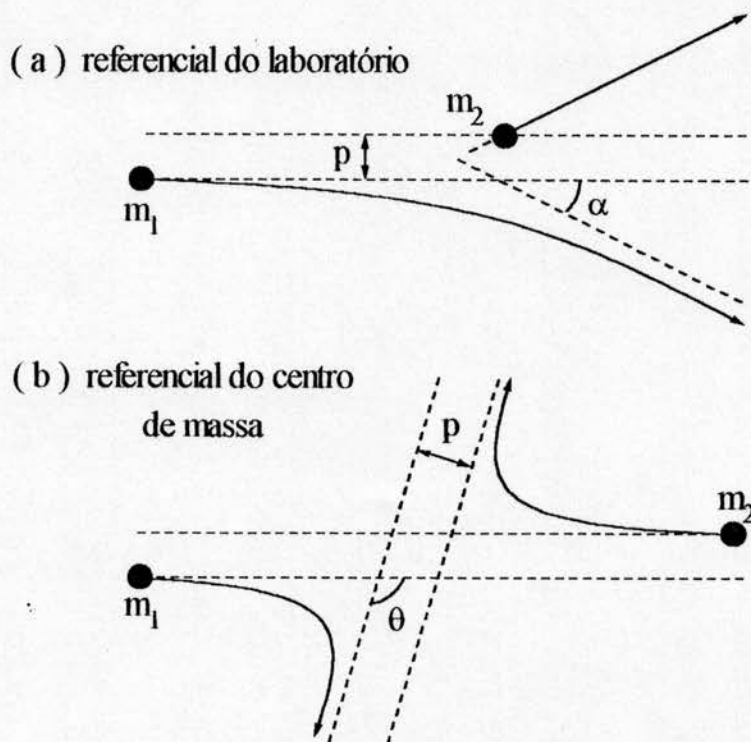


### 1.3 - Freamento Nuclear

A energia transferida, na aproximação de colisão elástica, por um íon em movimento a um átomo inicialmente em repouso durante uma colisão pode ser escrita em termos da energia inicial do projétil,  $E_0$ , e do ângulo de espalhamento  $\theta$ , como [1, 6]:

$$T = \frac{4 \cdot m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cdot E_0 \cdot \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.6)$$

onde  $m_1$  e  $m_2$  são as massas do projétil e do átomo alvo respectivamente, sendo  $\theta$  tomado no referencial do centro de massa. Nas figuras 1.3a e 1.3b são mostrados o processo de colisão visto segundo o referencial do laboratório e do referencial do centro de massa do sistema, onde a distância  $p$  é chamada parâmetro de impacto.



**Figura 1-3:** Processo de colisão segundo os referenciais: (a) do laboratório e (b) do centro de massa.

O ângulo de espalhamento, no referencial do centro de massa, pode ser calculado classicamente a partir do conhecimento do potencial de interação entre projétil e átomo-alvo,  $V(R)$ , por intermédio da integral [ 6 ]:

$$\theta = \pi - \int_{-\infty}^{+\infty} p^2 / \left[ R^2 \cdot \sqrt{(1 - V(R)/E_{cm} - p^2/R^2)} \right] dR \quad (1.7)$$

onde  $E_{cm}$  é a energia cinética total tomada no referencial do centro de massa, que é dada por:

$$E_{cm} = E_0 \cdot m_2 / (m_1 + m_2) \quad (1.8)$$

Desta maneira o ângulo de espalhamento do projétil,  $\alpha$ , tomado no referencial do laboratório, pode ser determinado a partir de  $\theta$  via a expressão:

$$\alpha = \arctan \left[ \frac{\sin(\theta)}{\cos(\theta) + m_1/m_2} \right] \quad (1.9)$$

Adicionalmente temos, a partir da relação entre o parâmetro de impacto  $p$  e o ângulo  $\theta$  fornecida pela expressão 1.7, que a secção de choque de espalhamento,  $\sigma$ , pode ser calculada por:

$$\sigma(\theta) = \frac{p}{\sin(\theta)} \cdot \left| \frac{dp}{d\theta} \right| \quad (1.10)$$

Em termos das coordenadas reduzidas,  $b$  e  $\varepsilon$ , definidas pelas expressões:

$$b = p / a_u \quad \varepsilon = \frac{E_{cm} \cdot a_u}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2} \quad (1.11)$$

onde  $b$  é o parâmetro de impacto reduzido e  $\varepsilon$  a energia reduzida, obtemos, a partir de 1.7 juntamente com o potencial de interação 1.2, a expressão:

$$\theta = \pi - \int_{-\infty}^{+\infty} b / \left[ \mathfrak{R}^2 \cdot \sqrt{(1 - \Phi(\mathfrak{R})/(\varepsilon \cdot \mathfrak{R}) - b^2/\mathfrak{R}^2)} \right] d\mathfrak{R} \quad (1.12)$$

A perda de energia sofrida pelo projétil por unidade de percurso dentro do alvo,  $dE/dx$ , pode ser escrita em termos da secção eficaz de freamento nuclear,  $S_n(E)$ , como:

$$\frac{dE}{dx} = \rho \cdot S_n(E) \quad (1.13)$$

onde  $\rho$  é a densidade do material. A secção eficaz,  $S_n$ , de freamento nuclear, está relacionada com a energia média transferida, integrada sobre todos os valores do parâmetro de impacto, ou seja:

$$S_n(E) = \int_0^{+\infty} T \cdot (2\pi \cdot p) dp \quad (1.14)$$

Então em termos das coordenadas reduzidas  $b$  e  $\epsilon$ , definidas em 1.11, juntamente com a energia transferida na colisão  $T$ , fornecida pela expressão 1.6, obtemos:

$$S_n(E) = \frac{4\pi \cdot a_0^2 \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot E_0}{(m_1 + m_2)^2 \cdot \epsilon} \cdot S'(\epsilon) \quad (1.15)$$

onde:

$$S'(\epsilon) = \epsilon \cdot \int_0^{+\infty} \sin^2(\theta/2) db^2 \quad (1.16)$$

Resolvendo numericamente a integral 1.16 para diversos valores de  $\epsilon$ , ZBL verificaram que a curva obtida é bem reproduzida numericamente pelas expressões [ 1 ]:

$$S'(\epsilon) = \frac{\ln(1 + 1.1383 \cdot \epsilon)}{2 \cdot (\epsilon + 0.01321 \cdot \epsilon^{0.21226} + 0.19593 \cdot \epsilon^{1/2})} \quad \text{para } \epsilon \leq 30 \quad (1.17a)$$

$$S'(\epsilon) = \frac{\ln(\epsilon)}{2 \cdot \epsilon} \quad \text{para } \epsilon > 30 \quad (1.17b)$$

Tais expressões em conjunto com 1.15 compõem uma fórmula analítica única para a secção eficaz de freamento nuclear, que é válida para qualquer combinação projétil-alvo desejada.

## 1.4 - Freamento Eletrônico

O processo de freamento eletrônico consiste na perda de energia pelo projétil devido a interação deste com os elétrons do alvo ao longo de sua trajetória no material. Estando os elétrons ligados aos átomos-alvo, a transferência de energia do projétil a estes elétrons envolve processos de troca de carga, ionização e excitação atômica [1, 2, 7].

A primeira abordagem proposta para o problema se baseia em um tratamento clássico, considerando uma interação puramente coulombiana entre o projétil e um elétron livre [ 7 ]. Neste mesmo contexto clássico, Bohr propôs considerar adicionalmente o elétron como estando harmonicamente ligado ao núcleo. Então definindo o poder de freamento eletrônico, de maneira análoga a adotada na secção anterior, como sendo:

$$\frac{dE}{dx} = \rho \cdot S_e(E) \quad (1.18)$$

onde  $S_e(E)$  é a secção eficaz de freamento eletrônico, que segundo Bohr, é dada por:

$$S_e^{\text{Bohr}} = \frac{4\pi \cdot Z_2 \cdot Z_1^2 \cdot e^2}{m_e \cdot V^2} \cdot \ln\left(\frac{m_e \cdot V^3}{Z_1 \cdot e^2 \cdot \omega}\right) \quad (1.19)$$

$V$  é a velocidade do projétil de massa  $m_1$ , calculada por:

$$V = \sqrt{\frac{2 \cdot E_0}{m_1}} \quad (1.20)$$

$m_e$  é a massa do elétron e  $\omega$  é uma frequência média, definida com base nas frequências características das cargas consideradas harmonicamente ligadas aos núcleos atômicos.

Bethe desenvolveu uma teoria quântica para o processo de freamento eletrônico, baseando-se na aproximação de Born. Este modelo é válido para projéteis de alta energia, fornecendo para  $S_e(E)$  o resultado:

$$S_e^{\text{Bethe}} = \frac{4\pi \cdot Z_2 \cdot Z_1^2 \cdot e^4}{m_e \cdot V^2} \cdot \ln\left(\frac{2 \cdot m_e \cdot V^2}{I}\right) \quad (1.21)$$

onde  $I$  é o potencial de ionização médio. Segundo Bloch [ 2 ], no contexto do modelo atômico de Thomas-Fermi,  $I$  pode ser determinado a partir da expressão:

$$I = \zeta_{Ry} \cdot Z_2 \quad (1.22)$$

onde temos  $\zeta_{Ry} = 13.5$  eV.

Existem ainda outras teorias, que fornecem melhores resultados, sendo válidas para uma faixa de energia mais ampla [8, 9, 10]. Muitas delas são baseadas na aproximação de

Born, levando-se em consideração termos de ordem superiores. Contudo, grande parte dos tratamentos teóricos propostos falham, na descrição do processo de freamento eletrônico, nas regiões de energia intermediária e baixa. Somente teorias que vão além destes métodos aproximativos, possuem sucesso, sendo entretanto restritas a alguns casos particulares [8, 9, 10]. Portanto, com base na vasta quantidade de dados experimentais existentes, mostra-se mais prático usar procedimentos semi-empíricos do que realizar cálculos a partir de primeiros princípios.

Neste contexto, segundo o procedimento proposto por ZBL [ 1 ], usa-se a secção eficaz de freamento eletrônico de prótons como [11]:

$$S_p(E) = \frac{S_{Lo}(E) \cdot S_{Hi}(E)}{S_{Lo}(E) + S_{Hi}(E)} \quad (1.23)$$

sendo  $S_{Lo}(E)$  e  $S_{Hi}(E)$  calculados a partir de:

$$\begin{aligned} S_{Lo}(E) &= C_1 \cdot E^{C_2} + C_3 \cdot E^{C_4} \\ S_{Hi}(E) &= C_5 \cdot E^{-C_6} \cdot \ln\left(\frac{C_7}{E} + C_8 \cdot E\right) \end{aligned} \quad (1.24)$$

Os coeficientes de ajuste numérico,  $C_i$  ( $i=1,2,3,\dots,8$ ), dependem, entre outros fatores, do número atômico  $Z_2$  do alvo estando seus valores tabelados na literatura corrente [1, 11]. Estes valores são periodicamente revisados para que sejam levados em consideração resultados experimentais mais recentes.

Para prótons de baixa energia ( $E_0 \leq 25\text{keV}$ ), os resultados experimentais mostram que o poder de freamento eletrônico é crescente com a velocidade do projétil, sendo a respectiva secção de freamento dada por:

$$S_p(E) = S_p(E = 25\text{keV}) \cdot \left(\frac{E}{25\text{keV}}\right)^\gamma \quad (1.25)$$

onde  $\gamma = 0.45$  para alvos com  $Z_2 > 6$  e  $\gamma = 0.25$  para  $Z_2 < 6$ .

No caso de projéteis mais pesados o tratamento proposto consiste na obtenção da secção eficaz de freamento eletrônico a partir de um reescalonamento da respectiva

secção eficaz de freamento para prótons, de uma forma consistente com os dados experimentais disponíveis.

Este reescalonamento se baseia no tratamento proposto por Brandt e Kitagawa [12], e consiste basicamente, na determinação da chamada carga efetiva,  $Z_{ef}$ , do projétil. A correspondente secção eficaz é então obtida a partir da expressão:

$$S_e(V) = Z_{ef}^2 \cdot S_p(V) \quad (1.26)$$

O cálculo desta carga efetiva leva em consideração a blindagem ao núcleo do projétil causada pelo seus elétrons, e também possíveis alterações do seu estado de carga, não devendo contudo, ser confundida com o grau de ionização. Estas alterações são devidas a captura e/ou perda de elétrons que podem ocorrer durante o percurso do projétil no interior do material alvo.

Portanto, a partir da compilação sistemática de dados experimentais [13, 14] obtemos finalmente um algoritmo capaz de fornecer o valor de  $S_e = S_e(E)$  para qualquer combinação projétil-alvo desejada. Este algoritmo pode ser visto nas referências [1, 13, 14].

## 1.5 - Poder de Freamento em Materiais Compostos

Como anteriormente mencionado, o poder de freamento total é dado por:

$$\frac{dE}{dx} = \rho \cdot (S_n(E) + S_e(E)) \quad (1.27)$$

sendo  $S_t(E) = S_n(E) + S_e(E)$  a chamada secção eficaz de freamento total.

No caso de alvos compostos, usa-se comumente para o cálculo de  $S_t(E)$  a chamada regra de Bragg, que consiste em uma média ponderada dos valores das secções eficazes de freamento totais de cada espécie atômica em separado. Por exemplo, para o composto  $\chi_{n_1}^1 \chi_{n_2}^2 \chi_{n_3}^3 \dots \chi_{n_k}^k$  temos:

$$S_t(E) = \frac{\sum_{i=1}^k n_i \cdot S_t^i(E)}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (1.28)$$

onde o índice  $i$  ( $i=1,2,3,\dots,k$ ) designa cada elemento  $\chi^i$  que compõem o material, sendo  $n_i$  sua respectiva proporção.

Cabe salientar que a regra de Bragg leva em consideração somente a estequiometria do composto, desconsiderando efeitos devidos a estrutura molecular do material. Sua validade engloba a maioria dos casos e fornece uma boa aproximação mesmo quando a estrutura do alvo é um fator relevante.

Correções que levam em conta a estrutura molecular do material alvo foram propostas por Ziegler e Manoyan [15] que elaboraram o chamado método CAB (Cores And Bonds) para o cálculo da secção eficaz de freamento eletrônico.

Este método consiste em levarmos em conta não somente a contribuição de cada caroço atômico (Core), de acordo com sua respectiva concentração no composto, como também a contribuição devida a cada tipo de ligação química (Bond) existente de acordo com o número de ocorrências de cada uma delas. Ziegler e Manoyan propuseram para o cálculo de  $S_e$  a expressão:

$$S_e(E) = Z_{ef}^2 \cdot S_e^{Bragg}(E) \cdot \left( f(E) \cdot \frac{S_e^{CAB}(125keV)}{S_e^{Bragg}(125keV)} \right) \quad (1.29)$$

onde:

$$f(E) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{1.48 \cdot V}{V_0} - 7.0\right) \right] \quad (1.30)$$

sendo  $V_0 = \hbar/(m_e \cdot a_0) = 2.18 \times 10^8$  cm/s a velocidade de Bohr. O valor de  $S_e^{Bragg}$  corresponde a secção eficaz de freamento eletrônico calculado a partir da regra de Bragg.  $S_e^{CAB}$  é obtido a partir de uma compilação sistemática de dados experimentais [15] obtidos para diversos alvos compostos.

Cabe salientar que o procedimento proposto por Ziegler e Manoyan introduz uma correção de até  $\approx 5\%$  somente no cálculo de  $S_e$  permanecendo inalterado o procedimento para a obtenção de  $S_n$ . Contudo para calcularmos o valor da secção eficaz de freamento total devemos efetuar a soma:

$$S_t(E) = S_n^{Bragg}(E) + S_e(E) \quad (1.31)$$

onde  $S_n^{\text{Bragg}}$  corresponde a secção eficaz de freamento nuclear calculado a partir da regra de Bragg. Desta maneira determinamos finalmente o poder de freamento via a expressão 1.27.

Finalizando cabe mencionar que existem outras ainda correções propostas por diversos autores, que podem ser introduzidas tanto na regra de Bragg quanto na determinação da secção eficaz de freamento total. Isto será exemplificado no próximo capítulo, quando abordarmos o estudo de alcances de íons em materiais poliméricos.

## 1.6 - Alcances de Íons Implantados em Sólidos

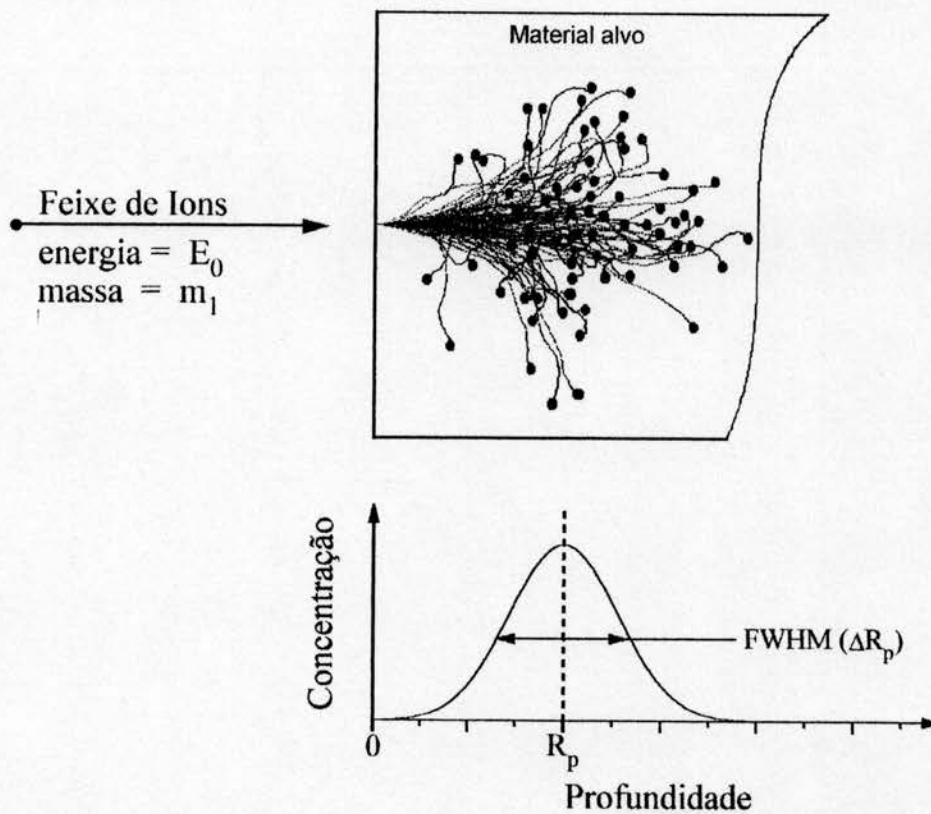
O projétil ao penetrar no material passa a colidir com os diversos átomos que formam o alvo, perdendo assim gradualmente sua energia e a orientação inicial de seu movimento. Entre duas colisões sucessivas, o projétil, ao se deslocar no interior do alvo perde energia devido a interação com os elétrons deste material, fazendo com que cada nova colisão ocorra com o íon possuindo uma energia menor que a da colisão anterior.

Quando o projétil atingir uma energia abaixo de um dado limiar, ele deixará de prosseguir sua trajetória, permanecendo portanto, "implantado" no alvo. Utilizando como projétil um átomo ionizado (ion) torna-se então possível introduzir-se em um material praticamente qualquer tipo de elemento químico em uma quantidade controlada e sob condições bem determinadas.

Como o processo de implantação aqui descrito envolve, em geral, um grande número de partículas, onde cada uma delas sofre um grande número de colisões que ocorrem sucessivamente com diversos parâmetros de impacto, ele consiste em um processo estatístico relacionado com a penetração dos diversos íons em um meio material. Portanto obteremos como resultado, após a implantação, uma distribuição destas partículas dentro do material alvo, ou seja um perfil de concentração, tal como ilustrado na figura 1.4.

Sendo  $R_i$  a profundidade, tomada a partir da superfície do alvo, que o  $i$ -ésimo íon implantado atingiu, podemos caracterizar o perfil obtido pelo alcance médio, desvio padrão, assimetria e achatamento da distribuição em profundidade destes íons. Tais parâmetros podem ser calculados a partir das expressões mostradas na relação da página seguinte (quadro 1), onde  $n$  é o número de íons implantados no material.





**Figura 1.4:** Ilustração do processo de implantação iônica com base em uma simulação Monte Carlo (TRIM - ver texto a seguir).

( i ) -	alcance médio ou projected range	$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n} = \bar{R}_i$
(ii-a) -	desvio padrão ou straggling	$\Delta R_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - R_p)^2}{n}} = \sigma$
(ii-b) -	largura a meia altura	$FWHM = 2 \cdot (\sqrt{2 \cdot \ln(2)}) \cdot \Delta R_p$
(iii) -	assimetria ou skewness	$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^n (R_i - R_p)^3}{n \cdot \Delta R_p^3}$
(iv) -	achatamento ou kurtosis	$\beta = \frac{\sum_{i=1}^n (R_i - R_p)^4}{n \cdot \Delta R_p^4}$

**Quadro 1:** Definições usuais para os momentos de uma distribuição de íons implantados em um material juntamente com a nomenclatura normalmente adotada.

O cálculo teórico dos parâmetros que caracterizam um perfil de implantação pode ser efetuado a partir de cálculos analíticos, resolvendo-se a equação de transporte correspondente [ 1 ], ou por intermédio de simulações via o método de Monte Carlo [16].

No contexto da teoria de transporte, destaca-se a importante contribuição de Lindhard, Sharff e Shiott (LSS) que, juntamente com alguns métodos numéricos possibilita a elaboração de um algoritmo de cálculo dos parâmetros  $R_p$  e  $\Delta R_p$ . Um exemplo da aplicação deste algoritmo é o programa PRAL [ 1 ].

Em cálculos via o método de Monte Carlo podemos simular o processo de implantação passo por passo, descrevendo o mesmo como uma seqüência de colisões binárias. Cada íon inicia seu percurso no material alvo, geralmente suposto amorfo, com energia, posição e direção fixas. Sua trajetória é seguida, colisão por colisão, até que o projétil atravesse o alvo ou que sua energia fique menor que um dado limiar, ou seja, fique imóvel ou implantada. A partir deste momento este íon é então abandonado e inicia-se a simulação de um novo íon. Este processo é repetido um número elevado de vezes até que seja obtido um perfil estatisticamente representativo. Estas simulações possibilitam em geral a obtenção, além do perfil de íons implantados, uma estimativa do perfil de energia depositada e o perfil de danos provocados no material devido ao processo de implantação. Um exemplo destes programas de simulação é o programa TRIM (Transport of Íons in Matter) elaborado por Biersack e Haggmark [16], que utiliza para o cálculo da secção de freamento eletrônico, ângulo de espalhamento e energia cinética transferida pelo projétil os procedimentos descritos nas secções anteriores.

Cabe finalmente destacar a existência de um grande número de estudos, de caráter experimental, que envolvem a determinação do perfil de concentração obtido e a sua comparação com as previsões teóricas aqui mencionadas. Muitos destes estudos são responsáveis pelo surgimento de correções, como por exemplo o método CAB descrito na secção anterior. Uma revisão dos estudos de alcance de íons em sólidos pode ser encontrada na referência [17].

## **Capítulo II: Implantação Iônica em Polímeros**

### **1 - Introdução**

Polímeros são materiais de grande interesse tecnológico, devido a grande variedade de propriedades físicas e químicas que estes materiais apresentam, aliado aos baixos custos de sua produção e de seu processamento industrial [18]. Desta forma os polímeros surgem, em muitos casos, como materiais alternativos, substituindo metais e cerâmicas. Em outras aplicações, tal como adesivos e borrachas, os materiais polimericos tornaram-se entretanto indispensáveis.

O uso da técnica de implantação iônica aplicada em polímeros, surgiu como uma maneira controlada de provocarmos alterações em sua composição e estrutura, visando a obtenção de novos materiais. Portanto muitos esforços foram dedicados ao estudo sistemático dos efeitos da implantação iônica em polímeros, investigando aspectos de interesse tanto tecnológicos quanto em ciência dos materiais [19]. Como um exemplo podemos citar o uso da técnica de implantação iônica em processos litográficos de alta resolução. Estes processos são muito usados na construção de dispositivos semicondutores e geralmente empregam polímeros em várias de suas etapas.

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos básicos sobre polímeros em geral, juntamente com alguns aspectos básicos relacionados com a implantação iônica nestes materiais. Adicionalmente serão descritos alguns estudos realizados sobre alcance e perfis de implantação em materiais poliméricos.

## 2 - Conceitos Básicos

Chamamos polímeros os materiais cujas moléculas são seqüências de um grande número de grupos atômicos idênticos, unidos entre si através de ligações químicas. Tais grupos atômicos, geralmente de origem orgânica, são chamados monômeros.

O processo de obtenção de tais materiais, chamado polimerização, consiste em um processo de síntese química, que proporciona a união das várias unidades monoméricas formando moléculas de grandes dimensões, chamadas macromoléculas. O número de monômeros unidos em uma mesma macromolécula é chamado grau de polimerização.

A grande maioria dos polímeros de interesse tecnológico são materiais sintéticos e podem ser classificados basicamente em três categorias:

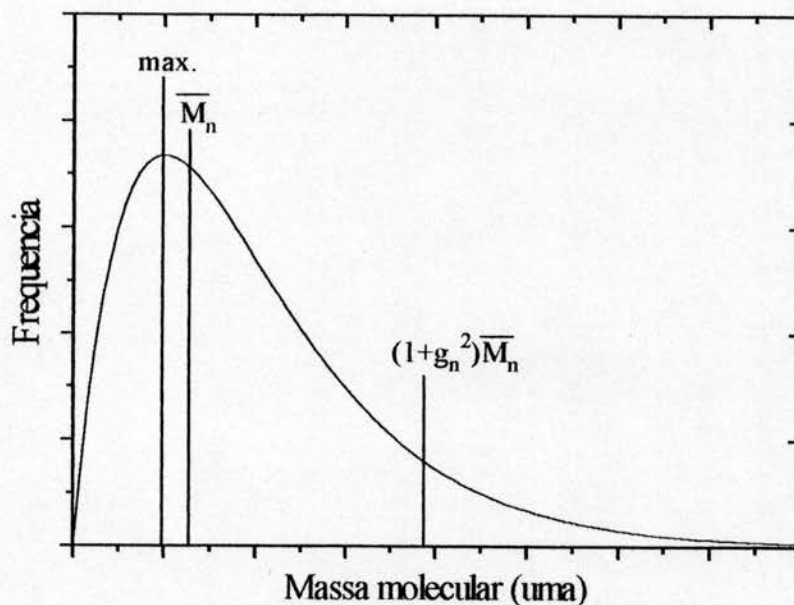
( i) **Elastômeros:** São polímeros que apresentam uma grande elasticidade, ou seja, possuem a capacidade de recuperar sua forma original após terem sido submetidos a uma deformação.

( ii) **Termofixos:** São materiais plásticos que tornam-se permanentemente rígidos quando aquecidos acima de uma dada temperatura crítica, não amolecendo novamente quando reaquecidos.

(iii) **Termoplásticos:** São materiais bastante flexíveis quando aquecidos acima de uma dada temperatura crítica, tornando-se rígidos quando resfriados. Entretanto quando aquecidos novamente recuperam a flexibilidade.

Um dos aspectos mais importantes, que distingue os polímeros de simples moléculas, está na dificuldade de atribuímos a estes materiais um valor bem determinado para

sua massa molecular. Isto é uma consequência do fato de que, o processo pelo qual as unidades monoméricas são unidas consiste de uma série de eventos aleatórios. Portanto, as macromoléculas obtidas não possuirão necessariamente o mesmo número de monômeros e conseqüentemente terão massas distintas. Isto se reflete na existência de uma distribuição de massas moleculares, tal como a ilustrada na figura 2.1.



**Figura 2-1:** Forma típica da distribuição de massa molecular de um polímero.

Para caracterizar esta distribuição define-se a massa molecular média,  $\overline{M}_n$ , e o grau de polidispersão,  $g_n$ , respectivamente como:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad \text{e} \quad g_n = 1 + \left( \frac{\sigma_n}{\overline{M}_n} \right)^2 \quad (2.1)$$

onde  $n_i$  é o número de moléculas de massa  $M_i$  e  $\sigma_n$  o desvio em torno do valor médio, calculado por:

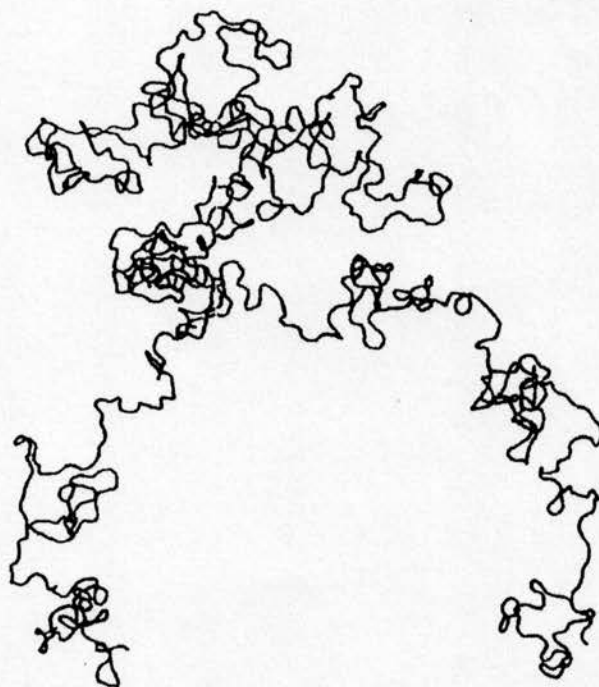
$$\sigma_n = \sqrt{\frac{\sum n_i \cdot (M_i - \overline{M}_n)^2}{\sum n_i}} \quad (2.2)$$

Adicionalmente, sendo  $M_0$  a massa molecular correspondente a um monômero, o grau de polimerização médio será dado pelo quociente  $\bar{P} = \bar{M}_n/M_0$ .

Tanto a massa molecular média quanto o respectivo grau de polidispersão dependem não somente do polímero particularmente considerado, mas também do processo de síntese ou preparação do material.

Devido a grande variedade existente, os polímeros podem apresentar cadeias lineares, ramificadas ou interligadas, podendo possuir ainda uma estrutura desde cristalina até completamente amorfa.

A estrutura destes materiais possui um papel determinante nas suas propriedades. Isto é extensivamente tratada por diversos autores [20, 21, 22]. Contudo, na presente situação, é bastante ilustrativo pensarmos as macromoléculas como um arranjo aleatório de várias unidades monoméricas conectadas entre si, tal como mostrado na figura 2.2. Neste contexto o material é então formado por um aglomerado destes arranjos, mantendo-se coeso devido as interações entre tais macromoléculas.



**Figura 2.2:** Arranjo aleatório de uma cadeia de polietileno contendo 1000 ligações CC - ver referência [21].

As interações entre as macromoléculas são, portanto, responsáveis pelas propriedades coesivas do polímero. A quantidade de energia por unidade de volume  $\rho_{EC}$ , necessária para eliminar estas forças intermoleculares e romper a coesão do material, é

chamada densidade de energia de coesão. Esta grandeza é intimamente relacionada com a solubilidade do polímero. De fato o parâmetro de solubilidade  $\delta$  é definido como a raiz quadrada desta densidade, ou seja,  $\delta = \sqrt{\rho_{EC}}$ . A partir do conhecimento da estrutura de um polímero, é possível determinar sua densidade de energia de coesão via, por exemplo, o método proposto por Small [23]. Neste método, os valores tabelados devidos a contribuição de cada grupo químico presente são somados, obtendo-se o valor de  $\rho_{EC}$ .

Cada parte da macromolécula possui certos graus de liberdade podendo, por exemplo, efetuar rotações de acordo com as interações presentes entre as diversas partes que a compõem. Isto possibilita uma mudança na forma espacial da cadeia molecular, ou seja, da conformação da macromolécula.

A temperaturas suficientemente baixas, todos os polímeros são sólidos e bastante rígidos. Ao submetermos o material a um aquecimento muitos polímeros, tais como os termoplásticos, podem adquirir uma certa flexibilidade passando a se comportar de maneira similar a um elastômero. Isto se deve ao fato de existir energia térmica suficiente para que as macromoléculas possam mudar facilmente sua conformação. A temperatura na qual ocorre esta transição,  $T_g$ , é chamada temperatura de transição vítrea.

Em contrapartida, os polímeros termofixos, quando aquecidos acima de uma dada temperatura crítica,  $T_c$ , tornam-se rígidos devido ao surgimento de ligações entre macromoléculas adjacentes (crosslinks). Como este processo é em geral irreversível, o material torna-se então permanentemente rígido, nunca apresentando transição vítrea.

Alguns polímeros, a partir de uma temperatura  $T_m$ , chamada temperatura de fusão, passam a se comportar como um fluido viscoso. Em alguns casos esta temperatura é chamada temperatura de amolecimento. Cabe entretanto destacar que esta transição ao estado líquido existe desde que não ocorra a degradação do polímero, visto que muitos deles apresentam uma elevada perda de material em altas temperaturas. Como exemplo podemos citar o PVC que acima de  $\approx 100^\circ\text{C}$  pode degradar completamente.

Na tabela 2.1 é mostrado um quadro comparativo das características de alguns polímeros de uso bastante comum. Como pode ser observado, suas aplicações típicas são bastante variadas. Além disto a densidade destes materiais situa-se em geral na faixa 0.9-2.5  $\text{g/cm}^3$  sendo alguns deles estáveis até temperaturas da ordem de  $300^\circ\text{C}$ .

Polímero	Monômero	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	Tipo	Estrutura	Uso típico
Poliétileno (PE)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$	0.91 - 0.98	≈ -80	83 - 131	termoplástico	amorfo até 90% cristalino	embalagens, isoladores
Polipropileno (PP)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))-$	0.95 - 0.99	≈ -18	106 - 176	termoplástico	amorfo até 70% cristalino	dielétricos, reservatórios
Poli tetrafluoretileno (PTFE) - Teflon	$-(\text{CF}_2\text{CF}_2)-$	2.20 - 2.34	≈ -100 (*)	327 - 332	termoplástico	até 95% cristalino	anti-aderentes, isolantes
Cloreto de Polivinila (PVC)	$-(\text{CH}_2\text{CHCl})$	1.39 - 1.43	80 - 107	> 110 degrada	termoplástico	amorfo até 24% cristalino	utensílios hidráulicos
Poliestireno (PS)	$-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))-$	1.04 - 1.12	80 - 100	240 - 250	termoplástico	em geral amorfo	dielétricos, utensílios
Polimetilmetacrilato (PMMA) - Plexiglas	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\   \\ \text{OC}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1.15 - 1.20	≈ 110	150 - 160	termoplástico	---	utensílios óticos, lentes, painéis
Poliétilenotereftalato (PET) - Mylar	$-(\text{OC} \langle \text{O} \rangle \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O})-$	1.34 - 1.50	67 - 125	250 - 280	termoplástico	de amorfo até 50% cristalino	dielétricos, folhas
Poli isopreno (HEVEA) borracha natural	$-(\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2)-$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \end{array}$	0.91 - 0.92	≈ -72	---	elastômero	---	luvas, propósitos gerais
Polibutadieno	$-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)-$	0.93	-106	128 - 156	elastômero	---	pneus

(\*) Diagrama de fases e transições mostrado na referência [24].

**Tabela 2.1:** Propriedades de alguns polímeros tipicamente usados. Os presentes dados foram baseados nas referências [18, 19, 20, 24].



### 3 - Efeitos do Bombardeamento Iônico em Polímeros

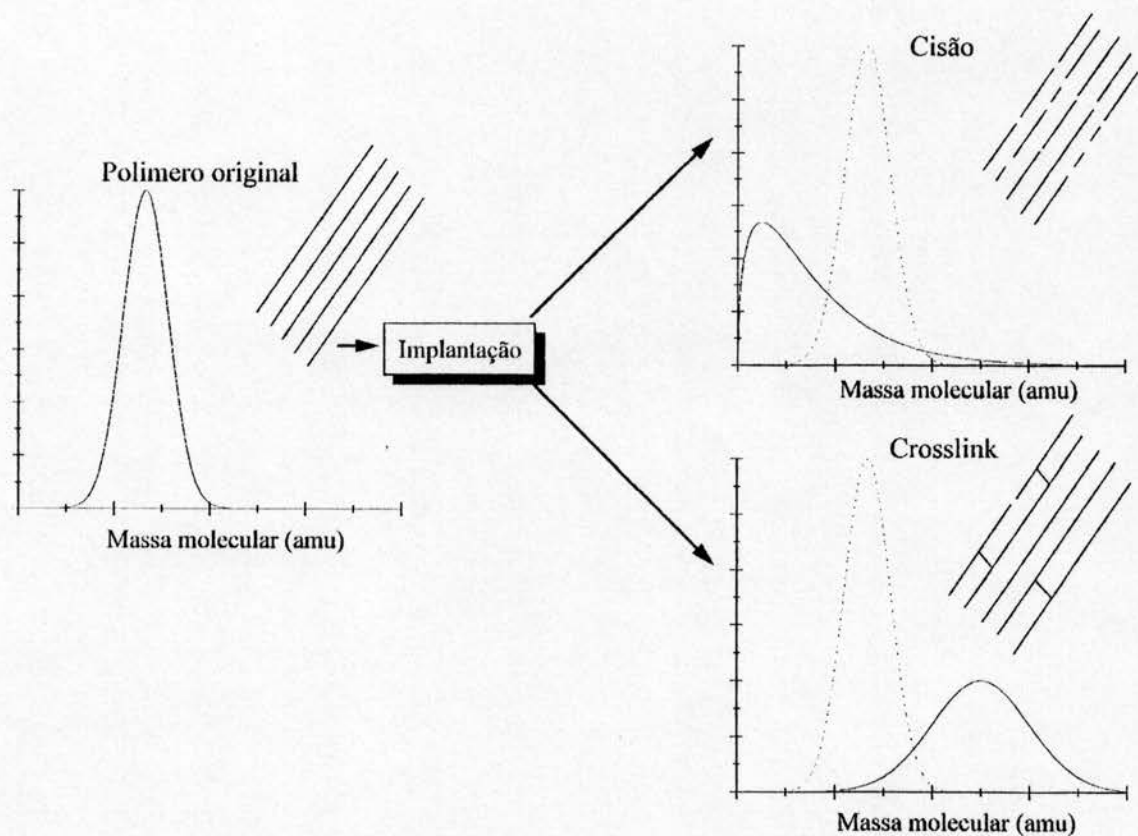
Durante o processo de implantação ou irradiação, o íon, ao longo de sua trajetória, perde parte de sua energia devido as sucessivas colisões, provocando gradativamente, a danificação do material. Isto se manifesta na produção de deslocamentos devido ao recuo dos átomos do alvo, na geração de elétrons espalhados por colisões atômicas (raios  $\delta$ ), no surgimento de estados excitados e ionização no material.

O cálculo da energia depositada pelo íon no polímero, segue os procedimentos descritos no capítulo anterior, sendo geralmente empregada a regra de Bragg. Cálculos mais refinados, tal como CAB, fornecem tipicamente correções de  $\approx 5\%$  no valor do poder de freamento. Isto pode ser visto na tabela 2.2, onde é mostrado o valor do poder de freamento para He e Xe com uma energia de 100 keV, em vários polímeros, usando a regra de Bragg e a correção CAB. Como podemos observar, ao trocarmos de polímero alvo, podemos ter variações no valor do poder de freamento de até 25% para He e de 50% para o Xe. Isto é devido não somente a diferença na composição química de cada polímero, mas também a diferença em suas densidades.

Polímero	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	He - 100keV (eV/Å)		Xe - 100keV (eV/Å)	
		Bragg	CAB	Bragg	CAB
PE	0.93	14.58	15.72	152.98	155.55
PP	0.97	15.20	16.39	189.56	162.24
PTFE	2.27	18.89	18.74	256.10	255.84
PVC	1.41	16.05	16.70	171.34	172.61
PS	1.08	15.36	16.68	162.10	164.93
PMMA	1.17	15.37	15.86	170.55	171.57
PET	1.34	16.40	16.89	183.82	183.82
PET	1.50	18.36	18.91	205.77	206.87

**Tabela 2.2:** Valores do poder de freamento para He e Xe, a uma energia de 100 keV, obtidos via a regra de Bragg e cálculos CAB para alguns polímeros (ver tabela 2.1).

Ambos os processos de freamento, pelos quais o íon deposita sua energia no material, são responsáveis pela destruição de ligações químicas provocando cisões nas macromoléculas ou então favorecendo o surgimento de interligações entre macromoléculas vizinhas (crosslinks). Isto causa modificações significativas na distribuição de massa molecular do polímero, como esquematizado na figura 2.3 [25, 26]. A eficiência de cada processo de freamento, no surgimento de cisões e crosslinks, dependem das características do polímero estudado [27, 28], enquanto o efeito total do bombardeamento está relacionado com a dose de implantação e com a massa do íon.



**Figura 2-3:** Esquema de modificação da distribuição de massa molecular de acordo com os mecanismos de cisão e crosslink, atuantes durante o processo de implantação.

O número de cisões e crosslinks provocados pelo bombardeamento são caracterizados pelos fatores de eficiência  $G$  e  $G_+$  respectivamente. Tais fatores são definidos como sendo o número de alterações químicas produzidas por cada 100eV de energia depositada pelo projétil no material. Os valores destes coeficientes dependem tanto do projétil quanto do polímero usado.

De uma forma geral, para polímeros em que ambos os processos ocorrem simultaneamente, a massa molecular média,  $\overline{M}_n^*$ , após o bombardeamento, pode ser determinada a partir da expressão [27]:

$$\frac{1}{\overline{M}_n^*} = \frac{1}{\overline{M}_n} + \frac{(G_- + G_+) \cdot \phi_i \cdot E}{100 \cdot \rho \cdot a_i \cdot t_o \cdot N_a} \quad (2.3)$$

onde  $\phi_i$  é a fluência de implantação<sup>(\*)</sup>, E é a energia de implantação,  $\rho$  é a densidade do polímero,  $a_i$  a área implantada,  $t_o$  a espessura da amostra e  $N_a$  o número de Avogadro ( $N_a=6.02 \times 10^{23}$ ).

Os mecanismos de cisão e crosslink possuem uma influência fundamental na solubilidade do material. O processo de cisão em geral aumenta a solubilidade do polímero ao passo que a formação de crosslinks atua de maneira exatamente oposta. Porém, para altas fluências de implantação é obtido, em geral, um material insolúvel, mesmo em polímeros cujo processo de cisão é o dominante [26, 28]. Isto é atribuído a carbonização do material submetido ao bombardeamento.

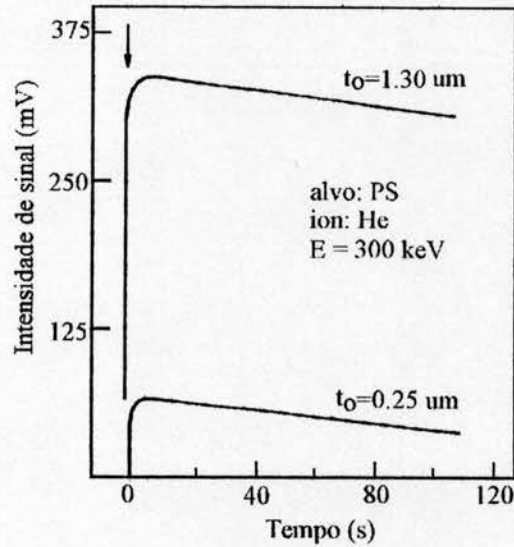
Outro efeito observado diz respeito a perda de material durante a implantação. Isto é provocado pela ruptura de ligações químicas e a conseqüente formação de moléculas e radicais livres, que são ejetados da amostra [29]. Experimentalmente verificou-se que a quantidade de material perdido pela amostra, Q, segue uma relação do tipo:

$$Q = Q_0 \cdot e^{-\xi \cdot i \cdot \Delta t} \quad (2.4)$$

onde  $Q_0$  é a taxa de máxima ejeção,  $i$  é a corrente do feixe,  $\Delta t$  o tempo decorrido e  $\xi$  um coeficiente que traduz a eficiência do processo para um determinado polímero e massa molecular do material ejetado. O valor de  $Q_0$  varia com a espessura da amostra, dependendo também linearmente da corrente do feixe [27].

A figura 2.4 mostra a evolução deste processo para a perda de  $H_2$  em duas amostras de poliestireno com espessuras distintas ( $t_o=1.3 \mu m$  e  $t_o=0.25 \mu m$ ) bombardeadas por um feixe de He a uma energia de 300keV. Nesta figura é também indicado o instante em que foi iniciado o bombardeamento.

(\*) Fluência de implantação é por definição a dose de implantação por unidade de area implantada (ver cap.III).



**Figura 2.4:** Evolução da perda de H<sub>2</sub> por amostras de poliestireno com t<sub>0</sub>=1.3 μm e t<sub>0</sub>=2500Å submetidas a um bombardeamento usando um feixe de He a uma energia de 300keV (ref.[27]).

O rendimento químico, G<sub>q</sub>, definido como o número de espécies ativas (íons, radicais, moléculas, ligações) produzidas ou alteradas por cada 100eV de energia depositada, é dado por:

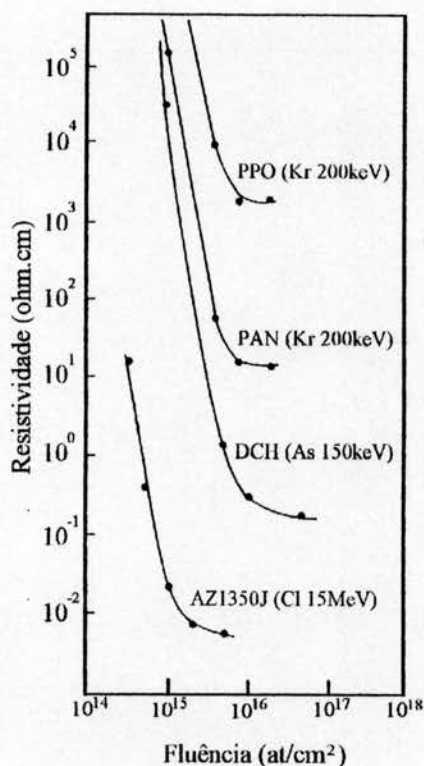
$$G_q = \frac{Q_0}{i} \cdot \frac{100\text{eV}}{E} \quad (2.5)$$

Portanto, de maneira análoga aos coeficientes G e G<sub>i</sub>, o fator de rendimento químico, G<sub>q</sub>, caracteriza os efeitos do bombardeamento por feixe de íons em polímeros.

Entre outros tantos efeitos do bombardeamento por feixe de íons em polímeros, podemos também mencionar as alterações provocadas na estrutura do material, em suas propriedades óticas, mecânicas, térmicas e elétricas [27], como por exemplo, sua resistividade [30].

Na figura 2.5 temos o comportamento da resistividade em função da fluência de implantação para várias combinações de íons e polímeros, em diversas energias, como indicado na figura.

Como podemos ver, ocorre um decréscimo de até 10<sup>6</sup> vezes no valor da resistividade, a medida em que é aumentada a fluência de implantação. Surge também uma tendência de saturação a partir de uma fluência de implantação da ordem de 10<sup>16</sup> at/cm<sup>2</sup>.



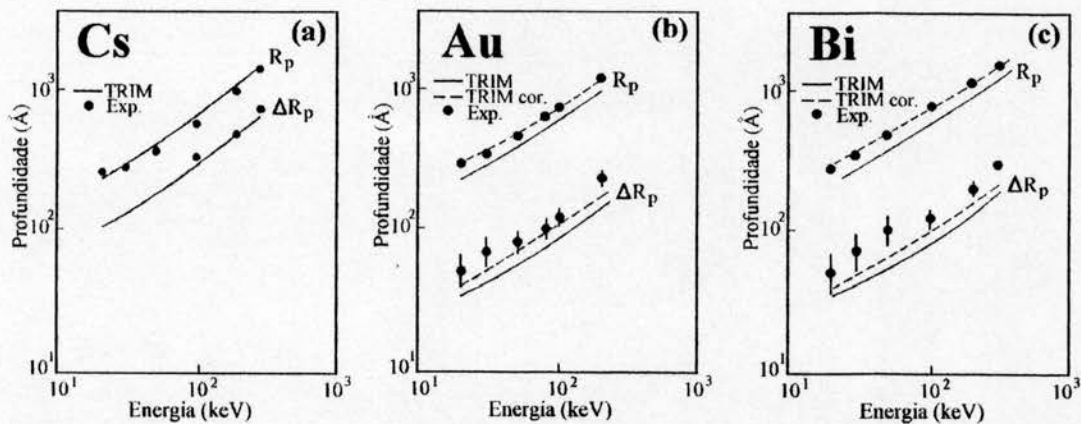
**Figura 2.5:** Gráfico da resistividade em função da fluência de implantação para várias combinações de íons e polímeros, em várias energias (ref.[27]).

#### 4 - Alcances e Perfis de Implantação em Polímeros

O alcance e o perfil de concentração de íons implantados em polímeros tem sido sistematicamente estudados nos últimos anos por diversos pesquisadores [27-34]. A concordância, entre os resultados experimentais e os cálculos teóricos (ZBL) revela-se satisfatória na maioria dos casos. Porém, em algumas situações particulares, tem sido divulgadas discrepâncias nos valores de  $R_p$  e  $\Delta R_p$ , e também irregularidades nos perfis de implantação.

Nas figuras 2.6a-c são mostrados, a título ilustrativo, os valores experimentais de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para Cs, Au e Bi implantados em AZ1350 a energias de 20, 30, 50, 80, 100 e 200keV, sob fluências da ordem de  $8 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> [31]. As respectivas previsões teóricas, fornecidas pelo programa TRIM, são indicadas pelas linhas contínuas. Cabe aqui salientar o

bom acordo obtido no caso do Cs e em contrapartida as diferenças encontradas para Au e Bi. Estas discrepâncias são somente corrigidas ao incluirmos, no cálculo do poder de freamento, utilizado pelo programa TRIM, a existência de uma correlação entre as secções eficazes de freamento eletrônico  $S_e$  e nuclear  $S_n$ . Esta correlação possui um papel importante no cálculo do poder de freamento no caso de elementos pesados implantados em alvos leves, como mostrado por P.L.Grande et al - ver referência [31]. Esta situação é ilustrada nas figuras 2.6b e 2.6c, onde a linha tracejada indica as previsões teóricas quando o cálculo do poder de freamento total é modificado de acordo com o procedimento proposto por Grande et al. Como pode ser observado, as previsões teóricas reproduzem muito bem os resultados experimentais obtidos para Au e Bi, não alterando contudo o bom acordo originalmente obtido no caso do Cs.

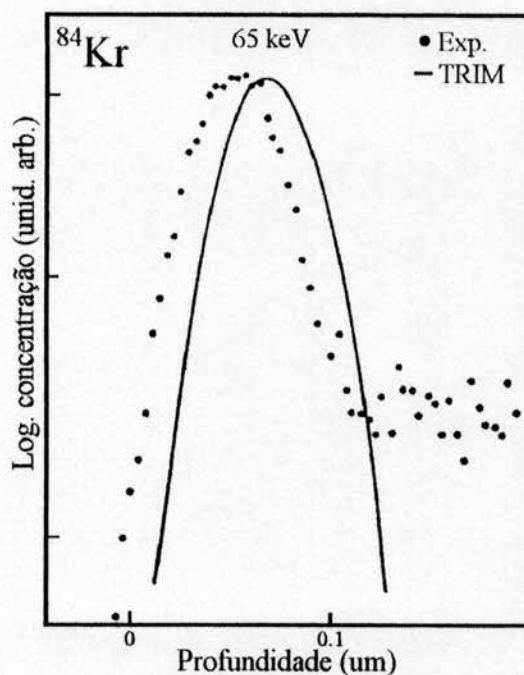


**Figura 2.6:** Gráfico dos valores de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  obtidos experimentalmente (●) e cálculos teóricos utilizando o programa TRIM (linha contínua) para: a) Cs, b) Au e c) Bi implantados em AZ1350, dados em função da energia de implantação. Para os casos do Au e Bi, a linha tracejada indica os resultados teóricos, obtidos ao ser incluído as correções no cálculo do poder de freamento propostas por Grande et al. - ver referência [31].

Outros tipos de irregularidades observadas nos perfis de implantação em polímeros surgem devido a fatores não relacionados com o cálculo do poder de freamento mas com mecanismos que atuam simultaneamente ao processo de implantação. Como exemplos destas irregularidades podemos citar as observadas nos perfis de gases nobres (Ar, Kr e Xe) e íons leves (Li, F e B) implantados em AZ111.

Como pode ser visto na figura 2.7, o perfil de Kr implantado em AZ111, mostra a presença de uma cauda que se estende em direção ao interior da amostra [32, 33].

Este tipo de irregularidade é igualmente observada para Ar e Xe implantados tanto em AZ111 quanto em AZ1350. Este fenômeno é atribuído a difusão dos átomos do gás nobre durante o processo de implantação como será discutido em maior detalhe nos capítulos 4 e 5.



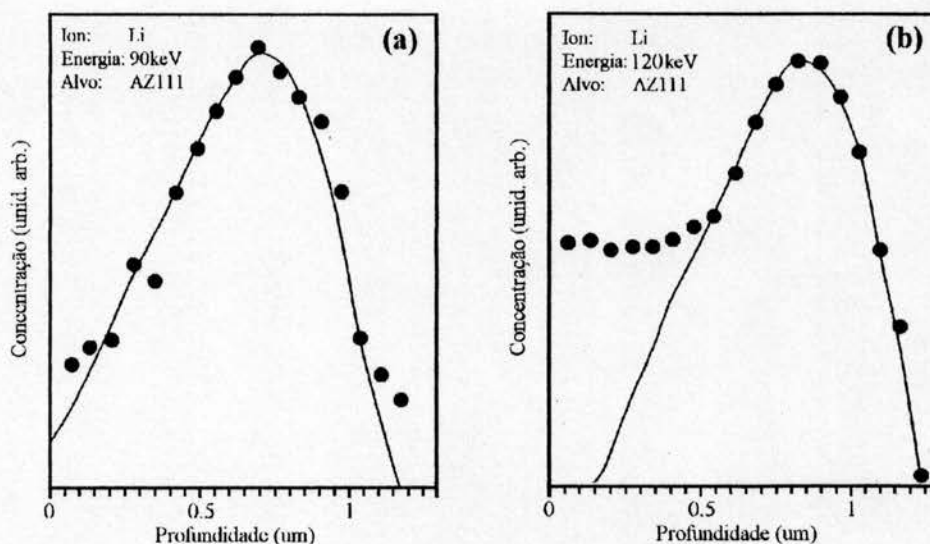
**Figura 2.7:** Perfil experimental (●) e previsão teórica - TRIM (linha contínua) para Kr implantado a temperatura ambiente em AZ111 com uma energia de 65 keV e uma fluência de  $3 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> referência [32].

Outro tipo de irregularidade é observada quando íons leves (B, Li e F) são implantados em AZ111 [34]. Neste caso ao aumentarmos a energia de implantação observa-se uma transição de um perfil de concentração regular (bem reproduzido pelos cálculos teóricos - TRIM) para um perfil de forma não regular que apresenta uma cauda em direção a superfície da amostra.

Esta transição pode ser vista ao compararmos os perfis de concentração de Li implantados a energias de 90 e 120keV, como mostrados nas figuras 2.8a e 2.8b respectivamente. Como pode ser observado a previsão teórica, obtida a partir do programa TRIM (indicadas por linhas contínuas), reproduz muito bem o perfil obtido para a implantação efetuada a uma energia de 90 keV. Entretanto, para a energia de 120keV surge uma cauda, que é bem reproduzida pelo perfil de ionização calculado também a partir do programa TRIM [34].

A transição de um perfil regular para um perfil de forma não regular, como ilustrado na figura 2.8, é igualmente observada para F e B implantados neste mesmo polímero. Esta transição ocorre a energias de implantação, para as quais o mecanismo de freamento eletrônico passa a dominar o processo de transferência de energia. Este fenômeno é atribuído a migração de uma fração dos íons implantados através de "poros microscópicos" produzidos pelas alterações provocadas no polímero via excitação eletrônica e/ou ionização [34]. A fração de íons que segue este perfil anômalo depende fortemente da massa do íon implantado como ilustrado na tabela 2.3.

Nesta tabela temos as energias nas quais ocorre a transição de um perfil regular para um perfil anômalo em cada um dos íons implantados (Li, B e F), juntamente com a fração  $F\%$  de íons redistribuídos e os respectivos valores das secções eficazes de freamento eletrônico ( $S_e$ ) e nuclear ( $S_n$ ). É interessante destacar que esta transição ocorre para um valor de  $S_e$  aproximadamente igual a 20 eV/Å em todos os casos. Este mesmo valor foi encontrado como valor limiar para a emissão de moléculas em polímeros irradiados com He e Ar [27].



**Figura 2.8:** Perfil de concentração medido experimentalmente (●) e respectiva previsão teórica (linha contínua) de Li implantado em AZ111 a uma energia de a) 90keV e b) 120keV sob uma fluência constante igual a  $10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> (ref. [34]).

Íon	Energia (keV)	F%	$S_e$ (eV/Å)	$S_n$ (eV/Å)
Li	120	7 %	18.0	0.62
B	60	12 %	18.5	3.70
F	30	40 %	21.0	16.0

**Tabela 2.3:** Parâmetros característicos da transição de um perfil regular para um não regular no caso de íons leves implantados em AZ111 (ref. [34]).



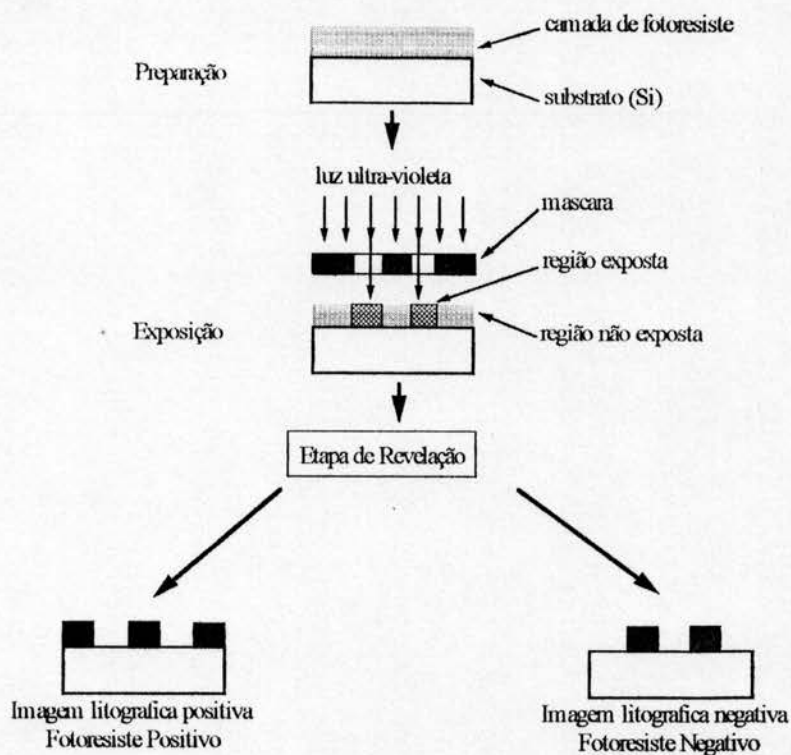
## **Capítulo III: Procedimentos Experimentais**

### **1 - Introdução**

As amostras utilizadas nos experimentos descritos neste trabalho são constituídas pelos fotoresistes AZ1350 e Waycoat-SC, depositados sobre um substrato de silício. Estes fotoresistes são apresentados na forma de uma resina líquida e são normalmente empregados na etapa de fotolitografia, que faz parte do processo industrial de fabricação de dispositivos semicondutores [35, 36].

Os fotoresistes são materiais formados em geral por um polímero ao qual é adicionado um composto foto sensível que se dissocia quando exposto a luz ultravioleta (uv). Esta foto-dissociação provoca uma mudança de solubilidade do material, possibilitando, após a etapa de revelação, a obtenção de uma imagem litográfica que será uma cópia fiel de uma imagem matriz, previamente desenhada em uma máscara. Isto é semelhante aos processos fotográficos usuais, contudo a imagem obtida será um relevo e possuirá um alto contraste.

Podemos classificar os fotoresistes em duas categorias, de acordo com as características da imagem litográfica obtida após a revelação. Os fotoresistes positivos fornecem uma cópia idêntica a máscara utilizada enquanto que os fotoresistes negativos fornecem uma cópia em negativo desta mesma imagem. Isto é ilustrado na figura 3.1 onde é mostrado esquematicamente o processo de fotolitografia.



**Figura 3.1:** Ilustração do processo de litografia normalmente usado em microeletrônica utilizando fotossistemas positivos e negativos.

A seguir serão descritos os procedimentos adotados para a preparação das amostras juntamente com uma breve descrição dos fotossistemas AZ1350 e Waycoat-SC. Adicionalmente será mostrado um resumo sobre os diversos procedimentos experimentais utilizados, destacando-se em cada caso a instrumentação correspondente.

## 2 - Preparação das Amostras

A preparação das amostras é subdividida em duas etapas executadas em seqüência: **a)** limpeza do substrato e **b)** deposição do filme de fotossistema.

Foram usados como substrato, pastilhas (wafers) de Si monocristalino de duas polegadas de diâmetro, sendo uma de suas faces polida. A limpeza destas pastilhas segue o procedimento usualmente adotado em microeletrônica [37] que consiste em 6 etapas executadas consecutivamente, como descritas na tabela 3.1. Após cada uma destas etapas é efetuada uma lavagem do substrato em água deionizada ( $H_2O$  DI). Este procedimento de limpeza possui como objetivo a remoção de contaminantes presentes na superfície do substrato promovendo assim uma boa aderência da camada de fotossistema que será posteriormente depositada.

n <sup>o</sup>	Descrição	Temperatura/tempo (°C/min.)	Finalidade
1	banho com tetracloroetileno em cuba de ultra-som	20/5	remoção de graxas e resinas previamente depositadas
2	banho em solução de 8(H <sub>2</sub> O DI)+4(Extran <sup>®</sup> -Merck)	90-100/20	remoção de resíduos de óleo e gordura
3	banho em solução de 1(H <sub>2</sub> O DI)+4(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	90-100/10	remoção de gorduras e alguns metais
4	banho em solução de 9(H <sub>2</sub> O DI)+1(HF)	20/2	remoção de óxidos
5	banho em solução de 4(H <sub>2</sub> O DI)+1(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )+1(NH <sub>3</sub> )	80-90/10	remoção de contaminantes orgânicos
6	banho em solução de 4(H <sub>2</sub> O DI)+1(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )+1(HCl)	20/10	remoção de contaminantes metálicos

**Tabela 3.1:** Relação das etapas usadas para a limpeza dos substratos de Si.

Para finalizar a limpeza, as pastilhas de Si são limpas com um jato de N<sub>2</sub> gasoso e logo após aquecidas a uma temperatura de 200°C por ≈30 minutos em uma chapa quente, possuindo como objetivo a secagem da pastilha. Após isto o substrato é esfriado a temperatura ambiente e armazenado, até ser executada a próxima fase de preparação.

A deposição do filme de fotoresiste utiliza a técnica de spin-coating (deposição por centrifugação) com uma única fase, muito usada em vários processos industriais [38, 39]. Esta técnica consiste basicamente na dispersão homogênea da resina do fotoresiste sobre a face polida da pastilha. Em seguida ela é girada em alta rotação (tipicamente entre 3000 e 5000 RPM) com o objetivo de formar uma camada contínua de fotoresiste sobre o substrato.

Esta etapa de deposição foi executada via a utilização de um centrifugador (spinner) cujos detalhes de construção são mostrados no apêndice II. A velocidade utilizada foi sempre mantida fixa em 3570 RPM devido as características do equipamento, sendo o tempo de centrifugação fixo arbitrariamente em 1 minuto.

Após esta etapa a pastilha de Si, coberta pela camada de fotoresiste, é submetida a um recozimento que tem por objetivo a eliminação de resíduos de solvente. Este recozimento, ou secagem, é normalmente chamado softbake sendo a temperatura e o tempo de duração dependente do tipo de fotoresiste usado.

O filme assim obtido possui uma excelente homogeneidade sendo sua espessura uma função das características da resina e da velocidade,  $V_h$ , utilizada na centrifugação.

A espessura,  $t_h$ , do filme pode ser estimada através da expressão [40]:

$$t_h = \frac{k \cdot S^2}{\sqrt{V_h}} \quad (3.1)$$

onde  $S$  é a fração de partículas sólidas presentes na resina e  $k$  uma constante que depende de sua viscosidade e da taxa de evaporação do solvente.

A seguir serão descritas as características de cada um dos fotoresistes utilizados, juntamente com alguns detalhes de ordem experimental.

## 2.1 - Fotoresiste AZ1350

O AZ1350 é um fotoresiste positivo fabricado pela SHIPLEY [41]. Ele é basicamente composto por novolak de baixa massa molecular, mais diazonaftoquinona que é um ingrediente foto-ativo sensível a luz ultra violeta. Neste tipo de fotoresiste a fração de novolak situa-se em geral na faixa de 70-80%, enquanto que os 20-30% restantes são constituídos pelo ingrediente foto-sensível. A resina fornecida pelo fabricante é obtida adicionando-se a esta composição uma mistura balanceada de solventes orgânicos: xileno, *n*-butil-acetato e acetato celu-solvente.

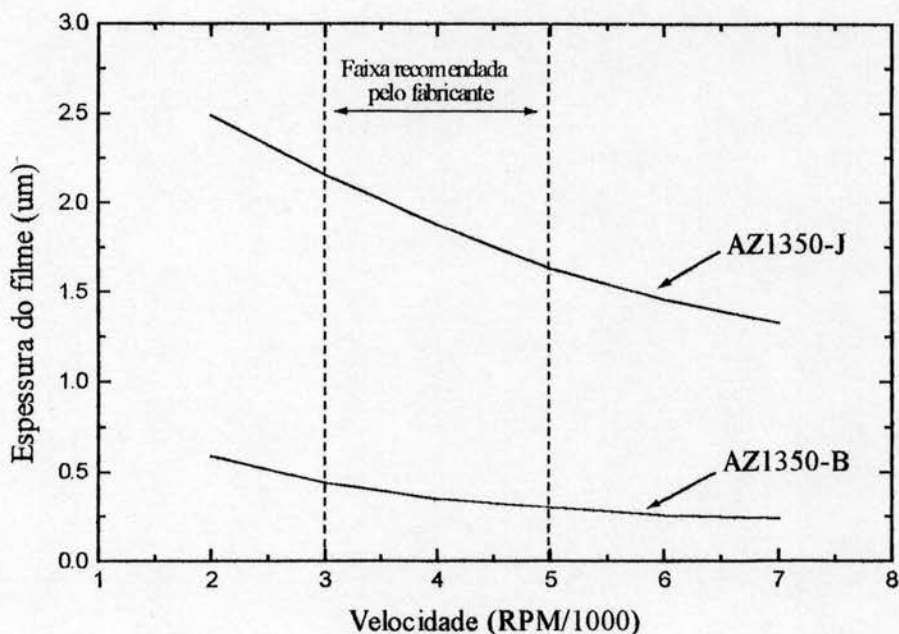
Este tipo de fotoresiste, torna-se extremamente solúvel em reveladores alcalinos (em geral uma solução aquosa de KOH ou NaOH) após ser exposto a luz ultravioleta. Portanto a região exposta será rapidamente dissolvida no revelador enquanto que a região protegida terá uma dissolução lenta. Isto permite a obtenção de uma imagem litográfica positiva de alta definição, conforme ilustrado na figura 3.1.

A mudança de solubilidade está relacionada com a foto-decomposição da diazonaftoquinona, que atua como inibidor de solubilidade do novolak. Entretanto, na literatura não são encontradas informações precisas com relação a este mecanismo [40].

O novolak é um polímero tipo fenol-formaldeído cuja estrutura é mostrada na figura 3.2 juntamente com a estrutura da diazonaftoquinona e um sumário das especificações técnicas do AZ1350 [41]. O softbake recomendado pelo fabricante, deve ser efetuado em  $90 \pm 5$  °C por um período de  $25 \pm 5$  minutos.



último elemento constitui o composto foto ativo normalmente chamado foto iniciador. A resina fornecida pelo fabricante é obtida adicionando um solvente orgânico, tal como xileno.

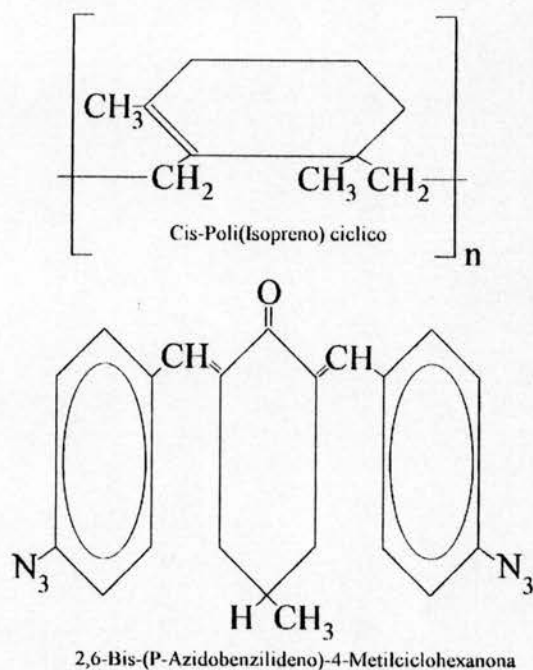


**Figura 3.3:** Curva de espessura do filme em função da velocidade usada para a deposição dos fotoresist AZ1350-J e AZ1350-B.

A absorção de um fóton na região do ultravioleta, provoca a dissociação do foto iniciador gerando radicais livres, que promovem a formação de interligações (crosslinks) entre as cadeias polimericas de poli(isopreno), tornando assim a região exposta menos solúvel no revelador (normalmente xileno). Estes radicais livres, formados pela foto-dissociação do foto iniciador, são bastante reativos e podem absorver oxigênio. Isto pode prejudicar o processo de formação de crosslinks, tornando o mesmo, menos eficiente. Esta absorção de oxigênio pode ser facilmente comprovada através da técnica de análise por retroespalhamento Rutherford (RBS), que será descrita a seguir.

Na figura 3.4 é mostrado a estrutura do poli(isopreno) cíclico juntamente com a estrutura do foto iniciador e as características técnicas deste fotoresiste. Segundo as especificações do fabricante, o softbake deve ser efetuado a uma temperatura de  $85 \pm 5$  °C por um período de tempo na faixa de 4 a 8 minutos.

Devido ao fato da resina disponível ser excessivamente viscosa foi usada na deposição uma solução 1:1 de waycoat-sc e xileno. Desta maneira a viscosidade da resina é reduzida, possibilitando a obtenção de filmes com  $\approx 1$  µm de espessura.



## Waycoat-SC

Formula aproximada: C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>  
 Densidade do filme obtido = 0,99 g/cm<sup>3</sup>  
 Densidade de energia p/ exposição = 7,0 J/cm<sup>3</sup>  
 Conteúdo sólido da resina: 25,8%  
 Viscosidade da resina: 460 cPoise

Figura 3.4: Características técnicas do fotoresiste Waycoat-SC.

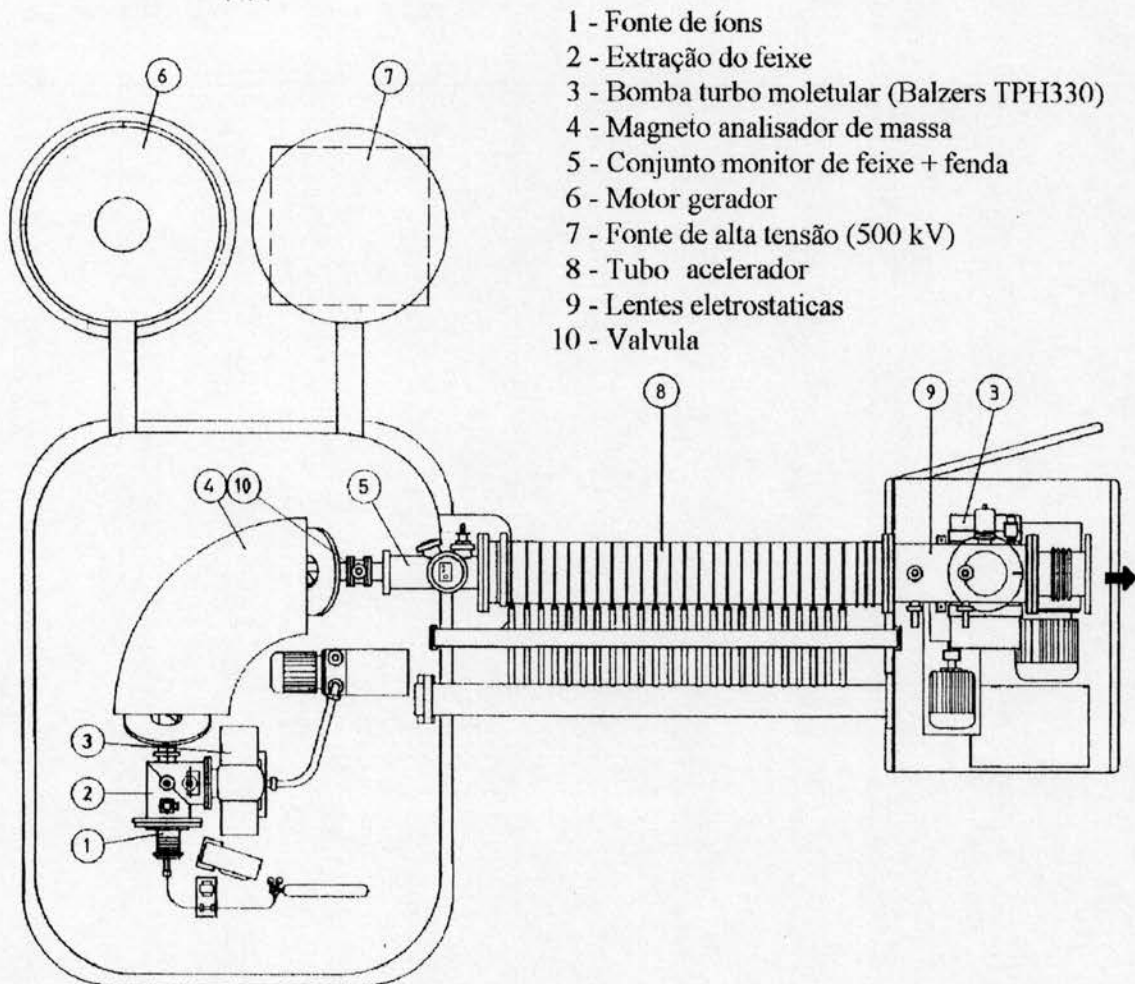
### 3 - Implantação Iônica

A implantação iônica é, como já foi mencionado, um processo controlado de irradiação no qual o material é exposto a um feixe de íons acelerados [3]. No Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, contamos com um implantador de íons HVEE (High Voltage Engineering Europe B.V.) de 400 kV [43] cuja planta básica é mostrada na figura 3.5.

Na fonte de íons (1), do tipo catodo oco, são produzidos os íons de carga positiva que irão compor o feixe a partir da formação de um plasma. Este feixe é extraído por um potencial positivo aplicado entre a fonte de íons e o conjunto extrator (2), sendo introduzido no separador de massa (4) com uma energia cinética  $E_e$  dada por:

$$E_e = V_s \cdot g_z \cdot e \quad (3.2)$$

onde  $g_z$  é o grau de ionização do projétil (normalmente  $g_z = +1$  ou  $+2$ ),  $V_s$  é o potencial de extração, que pode ser ajustado em 10, 20 ou 30 kV, e  $e$  a carga do elétron.



**Figura 3.5:** Diagrama básico do implantador de íons HVEE de 400 kV [43].

O separador de massa (4) é formado por um eletro-iman que produz um campo magnético perpendicular a trajetória dos íons, provocando assim a deflexão do feixe. Como sabemos, a trajetória que as partículas ionizadas irão descrever na presença deste campo, serão circunferências cujo raio irão depender da razão carga/massa dos íons,  $R_z$ , e da intensidade do campo magnético [7]. Portanto, a partir do ajuste desta intensidade via o controle da corrente no eletro-iman, podemos selecionar um único valor de  $R_z$  tal que, a trajetória dos íons com a razão carga/massa adequada seja capaz de passar através da fenda (5), colocada a  $90^\circ$  em relação a fonte de íons. Desta maneira podemos a princípio, produzir um feixe a partir de um material composto qualquer, selecionando com bastante precisão o valor da razão carga/massa dos íons que irão compor o feixe final. No caso do implantador iônico aqui usado, o poder de resolução deste processo de seleção de massa permite escolhermos, entre os diversos isótopos de um elemento, qual deles será implantado. Por exemplo, podemos distinguir claramente um feixe de  $W^{183}$  de um feixe de  $W^{184}$  [43].



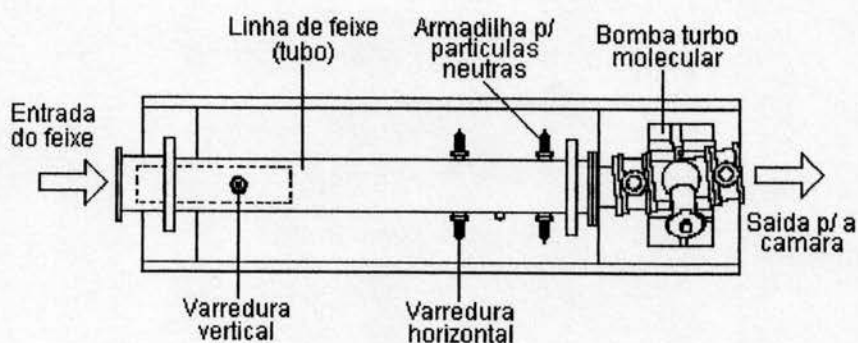
Após este estágio os projeteis são acelerados através do tubo acelerador (8), que é constituído por um conjunto de anéis metálicos nos quais é aplicado um potencial gradativamente menor até atingir o valor de 0 V (potencial de terra). Isto se deve ao fato de que todo o conjunto descrito até o momento esta em um potencial positivo,  $V_a$ , que pode atualmente atingir um valor de até 400 kV, sendo ajustado de acordo com a energia final desejada. Esta é a principal característica de aceleradores do tipo single-ended onde é usada uma única etapa de aceleração.

Os potenciais  $V_s$  e  $V_a$  são fornecidos pelo grupo motor gerador (6) e pela fonte de alta tensão (7), sendo todo este conjunto instalado em uma sala isolada onde a temperatura e umidade do ar são controladas.

Após a etapa de aceleração o feixe é focalizado por uma lente eletrostática quadrupolar (9), obtendo-se assim um feixe de íons bem colimado com energia  $E_0$  dada por:

$$E_0 = g_z \cdot e \cdot V_a + E_e \quad (3.3)$$

O feixe é então direcionado para uma das duas linhas de que o implantador do nosso laboratório possui atualmente. A configuração de uma linha de feixe pode ser bastante variada, dependendo do tipo de aplicação desejada. Um exemplo é mostrado na figura 3.6 onde temos a planta da linha atualmente usada para implantação. Como pode ser observado temos dois conjuntos de defletores responsáveis pela varredura vertical e horizontal do feixe, permitindo assim irradiarmos homoganeamente uma área de até 36 cm<sup>2</sup>. Adicionalmente temos um segundo defletor horizontal que tem por objetivo eliminar as partículas que eventualmente foram neutralizadas durante o percurso na linha, garantindo que o feixe entregue para a câmara de implantação possua somente partículas com a energia desejada.



**Figura 3.6:** Linha de implantação atualmente usada em conjunto com o implantador iônico HVEE mostrado na figura 3.5 [43]

A câmara onde é colocado o material a ser implantado ou irradiado, é acoplada no final desta linha. A configuração de uma destas câmaras será descrita a seguir.

Finalizando, cabe mencionar que o número de partículas incidentes sobre o material, ou seja, a chamada dose de implantação,  $N$ , é medida durante o processo de irradiação, integrando-se eletronicamente a corrente  $I(t)$  do feixe. Desta forma a dose de implantação será dada por:

$$N = \frac{1}{g_z e} \int_0^{t_i} I(t) \cdot dt \quad (3.4)$$

onde  $t_i$  é o respectivo tempo de duração da irradiação. Entretanto, por motivos de ordem prática, é costume em lugar da dose, especificarmos a fluência de implantação,  $\phi$  (ion/cm<sup>2</sup>), que é calculada por:

$$\phi = \frac{N}{A_v} \quad (3.5)$$

onde  $A_v$  é a área varrida pelo feixe.

Resta ainda salientar o fato que todo o equipamento opera em alto vácuo com pressões da ordem de 10<sup>-6</sup> mbar, sendo o bombeamento realizado pelas bombas turbo moleculares indicadas nas figuras 3.5 e 3.6.

## 4 - Técnica de Análise por Retroespalhamento Rutherford

### 4.1 - Introdução

A técnica de retroespalhamento Rutherford (RBS) [44], é uma técnica de análise de materiais particularmente útil na caracterização de regiões próximas a superfície (tipicamente até 1 µm de profundidade), capaz de fornecer informações a respeito do perfil de concentração por elemento que compõem o material analisado.

Um feixe de íons (geralmente He<sup>++</sup>) acelerados a energias tipicamente situadas entre 700keV e 2MeV, é focalizado sobre a amostra a ser analisada, sendo que parte destes projéteis, são retroespalhados devido as colisões elásticas com os átomos que compõem o

material. Uma fração destes íons retroespalhados são coletados por um detector semiconductor de barreira de superfície, colocado em frente a amostra. Visto que, o número de pares elétron-lacuna produzidos ao projétil chocar-se com o detector, será proporcional a sua energia, a amplitude do pulso de corrente resultante pode ser então usada para classificar os projéteis retroespalhados de acordo com suas respectivas energias de recuo. O sinal fornecido pelo detector é amplificado e modelado eletronicamente, alimentando finalmente um analisador multicanal, que irá registrar o número de íons retroespalhados em sucessivos intervalos (canais) de alguns keVs de largura (no presente caso  $\approx 1.6\text{keV}$ ).

Esta técnica portanto é baseada na determinação do espectro de energia das partículas retroespalhadas por um material, envolvendo desta forma, um processo estatístico de espalhamento.

## 4.2 - Conceitos Básicos

Na figura 3.7 é ilustrado esquematicamente o arranjo geométrico tipicamente utilizado em análise RBS. O feixe incidente no presente caso, é obtido a partir do implantador de íons HVEE descrito na secção anterior, sendo  $E_0$  a energia do feixe,  $M_1$  a massa dos projéteis e  $M_2$  a massa dos átomos que compõem a amostra sob análise. Os ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$  correspondem respectivamente aos ângulos formados entre os feixes incidente e retroespalhado com relação a normal da amostra. Nesta figura é ilustrado de maneira distinta o retroespalhamento de dois projéteis a diferentes profundidades na amostra, sendo indicados através dos índices 1 e 2.

Para descrever o processo de retroespalhamento, utilizamos a aproximação clássica de colisões binárias, onde por conservação de energia e momentum [44], a energia de recuo,  $E_1$ , de um projétil retroespalhado ao colidir elasticamente com um átomo do material, considerado em repouso, será:

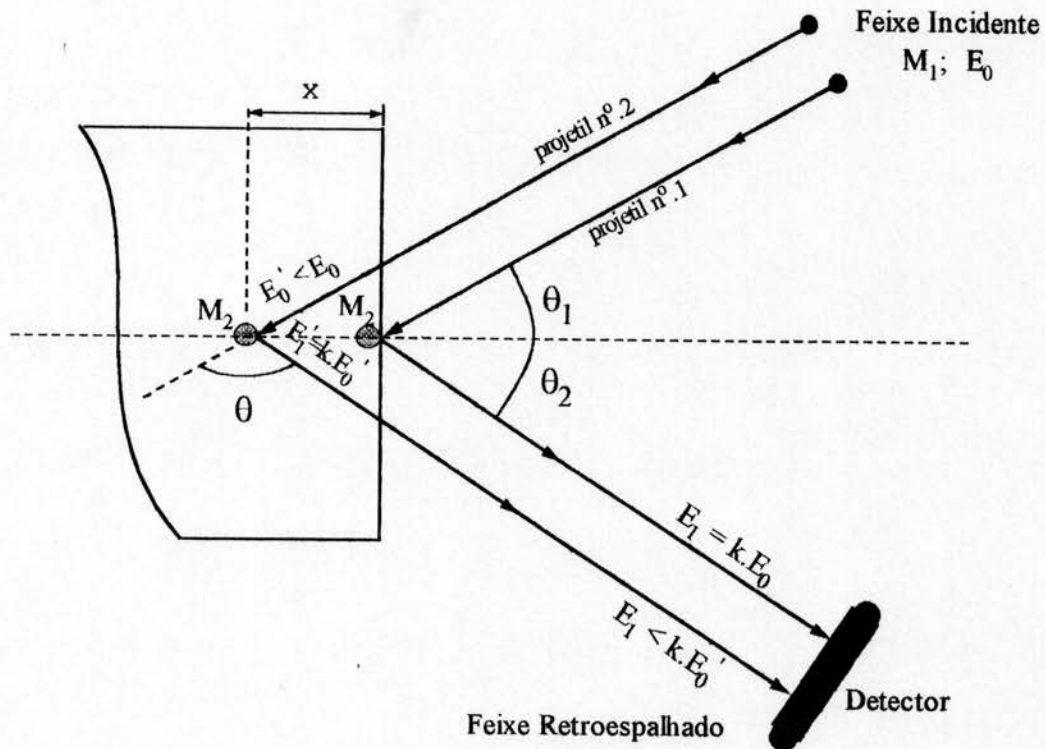
$$E_1 = k \cdot E_0 \quad (3.6)$$

onde  $k$  é o fator cinemático, calculado através da expressão:

$$k = \frac{\left[ \sqrt{\left(1 - \frac{M_1^2 \cdot \sin^2(\theta)}{M_2^2}\right)} + \frac{M_1 \cdot \cos(\theta)}{M_2} \right]^2}{\left(1 + \frac{M_1}{M_2}\right)^2} \quad (3.7)$$

sendo  $\theta = \pi - \theta_1 - \theta_2$  o angulo entre a direção do feixe incidente e o feixe retroespalhado.

A energia de recuo  $E_1$ , calculada pela expressão (3.6), corresponde exclusivamente a energia dos íons retroespalhados na superfície da amostra, tal como ilustrado na figura 3.8 (projétil 1).



**Figura 3.7:** Arranjo geométrico usado em RBS.

Ao penetrar no material os projéteis passam a ser freados, de acordo com os mecanismos descritos no capítulo 1, correspondendo a situação ilustrada pelo projétil 2 assinalado na figura 3.8. Portanto, no percurso situado entre a penetração na amostra e seu retroespalhamento, o projétil 2 irá perder uma energia  $\Delta E = E_0 - E_0'$ .

A relação entre a profundidade,  $x$ , e a taxa de freamento por unidade de percurso,  $dE/dx$ , é dada neste caso, pela expressão [44]:

$$x = -\cos(\theta_1) \int_{E_0}^{E_0'} (dE/dx)^{-1} dE \quad (3.8)$$

Após seu retroespalhamento, a uma profundidade  $x$ , a energia do projétil será  $E_1' = kE_0'$  passando, durante o trajeto a partir deste ponto até a superfície da amostra, a

perder uma quantidade de energia  $\Delta E' = E_1' - E_1$ . Portanto, de forma análoga a descrita anteriormente, temos [44]:

$$x = -\cos(\theta_2) \int_{E_1' = k \cdot E_0}^{E_1} (dE/dx)^{-1} dE \quad (3.9)$$

Para determinarmos a profundidade  $x$ , basta então resolvermos ambas as integrais (expressões 3.8 e 3.9), sendo para isto geralmente empregado um método numérico. Contudo, em grande parte das situações práticas é razoável supor, para regiões próximas a superfície, que a variação da energia do projétil, ao longo de sua trajetória no material, é pequena e portanto que o valor de  $dE/dx$  é aproximadamente constante. Desta maneira obtemos, a partir das integrais 3.8 e 3.9, a expressão simplificada:

$$x = \frac{k \cdot E_0 - E_1}{[S]} \quad (3.10)$$

que constitui a chamada aproximação de superfície [44], sendo o fator de freamento,  $[S]$ , calculada a partir da expressão:

$$[S] = \frac{k}{\cos(\theta_1)} \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{k \cdot E_0} \quad (3.11)$$

O número  $H$  de partículas contadas com uma dada energia  $E_1$ , correspondente a uma profundidade  $x$ , é diretamente proporcional ao produto do número  $\rho$  de átomos alvo por unidade de volume nesta profundidade e a respectiva secção de choque de espalhamento Rutherford  $\sigma$  [44], ou seja:

$$H = \left( \frac{N \cdot \delta x}{\cos \theta_1} \right) \cdot \sigma \cdot \rho \quad (3.12)$$

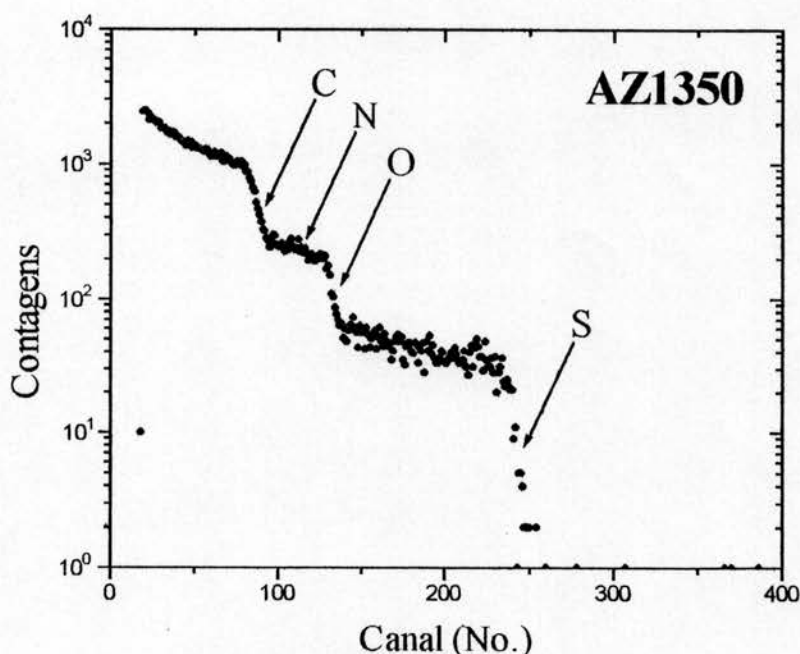
onde  $\delta x$  é a espessura da camada centrada a uma profundidade  $x$ , que corresponde as partículas detectadas com energia entre  $E_1 + \delta E/2$  e  $E_1 - \delta E/2$ , sendo a secção de choque  $\sigma$  dada pela expressão:

$$\sigma = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \cdot \int_{\Omega} \frac{4}{\sin^4 \theta} \cdot \left\{ \left[ \sqrt{1 - (M_1 \cdot \sin \theta / M_2)^2} + \cos \theta \right]^2 / \sqrt{1 - (M_1 \cdot \sin \theta / M_2)^2} \right\} d\Omega \quad (3.13)$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são os número atômicos do projétil e dos átomos do material respectivamente,  $E^*$  a energia do projétil imediatamente antes da colisão e  $\Omega$  o ângulo sólido de detecção.

Para pequenas profundidades, onde a variação da energia do projétil é pequena, podemos assumir  $E^* \approx E_0$  e também  $\delta x \approx \delta E/[S]$ , onde como já foi mencionado temos tipicamente  $\delta E \approx 1.6$  keV. Desta forma obtemos um perfil, cuja amplitude é proporcional a concentração de átomos de massa  $M_2$  no material.

Para alvos compostos entretanto, o espectro obtido será igual a soma dos perfis de concentração de cada espécie atômica que compõem o material, onde para cada uma delas iremos ter, evidentemente, valores distintos do fator cinemático  $k$ . Na figura 3.8 é mostrado um exemplo de um espectro RBS, utilizando um feixe de partículas  $\alpha$  ( $\text{He}^{++}$ ) com  $E_0 = 760$  keV, obtido para uma amostra de AZ1350.



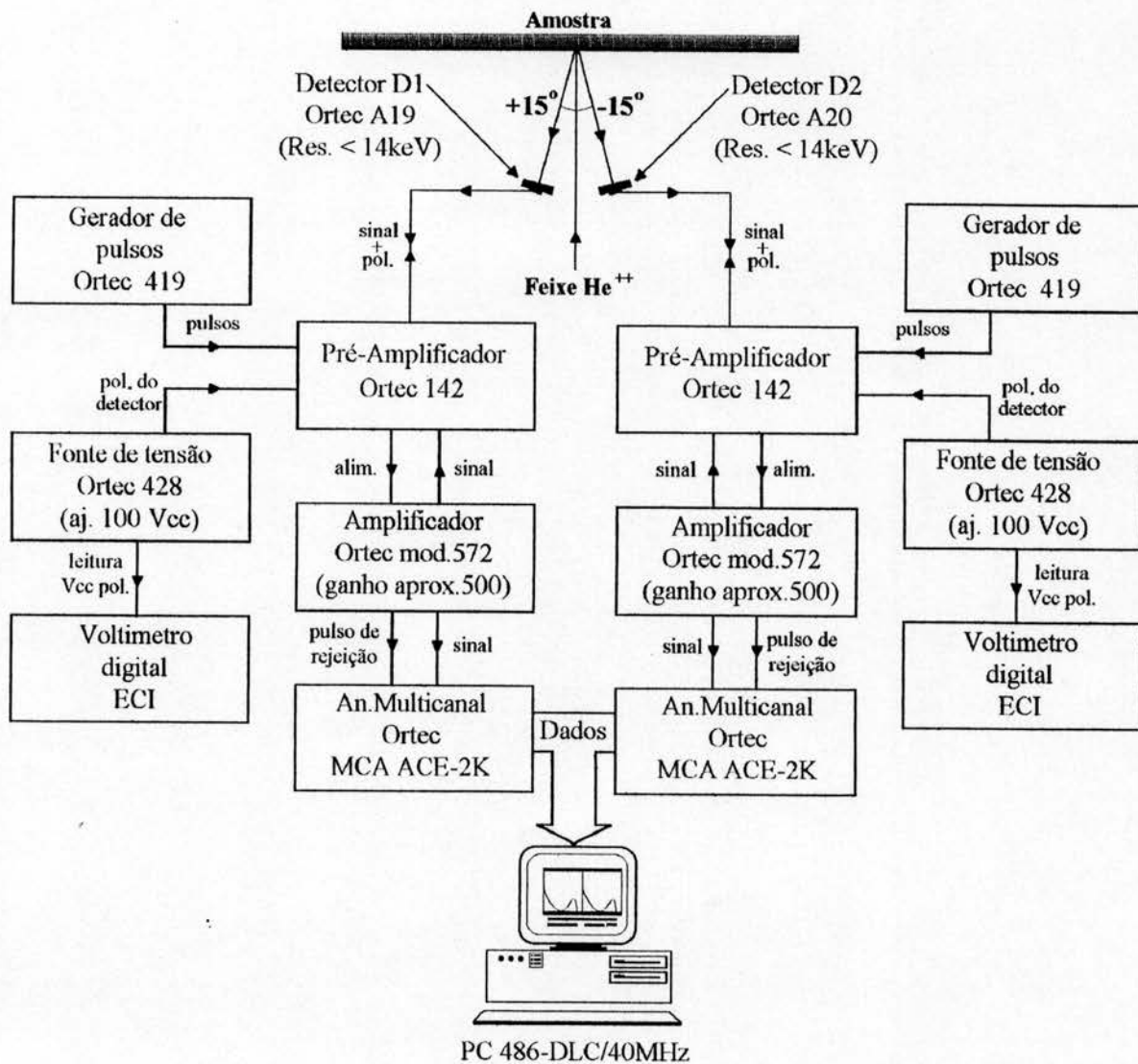
**Figura 3.8:** Espectro RBS obtido para uma amostra de AZ1350.

Nesta figura estão indicados os sinais correspondentes a cada elemento que compõem este fotoresiste, com exceção do H por ser um elemento muito leve.

Finalizando cabe salientar que na análise RBS de polímeros, deve ser usado um feixe de baixa corrente, variando-se a posição sobre a qual este feixe incide sobre a amostra. Isto tem como objetivo evitar a danificação excessiva do material e prevenir o aquecimento da amostra.

### 4.3- Instrumentação Eletrônica

Na figura 3-9 é mostrado o diagrama em blocos do sistema eletrônico de aquisição de dados [45, 46], atualmente usado no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. Como podemos observar este sistema utiliza dois detectores colocados simetricamente a um ângulo de  $15^\circ$  em relação a normal da amostra. Isto tem por objetivo aumentar a eficiência de detecção, diminuindo portanto, o tempo de aquisição do espectro.



**Figura 3.9:** Diagrama em blocos do sistema eletrônico de aquisição de dados atualmente utilizado no Laboratório de Implantação Ionica do Instituto de Física da UFRGS.

Como podemos observar, a instrumentação utilizada para a aquisição de dados consiste em um sistema de detecção convencional, acoplado a dois detectores (pré-amplificador, amplificador, fonte de alimentação para o detector e analisador multicanal). Este tipo de instrumentação é tipicamente usado em espectroscopia nuclear, sendo os geradores de pulso, incluídos para verificar a estabilidade do sistema eletrônico. Todos os módulos seguem o padrão de instrumentação nuclear [45].

## 5 - Detalhes Instrumentais: Experimentos em baixas temperaturas

Os experimentos em baixas temperaturas, consistem na implantação de uma amostra de fotoresiste e posteriores análises RBS, sob temperatura controlada na faixa de 80 a 273 K. Estas análises RBS são realizadas “in situ”, ou seja, sem que a amostra seja retirada da câmara de implantação.

Nestes experimentos é fundamental um bom condicionamento da câmara de vácuo, devendo a pressão ser ao menos da ordem de  $10^{-7}$  mbar. Isto é devido ao fato de que em pressões mais elevadas, existe uma alta probabilidade de condensação de vapor de água sobre a amostra, que encontra-se resfriada, podendo então formar uma camada de gelo sobre a mesma.

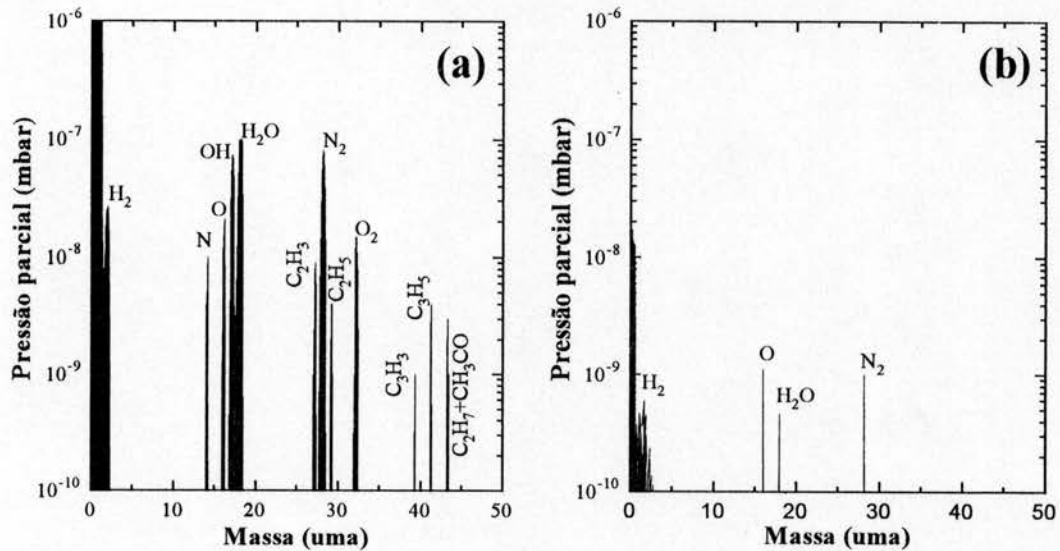
O bombeamento da câmara de implantação é efetuado por uma bomba turbo molecular, obtendo-se uma pressão final ao redor de  $10^{-6}$  mbar. Com o auxílio de uma armadilha criogênica (trapp), alimentada com um fluxo de  $N_2$  líquido, a pressão na câmara pode atingir um valor em torno de  $10^{-7}$  mbar, fornecendo assim, condições para a realização do experimento. Nestas condições a pressão parcial de vapor de água no interior da câmara cai cerca de 2 ordens de grandeza [46], reduzindo significativamente a probabilidade de condensação sobre a amostra. A melhoria na qualidade de vácuo, pode ser vista ao compararmos os espectros obtidos a partir da análise dos gás residual, para um bombeamento com e sem o auxílio da armadilha. Isto é mostrado nas figuras 3.10a e 3.10b respectivamente onde foi usado um espectrômetro de massa, acoplado a câmara de implantação.

Na fotografia 3.1 é mostrado o porta amostras aqui utilizado. Ele permite a implantação e análise RBS de uma amostra, sob qualquer temperatura entre 80 e 300K.

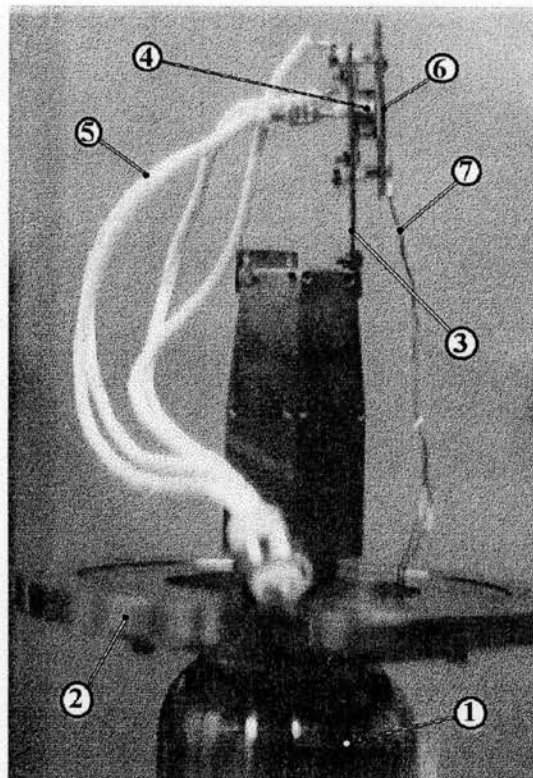
O porta amostras consiste basicamente em um reservatório de  $N_2$  líquido (1), que é mantido em contato térmico com o suporte (6), sobre o qual é colocada a amostra,



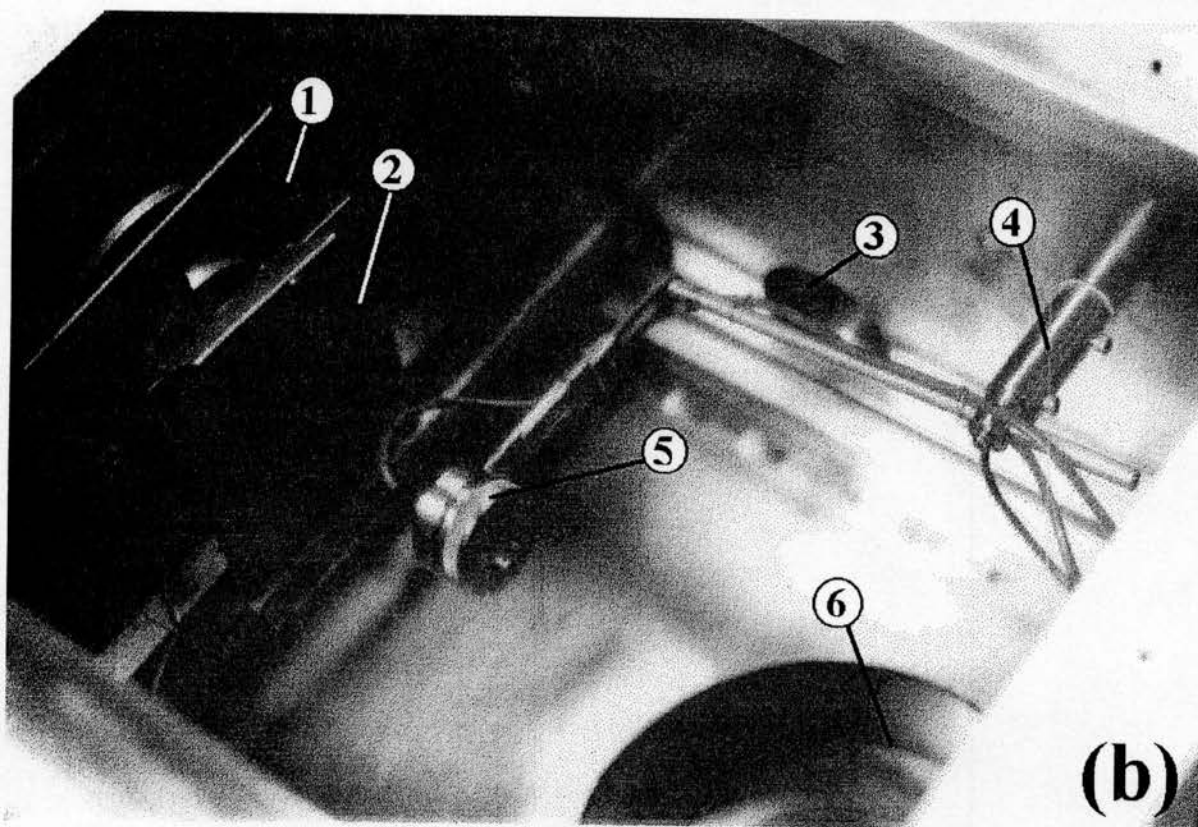
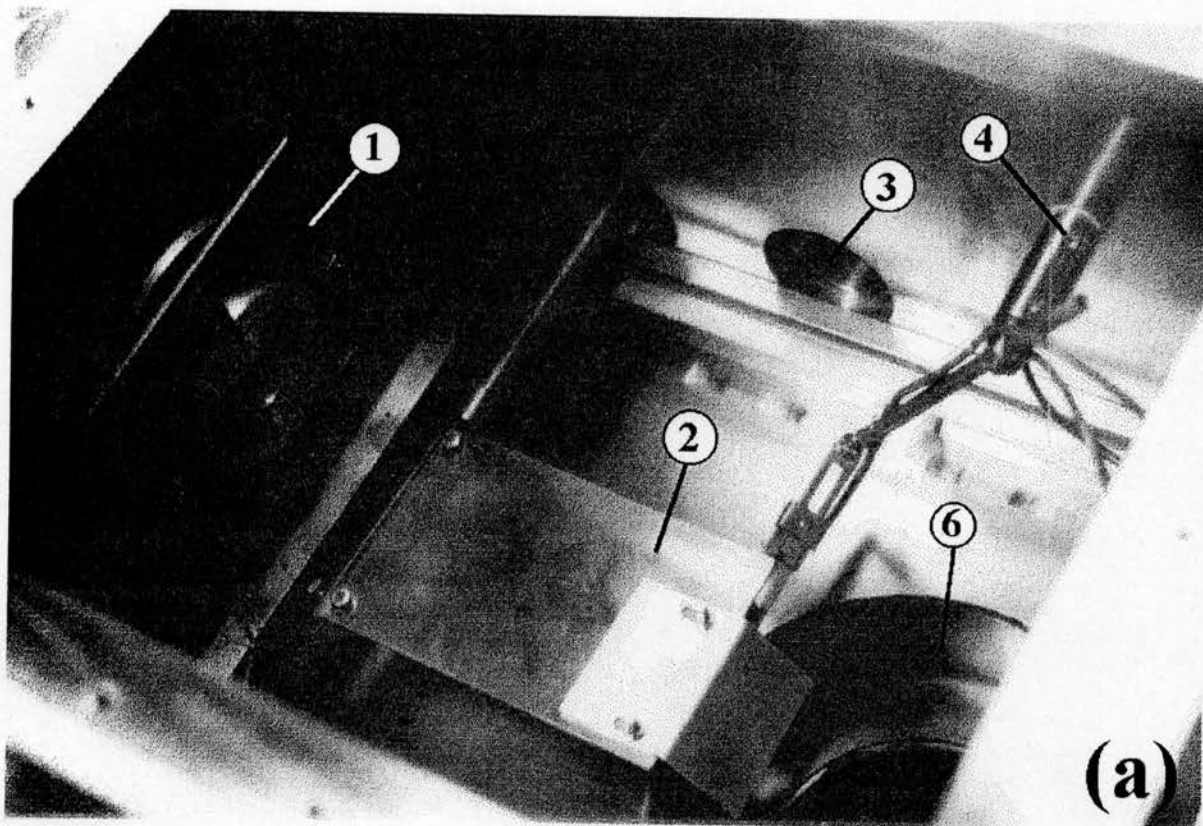
através de uma haste de cobre (3). Na base deste suporte (6) é fixado um transistor PNP de Si, para uso em alta potência (4). Este transistor é usado como aquecedor da amostra, sendo um componente de uso bastante comum em eletrônica.



**Figura 3.10:** Espectros de massa obtido a partir da análise do gás residual da câmara de implantação para: a) bombeamento com bomba turbo molecular ( $P_{\text{total}} \approx 10^{-6}$  mbar) e b) auxiliado por uma armadilha criogenica alimentada com  $N_2$  liquido ( $P_{\text{total}} \approx 10^{-7}$  mbar).



**Fotografia 3.1:** Porta amostras utilizados nos experimentos em baixas temperaturas: (1) reservatório de  $N_2$  liquido, (2) flange de conexão, (3) haste de cobre, (4) aquecedor, (5) cabos de conexão elétrica, (6) suporte da amostra e (7) termopar.



**Fotografia 3.2:** Vista interna da câmara utilizada nos experimentos em baixas temperaturas em duas situações possíveis **a)** Implantação e **b)** Análise RBS onde: (1) conjunto dos 4 copos de Faraday, (2) colimador para o feixe de RBS, (3) sensor penning para leitura da pressão na câmara, (4) suporte do detector, (5) conjunto do detector e (6) bombeamento.

A escolha deste transistor, é devido ao fato dele possuir um encapsulamento tipo TO-3, onde o componente é hermeticamente selado em uma cápsula de aço inoxidável, não comprometendo portanto a qualidade do vácuo na câmara. Para obtermos o aquecimento da amostra em uma taxa em torno de 10 K/min., é necessário usarmos uma potência de 8 W no transistor. As conexões elétricas do aquecedor são feitas através de cabos metálicos isolados com peletas de alumina (5), sendo a temperatura sobre o suporte da amostra, lida por um termopar cromel-alumel (7).

Nas fotografias 3.2a e 3.2b é mostrado o interior da câmara de vácuo nas duas situações necessárias ao experimento, ou seja, implantação da amostra e análise RBS. A troca de uma configuração para a outra é feita de maneira externa a câmara, e portanto sem que a ela seja ventilada. Durante a implantação (ver foto.3.2a) o colimador (2) é mantido abaixado, mantendo o detector protegido do feixe de implantação, que poderia danificá-lo. Para a realização das análises RBS (ver foto.3.2b) o colimador é colocado na vertical girando a respectiva haste de fixação, sendo o detector (5) posicionado adequadamente ao girarmos o suporte (4) no qual ele esta fixado. A medida da corrente do feixe implantação é feita através dos 4 copos de Faraday (1) posicionados logo após a saída da linha, sendo a corrente do feixe de RBS medida diretamente a partir do suporte da amostra, que encontra-se eletricamente isolado do resto do equipamento.

## Capítulo IV: Resultados Experimentais

### 1 - Introdução

Nos últimos anos tem sido feito um estudo sistemático dos perfis de concentração de diversos elementos ( $5 \leq Z \leq 83$ ) implantados em polímeros [32]. A maioria dos íons implantados exibem um perfil regular com parâmetros de alcance bem reproduzidos pelos cálculos teóricos de Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL) [1]. Exceções são os elementos leves, que se distribuem parcialmente seguindo o perfil de danos gerados pelo processo de implantação [34], e os gases nobres.

Como foi mencionado anteriormente, o perfil de concentração de gases nobres implantados em fotoresistes positivos AZ111 e AZ1350 apresentam, além do pico de forma gaussiana, uma cauda que se estende em direção ao interior da amostra. Estas irregularidades no perfil de concentração são também observadas quando os gases nobres são implantados no fotoresiste negativo Waycoat-SC.

Estudos preliminares [47] indicaram que tais irregularidades poderiam ser devidas a difusão do gás nobre, difusão esta que ocorre em simultâneo ou imediatamente após o processo de implantação.

O presente capítulo descreve os experimentos que levam a caracterização deste processo difusivo. Adicionalmente estudamos a influência da danificação do material devido ao processo de implantação sobre o mecanismo de difusão. Outro item investigado relaciona-se com a influência da espécie química implantada, no que diz respeito a formação de ligações químicas do íon com os constituintes do polímero, fato que não ocorre no caso dos gases nobres. Isto é feito pela comparação direta dos resultados obtidos para os gases nobres (Kr e Xe) e metais alcalinos de massas similares (Rb e Cs respectivamente).

Neste trabalho foi também investigado a influência do gás nobre implantado (Xe ou Kr), sendo estudado adicionalmente a dependência do mecanismo de difusão com o tipo de polímero usado como alvo (AZ1350 ou Waycoat-SC).

Neste capítulo serão descritos além dos resultados obtidos, alguns detalhes experimentais relevantes e o método usado para a análise dos dados. A descrição destes resultados será dividida em dois grupos, de acordo com o polímero usado (AZ1350 ou Waycoat-SC), para facilitar a exposição.

## **2 - Detalhes Experimentais**

As amostras de AZ1350 e Waycoat-SC usadas nos experimentos foram obtidas de acordo com os procedimentos descritos no capítulo III. A maior parte das implantações foram realizadas a temperatura ambiente com exceção dos experimentos em baixas temperaturas onde elas foram efetuadas tipicamente em 80 K. Em todos os casos a corrente do feixe foi mantida abaixo de 60 nA com a intenção de evitar um aquecimento excessivo das amostras, que poderia eventualmente provocar a destruição das mesmas.

Os perfis de concentração foram obtidos pela técnica de RBS, descrita no capítulo III, onde para possibilitar a comparação entre os vários perfis foi usado um mesmo valor para dose,  $N$ , de partículas  $\alpha$ . A posição sobre a qual o feixe de alfas incidiu sobre as amostras, foi trocada sempre que a fluência atingiu um valor da ordem de  $2 \times 10^{12} \alpha/\text{cm}^2$ . Esta prática foi adotada com a finalidade de evitar uma danificação excessiva da amostra e a conseqüente formação de regiões ricas em carbono, devido a alta dose de irradiação. A

conversão de energia em profundidade foi efetuada usando a aproximação de superfície descrita no capítulo III adotando para o poder de freamento os valores baseados nos cálculos ZBL [1].

Cabe destacar o fato que nos experimentos em baixas temperaturas as implantações e as respectivas análises RBS foram realizadas “in situ”. Portanto a implantação e as posteriores análises foram efetuadas em seqüência, permanecendo as amostras em alto vácuo e sob uma temperatura controlada.

Ainda com relação aos experimentos em baixas temperaturas cabe observar que a qualidade e a obtenção de um vácuo adequado é de extrema importância, pois nesta faixa de temperaturas e pressões da ordem de  $1 \times 10^{-6}$  mbar, existe uma grande possibilidade de condensação de vapor de água sobre a amostra. Tipicamente os presentes experimentos foram efetuados em pressões inferiores a  $2 \times 10^{-7}$  mbar. O equipamento usado nestas medidas corresponde ao arranjo experimental descrito no capítulo III.

Os recozimentos efetuados no estudo da difusão em altas temperaturas (entre 373 e 573 K) foram todos efetuados em alto vácuo, tipicamente em uma pressão da ordem de  $1 \times 10^{-6}$  mbar.

### **3 - Aquisição e Análise dos Dados**

No estudo de problemas de difusão, é necessário em geral, a análise da forma do perfil de concentração dos elementos [50]. Esta análise é geralmente efetuada com base em uma solução analítica para a equação de difusão, adequada ao sistema estudado [51]. Por exemplo no caso da difusão regular de um marcador em um meio infinito usa-se uma solução gaussiana, no caso de uma fonte infinita e um meio semi-infinito usa-se uma solução tipo função erro, etc<sup>(\*)</sup>. No presente caso contudo, este procedimento revela-se inadequado, devido fundamentalmente ao fato de que o processo de implantação provoca uma significativa danificação no fotoresiste. No nosso caso esta danificação se estende desde a superfície da amostra até uma profundidade tipicamente da ordem de 600 Å, dependendo do íon e da

---

(\*) Um grande numero de soluções analíticas para a equação de difusão pode ser encontrada na referencia [51]

energia de implantação. Os danos produzidos no fotoresiste não são recuperados termicamente, como no caso dos metais, pois consistem na ruptura de ligações químicas que não podem ser refeitas. Portanto na região danificada, os íons implantados podem ser imobilizados pelos danos e conseqüentemente a difusão ocorrerá via um mecanismo de aprisionamento e liberação (trapping e detrapping). Por outro lado, na região mais profunda (profundidade acima de 600 Å) a probabilidade de aprisionamento será nula, devido a ausência de danos, e portanto o processo de difusão será comparativamente mais rápido.

Para efetuar a análise dos dados experimentais assumimos que o processo de difusão, na região danificada, ocorre via um processo de aprisionamento e liberação, onde supomos a existência de um único tipo de centro de aprisionamento homogeneamente distribuído e cuja concentração é proporcional ao perfil de danos calculado pelo programa TRIM [1, 16]. Portanto definindo A como a taxa de aprisionamento e B como a taxa de liberação, as equações diferenciais a serem resolvidas são:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) - \frac{\partial C_t}{\partial t} \quad (4.1a)$$

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = A \cdot C_f - B \cdot C_t \quad (4.1b)$$

onde  $D=D(x)$  é o coeficiente de difusão (em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ), sendo  $C_f=C_f(x,t)$  e  $C_t=C_t(x,t)$  as concentrações de átomos difundentes (soluto) livres e aprisionados respectivamente, dados em função da profundidade  $x$  e do tempo  $t$ . Os parâmetros  $A=A(x)$  e  $B=B(x)$  (em  $\text{s}^{-1}$ ) desempenham papéis similares as constantes de reação direta e inversa, como em um processo químico reversível de primeira ordem.

Adicionalmente temos que a concentração total de átomos de soluto,  $C=C(x,t)$ , será:

$$C = C_f + C_t \quad (4.2)$$

Para resolver estas equações diferenciais, foi utilizado o método das diferenças finitas [52]. Este método consiste em dividirmos o perfil inicial de concentração em intervalos de profundidade iguais,  $\Delta x$ , cada um correspondendo no presente caso, a um canal do espectro RBS. A difusão das partículas de cada um destes intervalos é tratada individualmente

sendo o resultado de todas as contribuições somadas para a obtenção de um novo perfil, que corresponderá ao perfil de concentração após ter transcorrido um intervalo de tempo  $\Delta t$ . Este procedimento é repetido iterativamente até se obter um perfil que coincida com o experimental. Detalhes adicionais sobre este método podem ser encontrados no apêndice III.

## **4 - Experimentos com o Fotoresiste AZ1350**

Neste conjunto de experimentos foi usado como polímero alvo o fotoresiste positivo AZ1350. A descrição dos resultados obtidos é dividida em dois grupos de acordo com os pares de íons implantados: i) Xe e Cs e ii) Kr e Rb. Para cada par considerado temos um gás nobre e um metal alcalino de massa similar. Foi investigado: a) a dependência com a fluência de implantação, b) a influência do estado do filme previamente danificado pelo bombardeamento iônico e c) a influência de ligações químicas entre o íon implantado e os componentes do fotoresiste no processo de difusão. Este último estudo foi feito pela comparação direta dos resultados obtidos para o gás nobre e o metal alcalino de massa vizinha.

Finalmente foi estudado a difusão térmica dos gases nobres em duas regiões: i) baixas temperaturas (80-296 K) e ii) altas temperaturas (373-573 K).

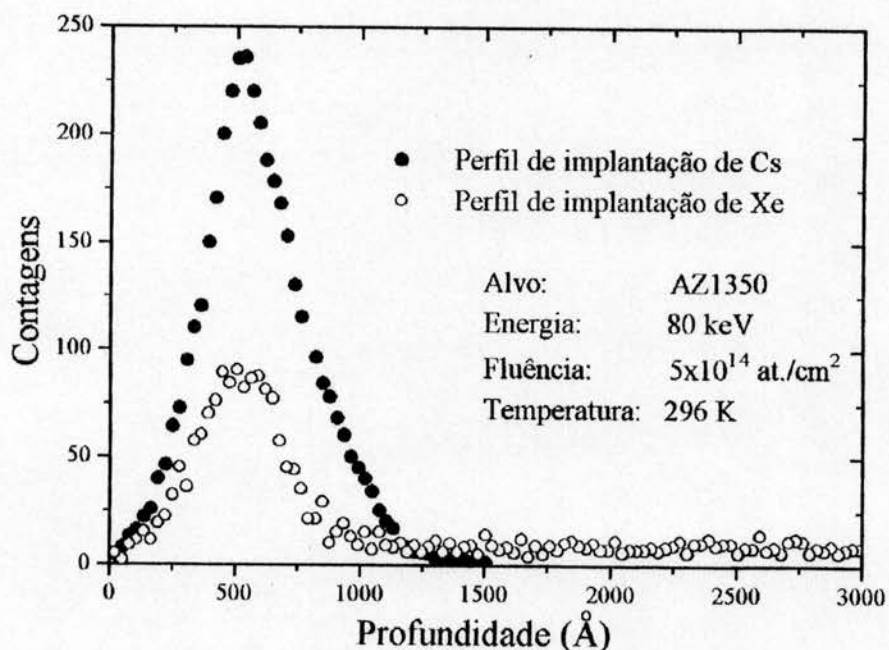
### **4.1 - Implantações de Xe e Cs**

#### **4.1a - Dependência com a fluência de implantação**

Na figura 4.1 são mostrados os perfis de concentração, obtidos por RBS, de  $\text{Cs}^{133}$  (●) e  $\text{Xe}^{132}$  (○), implantados sob as mesmas condições (energia  $E = 80$  keV, temperatura  $T \approx 296$  K, fluência  $\phi = 5 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> e corrente  $i \approx 50$  nA) em um filme de AZ1350. Como pode ser observado, o perfil de Cs é regular, apresentando uma forma aproximadamente gaussiana e parâmetros de alcance,  $R_p$  e  $\Delta R_p$ , bem reproduzidos pelos cálculos teóricos (TRIM). Entretanto, como pode ser visto, o perfil de Xe apresenta uma cauda que se estende em direção ao interior da amostra. Os valores do alcance e largura a



meia altura correspondentes ao pico deste perfil, são inferiores aos previstos pela teoria como mostrado na tabela 4.1. Devemos ainda destacar que devido ao fato das condições de implantação serem idênticas, a diferença percentual entre as áreas dos picos gaussianos destes perfis deveria ser nula. Entretanto, como podemos observar na figura 4.1, somente 30% do total de átomos de Xe implantados ficam retidos no pico. Isto significa que 70% dos íons implantados difundem rapidamente, durante ou imediatamente após a implantação.



**Figura 4.1:** Comparativos entre os perfis de concentração obtidos por RBS de Cs e Xe implantados no fotoresiste positivo AZ1350.

Condições de Implantação		Valores Medidos Experimentalmente		Previsões Teóricas (TRIM)	
Íon	Energia (keV)	Rp (Å)	$\Delta R_p$ (Å)	Rp (Å)	$\Delta R_p$ (Å)
Cs	80	600	139	622	109
Xe	80	510	85	622	109

**Tabela 4.1:** Quadro comparativo dos valores dos parâmetros de alcance obtidos a partir de cálculos teóricos (TRIM) e medidos experimentalmente para o Xe e Cs implantados no fotoresiste positivo AZ1350.

Por outro lado, posteriores análises RBS efetuadas em um período desde 15 minutos até 60 dias após a implantação, reproduzem exatamente estes resultados em ambos

os casos, não sendo detectada nenhuma alteração significativa nos perfis de concentração dentro de uma margem de erro experimental de 5%. Isto demonstra que o gás nobre Xe difunde-se durante ou imediatamente após o processo de implantação, originando a cauda observada no perfil. O pico gaussiano corresponderá portanto a fração do gás nobre que fica imobilizado pelos danos, ou seja, retido na região danificada. Experimentos posteriores mostram que a proporção de gás nobre retido, e portanto a fração que difunde durante ou imediatamente após a implantação, depende da fluência de implantação.

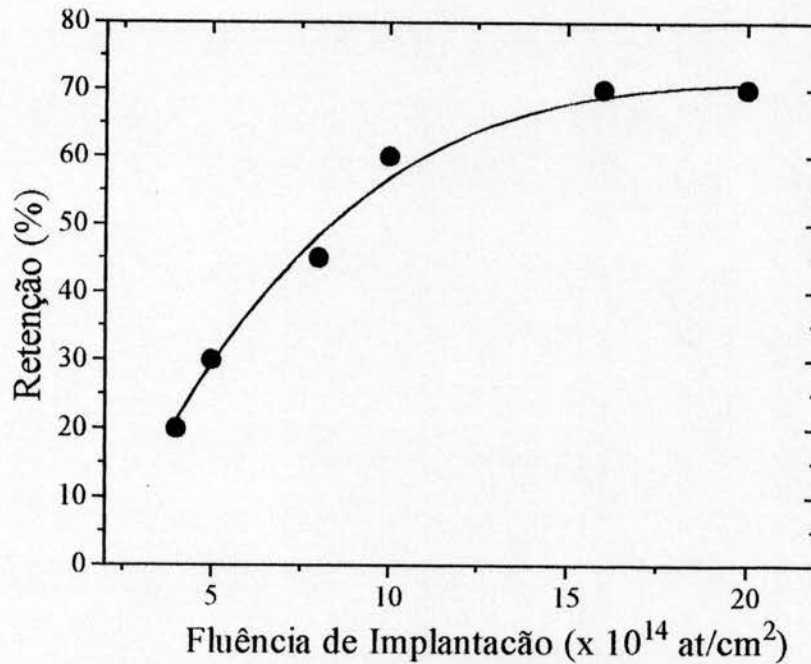
Para este estudo diferentes pares de amostras de AZ1350 foram implantadas com Cs ou Xe em diversas fluências,  $\phi$ , na faixa de  $4 \times 10^{14}$  a  $2 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> mantendo-se constante a energia em 80 keV, a temperatura em 296 K e a corrente de implantação em 60 nA. Em cada par de amostras foi medido os respectivos espectros RBS para a determinação do perfil de concentração. Como estes espectros foram normalizados no ato do experimento a retenção,  $R$ , pode ser calculada pela expressão:

$$R = \left( \frac{A_g}{A_m} \right) \cdot 100\% \quad (4.3)$$

onde  $A_m$  e  $A_g$  são as áreas sob o pico do perfil de concentração do metal alcalino e do gás nobre, respectivamente. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 4.2 e figura 4.2. A inspeção destes resultados mostra que quanto maior a fluência de implantação maior será o percentual de Xe retido. Entretanto este percentual nunca chega a atingir 100% saturando em um valor da ordem de 70%.

Fluência de implantação $\phi$ ( $\times 10^{14}$ at./cm <sup>2</sup> )	Retenção de Xe R (%)
4	20
5	30
8	45
10	60
16	70
20	70

**Tabela 4.2:** Valores obtidos para a retenção percentual de Xe implantado em AZ1350, para diversas fluências de implantação.



**Figura 4.2:** Gráfico da retenção percentual de Xe implantado no fotoresiste AZ1350, como função da fluência de implantação,  $\phi$ .

#### 4.1b - Influência do estado do filme previamente irradiado

Neste conjunto de experimentos, foi estudada a retenção de gás nobre no pico do perfil como função do dano produzido por uma irradiação com íons efetuada previamente a implantação de Xe.

Em uma primeira etapa as amostras foram irradiadas com Xe a uma energia de 760 keV e fluências  $\phi_{irr}$  na faixa de  $1 \times 10^{13}$  -  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>. Sob estas condições, obtemos uma região uniformemente danificada que se estende desde a superfície até uma profundidade de aproximadamente 3000 Å. Após esta irradiação foi efetuada uma implantação com íons de Xe a uma energia de 80 keV e uma fluência  $\phi = 5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>. Para este valor de energia o Xe será implantado em uma região previamente danificada, visto que o alcance médio previsto teoricamente é da ordem de 600 Å.

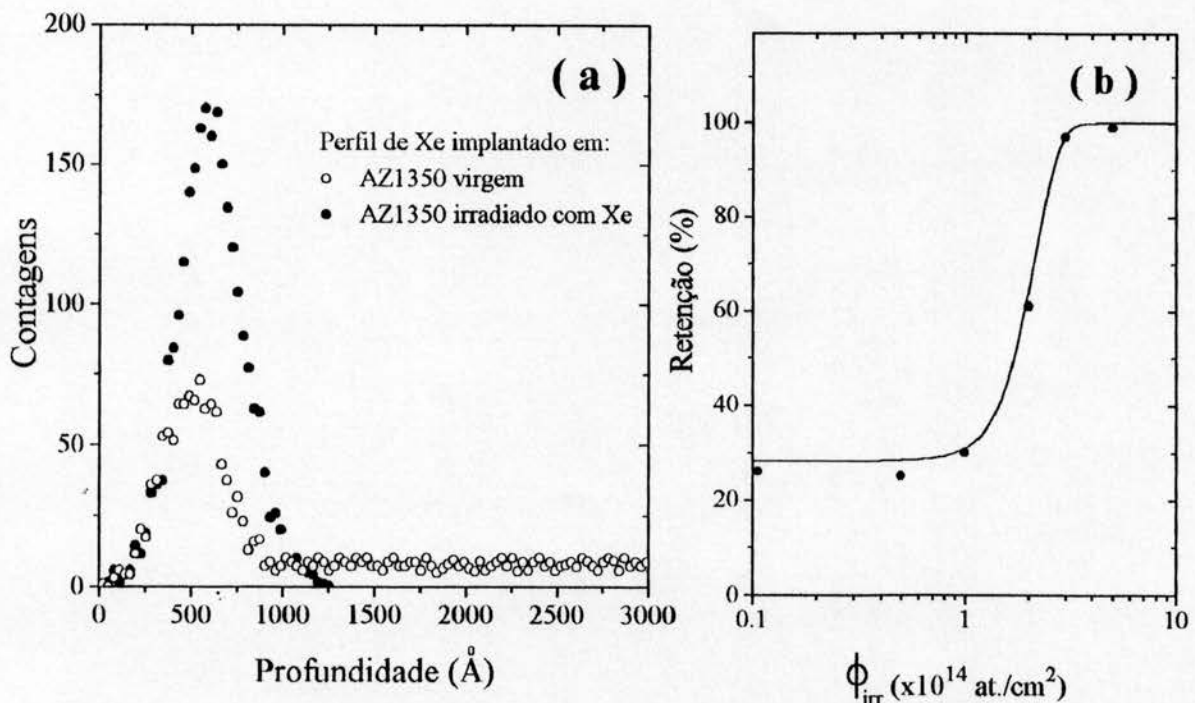
Na tabela 4.3 é mostrado o percentual de Xe retido no pico de implantação em função da fluência de irradiação. Como podemos observar até  $\phi_{irr} = 1 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup> a irradiação não causa qualquer efeito apreciável. Entretanto para uma fluência ligeiramente

maior a retenção cresce drasticamente até que em  $\phi_{\text{irr}} = 3 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup> praticamente todos os átomos de Xe implantados ficam retidos no pico do perfil.

$\phi_{\text{irr}}$ ( $\times 10^{14}$ at./cm <sup>2</sup> )	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
Retenção (%)	26	25	30	61	97	99

**Tabela 4.3:** Retenção percentual de Xe implantado ( $E = 80$  keV) em função da fluência  $\phi_{\text{irr}}$  de irradiação com Xe ( $E = 760$  keV)

O perfil de concentração, nesta circunstância, passa a ser regular apresentando uma forma gaussiana com parâmetros de alcance  $R_p = 584$  Å e  $\Delta R_p = 124$  Å, que estão de bom acordo com as previsões teóricas (TRIM). Isto pode ser visto na figura 4.3a onde são comparados os perfis de concentração obtidos para  $\phi_{\text{irr}} = 0$  (amostra não irradiada) e  $\phi_{\text{irr}} = 5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>. Adicionalmente temos na figura 4.3b o percentual de retenção plotado em função da fluência de irradiação (ver tabela 4.3).

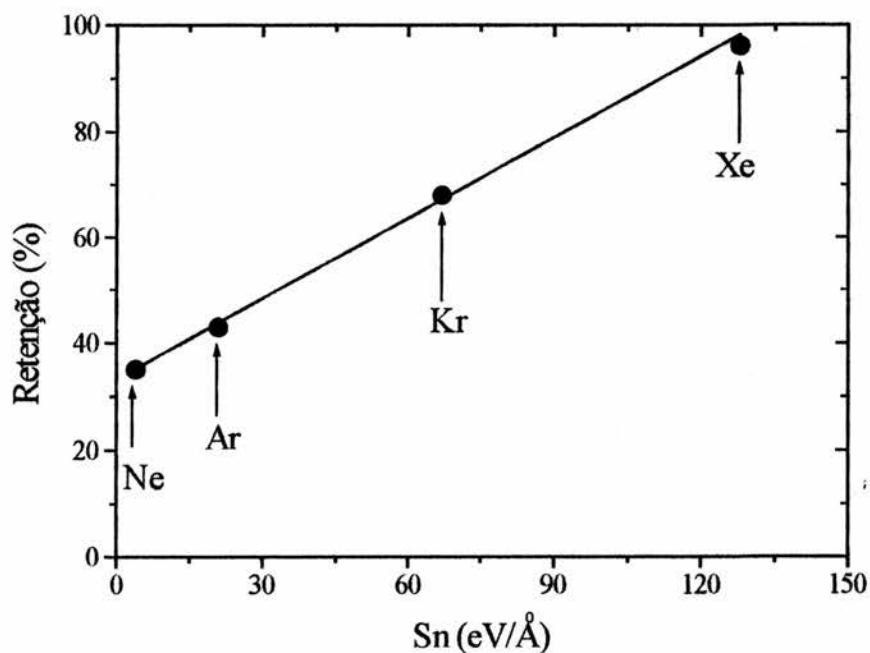


**Figura 4.3:** **a)** Comparação do perfil de concentração de Xe implantado ( $E=80$ keV,  $\phi=5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>) em (●) AZ1350 virgem e (○) irradiado previamente com Xe ( $E=760$ keV,  $\phi_{\text{irr}}=5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>); **b)** Gráfico da retenção percentual de Xe implantado em função da fluência de irradiação  $\phi_{\text{irr}}$ .

Em uma segunda série de experimentos foi trocado o íon utilizado na irradiação, usando-se Ne, Ar e Kr em lugar do Xe. Fixando a fluência  $\phi_{irr}$  em  $5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>, as energias de irradiação foram selecionadas de maneira que o poder de freamento eletrônico,  $S_e$ , fosse mantido constante, variando-se contudo o poder de freamento nuclear  $S_n$ . Um sumário dos resultados obtidos podem ser vistos na tabela 4.4 e figura 4.4, onde como pode ser observado, encontramos que o percentual de Xe retido na zona implantada é proporcional ao poder de freamento nuclear.

Íon	Energia (keV)	$S_e$ (eV/Å)	$S_n$ (eV/Å)	Retenção (%)
Ne	530	60	4	35
Ar	370	60	21	43
Kr	650	60	67	68
Xe	760	60	128	99

**Tabela 4.4:** Sumário dos experimentos de irradiação realizados com vários íons.



**Figura 4.4:** Gráfico da retenção percentual de Xe implantado no fotoresiste AZ1350, como função do poder de freamento nuclear,  $S_n$ , dos íons usados nas irradiações.

Finalmente, com o objetivo de caracterizar melhor a dependência da retenção com o poder de freamento nuclear, foi repetido o procedimento efetuado para as irradiações com Xe (760 keV) usando-se agora Ar (370 keV) e Kr (650 keV) em diversas fluências. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 4.5 e figura 4.5a onde, como pode ser visto, obtemos três curvas que possuem formas similares sendo porem deslocadas ao longo do eixo da fluência de irradiação. A retenção total é atingida para Ar em  $\phi \approx 2 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, para Kr em  $\phi \approx 1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> e para Xe em  $\phi \approx 3 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>.

Íon usado na irradiação	Kr			Ar				
	$\phi_{irr}$ ( $\times 10^{14}$ at./cm <sup>2</sup> )	1.0	5.0	10.	1.0	2.0	5.0	10.
Retenção (%)	27	68	96	26	26	43	65	89

**Tabela 4.5:** Retenção percentual de Xe implantado (E = 80 keV) em função da fluência  $\phi_{irr}$  de irradiação com Kr (E = 650 keV) e Ar (E = 370 keV).

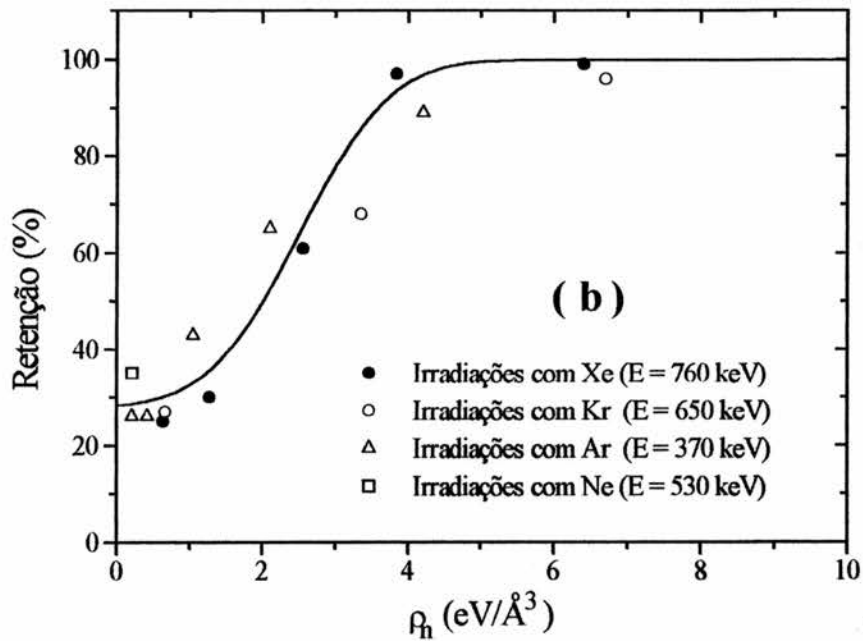
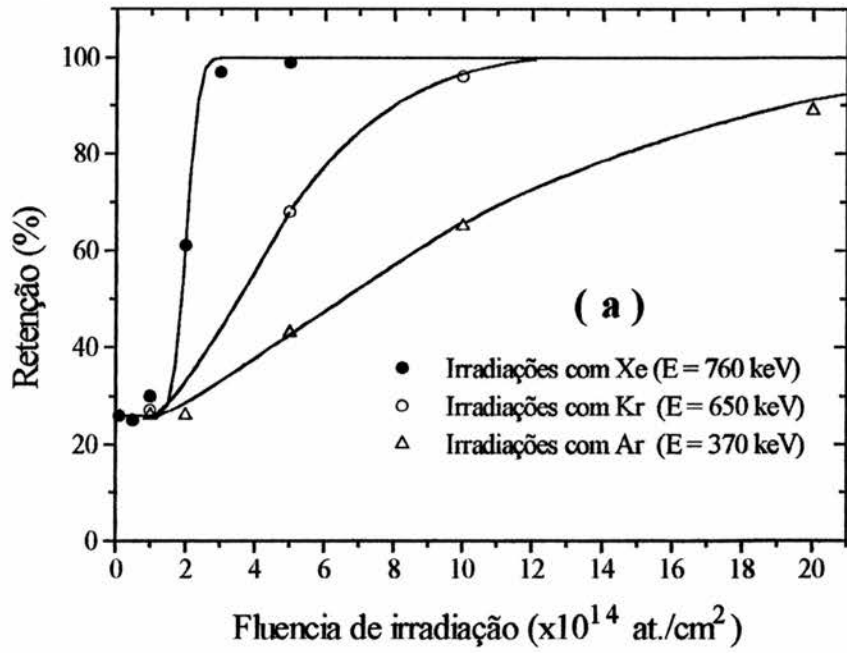
Se por outro lado plotarmos o percentual de Xe retido em função de densidade de energia depositada pelo processo de freamento nuclear,  $\rho_n$ , definida pela expressão:

$$\rho_n = S_n \cdot \phi_{irr} \quad (4.4)$$

obtemos uma única curva, como ilustrado na figura 4.5b, que não depende do íon e nem da fluência usada na irradiação. Este fato, indica que o parâmetro verdadeiramente relevante para a retenção do gás nobre no pico do perfil de implantação, é a densidade de energia transferida pelo íon ao polímero via colisões elásticas.

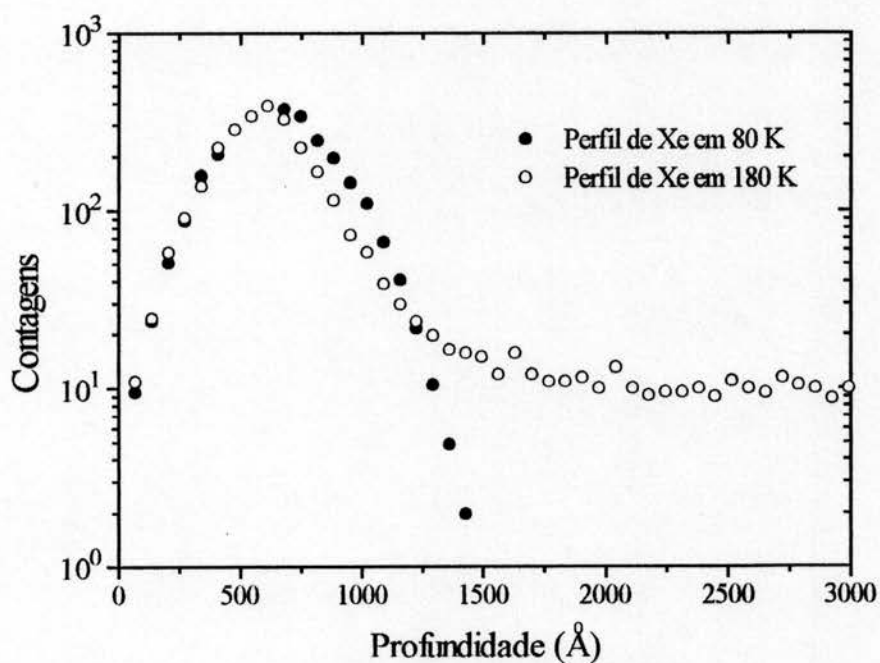
#### 4.1c - Estudo da difusão de Xe em baixas temperaturas

Neste estudo amostras do fotoresiste AZ1350 foram implantadas com Xe a uma energia de 80 keV e  $\phi = 1.6 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, estando a amostra a uma temperatura T = 80 K. Após isto, foram efetuados sucessivos recozimentos de 15 minutos cada a 180, 210, 240, 270 e 296 K. Após cada recozimento o respectivo espectro RBS foi medido "in situ", ou seja, sem a remoção das amostras da câmara de implantação.



**Figura 4.5:** Gráfico da retenção de Xe implantado em AZ1350 como função: **a)** da fluência de irradiação  $\phi_{irr}$ , e **b)** da densidade de energia depositada pelo processo nuclear,  $\rho_n$ , para irradiações com (●) Xe, (○) Kr, (△) Ar e (□) Ne.

Na figura 4.6 é mostrado o perfil de concentração obtido logo após a implantação, ou seja, com a amostra a uma temperatura de 80 K (●). Os círculos vazados (○) mostram o perfil obtido após ter sido efetuado o recozimento em 180 K. Como podemos ver o perfil medido a 80 K possui uma forma gaussiana com parâmetros de alcance,  $R_p = 590 \text{ \AA}$  e  $\Delta R_p = 150 \text{ \AA}$ , que estão de acordo com os respectivos valores calculados pela teoria. Como pode ser também observado o recozimento efetuado a 180 K, realizado logo após a implantação, produz mudanças drásticas no perfil, provocando um estreitamento do pico e o surgimento de uma cauda que se estende em direção ao interior da amostra.

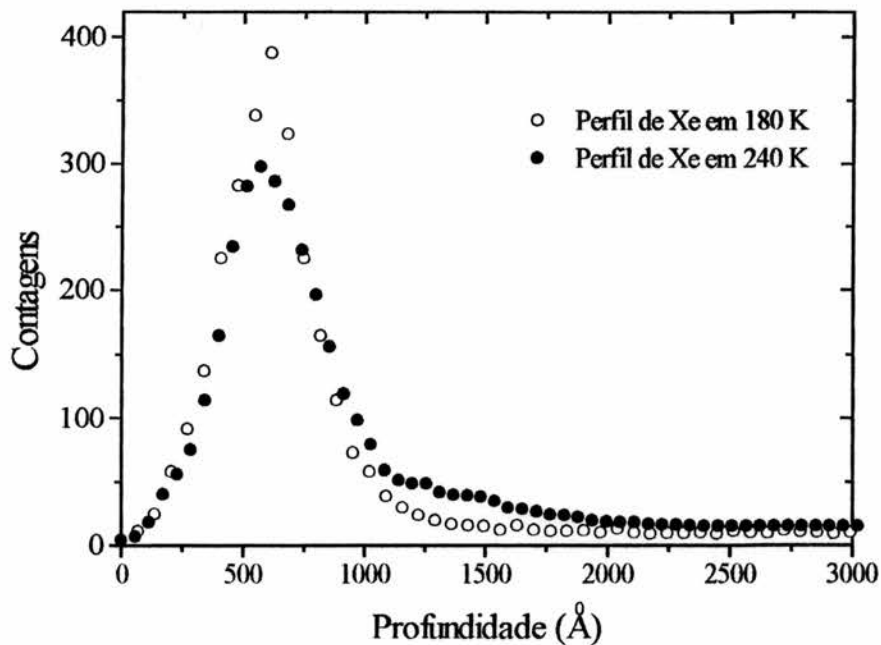


**Figura 4.6:** Perfis de concentração de Xe implantado a uma temperatura  $T = 80 \text{ K}$  no fotoresiste AZ1350, medidos logo após a implantação (●) e após um recozimento de 15 minutos em  $T = 180 \text{ K}$  (○). Ambos os perfis foram obtidos pela técnica de RBS.

Os recozimentos posteriores, efetuados na faixa de temperaturas de 210-296 K, produzem uma difusão adicional que causa uma progressiva diminuição da altura do pico do perfil, sendo também observada uma difusão rápida na região mais profunda como mostrado na figura 4.7. Recozimentos adicionais em temperaturas da ordem de 296 K, por um período desde 15 minutos até vários dias, não produzem qualquer efeito adicional.



Estes fatos são também observados quando a fluência de implantação de Xe é mudada para  $\phi = 4 \times 10^{14}$  e  $8 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>. A diferença entre estas várias fluências esta na quantidade de átomos de Xe que participam do processo difusivo. Isto esta de acordo com os resultados descritos na secção 4.1a.



**Figura 4.7:** Perfis de concentração de Xe implantado a uma temperatura  $T = 80$  K no fotorezista AZ1350 e medidos e após recozimento de 15 minutos em  $T = 180$  K (○) e após recozimento em  $T = 240$  K (●) pelo mesmo período de tempo.

A análise dos espectros obtidos foi efetuada via os procedimentos descritos na secção 3. Esta análise de dados permite a determinação do coeficiente de difusão ( $D$ ) e das taxas de aprisionamento ( $A$ ) e liberação ( $B$ ) para cada temperatura. Entretanto é necessário a escolha dos parâmetros  $Q$ ,  $W$  e  $S$  que são fornecidos ao programa como parâmetros de entrada. Estes parâmetros relacionam-se com  $D$ ,  $A$  e  $B$  através das expressões:

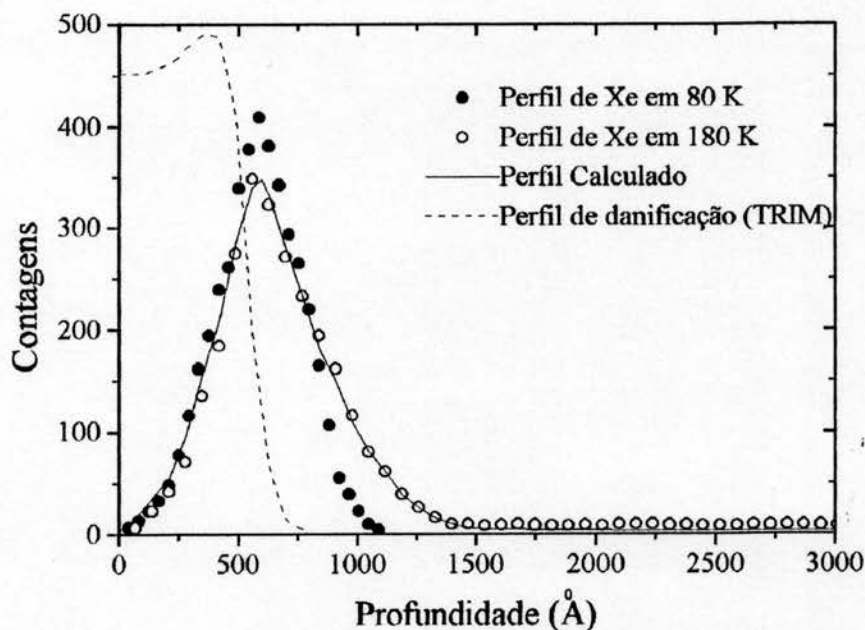
$$D \cdot t_a = N \cdot \Delta x^2 \cdot Q \quad (4.5a)$$

$$A \cdot t_a = N \cdot W \quad (4.5b)$$

$$B \cdot t_a = N \cdot S \quad (4.5c)$$

onde  $t_a$  é o tempo de recozimento,  $N$  o número de iterações executadas pelo programa e  $\Delta x$  a largura em profundidade correspondente a um canal do espectro RBS. Cabe salientar que tanto  $t_a$  como  $\Delta x$  são parâmetros que possuem valores fixados pelas condições experimentais. Os demais parâmetros são escolhidos de maneira a se obter o melhor ajuste dos espectros medidos.

Na figura 4.8 é mostrado o resultado obtido para um dos casos analisados, onde foi implantado Xe com  $\phi = 8 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>. Os círculos cheios (●) correspondem ao perfil de concentração medido a 80 K e que foi adotado como perfil inicial. A linha cheia (—) corresponde ao perfil calculado, que como podemos ver, ajusta-se razoavelmente bem ao espectro obtido após o recozimento em  $T = 180$  K (○). A linha tracejada ilustra o perfil de danificação calculado pelo programa TRIM. Neste caso assumimos que 50 % dos íons implantados encontram-se inicialmente imobilizados na região danificada. Para a taxa de aprisionamento máxima e para a taxa de liberação encontramos  $A = 1.2 \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup> e  $B = 4.8 \times 10^{-8}$  s<sup>-1</sup> obtendo-se para o coeficiente de difusão o valor  $D = 1.7 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s. Este procedimento foi repetido para cada a temperaturas de recozimento determinando-se em cada caso os valores de  $A$ ,  $B$  e  $D$  como mostrado na tabela 4.6.



**Figura 4.8:** Perfis de concentração de Xe implantado em AZ1350 obtido em  $T = 80$  K (●), obtido após recozimento em 180 K (○) e perfil calculado (—). A linha tracejada (---) ilustra o perfil de danificação previsto pelo programa TRIM.

Temperatura T (K)	Tempo de Recozimento t(s)	F <sub>in</sub> (%)	A (s <sup>-1</sup> )	B(s <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>2</sup> /s)
180	900	50	1.2x10 <sup>-3</sup>	4.8x10 <sup>-8</sup>	1.7x10 <sup>-15</sup>
210	900	50	1.6x10 <sup>-3</sup>	4.0x10 <sup>-7</sup>	3.0x10 <sup>-15</sup>
240	900	50	6.8x10 <sup>-3</sup>	2.0x10 <sup>-6</sup>	1.0x10 <sup>-14</sup>
273	900	50	1.3x10 <sup>-3</sup>	1.7x10 <sup>-6</sup>	1.3x10 <sup>-14</sup>

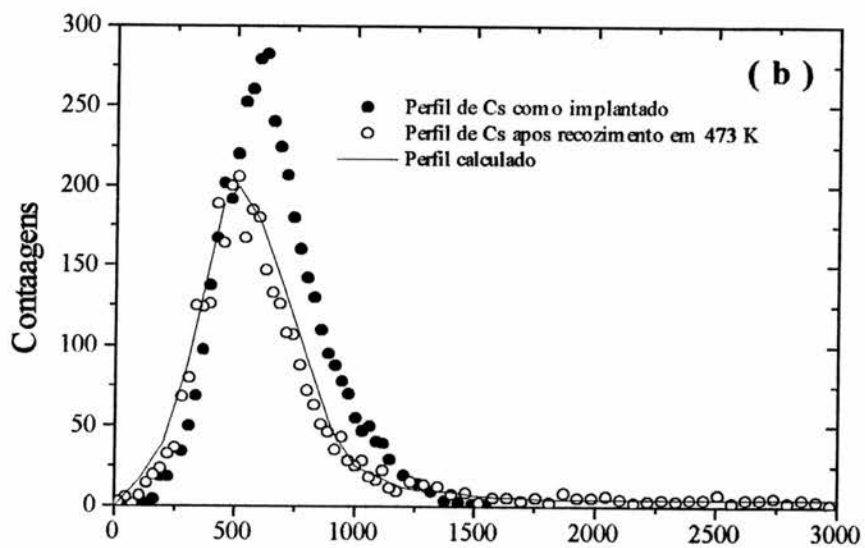
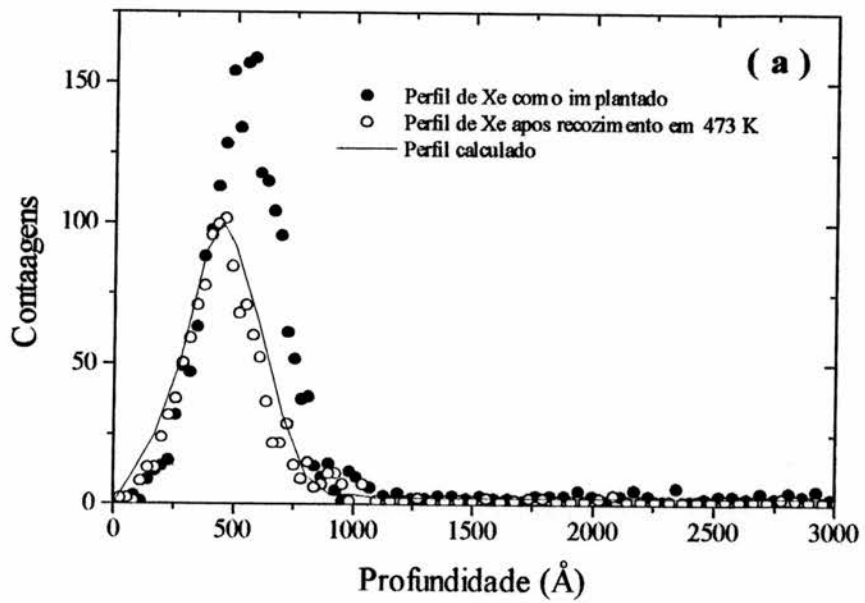
**Tabela 4.6:** Resultados obtidos para os experimentos de difusão em baixas temperaturas (180-273 K) para Xe implantado no fotoresiste AZ1350.

#### 4.1d - Estudo da difusão de Xe e Cs em altas temperaturas

Para este estudo, diferentes amostras de AZ1350 foram implantadas a temperatura ambiente com Xe e Cs sob as mesmas condições,  $E = 80 \text{ keV}$ ,  $\phi = 8 \times 10^{14} \text{ at./cm}^2$ . Após isto as amostras foram submetidas a recozimentos na faixa de temperaturas de 393 a 593 K. Em cada caso os respectivos perfis de concentração foram determinados pela técnica de RBS. As temperaturas e os respectivos tempos de recozimento estão relacionados na tabela 4.7.

Os procedimentos adotados para a análise dos dados foram análogos aos anteriores. Contudo, assumimos que o valor da fração de átomos implantados que estão inicialmente aprisionados é igual a 100 %. Ou seja, todos os átomos implantados situados na região do pico do perfil são considerados como estando inicialmente aprisionados. Isto está de acordo com os resultados mencionados na secção 4.1a.

Nas figuras 4.9a e 4.9b são mostrados os resultados obtidos para Xe e Cs, respectivamente. Os círculos cheios indicam os perfis de concentração medidos após a implantação. Os círculos vazados (O) indicam os correspondentes perfis obtidos após ter sido efetuado um recozimento de 20 minutos a uma temperatura de 473 K. O espectro calculado é indicado nestas figuras pela linha contínua (—). Os valores obtidos para o coeficiente de difusão, são  $D = 5.6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $D = 9.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  para Xe e Cs respectivamente. Um sumário dos resultados obtidos é mostrado na tabela 4.7, juntamente com os valores das taxas de aprisionamento e liberação.



**Figura 4.9:** Perfis de concentração de **a)** Xe e **b)** Cs implantados em AZ1350 medidos logo após a implantação (●) e após um recozimento em 473 K por 20 minutos (○). A linha contínua (—) ilustra os perfis calculados.

Íon	Temperatura de recozimento T (K)	Tempo de recozimento t (s)	A (s <sup>-1</sup> )	B (s <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>2</sup> /s)
Xe	373	7200	1.6x10 <sup>-3</sup>	9.7x10 <sup>-5</sup>	2.6x10 <sup>-14</sup>
	423	2280	2.3x10 <sup>-3</sup>	2.9x10 <sup>-4</sup>	4.2x10 <sup>-14</sup>
	473	1200	2.8x10 <sup>-3</sup>	4.0x10 <sup>-4</sup>	5.6x10 <sup>-14</sup>
	523	900	3.5x10 <sup>-3</sup>	8.8x10 <sup>-4</sup>	8.7x10 <sup>-14</sup>
	573	900	4.7x10 <sup>-3</sup>	1.0x10 <sup>-3</sup>	9.3x10 <sup>-14</sup>
Cs	373	7200	1.6x10 <sup>-3</sup>	3.8x10 <sup>-5</sup>	2.1x10 <sup>-14</sup>
	423	2280	3.6x10 <sup>-3</sup>	2.8x10 <sup>-4</sup>	5.1x10 <sup>-14</sup>
	473	1200	6.2x10 <sup>-3</sup>	6.0x10 <sup>-4</sup>	9.1x10 <sup>-14</sup>
	523	900	8.6x10 <sup>-3</sup>	1.0x10 <sup>-3</sup>	1.4x10 <sup>-13</sup>
	573	900	1.1x10 <sup>-2</sup>	1.7x10 <sup>-3</sup>	1.9x10 <sup>-13</sup>

**Tabela 4.7:** Sumário dos resultados obtidos para a difusão de Xe e Cs implantados no fotoresiste AZ1350 na faixa de temperaturas de 393 a 573 K.

#### 4.1e - Estudo da difusão de Xe em amostras irradiadas

Com base nos resultados descritos nas secções 4.1.a e 4.1.b podemos dizer que a danificação provocada pela irradiação com íons inibe o processo de difusão do gás nobre, Xe, implantado no fotoresiste AZ1350. Para confirmar esta afirmação, foi realizado um estudo adicional onde investigamos o processo difusivo de Xe implantado em amostras de AZ1350 previamente irradiadas, e portanto danificadas, com Ar e Xe.

Na primeira série de experimentos irradiamos diferentes amostra de AZ1350 com Ar, a uma energia de 370 keV e uma fluência de  $\phi_{\text{irr}} = 5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>. Logo após estas amostras foram implantadas a temperatura ambiente com Xe a uma energia de 80 keV e uma fluência  $\phi = 8 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>. Posteriores recozimentos, foram efetuados em 423, 473, 523 e 573 K por tempos não inferiores a 3 horas. Em cada caso foi determinado os respectivos perfis de concentração pela técnica de RBS e as análises dos dados obedeceram os mesmos procedimentos adotados anteriormente. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 4.8.

Cabe destacar que o processo de difusão aqui observado, ocorre de uma maneira mais lenta, confirmando a afirmação de que os danos provocados pela irradiação com íons, inibe a migração dos átomo implantados.

Em uma segunda série de experimentos foi trocada a irradiação com Ar por uma irradiação com Xe a uma energia de 760 keV e uma fluência  $\phi_{\text{irr}} = 5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>, sendo

as etapas de implantação, recozimento e análise mantidas inalteradas. O resultado obtido mostra que o processo difusivo do Xe implantado fica inteiramente inibido, não sendo observada alteração alguma no perfil de concentração com relação ao perfil inicial.

Temperatura de Recozimento T (K)	Tempo de Recozimento t (s)	A (s <sup>-1</sup> )	B (s <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>2</sup> /s)
423	18600	3.8x10 <sup>-3</sup>	1.3x10 <sup>-4</sup>	1.8x10 <sup>-15</sup>
473	14400	1.2x10 <sup>-2</sup>	4.2x10 <sup>-4</sup>	5.8x10 <sup>-15</sup>
523	12600	2.1x10 <sup>-2</sup>	7.1x10 <sup>-4</sup>	1.0x10 <sup>-14</sup>
573	12600	5.2x10 <sup>-2</sup>	1.7x10 <sup>-3</sup>	2.4x10 <sup>-14</sup>

**Tabela 4.8:** Quadro dos resultados obtidos para a difusão de Xe implantado em AZ1350 previamente irradiado com Ar a 370 keV na faixa de temperaturas de 423 a 573 K.

## 4.2 - Implantações de Kr e Rb

Conforme foi proposto inicialmente e com a intenção de investigar a influência da espécie atômica implantada no processo de difusão, serão aqui descritos os resultados obtidos para Kr e Rb implantados no fotoresiste positivo AZ1350. Para isto foram repetidos os procedimentos adotados até o momento, onde cabe salientar que novamente foram escolhidos um gás nobre e um metal alcalino vizinhos na tabela periódica.

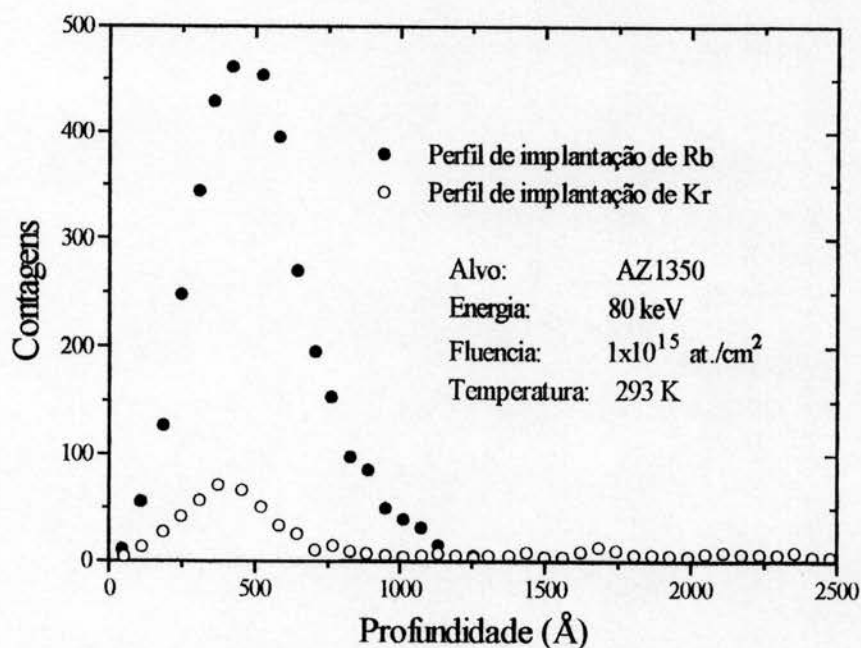
### 4.2a - Dependência com a fluência de implantação

Na figura 4.10 são mostrados os perfis de concentração de Rb<sup>85</sup> (●) e Kr<sup>84</sup> (○), obtidos pela técnica de RBS, ambos implantados sob as mesmas condições (E = 50 keV,  $\phi = 1 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>) em AZ1350. Como podemos observar obtemos para o Rb um perfil regular com parâmetros de alcance, R<sub>p</sub> e  $\Delta R_p$ , de acordo com os cálculos teóricos (TRIM). Para o Kr entretanto observa-se novamente uma cauda que se estende para o interior da amostra, como pode ser observado na figura 4.10. Na tabela 4.9, encontram-se listados os valores dos parâmetros de alcance obtidos experimentalmente junto com as respectivas estimativas teóricas. Como podemos ver, no caso do Rb o acordo é bastante bom enquanto que para o Kr

obtemos valores inferiores aos calculados. Resta ainda destacar que a fração de átomos de Kr retidos no pico do perfil é de apenas 12%, significando que 88 % do gás nobre implantado participa do processo de difusão.

Condições de Implantação		Valores Medidos Experimentalmente		Previsões Teóricas (TRIM)	
Íon	Energia (keV)	Rp (Å)	$\Delta R_p$ (Å)	Rp (Å)	$\Delta R_p$ (Å)
Rb	50	491	135	499	111
Kr	50	367	69	499	113

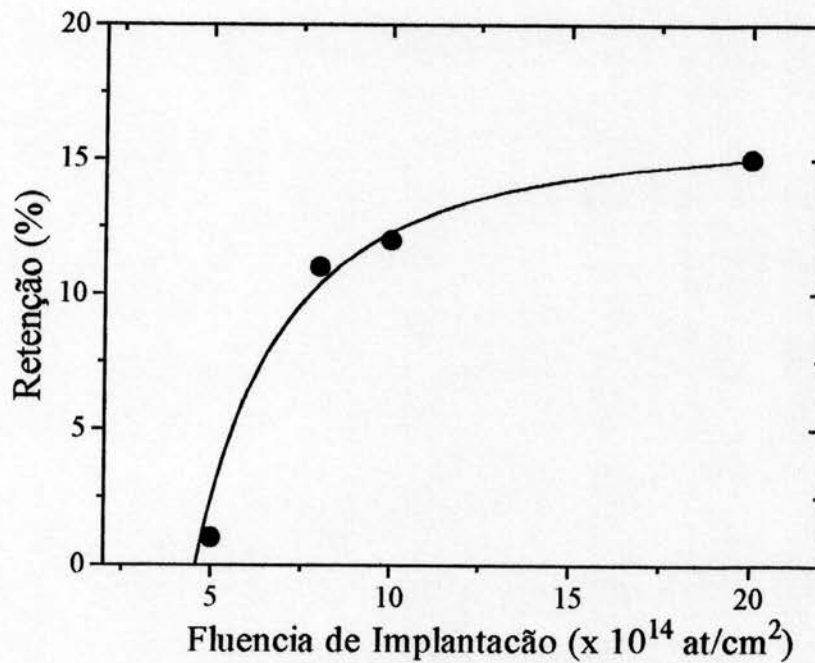
**Tabela 4.9:** Quadro comparativo dos valores dos parâmetros de alcance obtidos a partir de cálculos teóricos (TRIM) e medidos experimentalmente para Rb e Kr implantados no fotoresiste positivo AZ1350.



**Figura 4.10:** Comparativo entre os perfis de concentração obtidos por RBS de Rb e Kr implantados no fotoresiste positivo AZ1350

Adotando um procedimento similar ao da secção 4.1a, foram implantadas diferentes amostras de AZ1350 com Rb e Kr em diversas fluências na faixa de  $5 \times 10^{14}$  -  $2 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, mantendo fixa a energia de implantação ( $E = 50$  keV). Para cada caso foi determinado a retenção percentual de Kr, obtendo-se um comportamento semelhante ao obtido anteriormente para o Xe. Ou seja, como podemos ver na figura 4.11, quanto maior a

fluência de implantação maior será o percentual de gás nobre retido, saturando em um valor da ordem de 15% para  $\phi \approx 1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>. Cabe além disto destacar que para uma fluência de implantação  $\phi < 5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup> não obtemos retenção alguma, sendo para  $\phi = 5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup> menor que 5% (ver tabela 4.10).



**Figura 4.11:** Gráfico da retenção percentual de Kr (O) implantado em AZ1350 em função da fluência de implantação,  $\phi$ .

Fluência de implantação $\phi$ ( $\times 10^{14}$ at./cm <sup>2</sup> )	Retenção de Kr R (%)
5	$\leq 5$
8	11
10	12
20	15

**Tabela 4.10:** Valores obtidos para a retenção percentual do gás nobre Kr para diversas fluências de implantação em AZ1350.



## 4.2b - Influência da danificação por bombardeamento iônico

Neste conjunto de experimentos foi estudado a retenção de Kr implantado no polímero AZ1350 em função da danificação provocada por uma irradiação com íons efetuada previamente a implantação, de maneira similar aos experimentos descritos na secção 4.1b.

Os experimentos foram realizados mantendo exatamente as mesmas condições de irradiação usadas na secção 4.1b (ver tabela 4.4), sendo evidentemente substituída a etapa de implantação com Xe por uma implantação com Kr a uma energia de 50 keV e uma fluência  $\phi = 1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>. Os resultados obtidos, mostrados na tabela 4.11, revelam um comportamento similar ao obtido para o Xe, ou seja, quanto maior a fluência de irradiação e o poder de freamento nuclear do íon usado nesta irradiação, maior será a fração de Kr retido no pico do perfil. Cabe ainda destacar que, da mesma maneira que a anterior, obtemos uma curva única se plotarmos esta retenção como uma função da densidade de energia depositada  $\rho_n$  definida pela expressão 4.4. Isto é ilustrado na figura 4.12 onde, como podemos ver, o percentual de Kr retido satura em 100% a partir de um valor de  $\rho_n \approx 40$  eV/Å<sup>3</sup> que é da ordem de 10 vezes maior que o respectivo valor obtido para o Xe.

<b>Irradiações com Xe</b> - Energia = 760 keV, $S_e = 60$ eV/Å e $S_n = 128$ eV/Å.						
$\phi_{irr}$ ( $\times 10^{14}$ at./cm <sup>2</sup> )	1.0	2.0	5.0	10.	20.	50.
Retenção (%)	11	13	30	50	83	100

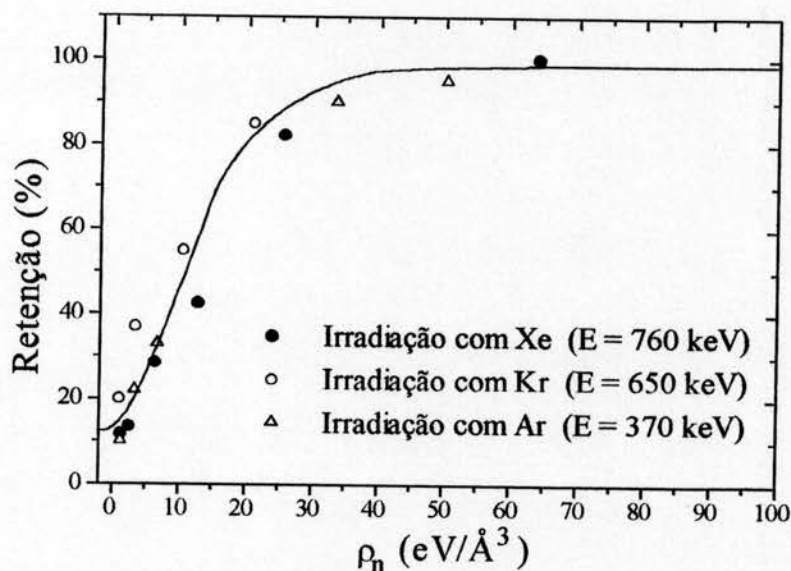
  

<b>Irradiações com Kr</b> - Energia = 650 keV, $S_e = 60$ eV/Å e $S_n = 67$ eV/Å.						
$\phi_{irr}$ ( $\times 10^{14}$ at./cm <sup>2</sup> )	1.0	5.0	10.	50.	75.	-
Retenção (%)	10	22	33	90	95	-

<b>Irradiações com Ar</b> - Energia = 370 keV, $S_e = 60$ eV/Å e $S_n = 21$ eV/Å.						
$\phi_{irr}$ ( $\times 10^{14}$ at./cm <sup>2</sup> )	5.0	16.	50.	100	-	-
Retenção (%)	20	37	55	85	-	-

**Tabela 4.11:** Sumario dos resultados obtidos para a retenção de Kr implantado em AZ1350 para as diversas condições de irradiação.



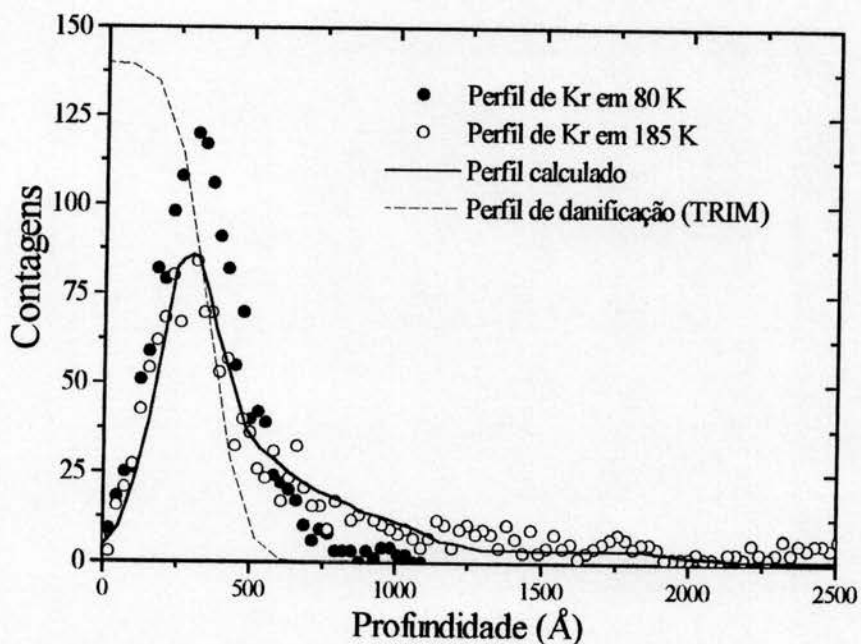
**Figura 4.12:** Gráfico da retenção de Kr implantado em AZ1350 como função de  $\rho_n$ .

#### 4.2c - Estudo da difusão de Kr em baixas temperaturas

Neste estudo foi adotado um procedimento análogo ao descrito na secção 4.1c. Amostras do fotoresiste AZ1350 foram implantadas com Kr a uma energia de 30 keV,  $\phi = 1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>,  $i = 50$  nA estando a amostra a uma temperatura  $T = 80$  K. Após isto, foram efetuados sucessivos recozimentos em 133, 150, 160, 185 e 296 K por no mínimo 20 minutos. As respectivas análises RBS foram efetuadas “in situ” em cada uma das temperaturas mencionadas.

Na figura 4.13 é mostrado o perfil de concentração de Kr medido logo após a implantação em 80 K. Como podemos ver o perfil obtido é regular, cujos parâmetros de alcance estão de acordo com as respectivas previsões teóricas ( $R_p = 360$  Å,  $\Delta R_p = 120$  Å). O recozimento a 133 K (não mostrado na figura 4.13) produz alterações neste perfil, ocorrendo um decréscimo na concentração de pico e o surgimento de uma cauda em direção ao interior da amostra. Os sucessivos recozimentos tornam este comportamento mais pronunciado. Isto é ilustrado na figura 4.13, onde é mostrado o perfil obtido a 185 K que apresenta diferenças

drásticas com relação ao perfil original, ou seja, um notável decréscimo na concentração de pico e uma cauda que se estende em direção ao interior da amostra. Os perfis de concentração foram analisados de acordo com os procedimentos descritos no capítulo III, sendo os resultados obtidos, mostrados na tabela 4.12 onde são também indicados as temperaturas e os respectivos tempos de recozimentos. Na figura 4.13 a linha contínua indica o perfil calculado.



**Figura 4.13:** Perfis de concentração de Kr implantado em AZ1350 obtido em  $T = 80\text{ K}$  (●), obtido após recozimento em  $180\text{ K}$  (○) e perfil calculado (—). A linha tracejada (---) ilustra o perfil de danificação previsto pelo programa TRIM.

Temperatura T (K)	Tempo de Recozimento t(s)	$F_{in}$ (%)	A ( $s^{-1}$ )	B( $s^{-1}$ )	D ( $cm^2/s$ )
133	1900	65	$1.3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-10}$	$3.2 \times 10^{-16}$
150	1900	65	$4.5 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-9}$	$1.1 \times 10^{-15}$
160	1600	65	$5.7 \times 10^{-5}$	$5.2 \times 10^{-9}$	$1.5 \times 10^{-15}$
185	1200	65	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-8}$	$4.0 \times 10^{-15}$

**Tabela 4.12:** Resultados obtidos para os experimentos de difusão em baixas temperaturas com Kr implantado em AZ1350.

#### 4.2d - Estudo da difusão de Kr e Rb em altas temperaturas

Para este estudo diferentes amostras de AZ1350 foram implantadas a temperatura ambiente com Kr e Rb sob as mesmas condições, ou seja, com uma energia  $E = 30$  keV e fluência  $\phi = 1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>. Após isto, as amostras foram submetidas a recozimentos na faixa de temperaturas de 323 a 473 K. Em cada caso os respectivos perfis de concentração foram determinados por RBS de maneira similar aos procedimentos realizados na secção 4.1c. O método usado para a análise dos dados foi análogo ao anteriormente adotado, sendo um sumário dos resultados obtidos, mostrado na tabela 4.13.

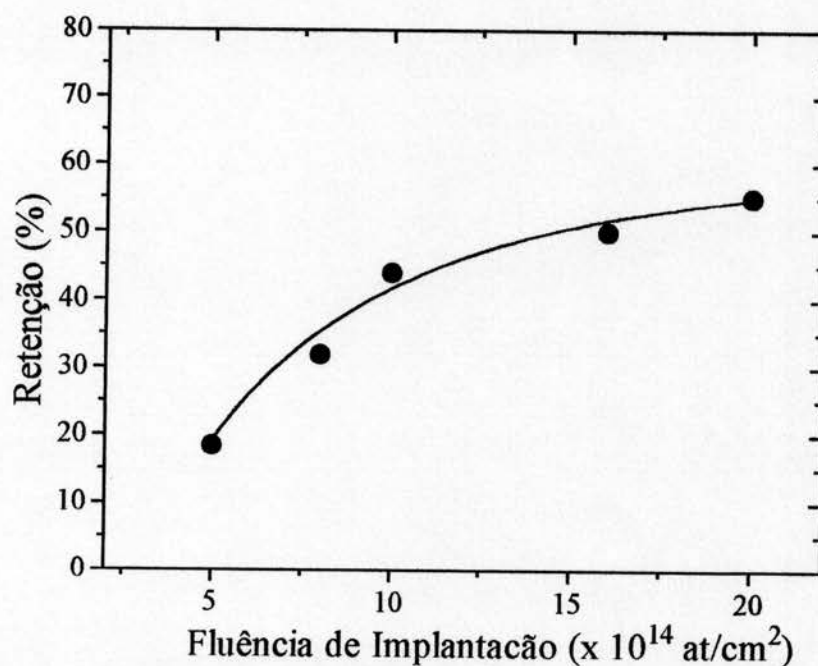
Íon	Temperatura de recozimento T (K)	Tempo de recozimento t (s)	A (s <sup>-1</sup> )	B (s <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>2</sup> /s)
Kr	373	7200	$2.0 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$8.2 \times 10^{-14}$
	423	3600	$4.2 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-13}$
	473	900	$6.8 \times 10^{-4}$	$4.7 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-13}$
Rb	323	40000	$4.2 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-14}$
	373	7200	$1.1 \times 10^{-2}$	$7.2 \times 10^{-5}$	$9.0 \times 10^{-14}$
	423	3600	$2.5 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-13}$
	473	900	$6.0 \times 10^{-2}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-13}$

**Tabela 4.13:** Sumário dos resultados obtidos para a difusão de Kr e Rb implantados no fotoresiste AZ1350 na faixa de temperaturas de 323 a 473 K.

### 5 - Experimentos com o Fotoresiste Waycoat-SC

Como foi proposto inicialmente foram, repetidos os estudos efetuados até o presente momento, mudando-se contudo o polímero alvo. Aqui foi usado o fotoresiste negativo Waycoat-SC (WSC) que possui propriedades diferentes do fotoresiste positivo AZ1350 usado anteriormente.

Em uma primeira etapa foi investigado a retenção de Xe no pico do perfil de implantação. Para isto foram implantadas, em temperatura ambiente, diferentes amostras de WSC com Xe e Cs a uma energia de 80 keV e fluências na faixa de  $5 \times 10^{14}$  a  $2 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>. Os procedimentos adotados são exatamente análogos aos descrito na secção 4.1a sendo os resultados obtidos mostrados na tabela 4.14 e figura 4.14. Cabe mencionar que obtemos aqui uma retenção certa de 30% menor que no caso do AZ1350.



**Figura 4.14:** Gráfico da retenção percentual de Xe implantado no fotoresiste negativo Waycoat-SC.

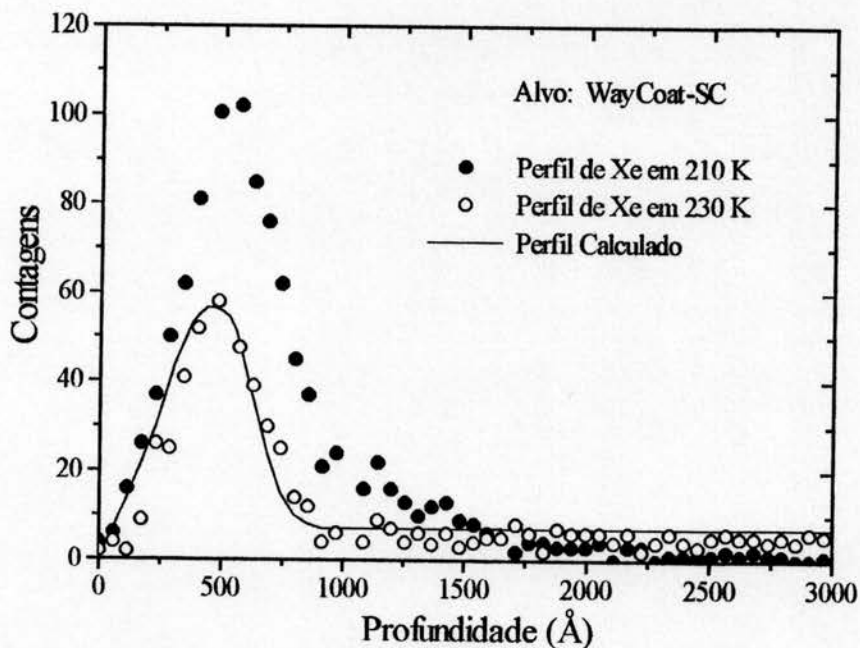
Xe implantado em Waycoat-SC (WSC)					
Fluência de Implantação	5.0	8.0	10.	16.	20.
$\phi$ ( $\times 10^{14}$ at./cm <sup>2</sup> )					
Retenção (%)	18	32	44	50	55

**Tabela 4.14:** Sumário dos resultados obtidos para o percentual de retenção no pico do perfil de concentração de Xe implantado em Waycoat-SC (WSC).

Proseguindo este estudo, foi investigado o processo difusivo de Xe implantado no fotoresiste WSC em baixas temperaturas, adotando-se para isto procedimentos similares aos usados anteriormente. Portanto amostras de WSC foram implantadas com Xe a

uma temperatura de 80 K com uma energia de 50 keV e  $\phi = 1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>. Após isto foram efetuados sucessivos recozimentos em 120, 150, 180, 210, 230, 260 e 296 K sendo para cada um destes medido “in situ” o respectivo perfil de concentração via a técnica de RBS, como descrito anteriormente.

O perfil de Xe medido em 80 K possui uma forma regular, sugerindo um comportamento similar ao Xe implantado em AZ1350. Entretanto sucessivos recozimentos efetuados posteriormente em 120, 150, 180 e 210 K por 15 minutos cada, produzem um pequeno decréscimo na concentração de pico e o aparecimento de uma pequena cauda em direção ao interior da amostra. Somente após o recozimento em 230 K é possível observar uma difusão apreciável. Esta situação é ilustrada na figura 4.15 onde é mostrado o perfil de Xe obtido em 210 K (●) e após o recozimento de 15 minutos em 230 K (○).



**Figura 4.15:** Perfis de Xe implantado em Waycoat-SC (WSC) em  $T = 210$  K (●) e  $T = 230$  K (○). A linha contínua (—) mostra o perfil calculado.

Os recozimentos subsequentes, efetuados entre 240 a 296 K, não produzem qualquer modificação neste perfil. Este comportamento difere do obtido para Xe implantado em AZ1350, onde o processo de difusão já é bastante apreciável a partir de uma temperatura  $T \approx 130$  K sendo observado até temperaturas da ordem de 270 K.

Analisando os presentes dados via os procedimentos descritos nas secções anteriores foi possível determinar o coeficiente de difusão somente para a temperatura de 230 K. O perfil de concentração calculado é mostrado na figura x15 (linha contínua) obtendo-se para o coeficiente de difusão, o valor  $D(T=230 \text{ K}) = 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

## **Capítulo V: Conclusões**

### **1 - Discussões**

Os experimentos descritos no capítulo anterior, mostram uma série de resultados interessantes e que dizem respeito ao processo de difusão de Kr, Xe, Rb e Cs, implantados no fotoresiste AZ1350 e Xe, implantado em Waycoat-SC. Foram sistematicamente investigados os diversos parâmetros que podem influenciar este processo, sendo determinado em cada caso o efeito provocado sobre o coeficiente de difusão. A seguir serão discutidos os resultados obtidos.

#### **1.1 - Influência da Danificação por Irradiação em AZ1350**

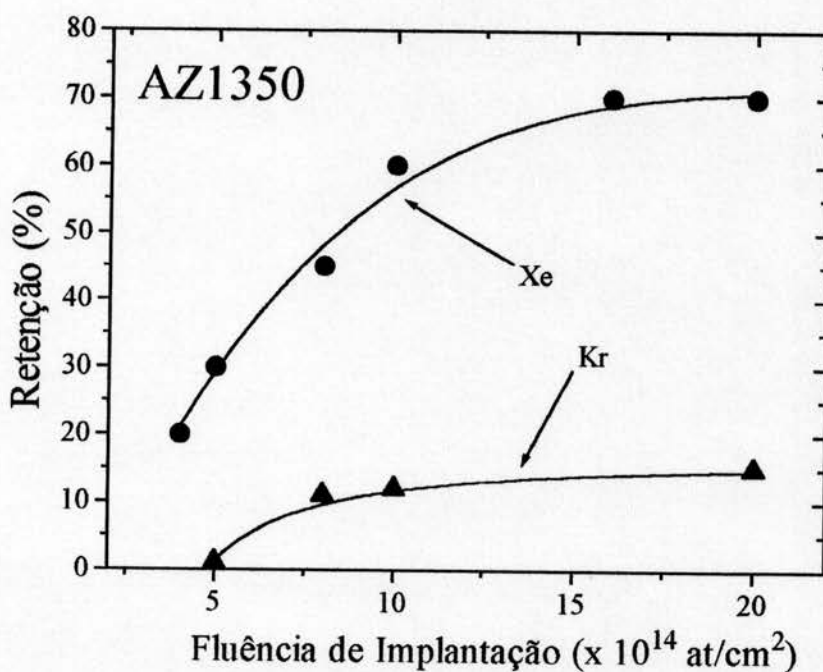
Como mencionado anteriormente, o perfil de concentração dos gases nobres Xe e Kr, implantados a temperatura ambiente no fotoresiste AZ1350, apresentam adicionalmente ao pico gaussiano, uma cauda que se estende ao interior da amostra sendo a área sob este pico significativamente menor que a esperada. Estas anomalias não ocorrem quando Cs, Rb e outras espécies atômicas que podem reagir quimicamente com os componentes do fotoresiste (Bi, Sn, Sb, etc.), são implantadas sob as mesmas condições [53].



Estes fatos indicam que uma certa fração do gás nobre implantado difunde rapidamente. Em particular foi sugerido que os íons, que participam do processo de difusão, são aqueles que não são aprisionados na região danificada pela implantação.

Esta hipótese foi testada de duas maneiras: a) pela variação do dano produzido pela implantação (via a mudança da fluência de implantação) e b) pela modificação do estado físico-químico do fotoresiste (via uma irradiação prévia das amostras).

No primeiro caso foi mostrado, que a fração de gás nobre retido no pico do perfil depende da fluência de implantação. Na figura 5.1 são plotados os percentuais de Xe e Kr retidos no pico gaussiano do perfil como função da fluência de implantação em AZ1350.

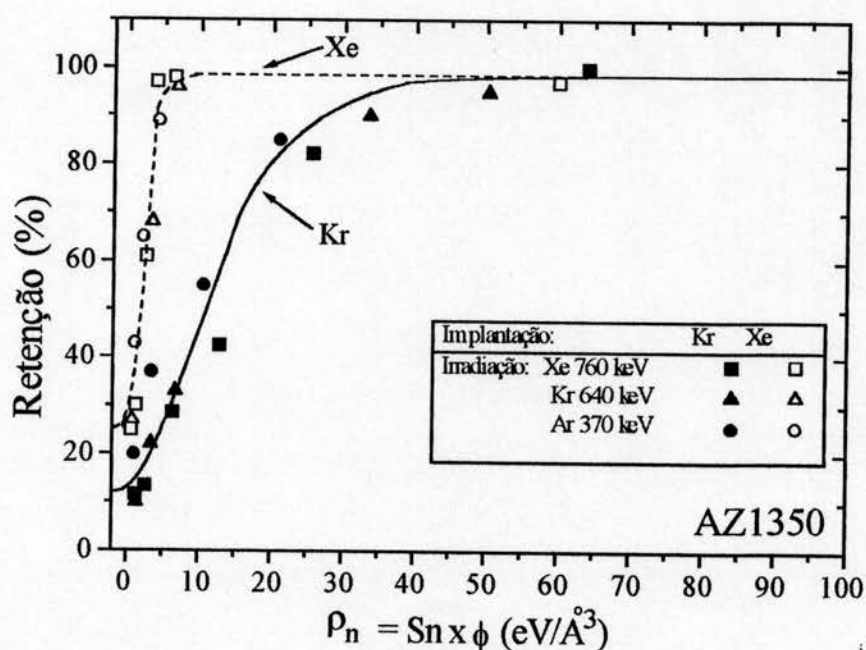


**Figura 5.1:** Gráfico da fração de gás nobre retido no pico do perfil para Xe e Kr implantados em AZ1350.

Como pode ser visto, a fração de gás nobre retido no pico cresce gradativamente com a fluência de implantação. Entretanto para fluências acima de  $\approx 2 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, este percentual satura em  $\approx 70\%$  para Xe e  $\approx 15\%$  no caso do Kr. A partir deste fato, podemos deduzir que uma fração significativa dos átomos implantados difundem rapidamente durante ou imediatamente após a implantação. Os íons que participam deste processo, são aqueles que ficam situados em uma região não suficientemente danificada para inibir a difusão. Isto está de acordo com os cálculos teóricos efetuados pelo programa TRIM, que prevê um perfil de concentração que se estende além da região danificada, ou seja, além do

perfil de danos. Adicionalmente observa-se que a fração de Kr retido no pico do perfil é muito menor que no caso do Xe. Este fato pode ser atribuído a dois fatores: a) a danificação produzida pela implantação de Kr é menor que a produzida pelo Xe e b) os átomos de Kr são menores e por isso podem escapar mais facilmente da região danificada. Cabe também salientar que para fluências de implantação menores que  $5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup> não é observada retenção de Kr no pico do perfil, indicando que a danificação provocada pela implantação não é suficiente para inibir o processo de difusão.

Por outro lado, os experimentos de irradiação mostram a existência de um valor limiar para a densidade de energia depositada, a partir do qual a difusão do gás nobre (a temperatura ambiente) é inibida. De fato, plotando o percentual de retenção como função da densidade de energia depositada pelo processo nuclear de freamento,  $\rho_n = S_n \cdot \phi_{irr}$ , obtemos uma única curva, independente do íon usado na irradiação. Isto é mostrada na figura 5.2 para Xe e Kr implantados em AZ1350.



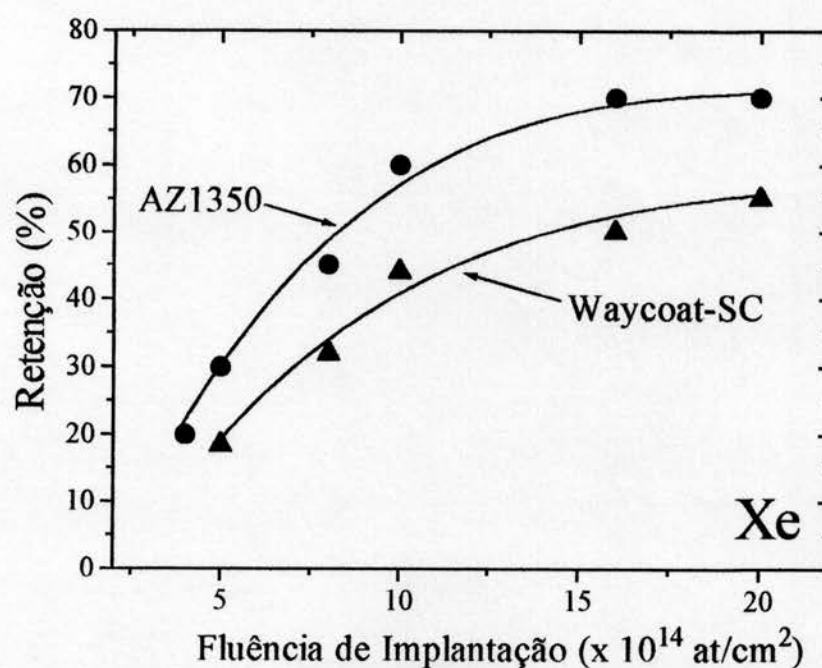
**Figura 5.2:** Gráficos da retenção de Xe e Kr implantados em AZ1350 como função da densidade de energia depositada pela irradiação ( $\rho_n$ ).

Como pode ser observado (ver figura 5.2), obtemos a partir de  $\rho_n \approx 60$  eV/Å<sup>3</sup>, uma retenção de 100% para o caso do Kr, enquanto que para o Xe a retenção total é atingida em um valor bem mais baixo,  $\rho_n \approx 5$  eV/Å<sup>3</sup>. Isto é uma outra indicação de que os átomos de Xe possuem uma mobilidade menor que os de Kr, implantados sob condições similares.

## 1.2 - Influência da Danificação por Irradiação em Waycoat-SC

Em uma segunda etapa, foi estudada a difusão de Xe implantado no fotoresiste Waycoat-SC, que possui propriedades distintas do AZ1350. Experimentos similares aos realizados anteriormente, mostraram que o perfil de Xe apresenta adicionalmente ao pico de forma gaussiana, uma cauda que se estende ao interior da amostra. Por outro lado, esta irregularidade não é observada quando Cs é implantado sob as mesmas condições. Estes fatos sugerem um comportamento análogo ao encontrado para o AZ1350.

Com a finalidade de comparar os comportamentos difusivos e de retenção em ambos os fotoresistes, é representado na figura 5.3 a retenção de Xe em ambos os fotoresistes como função da fluência de implantação.



**Figura 5.3:** Gráfico da retenção percentual de Xe implantado nos fotoresistes AZ1350 e Waycoat-SC.

Uma inspeção desta figura mostra que no caso do Waycoat-SC é obtido em média uma retenção 30% menor que a obtida no caso do AZ1350, apresentando uma tendência de saturação em  $\approx 55\%$  para altas fluências de implantação. Estas diferenças são atribuídas as características distintas de cada fotoresiste, que proporciona uma maior

mobilidade dos átomos de Xe quando implantados no fotoresiste Waycoat-SC, facilitando assim o processo de difusão.

### 1.3 - Difusão Térmica em AZ1350

Nas figuras 5.4a a 5.4d são mostrados os coeficientes de difusão,  $D$ , obtidos no presente trabalho, como função do inverso da temperatura,  $T^{-1}$ , para Xe, Kr, Cs e Rb implantados em AZ1350. Como pode ser visto os dados seguem um comportamento tipo Arrhenius, sendo bem ajustados por uma função exponencial do tipo:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_b/kT} \quad (5.1)$$

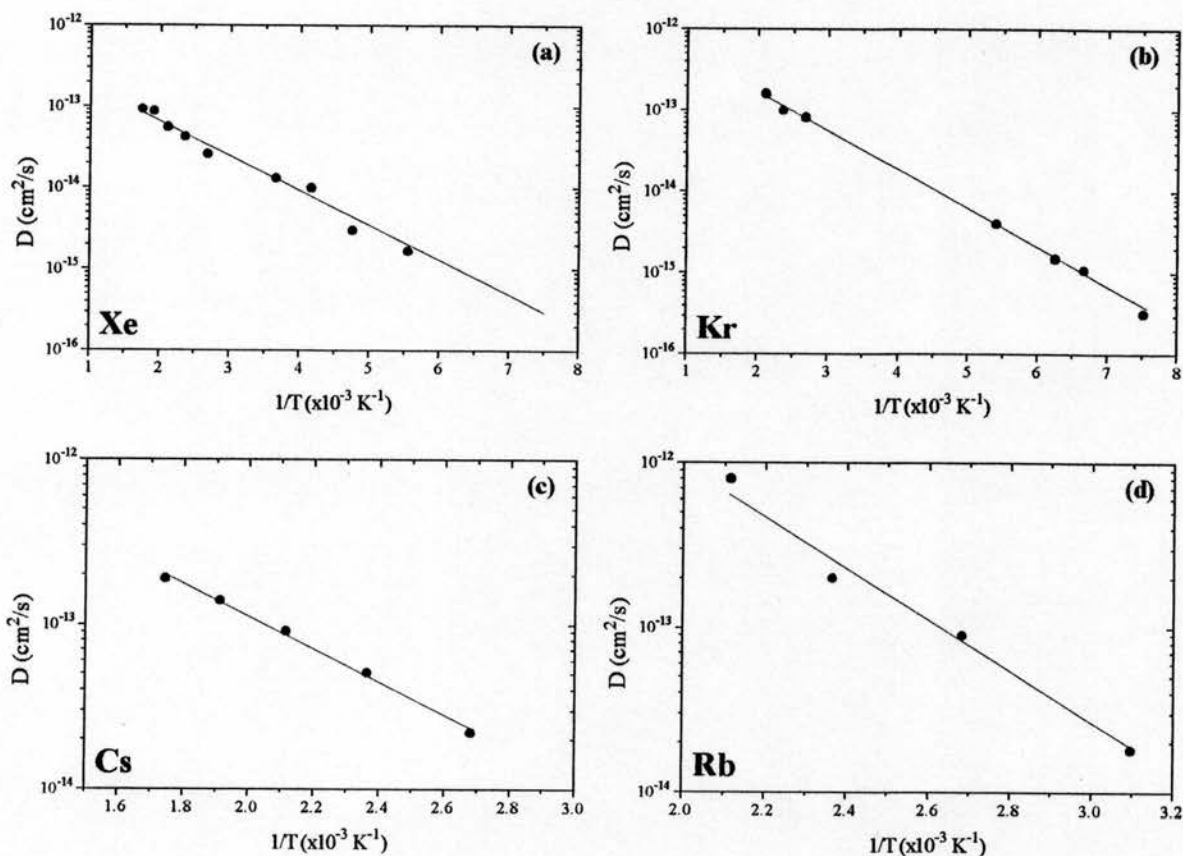
onde  $E_b$  é a energia de ativação do processo de difusão,  $D_0$  o fator pré-exponencial e  $k$  a constante de Boltzmann ( $k = 8.61396 \times 10^{-5}$  eV/K). Os valores de  $E_b$  e  $D_0$ , obtidos em cada caso, são mostrados na tabela 5.1.

Íon	$D_0$ (at./cm <sup>2</sup> )	$E_b$ (meV)
<b>Xe</b>	$5.0 \times 10^{-13} \pm 8 \times 10^{-14}$	$100 \pm 15$
<b>Kr</b>	$1.8 \times 10^{-12} \pm 3 \times 10^{-13}$	$100 \pm 15$
<b>Cs</b>	$1.3 \times 10^{-11} \pm 3 \times 10^{-12}$	$205 \pm 30$
<b>Rb</b>	$1.1 \times 10^{-9} \pm 4 \times 10^{-10}$	$300 \pm 70$

**Tabela 5.1:** Relação dos valores obtidos para o fator pré-exponencial,  $D_0$ , e energia de ativação,  $E_b$ , para Xe, Kr, Cs e Rb implantados em AZ1350

A comparação dos resultados obtidos para Kr e Xe mostram que as curvas de Arrhenius são paralelas. Este comportamento é refletido na obtenção do mesmo valor (dentro dos erros experimentais) para as energias de ativação, ou seja,  $E_b(\text{Xe}) = E_b(\text{Kr}) = 100$  meV. Contudo, os coeficientes de difusão obtidos para o Kr são sistematicamente maiores que os obtidos para o Xe. Isto é uma consequência do fato, de que o valor do coeficiente pré-exponencial obtido no caso do Kr é  $\approx 4$  vezes maior que o obtido para o Xe. Estes fatos indicam que: **a)** o mecanismo de difusão do Xe e Kr são similares e **b)** o tamanho dos átomos

implantados possui um papel importante no processo de difusão, fazendo com que o Kr difunda mais rapidamente que o Xe.



**Figura 5.4:** Gráficos do coeficiente de difusão,  $D$ , plotado em função do inverso da temperatura,  $T^{-1}$ , para: **a)** Xe, **b)** Kr, **c)** Cs e **d)** Rb implantados no fotoresiste AZ1350.

É interessante comparar também os resultados obtidos para Cs e Xe, onde encontramos que energia de ativação para difusão do Cs é praticamente o dobro da obtida para o Xe. Como ambos os íons possuem tamanhos e massas similares, e portanto produzem o mesmo dano quando implantados no fotoresiste, a diferença no valor de  $E_b$  é atribuída ao surgimento de ligações químicas entre os átomos de Cs e os componentes do fotoresiste, ligações estas que não podem existir no caso do Xe.

Um comportamento similar é encontrado ao compararmos os resultados obtidos para Rb e Kr. Entretanto, neste caso, a energia de ativação encontrada para a difusão do Rb é 3 vezes maior que a encontrada para o Kr. Estudos recentes sobre a difusão de Bi, Sn e Sb, implantados em AZ1350, na faixa de 293–693 K [54], fornecem energias de ativação da ordem de 200 meV, como no caso do Cs, sendo relativamente menores que o valor encontrado para o Rb. Contudo o valor de  $E_b$ , para estes elementos, é sempre superior ao

obtido para os gases nobres. Este comportamento, como mencionado anteriormente, pode ser atribuído ao surgimento de ligações químicas entre os íons implantados e os componentes do fotoresiste, fato que não ocorre no caso dos gases nobres. Isto deve, a rigor, ser comprovado por outras técnicas de análise. Entretanto esta hipótese é razoável, uma vez que a danificação do material durante o processo de implantação consiste basicamente na destruição de ligações químicas, fazendo surgir radicais livres e ligações químicas pendentes, que podem eventualmente reagir com a espécie atômica implantada.

Como discutido no capítulo anterior, na região danificada pela implantação, o processo de difusão ocorre via um mecanismo de aprisionamento e liberação (trapping e detrapping). A probabilidade de aprisionamento,  $A$ , é relacionada com a concentração de centros de aprisionamento,  $C_s$ , através da relação [55]:

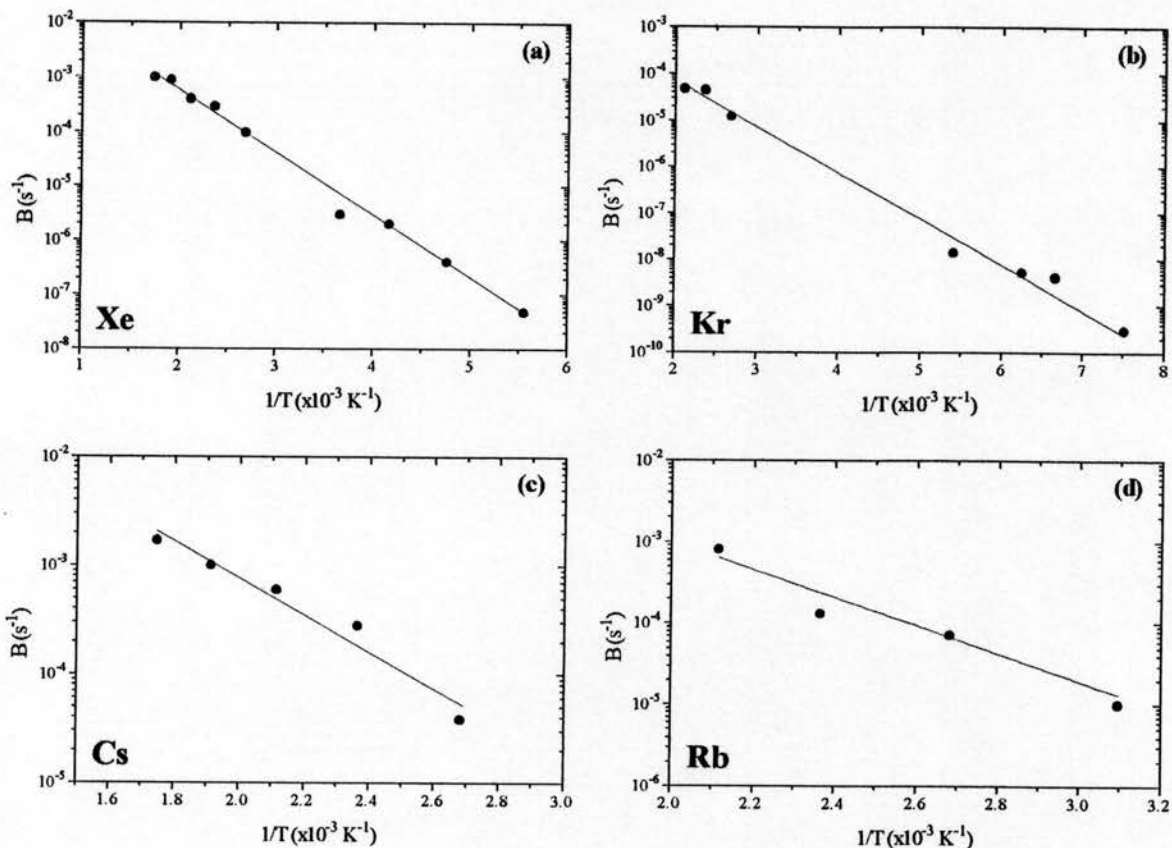
$$A = 4 \cdot \pi \cdot r_s \cdot D \cdot C_s \quad (5.2)$$

onde  $r_s$  é o raio do centro de aprisionamento e  $D$  o coeficiente de difusão. Tomando por exemplo o caso do Xe, e assumindo  $r_s \approx 10^{-8}$  cm, obtemos para um valor típico  $A=3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  uma concentração  $C_s \approx 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Este número pode ser alternativamente determinado a partir da densidade de defeitos gerados pela implantação,  $C_d$ , como calculado pelo programa TRIM. Para as condições de implantação aqui consideradas o programa TRIM fornece  $C_d = 1.5 \times 10^{22} \text{ defeitos/cm}^{-3}$ . A diferença encontrada entre o valor de  $C_s$ , determinado a partir dos experimentos, e o valor calculado da densidade de defeitos  $C_d$ , indica que nem todos os danos provocados pelo processo de implantação produzem centros de aprisionamento eficazes. Como a danificação produzida em polímeros é um processo irreversível, a razão  $C_s/C_d \approx 10^{-5}$  é uma medida da eficiência da criação de centros de aprisionamento por defeito gerado.

Nas figuras 5.5a a 5.5d são mostrados os valores da taxa de liberação,  $B$ , obtidos para cada um dos íons implantados (Xe, Kr, Cs e Rb) representados como função do inverso da temperatura. Como pode ser visto, os resultados são bem ajustados por uma função exponencial do tipo [55]:

$$B = B_0 \cdot e^{-E_t/kT} \quad (5.3)$$

onde  $E_t$  é a energia de ativação para o processo de liberação e  $B_0$  um fator pré-exponencial. Os valores da energia de liberação, obtidos no presente trabalho, são mostrados na tabela 5.2.



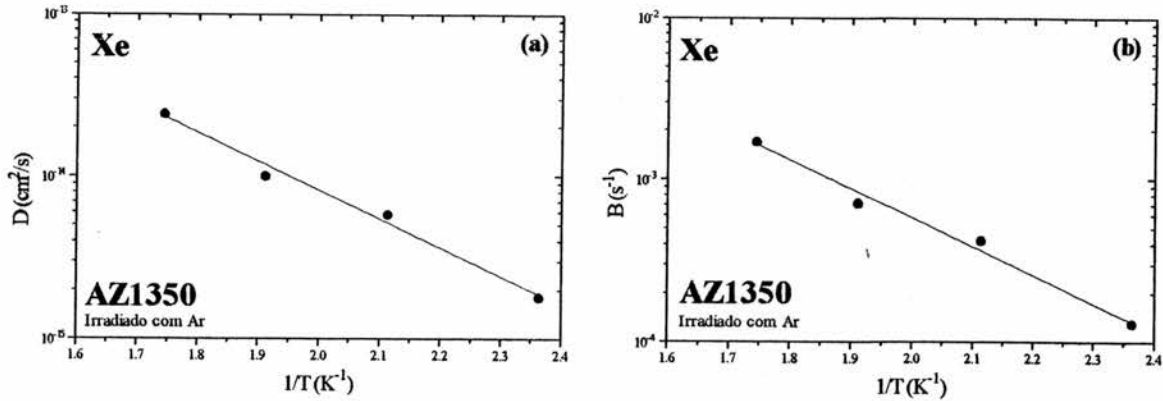
**Figura 5.5:** Gráficos da taxa de liberação,  $B$ , plotado em função do inverso da temperatura,  $T^{-1}$ , para: a) Xe, b) Kr, c) Cs e d) Rb implantados no fotoresiste AZ1350.

Íon	Xe	Kr	Cs	Rb
$E_t$ (meV)	230	198	340	340

**Tabela 5.2:** Relação dos valores obtidos para a energia de liberação,  $E_t$ , para Xe, Kr, Cs e Rb implantados no fotoresiste AZ1350.

Como pode ser visto, os valores de  $E_t$ , obtidos para Cs e Rb são maiores que os correspondentes obtidos para o Xe e Kr. Este fato pode ser considerado como uma indicação adicional da existência de ligações químicas entre os átomos de Cs/Rb e os componentes do fotoresiste, ligações estas que desempenham um papel importante no mecanismo de difusão via aprisionamento e liberação.

Experimentos complementares, relacionados com a difusão de Xe em altas temperaturas ( $373 \leq T \leq 573\text{K}$ ), foram realizados com amostras de AZ1350 previamente irradiadas com Ar. Os resultados obtidos são mostrados nas figuras 5.6a e 5.6b, onde são plotados o coeficiente de difusão,  $D$ , e a taxa de liberação,  $B$ , respectivamente como função do inverso da temperatura.



**Figura 5.6:** Gráficos a) do coeficiente de difusão e b) da taxa de liberação, plotados como função de  $T^{-1}$  para Xe implantado em AZ1350 irradiado com Ar.

Neste caso, o valor encontrado para energia de ativação do processo de difusão foi,  $E_b = 350$  meV, sendo a respectiva energia de liberação  $E_t = 350$  meV. Estes valores são superiores aos encontrados para Xe implantado em AZ1350 não irradiado ( $E_b = 100$  meV,  $E_t = 230$  meV). Isto vem a confirmar que a danificação do material atua de maneira a inibir o processo de difusão, dificultando também o processo de liberação. Cabe destacar adicionalmente, que experimentos similares realizados com amostras de AZ1350 previamente irradiadas com Xe, e portanto com um nível de danificação maior, não apresentam difusão do Xe posteriormente implantado.

#### 1.4 - Difusão Térmica em Waycoat-SC

Os resultados dos experimentos de difusão no fotoresiste Waycoat-SC são restritos a determinação do valor de  $D$  em somente uma temperatura, onde  $D(T = 230 \text{ K}) = 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Como mencionado no capítulo anterior, a difusão de Xe neste fotoresiste ocorre em uma faixa de temperaturas bastante estreita não permitindo a determinação dos coeficientes de difusão além desta faixa. Portanto é muito difícil comparar estes resultados com os obtidos para o AZ1350. Podemos dizer somente que na mesma temperatura, o valor obtido para o AZ1350 é 5 vezes menor que o obtido no presente caso. Isto indica que o processo difusivo no fotoresiste negativo Waycoat-SC parece ser mais rápido que no AZ1350.



## 1.5 - Modelos de Difusão em Polímeros

Meares propôs um modelo bastante simples para descrever o processo de difusão de pequenas moléculas em polímeros [56]. Neste modelo a energia de ativação,  $E_b$ , corresponde a energia necessária para vencer a coesão entre as moléculas do material e gerar uma cavidade cilíndrica, por onde as partículas podem realizar seu salto difusivo. Desta maneira a energia de ativação do processo de difusão, é escrita como o produto da densidade de energia de coesão do polímero,  $\rho_{EC}$ , pelo volume da cavidade, ou seja:

$$E_b = \rho_{EC} \cdot \lambda \cdot \pi \cdot \left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 \quad (5.4)$$

onde  $\sigma$  é o diâmetro de colisão das moléculas difundentes e  $\lambda$  o comprimento do salto. Portanto conhecendo  $\rho_{EC}$  e  $\sigma$ , podemos determinar  $\lambda$  a partir do valor de  $E_b$  determinado experimentalmente.

A densidade de energia de coesão do AZ1350, foi calculada seguindo o procedimento proposto por Small [23], obtendo-se o valor  $\rho_{EC} = 3.4 \text{ eV}/\text{Å}^3$ . De acordo com os dados disponíveis na literatura [57], o diâmetro de colisão dos gases nobres Kr e Xe são:  $\sigma_{Kr} = 3.61 \text{ Å}$  e  $\sigma_{Xe} = 4.05 \text{ Å}$ . Portanto sendo  $E_b = 100 \text{ meV}$ , obtemos a partir da expressão 5.4 os valores do comprimento de salto  $\lambda_{Kr} = 2.9 \text{ Å}$  e  $\lambda_{Xe} = 2.3 \text{ Å}$ . Estes valores podem ser comparados aos valores obtidos para a difusão de H, He, O, Ne e Ar em polivinil acetato [56] que situa-se na faixa de 7-12 Å. As diferenças encontradas podem ser atribuídas ao baixo valor da densidade de energia de coesão do polivinil acetato ( $\rho_{EC} = 2.6 \text{ eV}/\text{Å}^3$ ).

Devemos ter em mente, que o modelo proposto por Meares é um modelo bastante simplificado. Ele descreve o processo de difusão em um polímero como sendo similar a difusão em um meio quase líquido. Isto é uma aproximação que despreza tanto a estrutura molecular do material, quanto as interações entre macromoléculas. Entretanto, modelos mais elaborados, como os propostos por Brandt [58], Dibenedetto [59] e Pacé [60], não podem ser utilizados devido a falta de informações detalhadas sobre as propriedades físico-químicas do fotoresiste AZ1350.

## 2 - Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho, podem ser resumidos da seguinte maneira: os perfis de Kr e Xe, quando implantados a uma temperatura de 80 K no fotoresiste positivo AZ1350 ou no fotoresiste negativo Waycoat-SC, apresentam um perfil regular, com parâmetros de alcance bem reproduzidos pelos cálculos teóricos ZBL. Em temperaturas mais altas dois processos difusivos passam a ocorrer. Um processo lento, que ocorre na região danificada pela implantação via um mecanismo de aprisionamento e liberação (trapping e detrapping), e outro rápido, que ocorre na região mais profunda e não danificada, o qual é responsável pelo aparecimento da cauda que se estende ao interior da amostra.

Os íons de gás nobre (Kr e Xe) que durante a implantação, atingem a região livre de danos, são aqueles que participam deste processo de difusão rápida, como mostrado pelos experimentos em baixas temperaturas. Isto é confirmado pelos experimentos de irradiação. De fato, após danificarmos uniformemente uma amostra de AZ1350, o processo de difusão é inibido e dependendo da densidade de energia depositada pela irradiação obtemos um perfil de concentração regular, com parâmetros de alcance de acordo com os cálculos ZBL.

A comparação entre os resultados obtidos para Kr e Xe mostram que o mecanismo de difusão em ambos os casos é o mesmo. Entretanto os valores do coeficiente de difusão encontrados para o Kr são maiores que os determinados para o Xe, mostrando que o tamanho do íon implantado é importante para o mecanismo de difusão.

Uma comparação dos resultados obtidos para Xe e Cs, e Kr e Rb, mostram que tanto a energia de ativação do processo de difusão quanto a energia de liberação, é menor quando o íon implantado é quimicamente inerte. Isto indica que a formação de ligações químicas entre os íons Cs e Rb e os componentes do fotoresiste, possui um papel importante no processo de difusão térmica.

Finalizando, foi investigado a influência do fotoresiste alvo no processo de difusão do Xe, utilizando-se para isso o fotoresiste negativo Waycoat-SC. Uma comparação deste estudo com o realizado no AZ1350 indica que no Waycoat-SC o processo de difusão é mais rápido. Contudo, devido ao fato deste processo ocorrer em um intervalo muito estreito

de temperaturas, foi possível determinar o coeficiente de difusão somente a 230 K, sendo o valor obtido significativamente superior ao correspondente encontrado para o AZ1350.

## Apêndice I: Referências Bibliográficas

- [1] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark; Stopping and ranges of ions in solids; Pergamon Press (1978)
- [2] M.A. Kumarov, F.F. Kumakov; Energy loss and ion ranges in solids; Breach Sci. Publishers (1981)
- [3] G. Dearnaley, J.H. Freeman, R.S. Nelson, J. Stephen; Ion implantation; Noth-Holland Publishing (1973)
- [4] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharf; Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk. 36, nº 10 (1968)
- [5] O.B. Firsov; Sov. Phys. JETP 5 (1975) 1192
- [6] Goldstein; Classical mechanics - 8ª ed.; Addison Wesley (1971)
- [7] Jackson; Eletrodinamica classica - 2ª ed.; Guanabara Dois
- [8] G. Schiwietz; Phys. Rev. A42 (1990) 296
- [9] P.L. Grande, G. Schiwietz; Phys. Rev. A47 (1993) 1119
- [10] P.L. Grande, G. Schiwietz; Phys. Lett. A163 (1992) 439
- [11] H.H. Anderson, J.F. Ziegler; Hydrogen stopping powers and ranges in all elements; Pergamon Press (1977)
- [12] W. Brandt, M. Kittagawa; Phys. Rev. B; Vol. 25, nº 9, 1 May (1982) 5631
- [13] J.F. Ziegler; Helium stopping powers and ranges in all elements; Pergamon Press (1978)
- [14] J.F. Ziegler; Handbook of stopping cross-section for energetic ions in all elements; Pergamon Press (1978)
- [15] J.F. Ziegler, M. Manoyan; Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B; B35 (1988) 215
- [16] J.P. Biersack, L.G. Haggmark; Nucl. Instrum. and Methods; 174 (1980) 257
- [17] M. Behar, P.F.P. Fichtner, P.L. Grande, F.C. Zawislak; Mat. Sci. and Engineering R: Reports, Lausanne; V. R15, n. 1/2, July (1995) 1
- [18] J.M.G. Cowie; Polymers: Chemistry and physics of modern materials; Billing and Sons Ltda (1973)
- [19] W.D. Callister; Materials Science and Engineering - 3ª ed.; John Willey (1994)
- [20] I.I. Perepechko; An introduction to polymer physics; Mir Publishers (1978)

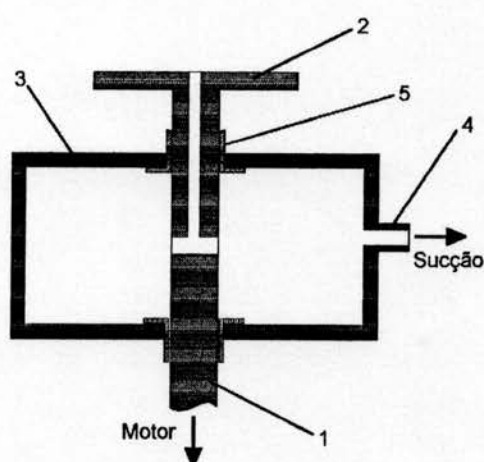
- [21] L.R.G. Treloar; The physics of rubber elasticity; Clarendon Press (1960)
- [22] P.J. Flory; Statistical mechanics of chain molecules; Interscience Publishers (1969)
- [23] D.W. Van Krevelen; Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions - 3<sup>a</sup> ed.; Elsevier (1990)
- [24] J. Brandrup, E.H. Immergut; Polymer handbook; John Wiley and Sons (1989)
- [25] I. Adesida; Nucl. Instrum. and Methods; 209/210 (1993)
- [26] O. Puglisi, A. Licciardello, L. Calcagno, G. Foti; Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B; B19/20 (1987)
- [27] T. Vekatesan, L. Calcagno, B.S. Elman, G. Foti; Ion beam modifications on insulators - cap. 8 (ed. P. Mazzoldi and G.W. Arnold); Elsevier (1987)
- [28] T.M. Hall, A. Wagner, L.F. Thompson; J. of Appl. Phys.; 53(6) June (1982)
- [29] L. Calcagno, G. Foti; Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B; B19/20 (1987)
- [30] I.H. Loh, R.W. Olivier, P. Sioshansi; Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B; B34 (1988)
- [31] M. Behar, P.L. Grande, L. Amaral, J.R. Kaschny, F.C. Zawislak, R.B. Guimaraes, J.P. Biersack, D. Fink; Phys. Rev. B; Vol. 41, n° 2, 1 April (1990) 6145
- [32] R.B. Guimaraes, L. Amaral, R.P. Livi, J.P. de Souza, M. Behar, F.C. Zawislak; Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B; B19/20 (1988) 419
- [33] R.B. Guimaraes, L. Amaral, M. Behar, D. Fink, F.C. Zawislak; Journal of Mat. Research, 3 (1988) 1422
- [34] R.B. Guimaraes, L. Amaral, M. Behar, D.Fink, F.C. Zawislak; Journal of Applied Phys. 63 (1988) 1083
- [35] P.E. Gise, R. Blanchard; Semiconductor and integrated circuit fabrication techniques - Fairchild Corporation; Reston Publishing Co. (1979)
- [36] F.H. Dill; IEEE Trans. on Electron Devices; Vol. ED-22, n° 7, July (1975)
- [37] W. Kern, D.A. Puotinen; RCA Review; June (1970) 187
- [38] D.E. Borside, C.W. Macosko, L.E. Sciven ; J. of Electrochemical Soc.; Vol. 138, n° 1, January (1991) 317
- [39] A.G. Emslie, F.T. Bonner and L.G. Peck; J. of Appl. Phys.; Vol. 29, n° 5, May (1958) 858
- [40] L.F. Thompson, R.E. Kerwin; Annual Report of Materials Sci., Vol. 6 (1976)
- [41] Shipley Company, 2300 Washington Street, Newton, MA 02162 - USA
- [42] Olin-Hunt Inc., West Paterson, N.J. 07424 - USA

- [43] High Voltage Engineering Europe B.V.; P.O.Box 99, 3800 AB Amersfoort, The Netherlands
- [44] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet; Backscattering spectrometry; Academic Press (1978)
- [45] EG & G Ortec - Nuclear Systems and Electronics; 100 Midland Road, Tennessee 37831-0895 - USA
- [46] J.R. Kaschny; Instituto de Física - UFRGS (comunicação privada)
- [47] M. Behar, L. Amaral, J.R. Kaschny, F.C. Zawislak; Phys. Lett. A 148 (1990) 104
- [48] J.R. Kaschny, L. Amaral, M. Behar; Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, B 59/60 (1991)
- [49] J.R. Kaschny, M. Behar; Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, 88 (1994) 267
- [50] B.S. Bokshtein; Difusión en Metales; Editorial Mir (1980)
- [51] J. Crank; Mathematics of diffusion; Clarendon Press (Oxford)
- [52] G.D. Smith; Numerical solution of partial differential equations: Finite difference methods- 2<sup>a</sup> ed.; Clarendon Press (Oxford), (1978)
- [53] R.L. Maltez, L. Amaral, M. Behar, R.B. Guimaraes, D. Fink; Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B 46 (1990) 350
- [54] R.L. Maltez, L. Amaral, M. Behar, F.C. Zawislak; Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B 80/81 (1993) 1316
- [55] J.P. Biersack; Radiation Effects, Vol. 19 (1973)
- [56] P. Meares, J. Am. Chem. Soc., 76 July 5 (1954) 3415
- [57] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird; Molecular theory of gases and liquids; John Willey and Sons (1954)
- [58] W.W. Brandt, J. Phys. Chem., 63 (1959) 1080
- [59] D.R. Paul, A.T. Dibenedetto, J. of Pol. Sci.: Part C, No. 10 (1965) 17
- [60] R.J. Pace et al., J. Pol. Sci.: Pol. Phys. Edition, Vol. 17 (1979) 437 and 1675

## Apêndice II: Centrifugador

O centrifugador (spinner) é um dispositivo bastante simples, tipicamente usado para a deposição de fotoresistes. Para a confecção das amostras utilizadas neste trabalho, foi construído um centrifugador a partir de um motor síncrono para corrente alternada (“gaiola de esquilo”). A utilização deste tipo de motor facilitou bastante a construção do equipamento, fornecendo pouca vibração mecânica. Contudo, devido as características deste motor, a operação ficou limitada a uma única velocidade (3570 RPM).

Na figura II.1 é mostrado um corte transversal do dispositivo. Como podemos observar, é acoplado diretamente ao eixo do motor um segundo eixo (1) possuindo furos pelos quais será efetuada a sucção que tem como finalidade prender a amostra (“wafer” de silício com 2 polegadas de diâmetro) colocada sobre o prato (2). O eixo (1) é colocado em uma pequena câmara (3) na qual é conectada uma bomba de vácuo responsável pela sucção (4), sendo a vedação feita por duas buchas de PVC (5). O controle de tempo de centrifugação é feito por um temporizador eletrônico, que é também responsável pelo acionamento da sucção via uma válvula pneumática controlada por um solenóide.



**Figura II.1:** Corte transversal do centrifugador: (1) eixo, (2) suporte da amostra (prato), (3) câmara, (4) conexão para a bomba de sucção e (5) buchas de PVC.

## Apêndice III: Análise de Dados

No estudo de um processo de difusão utilizando a técnica de RBS, temos que efetuar além do tratamento de dados tradicional, uma análise da forma do espectro obtido. Esta análise é baseada no ajuste numérico do perfil de concentração, que torna possível a determinação dos parâmetros relevantes ao processo. Para isto existe basicamente dois procedimentos. O primeiro é baseado em uma solução analítica conhecida para a equação de difusão. Neste caso é tipicamente usado um ajuste por mínimos quadrados de uma expressão matemática. Isto limita o número de possibilidades pois implica na determinação da solução analítica de um problema de contorno que em vários casos é uma tarefa bastante complicada.

O segundo método consiste em, dadas as condições iniciais e de contorno necessárias, resolvermos numericamente a equação diferencial da difusão via um algoritmo iterativo. Isto entretanto implica em mapearmos o conjunto de parâmetros pertinentes ao problema associando diferentes valores até obtermos um ajuste adequado do perfil medido.

Com relação ao estudo do processo de difusão aqui considerado, deve-se ter em mente que o processo de implantação provoca profundas alterações no polímero. Isto se deve a danificação induzida no material pela interação dos projéteis (íons) com os átomos que compõem o polímero via a deposição de energia pelos mecanismos nuclear (colisões) e eletrônico (ionização, excitação, ....) de freamento. Estas modificações podem resultar na amorfização do material, cisão das macromoléculas, surgimento de crosslinks, etc. Portanto para efetuar a análise dos dados experimentais assumimos que o mecanismo de migração obedece a lei de Fick sendo contudo acompanhado por um processo de aprisionamento (trapping) e liberação (detrapping) que atua na região danificada.

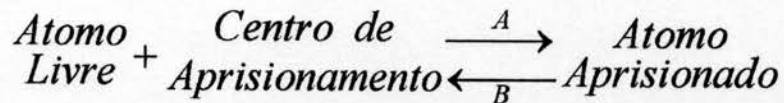
Assumindo a existência de um único tipo de centros de aprisionamento homogeneamente distribuídos na região danificada e supondo que o mecanismo de trapping e detrapping segue um comportamento análogo ao de uma reação química homogênea de primeira ordem, temos que o processo difusivo pode ser descrito pelas equações:



$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) - \frac{\partial C_t}{\partial t} \quad (\text{III.1a})$$

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = A \cdot C_f - B \cdot C_t \quad (\text{III.1b})$$

onde  $C_f=C_f(x,t)$  e  $C_t=C_t(x,t)$  são as concentrações de átomos difundentes (soluto) livres e aprisionados, respectivamente, dados em função da profundidade,  $x$ , e do tempo,  $t$ .  $D=D(x)$  é o coeficiente de difusão (dado em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) e os parâmetros  $A=A(x)$  e  $B=B(x)$  dizem respeito as taxas de aprisionamento e liberação (dadas em  $\text{s}^{-1}$ ), desempenhando papéis similares as constantes de reação direta e inversa tal como no processo químico mencionado, ou seja:



Adicionalmente temos que a concentração total de átomos de soluto,  $C=C(x,t)$ , será:

$$C = C_f + C_t \quad (\text{III.2})$$

Devido a dificuldade em resolver analiticamente estas equações diferenciais foi usado o método das diferenças finitas para resolvê-las numericamente.

A solução numérica deste problema implica em dividirmos o perfil inicial de concentração em intervalos de profundidade iguais,  $\Delta x$ , cada um correspondendo a um canal do espectro RBS. A difusão das partículas de cada um destes intervalos é tratada individualmente sendo o resultado de todas as contribuições somadas para a obtenção de um novo perfil que corresponderá ao perfil de concentração após ter transcorrido um intervalo de tempo  $\Delta t$ . Este procedimento é repetido iterativamente até se obter um perfil que coincida com o experimental.

Neste método os parâmetros  $D$ ,  $A$  e  $B$  são substituídos por parâmetros adimensionais  $Q$ ,  $W$  e  $S$  definidos pelas expressões:

$$D \cdot t_a = N \cdot \Delta x^2 \cdot Q \quad (\text{III.3a})$$

$$A \cdot t_a = N \cdot W \quad (\text{III.3b})$$

$$B \cdot t_a = N \cdot S \quad (\text{III.3c})$$

onde  $t_a$  é o tempo de recozimento,  $\Delta x$  a largura do passo em profundidade e  $N$  o número de iterações executadas, sendo que cada iteração será equivalente a um passo no tempo  $\Delta t = t_a/N$ . Como o tempo de recozimento é um parâmetro fixado pelo experimento e como o valor de  $\Delta x$  corresponde a largura em profundidade de um canal do espectro RBS, os três parâmetros livres pertencerão ao conjunto  $\{N, Q, W, S\}$ . Desta forma deve-se fixar o valor de qualquer um destes parâmetros e variar os demais até ser obtido um bom ajuste do perfil de concentração medido.

Por conveniência foi escolhido fixar o valor de  $Q$  e variar o valor de  $W$  e  $S$  que são fornecidos ao programa como parâmetros de entrada. Portanto o número de iterações  $N$  irá ser aquele que proporcionar o melhor ajuste.

A escolha dos parâmetros  $W$  e  $S$  é, contudo, uma tarefa bastante trabalhosa pois, apesar de obedecer certos critérios, somente é possível descobrir se são ou não adequados pela qualidade do ajuste obtido. Um sumário dos critérios adotados é mostrado na tabela III.1.

Condições de contorno		
(i) Superfície da amostra ( $x=0$ ): Evaporação		
(ii) Interface filme-substrato: Reflexão		
Condições de iniciais ( $t = 0$ )		
(i) Perfil inicial: Corresponde ao perfil medido antes de dado um recozimento.		
(ii) Condição adicional: Uma fração $F_m(\%)$ dos átomos implantados estão imobilizados na região danificada pela implantação.		
Parâmetros de Ajuste		
Parâmetro fornecido ao programa	Parâmetro de interesse	Critério adotado
$Q$	$D = N \cdot Q \cdot \Delta x^2 / t_a$	Valor constante independente da profundidade ( $Q = \text{constante}$ ).
$S$	$B = N \cdot S / t_a$	Valor constante independente da profundidade ( $S = \text{constante}$ ).
$W$	$A = N \cdot W / t_a$	Valor proporcional ao perfil de danificação calculado pelo programa TRIM ( $W$ proporcional aos danos).

**Tabela III.1:** Relação dos critérios adotados para os ajustes usados na análise dos dados.

Devido adicionalmente ao fato do método proporcionar um acompanhamento da evolução temporal do processo difusivo, surge ainda um novo vínculo pois a escolha correta deverá fornecer um bom ajuste dos dados para qualquer tempo de recozimento. Portanto se por exemplo fixarmos o valor da temperatura e efetuarmos recozimentos em tempos diferentes (recozimentos isotérmicos) os valores de W e S deverão ser aqueles que proporcionam a evolução temporal adequada. Isto restringe bastante o número de possibilidades dificultando ainda mais a procura destes valores.

Este método foi implementado originalmente em um computador Cobra-1400 (Eclipse - Data General) e posteriormente transportado para um micro computador IBM-PC 486/DX2.

## Apêndice IV: Publicações

Neste apêndice estão relacionados as publicações efetuadas durante o presente trabalho. Em anexo pode ser encontrado as copias destes artigos.

- M. Behar, L. Amaral, J.R. Kaschny, F.C. Zawislak;  
Phys. Lett. A, Vol. 148, n° 1,2 (1990) 104-106
- J.R. Kaschny, L. Amaral, M. Behar;  
Nuclear Instrum. and Methods in Phys. Res. B 59/60 (1991) 1281-1284
- J.R. Kaschny, M. Behar;  
Nuclear Instrum. and Methods in Phys. Res. B 88 (1994) 267-274
- J.R. Kaschny, M. Behar;  
aceito para publicação em Nuclear Instrum. and Methods in Phys. Res. B

## Low temperature diffusion study of Xe implanted into a photoresist film

M. Behar, L. Amaral, J.R. Kaschny and F.C. Zawislak

*Instituto de Física, UFRGS, 91500 Porto Alegre, RS, Brazil*

Received 12 April 1990; accepted for publication 1 June 1990

Communicated by J.I. Budnick

We report on low temperature diffusion results of Xe implanted at 90 K into a AZ1350 photoresist. The as implanted Xe spectrum shows a regular profile with range parameters well reproduced by the theory. Successive annealings performed in the temperature range 90–293 K reveal the existence of two diffusional processes. A slow one which occurs in the near surface region and a rapid one (in the deeper zone) which is responsible for the appearance of a penetrating tail directed toward the bulk.

Recently we have performed a systematic depth profile study for a variety of ions ( $5 \leq Z \leq 83$ ) implanted into polymers [1,2]. Most of the elements exhibit regular profiles with range parameters well reproduced by the calculations of Ziegler, Biersack and Littmark [3] via the Monte Carlo TRIM code [4]. Exceptions are light ions [5,6] and noble gases [7]. Experiments performed with Ar, Kr and Xe [2,7] implanted at room temperature into photoresist films have shown the following characteristics: (a) the experimental projected ranges ( $R_p$ ) are systematically and significantly lower than the ones predicted by the ZBL theory, (b) implantations performed with Xe and Cs (the nearest Xe isotope) under identical conditions of energy and fluence have led to different peak concentrations, the Xe one being almost half of that corresponding to Cs, (c) the Xe, Ar and Kr implanted profiles display, in addition to the regular Gaussian shape, a penetrating tail directed toward the bulk and (d) isothermal annealing performed at room temperature on Xe and Kr implanted samples for periods ranging from 5 min up to 60 days have not shown any subsequent change in the implanted profiles. All these facts indicate that the noble gases diffuse rapidly during or immediately after the implantation following a non-regular mechanism.

Therefore it should be interesting to investigate in detail the diffusional behavior of noble gases im-

planted in polymers. With this aim we have implanted Xe in AZ1350 photoresist films at 90 K and studied the thermal diffusion of the implanted ions in the temperature range 90–293 K.

Clean silicon wafers were spin coated with 0.5  $\mu\text{m}$  thick AZ1350 photoresist films and then baked for 20 min at 90°C. Small pieces of the wafers were subsequently Xe implanted at 80 keV with  $1.6 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup> fluence. The implantations were performed at low temperature (90 K) at the 400 keV ion implanter of the Institute of Physics, Porto Alegre. Depth profiles were obtained via the RBS technique using 760 keV  $\alpha$  particles from the same implanter. Back-scattered particles were registered by a silicon surface barrier detector placed at 160° with respect to the beam direction. The electronic resolution of the system was better than 14 keV. Isothermal annealings were performed in situ at 180, 210, 240, 270 and 293 K for 15 min each. After each annealing a corresponding RBS spectrum was recorded.

In fig. 1 is displayed the as implanted Xe spectrum. It shows a regular Gaussian shape with range parameters  $R_p = 580 \text{ \AA}$  and  $\Delta R_p = 190 \text{ \AA}$  which agree quite well (within 10%) with those derived from the TRIM calculations [4]. The annealing performed at 180 K produces a drastic change in the RBS spectrum – see fig. 1. There is a narrowing of the as implanted profile and a long tail appears, directed toward the bulk. Further annealings performed from

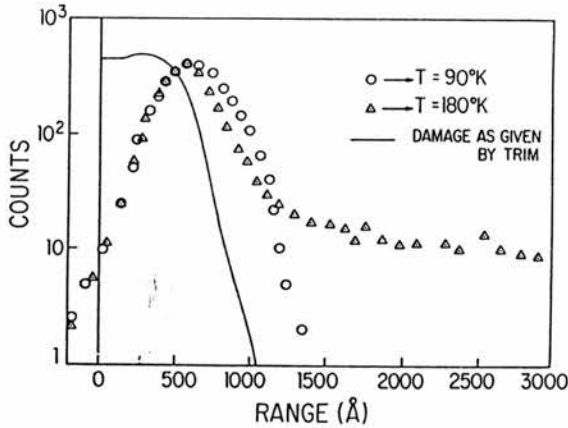


Fig. 1. RBS spectra of Xe implanted at 90 K into a AZ1350 photoresist sample (circles) and after annealing performed at 180 K (diamonds). The full line indicates the damage produced by the implantation process as calculated by TRIM [4].

210 up to 293 K show the following features. (a) In the near surface region (up to 500 Å) there are no major changes. There is a small diminution in the peak concentration, and a slight narrowing of the peak. (b) The diffusion process proceeds basically in the deeper zone (depth larger than 600 Å) and is mainly directed toward the bulk. (c) The 293 K annealings performed for periods from 15 min up to 3 days do not produce any noticeable change in the whole RBS spectrum. At this stage the range parameters have the following values:  $R_p = 500$  Å and  $\Delta R_p = 150$  Å as a consequence of the preferential diffusion process.

The mentioned features can be understood on the following basis. The implantation process produces a damage in the photoresist which, according to the TRIM calculations, goes from the surface up to approximately 500 Å – see fig. 1. In this region the implanted ions are trapped by the damage so the diffusion process is slow and proceeds (very likely) via a trapping–detrapping mechanism. On the other side in the deeper zone the trapping probability is zero, due basically to two reasons. First, the absence of damage produced by the implantation process. Second, because the noble gases are not chemically bound to the components of the photoresist (at variance with what occurs with other elements like Bi, Cs, Rb, etc.). As a consequence, in this zone the diffusion goes faster than in the near surface region.

Therefore the annealing process activates two types of diffusion mechanism: a slow one in the damaged region and a fast one in the deeper zone.

In order to analyse the diffusion data in the undamaged region we have assumed that the Xe atoms follow a function of the type

$$C(x, t) = C_0 (\pi Dt)^{1/2} \exp(-x^2/4Dt),$$

where  $C_0$  is the concentration of mobile Xe atoms,  $D$  is the diffusion coefficient and  $x$  is the diffusion depth.

This solution gives straight  $C$  versus  $x^2$  plots as shown in fig. 2. Diffusion coefficients are quoted in table 1 together with the corresponding annealing temperatures. In fig. 3 are displayed the diffusion coefficients as a function of  $T^{-1}$ . As can be observed the experimental  $D$  values follow a straight line in-

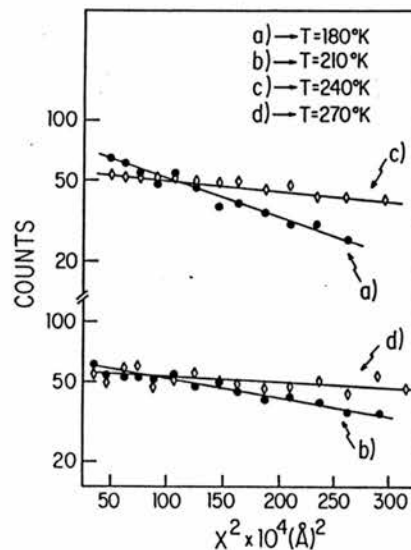


Fig. 2. Penetration profile in the undamaged region. The origin of the depth diffusion was taken at 500 Å where the damage as calculated by TRIM was found to be negligible.

Table 1  
Diffusion coefficients of Xe in AZ1350 photoresist.

Temperature (K)	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
180	$9 \times 10^{-14}$
210	$1.3 \times 10^{-13}$
240	$2.6 \times 10^{-13}$
273	$3.4 \times 10^{-13}$

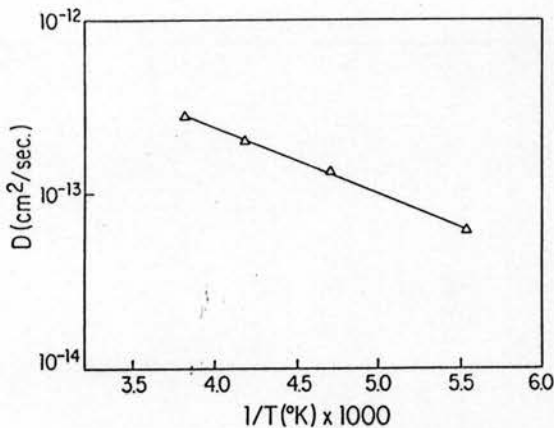


Fig. 3. Xe diffusion coefficients as function of  $T^{-1}$ .

dicating an Arrhenius type of behavior:

$$D = D_0 \exp(-E_b/kT)$$

with activation energy  $E_b = 80$  meV.

To our knowledge, this is the first time that a study of noble gas diffusion into a novolitic photoresist film is performed. Previous works have concerned the diffusion of He, Ne and Ar in polyvinyl-acetate [8] or copolymers of the type ethylene-polyene [9] and were done in a much restricted and higher temperature range (typically 0–50°C). In these cases activation energies of the order of 200 to 500 meV were obtained. On the other hand a very recent diffusional study performed with Bi implanted into AZ1350 film [10] in a 30–400°C temperature range has shown several features in common with the present experiment and some discrepancies. Among them the most important are the following. First, the Bi atoms show a regular profile after the room temperature implantation. There is no trace of a penetrating tail directed toward the bulk. Second, the activation energy which characterizes the regular Bi diffusion in the undamaged region is,  $E_d = 220$  meV. This value

is three times larger than the one obtained in the present experiment. Both results should be attributed to the existence of chemical bounds of Bi with the components of the photoresist, bounds which are absent in the Xe case.

In summary, the results of the present work show that at low temperature the Xe implanted ions exhibit a regular profile characterized by range parameters which are in good agreement with those extracted from the theory. For higher temperatures two diffusional processes take place. A slow one, which occurs in the damaged region, and a rapid one (in the deeper zone), which is responsible for the penetrating tail directed toward the bulk.

## References

- [1] R.B. Guimarães, M. Behar, R.P. Livi, J.P. de Souza, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 1322.
- [2] R.B. Guimarães, M. Behar, R.P. Livi, J.P. de Souza, L. Amaral, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, *Nucl. Instrum. Methods* 19/20 (1987) 882.
- [3] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, in: *Stopping and rays of ions in solids*, Vol. 1, ed. J.F. Ziegler (Pergamon Press, New York, 1985).
- [4] J.P. Biersack and L.G. Haggemark, *Nucl. Instrum. Methods* 174 (1980) 257.
- [5] R.B. Guimarães, L. Amaral, M. Behar, F.C. Zawislak and D. Fink, *Nucl. Instrum. Methods B* 39 (1989) 800.
- [6] R.B. Guimarães, L. Amaral, M. Behar, P.F.P. Fichtner, F.C. Zawislak and D. Fink, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 2083.
- [7] M. Behar, L. Amaral, J. Kaschny, F.C. Zawislak, D. Fink and R.B. Guimarães, to be published in *Nucl. Instrum. Methods B*.
- [8] P. Meares, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 3415.
- [9] A.T. Di Benedetto, *J. Polym. Sci. A 1* (1963) 3459.
- [10] M. Behar, R.B. Guimarães, P.L. Grande, L. Amaral, J.P. Biersack, D. Fink, J.R. Kaschny and F.C. Zawislak, to be published in *Phys. Rev. B*.

## Low-temperature diffusion study of Xe implanted into a polymer film

J.R. Kaschny, L. Amaral and M. Behar

*Instituto de Física, UFRGS, C.P. 15051, 91500 Porto Alegre, Brasil*

We have studied the low-temperature diffusion behavior of Xe implanted into a polymer film. The as-implanted profile shows a regular shape with range parameters well reproduced by current theories. Successive anneals performed in the 90–293 K range reveal the existence of two diffusional processes. A slow one in the near-surface region which makes use of a trapping–detrapping mechanism and a regular rapid one, in the deeper zone, which is responsible for the appearance of a penetrating tail directed toward the bulk. For three implanted fluences (4, 8 and  $16 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>) the diffusion coefficients obtained follow an Arrhenius plot behavior characterized by an activation energy  $E_b = 90$  meV.

### 1. Introduction

Recent range experiments performed with noble gases [1,2] implanted into a polymer films have shown several particular features. Among them the most significant are the following: (a) The Xe-, Ar- and Kr-implanted profiles, display in addition to the regular Gaussian shape a penetrating tail, directed toward the bulk. (b) The implanted peak concentration differs for as much as 50% from the nominal one. The difference is strongly dependent on the type of ion (Kr, Ar or Xe) and implanted fluence. (c) Isothermal annealings performed at room temperature on Xe- and Kr-implanted samples for periods ranging from 5 min up to 60 days have not shown any subsequent change in the implanted profiles. All these facts indicate that the noble gases diffuse rapidly during or immediately after the implantation following a nonregular mechanism.

Therefore it is interesting to investigate in detail the diffusional behavior of noble gases implanted into polymers. With this aim we have Xe implanted into a photoresist film at 90 K and studied the thermal diffusion behavior in the 90–293 K temperature range. The depth profiles were analyzed using the Rutherford backscattering technique (RBS).

### 2. Experimental details and results

Clean silicon wafers were spin coated with 0.5  $\mu\text{m}$  thick AZ1350 photoresist film and then baked for 20 min at 90 °C. Small pieces of the wafers were Xe implanted at 80 keV with three different fluences,  $\phi = 4, 8$  and  $16 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>. The implantations were performed at low temperature (90 K) at the 400 kV ion implanter of the Institute of Physics, Porto Alegre. The

beam current densities were less than 50 nA/cm<sup>2</sup> in order to avoid damage of the implanted samples. It should be mentioned that in general, the implantation process produces chemical modifications in the photoresist. However, in the present case we have not observed appreciable carbonization or shrinking of the photoresist film. This situation should be attributed to the fact that the implanted fluences were not so high.

Depth profiles were obtained via RBS analysis using 760 keV  $\alpha$  particles from the same implanter. The backscattered  $\alpha$  particles were detected by a Si(Li) surface barrier detector placed at 160° with respect to the beam direction. The overall resolution of the system was better than 13 keV. The beam spot on the sample was changed whenever the  $\alpha$  dose reached  $2 \times 10^{13}$  at./cm<sup>2</sup>. This procedure was followed to avoid compaction effects and the formation of carbon-rich regions as a consequence of large  $\alpha$  radiation fluences. The energy to depth conversion was done using the stopping power data as reported in ref. [3].

The isothermal annealings were performed “in situ” at the same RBS chamber. They were done at 180, 210, 240, 270 and 293 K for 15 min each. After each annealing a corresponding RBS spectrum was recorded.

In fig. 1 is shown the as-implanted,  $\phi = 1.6 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> Xe spectrum. It shows a regular Gaussian shape with range parameters ( $R_p = 580$  Å and  $\Delta R_p = 190$  Å) well reproduced by the Ziegler, Biersack and Littmark calculations [3] via the Monte Carlo TRIM program [4]. The annealing performed at 180 K produces a drastic change in the RBS spectrum – see fig. 1. There is a narrowing of the as-implanted profile and appearance of a long tail directed toward the bulk.

Further annealings performed in the 210 to 293 K temperature range show the following features:

(a) In the near-surface regions (up to 500 Å) a slow



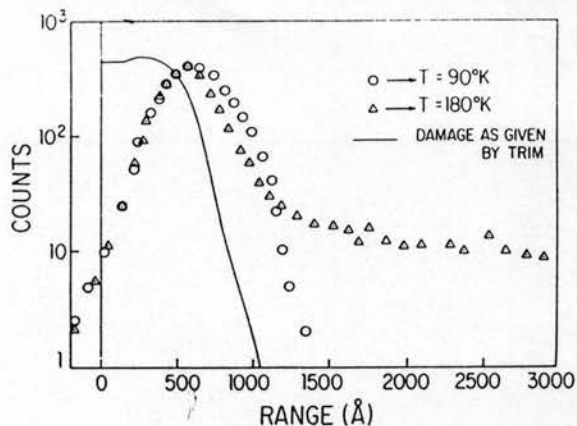


Fig. 1. RBS spectra of: Xe implanted at 90 K ( $\phi = 1.6 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>) into an AZ1350 photoresist sample (circles) and after annealing performed at 180 K (triangles). The full line indicates the damage produced by the implantation process as calculated by TRIM linear scale (arbitrary units) [4].

diffusion process is observed, causing a diminution of the peak concentration and a slight broadening of the peak;

- The diffusion proceeds basically and rapidly in the deeper zone ( $x > 600$  Å);
- The 293 K annealings performed for periods ranging between 15 min up to 3 days do not produce any further change in the whole spectrum.

These features were basically observed for the other samples implanted with different fluences. However, the percentage of ions which participate in the diffusion process after the first annealing (at 180 K) is strongly dependent on the implanted fluence. This fact is illustrated in fig. 2 where the as-implanted  $8 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> spectrum, together with the one obtained after

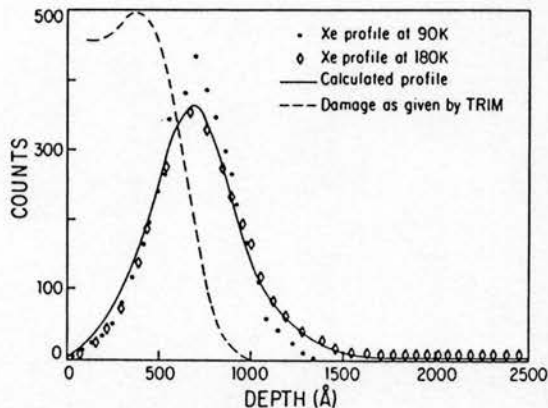


Fig. 2. RBS spectra of: Xe implanted at 90 K ( $\phi = 8 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>) into AZ1350 photoresist film (full circles) and after annealing performed at 180 K (diamonds). The dashed line indicates the damage as given by TRIM linear scale (arbitrary units) and the full line the calculated diffusion profile.

15 min of annealing at 180 K are shown. The total percentage of ions which have diffused is ~22%, as compared with 14% for the  $\phi = 1.6 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup> fluence, and ~40% for the  $\phi = 4 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> case.

The above-mentioned features can be tentatively explained on the following basis. The implantation process produces damage in the photoresist which according to the TRIM calculations ranges from the surface up to ~500 Å. In this region the implanted ions can be trapped by the damage, so the diffusion process is slow and proceeds via a trapping–detrapping mechanism. On the other side in the deeper zone the trapping probability is zero, due basically to two reasons. First, the absence of damage produced by the implantation process. Second, because the noble gases are not chemically bound to the components of the photoresist (at variance with what occurs with other elements like Bi, Cs, Sn, F, etc.). As a consequence in this zone the diffusion goes faster than in the near-surface region.

In order to analyse the present data we have assumed that the diffusion mechanism follows a trapping–detrapping mechanism. We assume a model where there is only one kind of traps, homogeneously distributed in the damaged region as calculated by the TRIM program – see fig. 2. We define  $B$  as the probability rate for thermal ion detrapping and  $A$  as the probability rate for ion trapping.

Therefore the differential equations which have to be solved are

$$\frac{df}{dt} = D \frac{d^2f}{dx^2} - Af + B\tau, \quad f = f(x, t), \quad (1)$$

$$\frac{d\tau}{dt} = Af - B\tau, \quad \tau = \tau(x, t), \quad (2)$$

where the symbols  $f$  and  $\tau$  denote free and trapped atoms respectively. In addition

$$C = f + \tau, \quad (3)$$

where  $C$  denotes the total ion concentration.

We have used a numerical approach, the so-called “finite difference method” in order to resolve the differential eqs. (1) and (2). In this approach the whole depth profile of a given distribution is divided into single channels. The diffusion of each channel is treated subsequently and the product of all diffused contributions of each channel are summed up in order to construct a new profile. Further details of this method can be found, for example, in ref. [5].

In fig. 2 the results obtained after the application of the afore-mentioned method for the  $\phi = 8 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> implanted sample are shown. The full points represent the as-implanted profile, the open points the ion distribution after annealing at 180 K for 15 min. The trapping profile was chosen following the TRIM calculation. It was assumed that 50% of the ions which are in the damage region are initially trapped. The

Table 1  
Parameters used as input in order to obtain the calculated diffusional profiles

Implanted fluence [Xe/cm <sup>2</sup> ]	Percentage of initially trapped atoms [%]	Trapping rate <i>A</i> [s <sup>-1</sup> ]	Detrapping rate <i>B</i> [s <sup>-1</sup> ]
4 × 10 <sup>14</sup>	25	7.5 × 10 <sup>-4</sup>	8 × 10 <sup>-6</sup>
8 × 10 <sup>14</sup>	50	1.3 × 10 <sup>-3</sup>	7 × 10 <sup>-6</sup>
1.6 × 10 <sup>15</sup>	75	2.6 × 10 <sup>-3</sup>	6 × 10 <sup>-6</sup>

detrapping probability rate, *B*, was taken as 7 × 10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup> and the trapping rate, *A*, as 1.3 × 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Starting from the initial profile the program provides the distribution shown with a full line in fig. 2. As can be observed the agreement between the calculated and experimental results is quite satisfactory except for the near-surface region, where the experimental diffusion seems to be slower than the calculated one. The extracted diffusion coefficient is  $D = 2.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

This procedure has been repeated for all the studied temperatures and implanted fluences. The parameters used as input for the program which calculates the diffusion profiles are shown in table 1. The annealing temperatures, and diffusion coefficients obtained for each implanted fluence are displayed in table 2.

In fig. 3 are displayed the diffusion coefficients as a function of  $T^{-1}$ . As can be observed all the experimental *D* values follow straight lines indicating an Arrhenius type of behavior:

$$D = D_0 \exp(-E_b/KT).$$

The pre-exponential factors *D*<sub>0</sub> and activation energies obtained for each implanted fluence, are also displayed in table 2. It can be observed that the *E*<sub>b</sub> and *D*<sub>0</sub> values are very similar, so common values *E*<sub>b</sub> = 90 meV and *D*<sub>0</sub> = 8 × 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> can be adopted, respectively.

To our knowledge, this is the first time that a noble gas diffusion study is performed into a novolithic photoresist film. Previous works have concerned with diffusion of He, Ne and Ar in polyvinyl-acetate [6] or

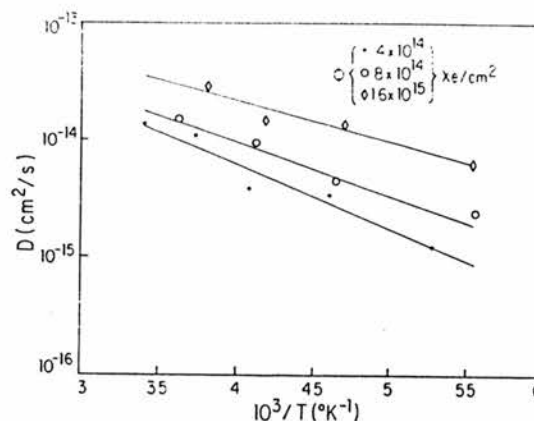


Fig. 3. Xe diffusion coefficients for  $\phi = 4, 8 \times 10^{14}$  and  $1.6 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> as function of  $T^{-1}$ .

copolymers of the type ethylene-polyene [7] and were done in a much restricted and higher temperature range (typically 0–50 °C). In these cases activation energies of the order of 200 to 500 meV were obtained. On the other hand a very recent diffusional study performed with Bi implanted into AZ1350 film [5] in a 30–400 °C temperature range have shown several common features with the present experiment and some peculiarities. Among them the most important are the following. First, the Bi atoms show a regular profile after the room-temperature implantation. There is no trace of a penetrating tail directed toward the bulk. Second, the activation energy which characterizes the regular Bi diffusion in the undamaged region is, *E*<sub>b</sub> = 220 meV. This value is almost 2½ times larger than the one obtained in the present experiment. This fact should be attributed to the existence of Bi chemical bounds with the components of the photoresist, bounds which are absent in the Xe case.

In summary, the results of the present work show that at low temperature the Xe implanted into novolithic resist exhibits a regular profile characterized by range parameters which are in good agreement with those extracted from the ZBL theory. For higher tem-

Table 2

Fluences, annealing temperatures, diffusivities and diffusion parameters obtained in the present experiment

<i>T</i> [K]	Fluence								
	4 × 10 <sup>14</sup> Xe/cm <sup>2</sup>			8 × 10 <sup>14</sup> Xe/cm <sup>2</sup>			1.6 × 10 <sup>15</sup> Xe/cm <sup>2</sup>		
	<i>D</i> [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	<i>D</i> <sub>0</sub> [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	<i>E</i> <sub>b</sub> [meV]	<i>D</i> [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	<i>D</i> <sub>0</sub> [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	<i>E</i> <sub>b</sub> [meV]	<i>D</i> [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	<i>D</i> <sub>0</sub> [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	<i>E</i> <sub>b</sub> [meV]
180	1.2 × 10 <sup>-15</sup>			2.2 × 10 <sup>-15</sup>			6.2 × 10 <sup>-15</sup>		
210	3.4 × 10 <sup>-15</sup>			2.6 × 10 <sup>-15</sup>			1.2 × 10 <sup>-14</sup>		
240	4.0 × 10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-12</sup>	105	1.1 × 10 <sup>-14</sup>	6 × 10 <sup>-13</sup>	90	1.5 × 10 <sup>-14</sup>	7 × 10 <sup>-13</sup>	75
273	1.1 × 10 <sup>-14</sup>			1.5 × 10 <sup>-14</sup>			3.0 × 10 <sup>-14</sup>		
293	1.3 × 10 <sup>-14</sup>								

peratures diffusional processes take place. A slow one, which occurs in the damaged region, through a trapping-detrapping mechanism and a rapid one (in the deeper zone) which is responsible for the penetrating tail directed toward the bulk.

#### References

- [1] R.B. Guimarães, M. Behar, R.P. Livi, J.P. de Souza, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 1322.
- [2] R.B. Guimarães, M. Behar, R.P. Livi, J.P. de Souza, L. Amaral, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, *Nucl. Instr. and Meth.* B19/20 (1987) 882.
- [3] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, in: *Stopping and Ranges of Ions in Solids*, vol. 1, ed. J.F. Ziegler (Pergamon, New York, 1985).
- [4] J.P. Biersack and L.G. Haggemark, *Nucl. Instr. and Meth.* 174 (1980) 257.
- [5] M. Behar, R.B. Guimarães, P.L. Grande, L. Amaral, J.P. Biersack, D. Fink, J.R. Kaschny and F.C. Zawislak, *Phys. Rev.* B41 (1990) 6145.
- [6] P. Meares, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 3415.
- [7] A.T. Di Benedetto, *J. Polym. Sci.* A1 (1963) 3459.

## Thermal diffusion study of Xe and Cs implanted into a polymer film

J.R. Kaschny and M. Behar \*

*Instituto de Física - UFRGS, C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil*

Received 15 November 1993 and in revised form 14 January 1994

We report the results of thermal diffusion studies of Xe and Cs implanted into an AZ1350 photoresist film. The Xe ions were implanted at 80 K, the depth profiles were determined "in situ" using the Rutherford backscattering technique in a 90-573 K temperature range. The extracted diffusion coefficients follow an Arrhenius type of behavior with an activation energy  $E_b = 100$  meV. Similar studies performed with Cs in a 273-573 K temperature range show that the diffusional process is characterized by an activation energy  $E_b = 205$  meV. The difference between the Cs and Xe activation energies should be attributed to Cs-photoresist chemical bonds. It is shown that the diffusion process follows a trapping-detrapping mechanism. It is found that the Xe detrapping energy is  $E_t = 230$  meV and the Cs is  $E_t = 340$  meV respectively. These facts are strong indications that the Cs-photoresist bonds play an important role in the thermal diffusional process.

### 1. Introduction

Polymer thin films have attained increasing interest because of their widespread potential use in various advanced technological applications including microelectronics, biomedicine and micromechanics. Among other properties, it is of general interest to study the depth profile distributions of implanted ions into polymer films. With this aim, in the last years we have performed a systematic study of ion range distributions ( $5 \leq Z \leq 83$ ) implanted into polymer films [1-3]. It was shown that the majority of the ion species exhibit regular profiles with range parameters well reproduced by the calculations of Ziegler, Biersack and Littmark (ZBL) [4] via the Monte Carlo TRIM code [5]. Exceptions are light ions [6] and noble gases [1,7]. The light ions redistribute partially following the electronic damage profile, while the noble gases diffuse during and/or after the implantation process.

Concerning the noble gas diffusion a serie of studies [1,7,8] have shown the following features: a) When implanted into mylar the He diffuses rapidly, without leaving any trace of the original implanted profile. b) The Ar, Kr and Xe implanted profiles, display in addition to the regular Gaussian shape a penetrating tail directed toward the bulk. c) Isothermal annealings performed at room temperature on Xe and Kr implanted samples for periods ranging between 5 min up

to 60 days have not produced any further change on the implanted profiles.

All these facts indicate that the noble gases diffuse rapidly during or immediately after the implantation following a non-regular mechanism. In a recent experiment it was found that a regular profile is obtained when Xe is implanted at 90 K into a photoresist film [7]. Successive annealings performed up to 293 K have shown the existence of a rapid diffusion process responsible for the appearance of the penetrating tail directed toward the bulk.

The present work was undertaken in order to better characterize the different parameters which can influence the Xe diffusion in a photoresist film. With this aim we have extended the temperature range in which the diffusion process was studied. Also we have changed the Xe implanted fluence in order to investigate the influence of the self-radiation damage on the thermal diffusion process. In addition we have measured the room temperature Xe diffusion in photoresist films that have been previously homogeneously damaged by ion irradiation. Finally we have studied the thermal diffusion behavior of Cs implanted into AZ1350 samples. Since Cs and Xe have similar mass, they produce the same damage when implanted. However, while the Cs ions will bond with the components of the photoresist, this is not what happens with the Xe ions. Therefore, a comparison between the Xe and Cs thermal behaviors will give us a direct information of the influence of the chemical bonds on the diffusion mechanism of the implanted ions.

\* Corresponding author, tel. +55 51 336 8399, fax +55 51 336 1762.

## 2. Experimental procedure

Clean silicon wafers were spin coated with an AZ1350 photoresist film of 1.5  $\mu\text{m}$  thickness and then baked for 20 min at 380 K. Small pieces of wafers ( $\sim 4 \text{ cm}^2$ ) were implanted with 80 keV, Xe ions at fluences that varied between  $4 \times 10^{14}$  and  $2 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup>. Instead the Cs thermal behavior study was limited to only one implantation fluence,  $\phi = 8 \times 10^{14}$  Cs/cm<sup>2</sup>. The irradiations were done with Ne, Ar, Kr and Xe ions in a 70–760 keV energy range with fluences ranging from  $10^{13}$  up to  $5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. All the implantations and irradiations were performed at the 400 kV ion implanter of the Institute of Physics, Porto Alegre. The beam current densities were in all the cases below 50 nA/cm<sup>2</sup>, so that sample heating by ion beam can be excluded. A summary of the implantations and irradiations performed in the present experiment is given in Table 1.

Depth profiles were obtained via RBS analysis using 760 keV  $\alpha$  particles from the same implanter. The backscattered  $\alpha$  particles were detected by a Si(Li) surface barrier detector placed at 20° with respect to the  $\alpha$  beam. The overall resolution of the system was better than 14 keV. The beam spot on the sample was changed whenever the  $\alpha$  fluence reached  $2 \times 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>. This procedure was followed in order to avoid compaction effects and the formation of carbon-rich regions as a consequence of large  $\alpha$  radiation fluences. The energy to depth conversion was done using the stopping power data as reported in ref. [4].

## 3. Data evaluation

When Cs and Xe ions are implanted, they produce a damage that goes from the surface up to  $\sim 600 \text{ \AA}$ . In this region the implanted ions can be trapped at the damage centers so the diffusion is slow and proceeds via a trapping–detrapping mechanism. On the other side in the deeper zone ( $x > 600 \text{ \AA}$ ) the trapping probability is zero (due to the absence of damage), so

the diffusion goes faster than in the near surface region.

In order to analyse the present data we have assumed that the diffusion process follows a trapping–detrapping mechanism. We take a model where there is only one kind of traps, homogeneously distributed in the damaged region as calculated by the TRIM program [5]. Let us define  $B$  as the probability rate for ion detrapping and  $A$  as the probability rate for ion trapping. Then, the differential equations which have to be solved are

$$\frac{\delta C_f}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C_f}{\delta x^2} - AC_f + BC_t, \quad C_f = C_f(x, t), \quad (1)$$

$$\frac{\delta C_t}{\delta t} = AC_f - BC_t, \quad C_t = C_t(x, t), \quad (2)$$

where  $C_f$  and  $C_t$  denote the concentration of free and trapped ions, respectively, with

$$C = C_f + C_t,$$

where  $C$  denotes the total ion concentration.

In addition it can be shown that

$$B = \nu_t \exp(-E_t/kT), \quad (3)$$

and

$$A = 4\pi r_s D c_s, \quad (4)$$

where  $\nu_t$  is the jump frequency,  $E_t$  the activation energy for the detrapping process,  $r_s$  the effective trapping radius,  $D$  the diffusion coefficient and  $c_s$  the concentration of the effective traps.

In order to solve the differential equations (1) and (2) we have used a numerical approach, the so called "finite difference method" [9]. In this approach the whole depth profile of a given distribution is divided into single channels. The diffusion of the particles of each channel is treated individually and the product of all diffused contributions of each channel is added in order to construct the new profile. This procedure is run interactively for many individual steps until the total required mobility is reached. Further details of this method can be found for example in ref. [3].

## 4. Experimental results

In the present work in addition to the Cs and Xe thermal behavior, we have studied the influence of the different parameters which can influence the Xe diffusion namely: a) Xe implantation fluence, b) state of the AZ1350 film as modified by previous ion irradiation, and c) influence of the chemical bonds on the thermal behavior of the implanted ions. This last study was done by a direct comparison between the Cs and Xe diffusion behaviors.

Table 1  
Summary of the implantations and irradiations performed in the present work

Implantation			Irradiation		
Ion	Energy [keV]	Fluence [at./cm <sup>2</sup> ]	Ion	Energy [keV]	Fluence [at./cm <sup>2</sup> ]
Xe	80	$0.4-2 \times 10^{15}$	Ne	70, 530	$5 \times 10^{14}$
Cs	80	$8 \times 10^{14}$	Ar	370, 760	$5 \times 10^{14}$
			Kr	650	$5 \times 10^{15}$
			Xe	760	$10^{13}-5 \times 10^{14}$

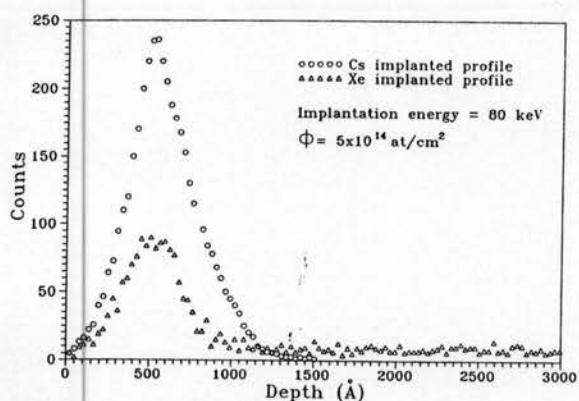


Fig. 1. Cs (circles) and Xe (triangles) room temperature as implanted depth profiles, determined through the Rutherford backscattering technique.

In what follows we are going to describe each experiment separately.

4.1. Dependence on the Xe implanted fluence

In Fig. 1 are shown the as implanted  $\phi = 5 \times 10^{14}$ , 80 keV, Xe and Cs depth profiles. The Cs implanted profile is a regular one with range parameters well reproduced by the ZBL theory ( $R_p = 580 \text{ \AA}$  and  $\Delta R_p = 190 \text{ \AA}$ ). Moreover the implanted concentration peak agrees (within 5%) with the nominal one. On the other side the Xe implanted profile shows, in addition to the Gaussian part, a penetrating tail directed toward the bulk – see Fig. 1. The Gaussian part of the Xe implanted profile is only 30% of the corresponding to the Cs one. This fact indicates that 70% of the implanted Xe ions had undergone a fast diffusion during or immediately after the ion implantation. Further experiments show that this proportion is related to the implantation fluence. This feature is illustrated in Table 2, where are quoted the implanted Xe fluences and the corresponding amounts of retained ions at the implantation site. As can be observed for higher fluences, larger is the percent of retained atoms. However, this

Table 2  
Amount of retained Xe atoms as a function of the implanted fluence

Xe implanted fluence Xe/cm <sup>2</sup>	Amount of retained Xe ions [%]
$4 \times 10^{14}$	20
$5 \times 10^{14}$	30
$8 \times 10^{14}$	45
$0 \times 10^{15}$	60
$1.6 \times 10^{15}$	70
$2 \times 10^{15}$	70

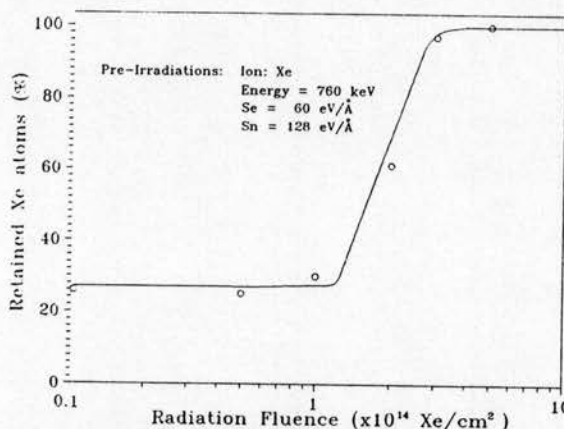


Fig. 2. Retained amount (in percent) of Xe atoms at the implanted site as a function of the Xe bombardment fluence.

amount never reaches the nominal implanted fluence, being the saturation value of the order of 70% – see Table 1.

4.2. Dependence on the irradiation conditions

In this set of experiments we have studied the retention of the Xe ions at the implanted site as a function of damage produced by the irradiation performed on the AZ1350 films.

In a first step we have irradiated the photoresist samples with Xe ions of 760 keV and fluences ranging between  $10^{13}$  and  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>. Under these conditions a damage, uniformly distributed from the surface up to a depth of  $\sim 3000 \text{ \AA}$  has been produced. In a second step, we have implanted Xe ions of 80 keV with a fluence of  $\phi = 5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, therefore the Xe atoms became implanted into an already damaged region.

In Fig. 2 is plotted the percentage of retained Xe atoms as a function of the irradiation fluence. It can be observed that up to  $\phi = 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> the irradiation does not cause any noticeable effect on the amount of retained Xe atoms. However for higher fluences this amount start to increases, and finally for  $\phi = 3 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, all the implanted Xe ions became trapped at the implanted region.

In a next step we have changed the type of ion used for the irradiation, selecting Ne, Ar, Kr as bombarding ions. The irradiation energies were chosen so that the maximum electronic energy loss of the projectiles was kept constant ( $S_e = 60 \text{ eV/\AA}$ ). The results are displayed in Table 3, where are quoted the ion species, irradiation nuclear ( $S_n$ ) and electronic ( $S_e$ ) energy loss and the percent of Xe atoms trapped at the implantation site. As can be observed, the higher the nuclear energy loss, the larger is the proportion of the Xe

Table 3

Compilation of the results for the irradiation experiments performed with different kind of ions at different energies. In all the cases the irradiation fluence is  $\phi = 5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>

Ion	Energy [keV]	$S_e$ [eV/Å]	$S_n$ [eV/Å]	Amount of retained Xe ions [%]
Ne	530	60	4	35
Ar	370	60	21	43
Kr	650	60	67	68
Xe	760	60	128	96
Ne	70	24	14	37
Ar	760	83	14	77

atoms retained at the damaged region. Moreover, as shown by Fig. 3, there is a linear relationship between this last quantity and the transferred nuclear energy density ( $S_n$ ).

In addition we have performed one experiment with Ne, where the irradiation energy (70 keV) was chosen in a way that it has the same maximum nuclear stopping power as Ar at 760 keV ( $S_n = 14$  eV/Å) but an electronic stopping power which is  $\sim 3.5$  times lower. In this case we have also observed a strong influence on the retained amount of Xe atoms which have increased a factor of 2 from the Ne to the Ar bombardment – see Table 2.

#### 4.3. Low temperature Xe diffusion study

AZ1350 photoresist samples were Xe implanted with 80 keV,  $\phi = 1.6 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup> at 90 K. After that, isothermal annealings at 180, 210, 240, 270 and 293 K for 15 min each were performed "in situ" at the RBS chamber. After each annealing a corresponding RBS spectrum was recorded.

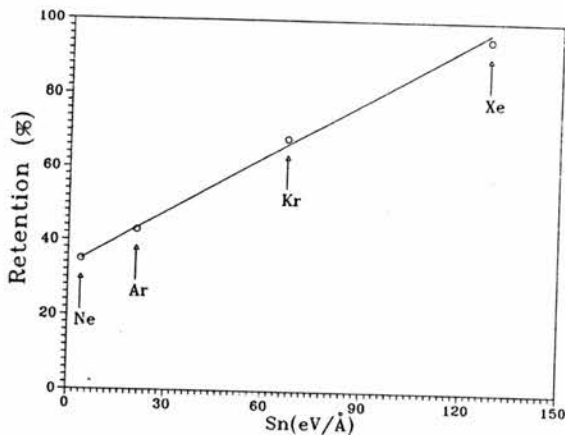


Fig. 3. Retained amount of Xe atoms at the implanted site as a function of the nuclear stopping power,  $S_n$ , of the Ne, Ar, Kr and Xe ions used in the irradiation experiments.

In Fig. 4a is shown the as implanted Xe profile. It shows a regular Gaussian shape with range parameters ( $R_p = 580$  Å  $\Delta R_p = 190$  Å) well reproduced by the ZBL theory. The annealing performed at 180 K produces a drastic change in the RBS spectrum – see Fig. 4a: there is a narrowing of the as implanted profile and the appearance of a long tail directed toward the bulk.

The annealings performed in the 210–293 K temperature range produce a further diffusion in the near-surface region (up to 500 Å), which causes a diminution of the peak concentration and a fast diffusion in the deeper zone ( $x > 700$  Å) – Fig. 4b. Further annealings performed at 293 K for periods ranging between 15 min up to 3 days do not produce any further effect.

These features were also observed when the samples were implanted with  $\phi = 4$  and  $8 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>. The only difference is the amount of Xe ions which participate in the fast diffusion process. This observation is in agreement with what was already described in section 4.1.

We have analyzed the present data using Eqs. (1) and (2) and the algorithm described in section 3. In Fig. 4c the results obtained after the application of the afore-mentioned method for the  $\phi = 8 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> implanted sample are shown. The full circles represent the as-implanted profile, the triangles the ion distribution profile was chosen following the TRIM calculation. It was assumed that 50% of the ions which are in the damage region are initially trapped. The detrapping probability rate  $B$  was taken as  $4.8 \times 10^{-8}$  s<sup>-1</sup> and the trapping rate  $A$  as  $1.2 \times 10^{-3}$  (these values were chosen following the best fitting procedure). Starting from the initial profile the program provides the distribution shown with full line in Fig. 4c. As can be observed the agreement between the calculated and experimental results is quite satisfactory except for the near surface region where the experimental diffusion seems to be slower than the calculated one. The extracted diffusion coefficient is  $D = 1.7 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s. The procedure has been repeated for all the annealing temperatures and implanted fluences. The parameters used as input for the program which calculates the diffusion profiles are shown in Table 4. The temperatures annealing times and diffusion coefficients measured in the present experiment are displayed in Table 5. Since the diffusion coefficients are almost independent of the implanted fluence (within 10%), the average values are those quoted in Table 5.

#### 4.4. Xe and Cs high temperature diffusion study

For this study AZ1350 samples were Cs and Xe implanted at room temperature with 80 keV,  $\phi = 8 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>. After that, isothermal annealings were

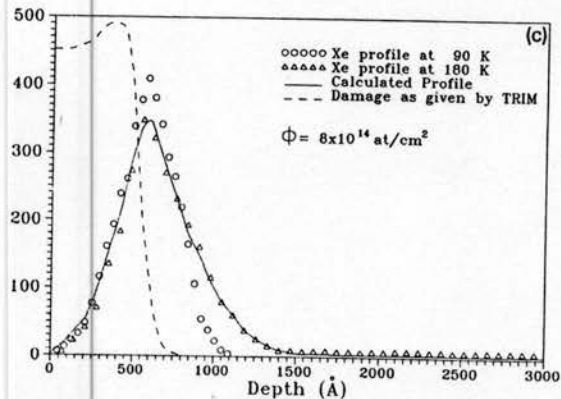
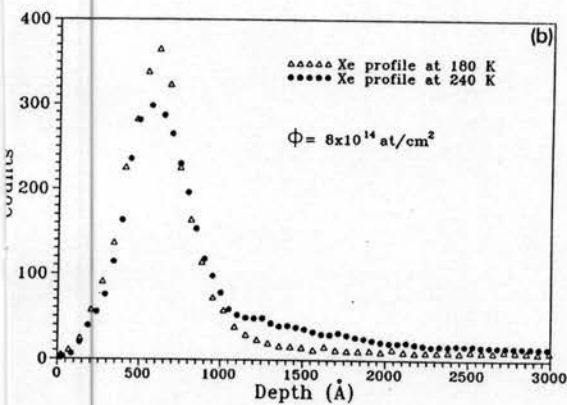
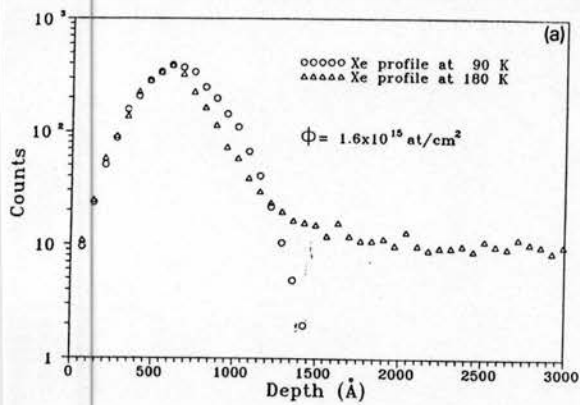


Fig. 4. (a) Depth profile of the Xe atoms implanted with  $\Phi = 1.6 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> at 90 K and determined "in situ" (open circles). Triangles, Xe diffusional profile determined after annealing at 180 K. (b) Same as (a). Triangles denote the Xe profile obtained at 180 K. Circles corresponding profile at 240 K. (c) Same as (a). The implanted fluence is  $\Phi = 8 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>. The open circles denote the 90 K as implanted profile. The triangles show the diffusional profile after a 180 K temperature annealing. The full line represents the calculated profile. The dashed line represents the damage as calculated by TRIM - see text.

Table 4

Parameters used as input for the program which calculate the diffusion profiles and coefficients

Ion	T [K]	Amount of initially trapped ions [%]	A [s <sup>-1</sup> ]	B [s <sup>-1</sup> ]
Xe	180	50	$1.2 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-8}$
	210	50	$1.6 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-7}$
	240	50	$6.8 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-6}$
	273	50	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-6}$
	373	100	$1.6 \times 10^{-3}$	$9.7 \times 10^{-5}$
	423	100	$2.3 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-4}$
	473	100	$2.8 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-4}$
	523	100	$3.5 \times 10^{-3}$	$8.8 \times 10^{-4}$
	573	100	$4.7 \times 10^{-3}$	$10^{-3}$
	Cs	373	100	$1.6 \times 10^{-3}$
423		100	$3.6 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-4}$
473		100	$6.2 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-4}$
523		100	$8.6 \times 10^{-3}$	$10^{-3}$
473		100	$1.1 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-3}$

performed at 373, 423, 473, 523 and 573 K respectively. In each case a corresponding RBS spectrum was recorded.

In Figs. 5a and 5b are shown the as implanted and Xe and Cs depth profiles (full circles). The open circles show the corresponding ion distribution after the annealing performed at 473 K for 20 m. We have analyzed the present data using the same procedure as described in sections 3 and 4.3. The results are shown with full lines in Figs. 5a and 5b. The obtained Xe and Cs diffusion parameters are  $D(\text{Xe}) = 5.6 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s and  $D(\text{Cs}) = 9.1 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s, respectively.

Table 5

Temperatures, annealing times, diffusion coefficients, pre-exponential factors and activation energies for Xe and Cs as extracted from the present experiment

Ion	T [K]	Time [s]	D [cm <sup>2</sup> /s]	D <sub>0</sub> [cm <sup>2</sup> /s]	E <sub>b</sub> [meV]
Xe	180	900	$1.7 \times 10^{-15}$	$5 \times 10^{-13}$	100
	210	900	$3.0 \times 10^{-15}$		
	240	900	$1.0 \times 10^{-14}$		
	273	900	$1.3 \times 10^{-14}$		
	373	7200	$2.6 \times 10^{-14}$		
	423	2280	$4.2 \times 10^{-14}$		
	473	1200	$5.6 \times 10^{-14}$		
	523	900	$8.7 \times 10^{-14}$		
Cs	573	900	$9.3 \times 10^{-14}$	$1.3 \times 10^{-11}$	205
	373	7200	$2.1 \times 10^{-14}$		
	423	2280	$5.1 \times 10^{-14}$		
	473	1200	$9.1 \times 10^{-14}$		
	523	900	$1.4 \times 10^{-13}$		
	573	900	$1.9 \times 10^{-13}$		



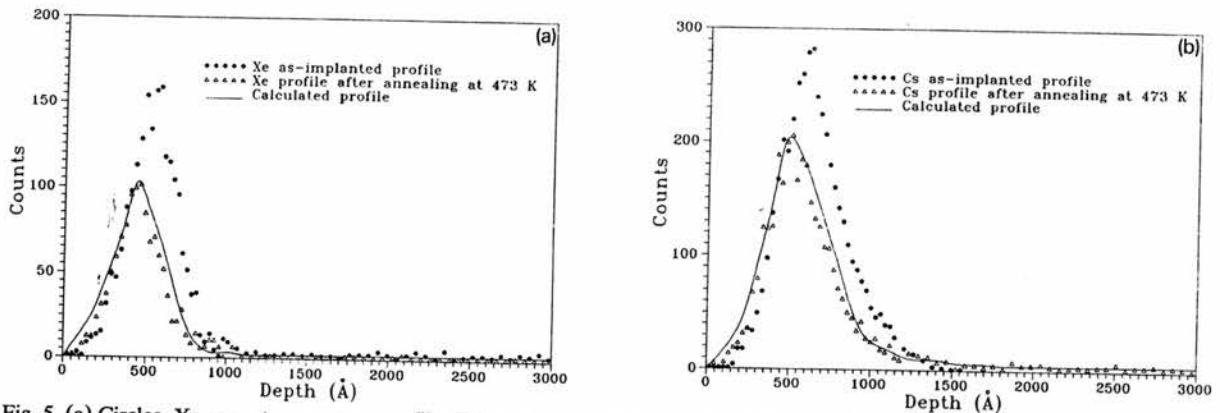


Fig. 5. (a) Circles, Xe room temperature profile. Triangles, Xe profile after a 473 K thermal annealing. Full line, calculated profile after the above annealing. (b) The same as (a) for Cs as implanted and 473 K thermal annealing.

The fitting parameters used as input for the program are shown in Table 4, while the temperatures, annealing times and diffusion coefficients are displayed in Table 5.

## 5. Discussion

### 5.1. Influence of the radiation damage

As mentioned above, the as implanted room temperature Xe depth profile, shows in addition to the regular Gaussian shape, a penetrating tail directed toward the bulk. This feature, which does not appear when Cs or other reacting ion species (Bi, Sn, Sb, etc.) are implanted, indicates that during or immediately after the implantation process a part of the Xe atoms undergoes a fast diffusion process. These Xe atoms are

those which are not trapped at the damaged region produced by the implantation process.

In order to prove this point we have: a) modified the radiation damage by changing the implantation Xe fluence, and b) we have homogeneously irradiated the photoresist film. In the first case we have shown that the amount of retained Xe atoms depends on the implantation fluence. However, even for the highest fluence ( $\phi = 2 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup>) we were not able to retain more than 70% of the implanted atoms. This means that always a proportion of the Xe atoms is left at the free of damage region. This feature is in agreement with the TRIM calculations which predict that the ion distribution is deeper than the damaged one – see Fig. 4.

On the other side, the irradiation experiments have shown that a threshold fluence is needed in order to inhibit the Xe room temperature diffusion. In fact,

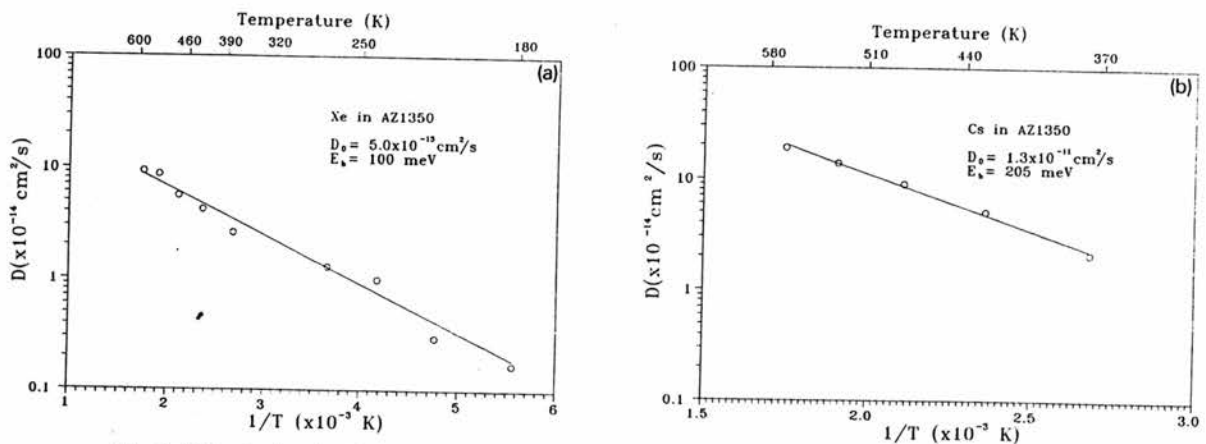


Fig. 6. (a) Arrhenius plot for the Xe diffusion coefficients. (b) Same as (a) for the Cs diffusion coefficients.

ter the AZ1350 sample has been uniformly damaged with a 760 keV,  $\phi = 5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> fluence, as implanted 80 keV Xe, profile shows to be a regular one, with range parameters well reproduced by theory.

By changing the energy and type of ion used in these experiments we have been able to observe several interesting features namely: i) Both transfer energy regimes, the nuclear ( $S_n$ ) and the electronic ( $S_e$ ) are able to produce trapping centers for the ions, ii) There is a linear relationship between the proportion of Xe trapped atoms and the energy transferred by the elastic process ( $S_n$ ), and iii) The inelastic transfer energy regime  $S_e$  seems to be highly efficient producing Xe trapping centers, probably more efficient than the elastic one, as can be deduced from the results displayed in Table 3.

*Thermal behavior*

In Fig. 6a are displayed the Xe diffusion coefficients obtained in the present experiment as a function of  $T^{-1}$ . As can be observed a straight line fits the data, indicating an Arrhenius type of behavior

$$D_0 e^{-E_b/kT},$$

throughout the whole temperature range. The extracted pre-exponential factor and activation energy are  $D_0 = 5 \times 10^{13}$  cm<sup>2</sup>/s and  $E_b = 100$  meV, respectively, as quoted in Table 5.

The Cs diffusion coefficients also follow a linear Arrhenius behavior, as shown by Fig. 6b. In this case obtained parameters are:  $D_0 = 1.3 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s and  $E_b = 205$  meV - as quoted in Table 5.

It is interesting to compare the Cs and Xe results. The  $E_b$  activation energy, found for Cs is almost twice obtained for Xe. Since both ions, when implanted,

produce similar damage, the above difference should be attributed to the influence of the chemical bonds existent between Cs and the components of the photoresist, bonds that are absent in the Xe case.

Recent diffusion studies performed with Bi, Sn and Sb implanted into AZ1350 film [3,10,11] in a 293-693 K temperature range, have shown common features with the Cs thermal behavior. When implanted, they show regular depth profiles and when annealed they follow a regular Arrhenius behavior with activation energies that are of the order of 200 meV. These higher activation energies - when compared with the Xe case - should be also attributed to the existence of chemical bonds between the implanted ions and the components of the photoresist.

As mentioned in section 3, the trapping probability  $A$  is related to the defect concentration through Eq. (4),  $A = 4\pi r_s D c_s$ . Taking for  $A$  a typical value of  $3 \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup> and assuming that  $r_s \sim 10^{-8}$  cm one arrives to the conclusion that typically  $4 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> trapping centers have been formed in the implanted region. This number is at variance with the one provided by the TRIM program which, for the present implantation conditions gives a defect density,  $c_d = 1.5 \times 10^{22}$  defects/cm<sup>3</sup>. The difference between the measured trap concentration ( $c_s$ ) and the calculated one ( $c_d$ ) indicates that not all the damage produced by the implantation process produces traps for the Xe implanted ions. As the damage production in polymers is an irreversible process, the ratio  $c_s/c_d \approx 10^{-5}$  is a measure for the trapping efficiency of each created defect.

In Figs. 7a and 7b are represented the detrapping probabilities  $B$ , for Xe and Cs obtained in the present experiment as a function of  $1/T$ . For both cases straight lines fit the data, indicating that they follow the  $B = \nu \exp^{-E_i/kT}$  relationship. The extracted detrapping

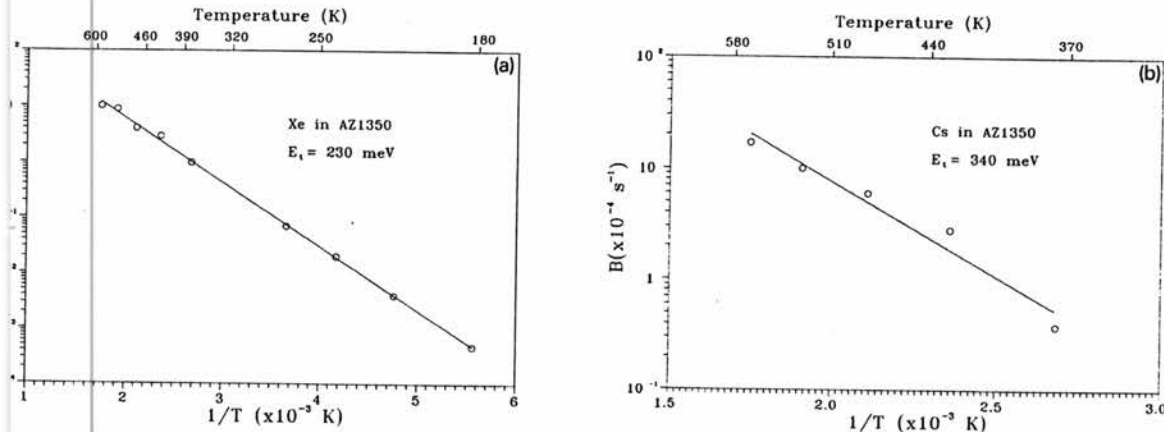


Fig. 7. (a) Arrhenius plot for the Xe detrapping coefficients,  $B$ . (b) Same as (a) for the Cs detrapping coefficients,  $B$ .

energies are for Xe,  $E_t = 230$  meV and for Cs,  $E_t = 340$  meV respectively.

Several interesting features can be pointed out when these numbers are compared, among them, and with the corresponding Xe and Cs thermal activation energies. First, the detrapping Cs energy is higher than the Xe one. This is another indication that the “chemical” traps are more efficient than the “ballistic” ones. That is, once more it is shown that the chemical Cs–photoresist bonds play an important role in the diffusion mechanism, but this time in the detrapping process. Second, the detrapping energies  $E_t$  are always larger than the activation ones  $E_b$ . Moreover the ratio  $E_t/E_b \sim 2$  (obtained both for Cs and Xe cases) indicates that, whatever is the nature of the damage induced by the implantation process, it plays an important role in the thermal diffusion process mechanism.

## 6. Conclusions

The results of the present work can be summarized as follows:

The Xe ions when implanted at 80 K into in photoresist film exhibit a regular profile characterized by range parameters which are in good agreement with those extracted from the ZBL theory. For higher temperatures two diffusional processes take place. A slow one, which occurs in the damaged region and proceeds via a trapping–detrapping mechanism and a rapid one (in the deeper zone) which is responsible for the penetrating tail.

The Xe ions left at the free of damage region are the ones which participate in the fast diffusional process, as the low temperature diffusion experiments show. This point was further confirmed by the irradiation experiments. In fact, after the AZ1350 sample has been uniformly damaged, the as implanted Xe profile has shown to be a regular one, with range parameters well reproduced by the theory.

The Xe and Cs diffusion coefficients obtained in the present work follow linear Arrhenius behaviors. The Cs activation energy  $E_b$  is almost twice the one obtained for the Xe case. The same feature is observed when the Cs and Xe detrapping energies  $E_t$  are compared. All these facts are strong indications that the Cs–photoresist bonds play an important role in the thermal diffusional process.

## References

- [1] R.B. Guimarães, M. Behar, R.P. Livi, J.P. de Souza, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 1322.
- [2] R.B. Guimarães, M. Behar, R.P. Livi, J.P. de Souza, L. Amaral, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, *Nucl. Instr. and Meth. B* 19/20 (1987) 882.
- [3] M. Behar, R.B. Guimarães, P.L. Grande, L. Amaral, J.P. Biersack, D. Fink, J.R. Kaschny and F.C. Zawislak, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 6145.
- [4] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, in: *Stopping and Ranges of Ions in Solids*, vol. 1, ed. J.F. Ziegler (Pergamon, New York, 1985).
- [5] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, *Nucl. Instr. and Meth.* 174 (1980) 257.
- [6] R.B. Guimarães, L. Amaral, M. Behar, F.C. Zawislak and D. Fink, *Nucl. Instr. and Meth. B* 39 (1989) 800.
- [7] M. Behar, L. Amaral, J.R. Kaschny and F.C. Zawislak, *Phys. Lett. A* 148 (1990) 104.
- [8] D. Fink, M. Müller, U. Stettner, P.F.P. Fichtner, F.C. Zawislak and S. Koul, *Nucl. Instr. and Meth. B* 32 (1988) 150.
- [9] G.D. Smith, *Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*, 2nd. ed. (Clarendon, Oxford, 1978).
- [10] R.L. Maltez, L. Amaral, M. Behar, R.B. Guimarães and D. Fink, *Nucl. Instr. and Meth. B* 46 (1990) 350.
- [11] R.L. Maltez, L. Amaral, M. Behar and F.C. Zawislak, *Nucl. Instr. and Meth. B* 80/81 (1993) 1316.



ELSEVIER

# Diffusion study of Kr, Rb and Xe implanted into positive and negative photoresist films

J.R. Kaschny, M. Behar \*

*Instituto de Física, UFRGS, Av. Bento Goncalves 9500, Caixa Postal 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil*

Received 12 June 1995; revised from received 29 September 1995

## Abstract

In the present work results are reported of thermal diffusion of Kr and Rb implanted into AZ1350 positive photoresist films and Xe implanted into "waycoat" negative photoresist films. Kr and Xe ions were implanted at 80 K and the depth profiles determined in situ by using the Rutherford backscattering technique in a 80–473 K and 80–273 K temperature range respectively. The extracted Kr diffusion coefficients follow a linear Arrhenius plot over the studied temperature range with a characteristic activation energy of  $E_b = 100$  meV. The Xe diffusion into the "waycoat" photoresist develops in a very narrow temperature range (210–230 K) which only allows determination of the diffusion coefficient at 230 K. The Rb diffusional behavior was studied in a 273–473 K temperature range and it is characterized by an activation energy of  $E_b = 300$  meV. Comparison between the present and previous published results show that when implanted into the same polymer Kr and Xe display very similar diffusional characteristics. On the other side, the diffusion into the "waycoat" photoresist seems to be much faster than in the AZ1350 film. Finally a comparison between Rb and Kr results indicates that the Rb-photoresist bonds play an important role in the thermal diffusion process.

## 1. Introduction

In the past we have performed a systematic study of ion depth distributions ( $5 \leq Z \leq 83$ ) implanted into polymer films [1–3]. It was shown that the majority of the ion species exhibit regular profiles with range parameters well reproduced by the Ziegler–Biersack–Littmark (ZBL) [4] theory via TRIM [5] calculations. Exceptions are light ions [6] and noble gases [1,7–9]. The light ions distribute partially following the electronic damage profile, while the noble gases diffuse during the implantation process showing in addition to the regular Gaussian shape a penetrating profile directed toward the bulk.

A recent Xe implant into AZ1350 photoresist study performed in a 80–573 K [9] temperature range has shown that, while at 80 K a regular profile is obtained, for higher temperatures two diffusion processes take place. A slow one, which occurs in the damaged region and proceeds via a trapping-detrapping mechanism and a rapid one (in the deeper zone) which is responsible for the penetrating tail. It was also shown that the Xe ions left in the free of

damage region by the ion implantation procedure were the ones which participate in the fast diffusional process. This point was further confirmed by ion irradiation experiments done prior to the Xe implantation. In fact, after the AZ1350 samples have been uniformly damaged, the as implanted Xe profiles have been shown to be regular ones with range parameters well reproduced by the theory. In addition, diffusion experiments performed with Cs (which is the nearest neighbor to Xe in the periodic table) have shown that the Cs-photoresist chemical bonds (absent in the Xe case) play an important role in the Cs diffusional process [9].

The present work was undertaken in order to further characterize the noble gas diffusional process into polymer films. With this aim we have implanted Kr and Rb into a AZ1350 positive photoresist film. Then, we have studied the thermal diffusional process as a function of the temperature, the implantation fluence of the Kr and Rb ions, and the state of the photoresist film homogeneously modified by a previous ion bombardment. In addition we have studied the thermal behavior of Xe implanted into a "waycoat" negative photoresist film with different properties of those which characterize the AZ1350 one. In this way we can characterize the noble gas diffusion process as a function of the mass of the implanted ion and also on the properties of the polymer films which are implanted.

\* Corresponding author. Tel. +55 51 336 8399, fax +55 51 336 1762, e-mail. behar@if.ufrgs.br.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. AZ1350 positive photoresist films

AZ1350 is a positive photoresist [10] composed by ~70% of phenol formaldehyde polymer (novolak) plus ~30% of diazonoquinone photoactive compound (UV sensitive) with a typical composition of  $C_{6.167}H_{6.01}N_{0.143}S_{0.063}$ , and density  $\rho = 1.3 \text{ g/cm}^3$ . The samples were obtained by spin coating the resin on clean silicon wafers. Then a first softbake at 363 K was performed for 20 min in order to eliminate the solvents, followed by a second bake (hardbake) for 20 min at 393 K in order to improve the adhesion of the film to the substrate. Following this procedure we have obtained films 1.7  $\mu\text{m}$  thick using AZ1350-J solution and 0.4  $\mu\text{m}$  thick using AZ1350-B solution. Small pieces of wafers ( $\sim 4 \text{ cm}^2$ ) were implanted with 30–50 keV Kr ions at fluences ranging between  $5 \times 10^{14}$  and  $2 \times 10^{15} \text{ Kr/cm}^2$ . The Rb study was done in similar conditions that is: energy ranging between 30 and 50 KeV and fluences between  $5 \times 10^{14}$  and  $2 \times 10^{15}$ . The irradiations were done with Ar, Kr and Xe in a 370–760 keV energy range with fluences ranging between  $10^{14}$  and  $10^{16} \text{ at./cm}^2$ . All the implantations and irradiations were performed with the 400 kV ion implanter of the Instituto de Física, Porto Alegre, Brazil. The beam current densities were always below  $50 \text{ nA/cm}^2$  so that local sample heating of the samples by ion beam was avoided. A summary of the implantations and irradiations performed in the present experiment is given in Table 1.

### 2.2. "Waycoat" negative photoresist films

A "waycoat" is a negative photoresist composed of cyclized polyisoprene (derived from Cis-1,4 Polyisoprene) plus ~2% of ABC photoinitiator (2,6-Bis-(P-Azidobenzilidene)-4-Methylcyclohexanone) with a  $C_5H_8$  composition and density  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$  as quoted by the supplier [11].

The samples were obtained by spin coating a 1:1 solution of "waycoat-sc" resin and xylene on clean silicon wafers and then baked at 358 K for 5 min, (softbake). In this way 1.0  $\mu\text{m}$  thickness films were obtained. As in the AZ1350 case, small pieces of wafers were implanted

with Xe ions at fluences ranging between  $10^{14}$  and  $10^{15} \text{ at./cm}^2$  and energies of 50 or 80 keV as quoted in Table 1.

## 3. Data acquisition and evaluation

Depth profiles were obtained via Rutherford backscattering analysis (RBS) using 760–800 keV  $\alpha$  particles which were detected by two Si(Li) detectors placed at  $\pm 15^\circ$  with respect to the  $\alpha$ -beam. The overall resolution of the system was better than 14 keV. The position of the beam spot on the sample (around 2 mm of diameter) was changed whenever the  $\alpha$  fluence reached  $3 \times 10^{12} \text{ at./cm}^2$ . This procedure was followed in order to avoid compaction effects and the formation of carbon-rich regions as a consequence of large  $\alpha$  radiation fluences. The energy to depth conversion was done using the stopping power data as reported in Ref. [4].

When Rb, Kr or Xe are implanted into both photoresist films they produce a damage that goes from the surface up to  $\sim 800 \text{ \AA}$  (depending on the implantation energy). In this region the implanted ions can be trapped at the damage centers, so the diffusion is slow and proceeds via a trapping-detrapping mechanism. On the other side, the deeper zone is damage-free and then the diffusion process is fast and a regular one. This last diffusion mechanism has been described in terms of a loosening of polymer segments by energy absorption and their consequent rearrangements (for a detailed description see Refs. [12,13]).

Following these arguments we have assumed that the trapping-detrapping diffusion mechanism goes through a unique kind of trap homogeneously distributed in the damaged region as calculated via the TRIM program. Thus, the differential equations which have to be solved are:

$$\frac{\delta C_f}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C_f}{\delta x^2} - AC_f + BC_t, \quad C_f = C_f(x, t), \quad (1)$$

$$\frac{\delta C_t}{\delta t} = AC_f - BC_t, \quad C_t = C_t(x, t), \quad (2)$$

where  $C_f$  and  $C_t$  represent the concentration of free and trapped ions respectively.  $C = C_f + C_t$  is the total concen-

Table 1  
Summary of the implantations and irradiations performed in the present experiment

AZ1350 photoresist						Waycoat photoresist		
Implantation			Irradiation			Implantation		
Ion	Energy [keV]	Fluence [at./cm <sup>2</sup> ]	Ion	Energy [keV]	Fluence [at./cm <sup>2</sup> ]	Ion	Energy [keV]	Fluence [at./cm <sup>2</sup> ]
Kr	30–50	$5 \times 10^{14}$ – $2 \times 10^{15}$	Xe	760	$1 \times 10^{14}$ – $5 \times 10^{15}$	Xe	50–80	$10^{14}$ – $10^{15}$
Rb	30–50	$5 \times 10^{14}$ – $2 \times 10^{15}$	Kr	650	$2 \times 10^{14}$ – $7.5 \times 10^{15}$	Cs	80	$10^{14}$ – $10^{15}$
			Ar	370	$5 \times 10^{14}$ – $1 \times 10^{16}$			

tration of ions,  $B$  is the probability rate for ion detrapping and  $A$  the one for ion trapping. Moreover,

$$B = \nu \exp(-E_t/kT) \quad \text{and} \quad A = 4\pi r_s D c_s,$$

where  $\nu$  is the jump frequency,  $E_t$  the activation energy for the detrapping process,  $r_s$  the effective trapping radius,  $D$  the diffusion coefficient and  $c_s$  the concentration of effective trapping centers. Eqs. (1) and (2) have been resolved numerically using the "finite difference" method [14]. Further details of the method and its application to cases similar to the present one can be found for example in Ref. [9].

#### 4. Experimental results

In the present work, in addition to the Rb, Kr and Xe thermal behavior we have studied the influence of different parameters that can influence the noble gas diffusion behavior into AZ1350 films namely: (a) Kr implantation fluence, (b) state of the photoresist film as a consequence of a previous ion bombardment, (c) influence of the type of polymer film on the diffusional behavior and (d) importance of the chemical bonds in the diffusional mechanism. This last study was done by a direct comparison between the Rb and Kr diffusion behaviors. In what follows we are going to describe first the results in the AZ1350 film and then in the "waycoat" photoresist.

##### 4.1. Results for the AZ1350 photoresist films

###### 4.1.1. Influence of the Kr implanted fluences

In Fig. 1 are shown the as implanted  $\phi = 1 \times 10^{15}$ , 50 keV, Kr and Rb depth profiles. The Rb implanted profile is a regular one with an implanted peak concentration which agrees quite well (within 5%) with the nominal one. On the other side, the Kr implanted profile shows, in addition

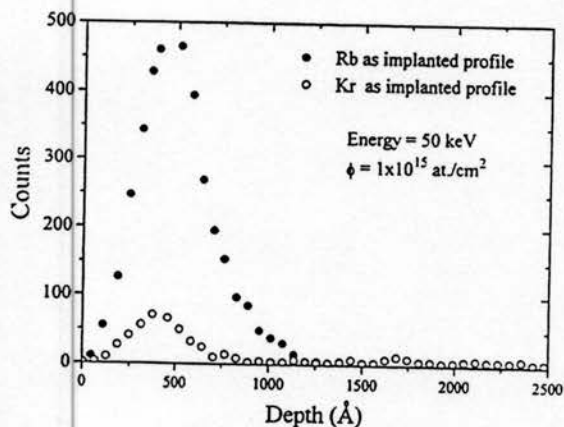


Fig. 1. Rb (filled circles) and Kr (open circles) room temperature as implanted depth profiles determined through the Rutherford backscattering technique.

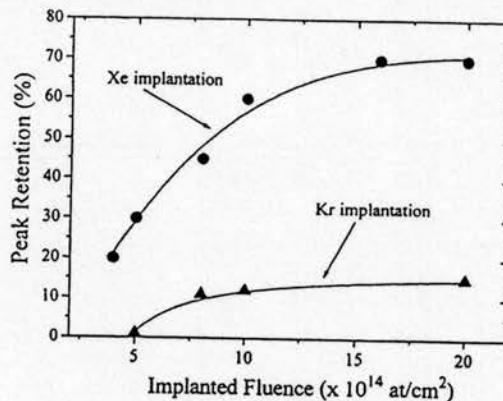


Fig. 2. Retained amount (in percent) of Kr ions at the implanted site as a function of the implantation fluence. For comparison are shown the Xe data extracted from Ref. [9]. The lines are only to guide the eye.

to the Gaussian part, a penetrating tail directed toward the bulk – see Fig. 1. The Gaussian part of the Kr is  $\sim 10\%$  of that corresponding to the Rb one. This fact indicates that  $\sim 90\%$  of the implanted Kr ions had undergone a fast diffusion process during or immediately after the implantation procedure. Further experiments indicate that this proportion is related with the implantation fluence. This feature is illustrated by Fig. 2, where are shown the amount of retained Kr ions (at the implantation site) as a function of the Kr implantation fluence. As can be observed while for  $\phi < 5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup> there is no noticeable retention, for  $\phi = 5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup> the retention amounts to less than 5% of the total implanted ions and for  $\phi > 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> it saturates at a 15% level.

###### 4.1.2. Influence of the chemical–physical state of the AZ1350 photoresist

In this set of experiments we have studied the retention of the Kr ions as a function of the ion irradiation damage produced on the AZ1350 film prior to the implantation.

In a first step we have irradiated the photoresist samples with Xe ions at 760 keV with fluences ranging between  $10^{14}$  and  $5 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup>. Therefore the photoresist film become uniformly damaged in a region which goes from the surface up to  $\sim 3000$  Å. Then, we have implanted Kr ions at 30 keV with a fluence of  $\phi = 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> ( $R_p \approx 360$  Å). In these conditions the Kr ions becomes implanted into an already uniformly damaged region. In Fig. 3a is plotted the percentage of retained Kr atoms (squares) as a function of the Xe irradiation fluence. It can be observed that up to  $\phi = 2 \times 10^{14}$  Kr/cm<sup>2</sup> the irradiation does not cause any noticeable effect. However, in the  $2 \times 10^{14} < \phi < 2 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> fluence interval a drastic increase in the Kr percentage is observed and finally for  $\phi \geq 5 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup> almost all the implanted Kr ion are retained at the implantation site.

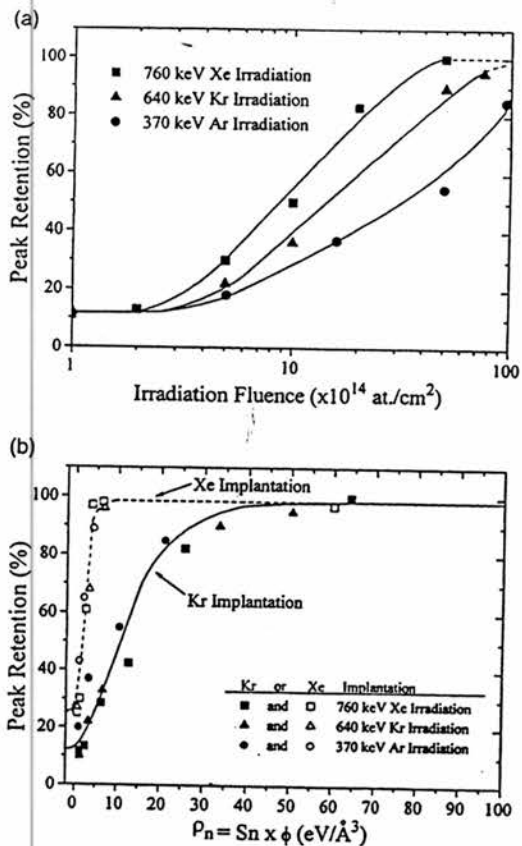


Fig. 3. (a) Retained amount of Kr ions (in percent) as a function of the Xe, Kr or Ar irradiation fluence. The full lines are only to guide the eye. The dashed lines are extrapolation to a 100% level. (b) The same as a) but using in the abscissa axes  $\rho_n = S_n \times \phi$  the nuclear density energy transfer. For comparison is shown the corresponding Xe data taken from Ref. [9]. The lines are only to guide the eye.

In a next step we have changed the type of ion used for the irradiation procedure, selecting Ar and Kr as bombarding ions. The irradiation energies were chosen so that the maximum electronic stopping power was kept constant ( $S_e = 60$  eV/Å) changing only the nuclear stopping power – see Table 2. In Fig. 3a and Table 2 are shown the results of these experiments where are displayed the percentage of retained Kr atoms as a function of the Ar or Kr fluence (circles and triangles respectively). It can be observed that the three curves (corresponding to Ar, Kr and Xe irradiations) are quite similar in shape being only displaced along the radiation fluence axes. On the other side, if the amount of the retained Kr atoms is represented as a function of the nuclear density energy transfer  $\rho_n = S_n \times \phi$ , where  $S_n$  is the nuclear stopping power transfer and  $\phi$  the irradiation fluence, then a unique curve is obtained (independent of the bombarding ion) as illustrated in Fig. 3b.

Table 2  
Compilation of the results for the irradiation experiments performed in the present work

Ion, Energy, $S_n$ , $S_e$	Fluence [at./cm <sup>2</sup> ]	Peak retention [%]
Xe	$10^{14}$	11
Energy = 760 keV	$2 \times 10^{14}$	13
$S_n = 128$ eV/Å	$5 \times 10^{14}$	30
$S_e = 60$ eV/Å	$10^{15}$	50
	$2 \times 10^{15}$	83
	$5 \times 10^{15}$	100
Kr	$2 \times 10^{14}$	10
Energy = 650 keV	$5 \times 10^{14}$	22
$S_n = 67$ eV/Å	$10^{15}$	33
$S_e = 60$ eV/Å	$5 \times 10^{15}$	90
	$7.5 \times 10^{15}$	95
Ar	$5 \times 10^{14}$	20
Energy = 370 keV	$1.6 \times 10^{15}$	37
$S_n = 21$ eV/Å	$5 \times 10^{15}$	55
$S_e = 60$ eV/Å	$10^{16}$	85

4.1.3. Low temperature diffusion study of Kr into AZ1350 photoresist

AZ1350 photoresist samples were Kr implanted with 30 keV,  $\phi = 1 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> at 80 K. After that, isothermal annealings at 130, 150, 160, 185 and 293 K for 15 min each were performed in situ in the RBS chamber. After each annealing a corresponding RBS spectrum was recorded.

In Fig. 4 the as implanted Kr profile is displayed. It shows a regular Gaussian shape with range parameters ( $R_p = 360$  Å,  $\Delta R_p = 120$  Å) well reproduced by current

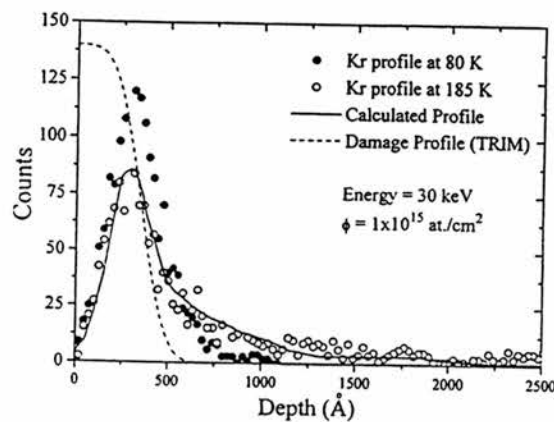


Fig. 4. Depth profile of Kr atoms implanted into a AZ1350 photoresist with  $\phi = 1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> at 80 K and determined in situ the RBS technique (full circles). Open circles, the Kr profile after annealing at 180 K. The full line represents the calculated profile. The dashed line represents the damage as calculated by TRIM – see text.

theories [4]. The annealing performed at 130 K (not shown here) produces a noticeable change in the RBS spectrum: there is a decrease in the peak concentration, a narrowing of the profile and there appears a tail directed toward the bulk. Further annealings in the 150–293 K temperature range have increased the diffusion process as illustrated by Fig. 4 where are displayed the as implanted profile and the one obtained after a 185 K annealing. As can be observed, the spectrum obtained after the 185 K annealing shows a drastic difference with the as implanted one, where the most remarkable features are: (a) the decreases in the peak concentration and (b) the appearance of the long tail directed toward the bulk.

We have analyzed the present data using Eqs. (1) and (2) and the algorithm described in Section 3. In Fig. 4 are shown the results obtained after the application of the afore-mentioned method. The filled circles represent the as-implanted profile, the open circles the ion distribution after the annealing for 15 min at 185 K. The trapping profile was chosen following the TRIM calculations (dashed line). It was assumed that 65% of the ions are initially trapped. The detrapping probability rate  $B$  was chosen to be  $B = 1.4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  and the trapping rate  $A = 1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (these values were selected following the best fitting procedure). Starting from the initial profile the program provides the distribution shown with a full line in Fig. 4. As can be observed, the agreement between the calculated and experimental results is quite good. The extracted diffusion coefficient is  $D = 4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ . This procedure has been repeated for all the annealing temperatures and consequently the corresponding diffusion coefficients have been extracted. The temperatures, annealing times and diffusion coefficients measured in the present work are displayed in Table 3.

#### 4.1.4. Kr and Rb high temperatures diffusion study into AZ1350

For this study AZ1350 samples were Kr and Rb implanted at room temperature with 30 KeV,  $\phi = 10^{15} \text{ at/cm}^2$ . After that, isothermal annealings were performed at 323, 373, 423 and 473 K respectively for different times as quoted in Table 3. In each case a corresponding RBS spectrum was recorded. The data has been analyzed using the same procedure as described in Section 3 and Section 4.1.3. Therefore, the diffusion coefficients for Kr and Rb have been determined and they are quoted, together with the corresponding temperatures and annealing times in Table 3.

#### 4.2. Low temperature Xe diffusion into "waycoat" photoresist

"Waycoat" photoresist samples were Xe implanted with 50 keV at a fluence  $\phi = 1 \times 10^{15} \text{ Xe/cm}^2$  at 80 K. The isothermal annealings were performed at 120, 150, 180, 210, 230, 260 and 293 K respectively. As described before, after each annealing an RBS spectrum was recorded in situ.

The as implanted Xe profile (at 80 K) has a regular Gaussian shape – not shown here. Successive annealings at 120, 150, 180 and 210 K for 15 min each produce a slight decrease in the peak concentration and the appearance of a tail directed toward the bulk. This behavior is illustrated in Fig. 5 where is shown the Xe profile after the 210 K annealing. However it is only after the 230 K anneal that a strong Xe diffusion develops toward the bulk – see Fig. 5. The following sequential annealings performed in the 240–293 K temperature range do not produce any further noticeable effect. This feature is at variance with

Table 3  
Temperatures, annealing times, diffusion coefficients, pre-exponential factors and activation energies for Kr and Rb implanted into AZ1350 and for Xe into a "waycoat" photoresist

Photoresist	Ion	$T$ [K]	Time [s]	$D$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	$D_0$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	$E_b$ [meV]			
AZ1350	Kr	133	1900	$3.2 \times 10^{-16}$	$1.8 \times 10^{-12}$	100			
		150	1900	$1.1 \times 10^{-15}$					
		160	1600	$1.5 \times 10^{-15}$					
		185	1200	$4.0 \times 10^{-15}$					
		373	7200	$8.2 \times 10^{-14}$					
		423	3600	$1.0 \times 10^{-13}$					
		473	900	$1.6 \times 10^{-13}$					
		Rb	323	40000			$1.8 \times 10^{-14}$	$1.1 \times 10^{-9}$	300
			373	7200			$9.0 \times 10^{-14}$		
			423	3600			$2.0 \times 10^{-13}$		
473	900		$8.0 \times 10^{-13}$						
"Waycoat"	Xe	230	1100	$5.0 \times 10^{-14}$	–	–			



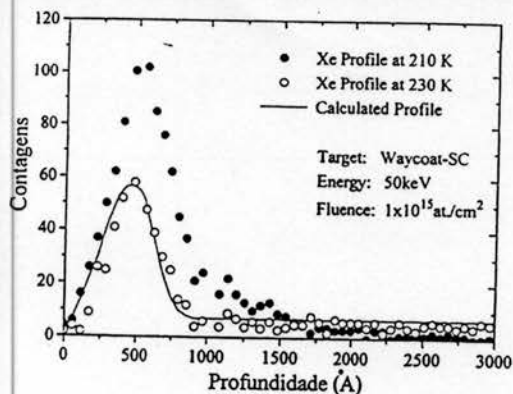


Fig. 5. Depth profile of Xe implanted into a "waycoat" photoresist with  $\phi = 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> at 210 K (filled circles). Open circles, Xe diffusion profile after 18 min annealing at 230 K. The full line represents the calculated profile.

what was observed for Xe implanted into AZ1350 where the diffusional process started at  $\sim 130$  K and was only completed after the 270 K temperature anneal.

Following the procedure described in previous subsections we have been able to simulate the diffusional profile at 230 K (full line in Fig. 5) and consequently determine the corresponding diffusion coefficient. Therefore, for  $T = 230$  K,  $D = 5 \times 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup> as quoted in Table 3.

## 5. Discussion

### 5.1. Influence of the radiation damage

As was mentioned above, the as implanted room temperature Kr profiles shows in addition to the Gaussian regular shape a penetrating tail directed toward the bulk. This feature was also observed for Xe [9], but does not appear when Rb, Cs and other reacting ion species (Bi, Sn, Sb, etc.) are implanted into AZ1350 photoresist [15,16]. These features indicate that a certain amount of the noble gases (Kr or Xe), when implanted undergo a fast diffusion process. In particular we have raised the hypothesis that the ions which diffuse rapidly are those which are not trapped at the implantation site.

We have checked this hypothesis by: (a) changing the radiation damage produced by the Kr implantation (by modifying the Kr implantation fluence) and (b) we have homogeneously irradiated the samples prior to the Kr implantation. In the first case we have shown that the amount of retained Kr atoms depends on the implanted fluence. However even for the highest implantation fluence ( $\phi = 2 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup>) only 15% of the implanted Kr are retained at the implantation site. This means that always a larger proportion of the Kr atoms are left in the undamaged or not enough damaged region. In addition it should

be pointed out that this proportion (15%) is much smaller than the one obtained for Xe ions (70%) [9] – see Fig. 2. This fact should be related with two features: (a) the self-damage produced by the Kr ions is smaller than the one produced by the Xe ions and (b) the Kr ions, due to its smaller size can escape more easily (as compared with Xe ions) from the as implanted region.

On the other side, the irradiation experiments have shown that a threshold fluence  $\phi_t$  is needed in order to inhibit the Kr room temperature diffusion. In fact, after the AZ1350 photoresist has been uniformly damaged with 760 keV Xe ions at  $\phi_t = 5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> fluence the as implanted Kr profile have shown to be a regular one with range parameters well reproduced by the theory. The same tendency is observed when Kr and Ar irradiations are performed at  $\phi_t(\text{Kr}) = 7.5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> and  $\phi_t(\text{Ar}) = 10^{16}$  at./cm<sup>2</sup> respectively. On the other side, an inspection of Fig. 3b shows that when the abscissa axis is converted from  $\phi$  to  $\rho_n = S_n \times \phi$ , then, all the experimental points follow on a unique curve. This means that the deposited nuclear density energy  $\rho_n$  is the parameter that fixes the threshold fluence  $\phi_t$ . In addition the curve shows that for  $\rho_n \cong 60$  eV/Å<sup>3</sup> a total Kr retention is achieved independent of the type of bombarding ion used for the experiment.

In the same figure are plotted the retention results obtained when Xe was implanted into AZ1350 photoresist film [9]. As can be observed in that case for  $\rho_n \cong 5$  eV/Å<sup>3</sup> a total Xe retention is obtained. This feature is another indication that the Xe ions are less mobile than the Kr ones under similar irradiation conditions.

### 5.2. Thermal behavior

In Fig. 6a are displayed the Kr diffusion coefficients obtained in the present experiment as a function of  $T^{-1}$ . As can be observed, a straight line fit the data indicating an Arrhenius kind of behavior,

$$D = D_0 e^{-E_b/kT}$$

for the whole temperature range (80–473 K). The extracted pre-exponential factor and activation energy are:  $D_0 = 1.8 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s and  $E_b = 100$  meV respectively as quoted in Table 3.

The Rb<sub>b</sub> diffusion coefficients also follow a linear Arrhenius behavior as shown in Fig. 6b. In this case the obtained diffusion parameters are  $D_0 = 1.1 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s and  $E_b = 300$  meV. A comparison between the Kr and Rb results shows that the activation energy found for the Rb case is three times larger than the one obtained for Kr. Since both ions have similar mass and were implanted under the same conditions then, they produce a similar damage in the photoresist film. Therefore this difference should be attributed to the influence of the chemical bonds existent between the Rb and the components of the photoresist, bonds that are absent in the Kr case.

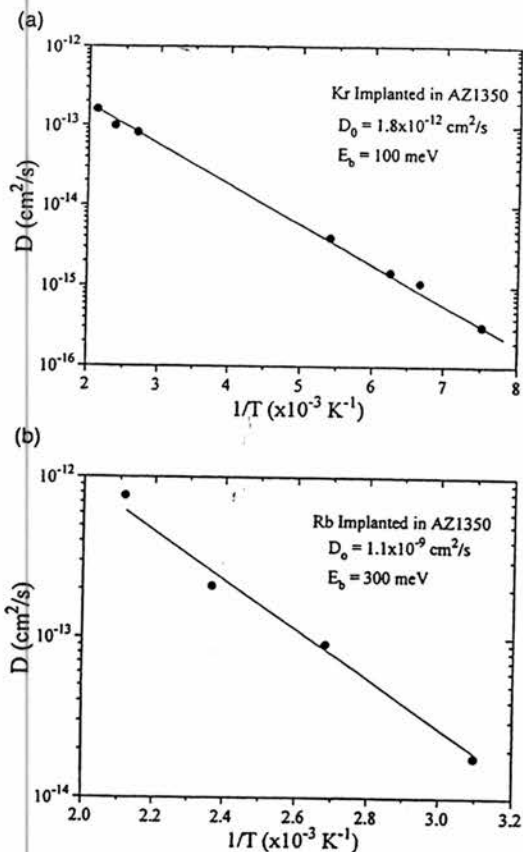


Fig. 6. (a) Arrhenius plot for the Kr diffusion coefficients, (b) same as (a) for the Rb diffusion coefficients.

On the other side a comparison of the present Kr and the previous obtained Xe results [9] shows that both Arrhenius plots are parallel, a feature that is reflected by the quite similar activation energies oxidation for each case:  $E_b(\text{Xe}) = E_b(\text{Kr}) = 100 \text{ meV}$ . However the Kr diffusion coefficients are systematically higher than the corresponding ones for Xe – see Fig. 7. Both facts indicate that: (a) the Xe and Kr diffusion mechanism into the AZ1350 film is the same and (b) the size of the implanted ion plays a role that makes the Kr ions diffuse faster than the Xe ones.

The diffusion results for Xe into a “waycoat” photoresist are restricted to only one temperature, the one obtained at 230 K, where  $D(230 \text{ K}) = 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ . As mentioned above, the Xe diffusion occurs in a very restricted temperature range which preclude us from determining other diffusion coefficients. Therefore it is very difficult to compare the Xe in AZ1350 [9] and the present diffusion results. However, it should be mentioned that for the same temperature the Xe in AZ1350 diffusion coefficient is 5 times smaller than the present one [ $D(\text{Xe})$  in AZ1350] =  $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ]. This could be an indication that in a “waycoat” negative photoresist the diffusional process is faster than in a AZ1350 positive one.

Recent diffusion studies performed with Cs, Bi, Sn and Sb implanted into AZ1350 in a 293–693 K temperature range show similar features with the Rb thermal behavior [9,15,16]. When annealed they show a regular Arrhenius behavior with activation energies of the order of 200 meV. These values are lower than the obtained for Rb ( $E_b = 300 \text{ meV}$ ) but are in all the cases higher than the ones obtained for nobles gases. As mentioned above, this last different should be attributed to the existence of chemical bonds between the implanted ions (Cs, Rb, Bi, Sn and Sb) and the components of the photoresist.

Meares [13] has used a very simple model in order to describe the diffusion of small molecules into polymers. By taking into account the specified motions of penetrant molecules and polymer chains relative to each other and the pertinent intermolecular forces he was able to predict the following relation:

$$E_b = \frac{1}{4} \pi \sigma^2 \lambda (\text{CED}), \quad (3)$$

where  $E_b$  is the activation energy characteristic of the diffusion process,  $\sigma$  is the collision diameter of the penetrant molecule, (CED) is the cohesive energy density of the polymer and  $\lambda$  is the unit of diffusion jump. We have estimated the CED for the AZ1350 polymer following the recipe of Small [17] as being  $\text{CED} = 3.4 \text{ meV}/\text{\AA}^3$ . The  $\sigma$  values for Kr and Xe were found to be  $\sigma(\text{Kr}) = 3.61 \text{ \AA}$  and  $\sigma(\text{Xe}) = 4.05 \text{ \AA}$  [18]. With these values, it is possible to estimate the characteristic diffusion jumps for Kr and Xe into the AZ1350 photoresist film. By using Eq. (3) and the activation energy  $E_b = 100 \text{ meV}$  found for both ions it can be established that  $\lambda(\text{Xe}) = 2.3 \text{ \AA}$  and  $\lambda(\text{Kr}) = 2.9 \text{ \AA}$ . These values are comparable with those found for H, He, O, Ne and Ar diffusing into polyvinyl acetate [13] which are in the 7–12  $\text{\AA}$  range. The differences should be attributed to the smaller CED characteristic of the polyvinyl acetate ( $2.6 \text{ meV}/\text{\AA}^3$ ) [17] and the larger activation energies (150–300 meV) found in the work of Meares [13].

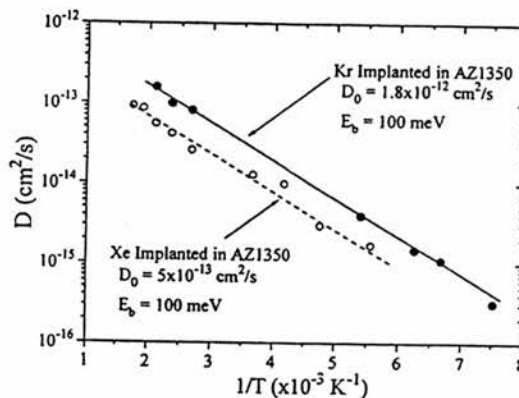


Fig. 7. Arrhenius plots for Xe and Kr implanted into AZ1350 photoresist.

## 6. Conclusions

We can summarize the results of the present work in the following way: the Kr and Xe ions when implanted at 90 K into AZ1350 or into a "waycoat" photoresist films display regular profiles. For higher temperatures two diffusional regimes appear. A slow one which occurs in the damaged region and proceeds via a trapping-detrapping mechanism and a rapid one (in the deeper zone) which is responsible for the penetrating tail.

The Kr ions left in the undamaged region are the ones that participate in the fast diffusional process as shown by the low temperature diffusion experiments. This result is in agreement with a previous one obtained for Xe implanted into the same photoresist [9]. Moreover, a comparison between both experiments show that the diffusional mechanism for both ions is, the same. However, the larger diffusion coefficients obtained for Kr are an indication that the size of the implanted ion play an important role in the diffusion process.

The influence of the photoresist was investigated in the diffusion of Xe in a "waycoat" photoresist. A comparison of the present study with the one performed into the positive AZ1350 film indicates that in the "waycoat" negative photoresist the diffusion is faster. Moreover, the whole diffusion is completed in a very narrow temperature range as compared with the AZ1350 one. Further studies are in progress in order to characterize this last mechanism.

## References

- [1] R.B. Guimarães, M. Behar, R.P. Livi, J.P. de Souza, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 1322.
- [2] R.B. Guimarães, M. Behar, R.P. Livi, J.P. de Souza, L. Amaral, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, *Nucl. Instr. and Meth.* 19/20 (1987) 882.
- [3] M. Behar, R.B. Guimarães, P.L. Grande, L. Amaral, J.P. Biersack, D. Fink, J.R. Kaschny and F.C. Zawislak, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 6145.
- [4] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, in: *Stopping and ranges of ions in solids*. Vol. 1, ed. J.F. Ziegler (Pergamon, New York, 1985).
- [5] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, *Nucl. Instr. and Meth.* 174 (1980) 257.
- [6] R.B. Guimarães, L. Amaral, M. Behar, F.C. Zawislak and D. Fink, *Nucl. Instr. and Meth. B* 39 (1989) 800.
- [7] M. Behar, L. Amaral, J.R. Kaschny and F.C. Zawislak, *Phys. Lett. A* 148 (1990) 104.
- [8] D. Fink, M. Müller, U. Stettner, P.F.P. Fichtner, F.C. Zawislak and S. Koul, *Nucl. Instr. and Meth. B* 32 (1988) 150.
- [9] J.R. Kaschny and M. Behar, *Nucl. Instr. and Meth. B* 88 (1994) 267.
- [10] Supplier: Shypley Co, Inc., Zürich, Switzerland.
- [11] Supplier: Olin-Hunt. Special Products Inc., West Paterson, N.J. 07424, USA.
- [12] D.R. Paul and A.T. Di Benedetto, *J. Polymer Sci. C* 10 (1965) 17.
- [13] P. Meares, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1953) 3415.
- [14] G.D. Smith, *Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*, 2nd. ed. (Clarendon, Oxford, ●●● year? ●●●.). 1978
- [15] R.L. Maltez, L. Amaral, M. Behar, R.B. Guimarães and D. Fink, *Nucl. Instr. and Meth. B* 46 (1990) 350.
- [16] R.L. Maltez, L. Amaral, M. Behar and F.C. Zawislak, *Nucl. Instr. and Meth. B* 80/81 (1993) 1316.
- [17] P. Small, in: *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structures: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive. Group Contributions*, 3rd ed., ed. D.W. van Krevelen (Elsevier, 1990).
- [18] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R.B. Bird, in: *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1954).