

УДК 539.21:539.12:538.958

**МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИИМИДА
ЗА ОБЛАСТЬЮ ПРОБЕГА ИОНОВ**

*д-р физ.-мат. наук, доц. М.Г. ЛУКАШЕВИЧ
(Белорусский государственный университет, Минск)*

В тонких ($d = 40$ мкм) пленках полиимида, имплантированных ионами Ni^+ , Mn^+ , Fe^+ , Co^+ , Ag^+ и B^+ с энергией 30...100 кэВ в интервале доз $D = 1 \cdot 10^{15} \dots 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 \dots 12 \text{ мкА/см}^2$, изучены спектральные зависимости коэффициента отражения при падении света как на имплантированную, так и на неимплантированную поверхность. Обнаружено увеличение интегрального коэффициента отражения и увеличение интенсивности отражения при $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 311$ нм и падении света на неимплантированную сторону, то есть далеко за пределами области внедрения ионов, обусловленное перестройкой структуры в приповерхностном слое полимерной матрицы. Модификация структуры полимера за пределами пробега имплантированных ионов связана с релаксацией в процессе имплантации упругих приповерхностных напряжений, возникающих при производстве пленки.

Введение. В сравнении с другими полимерами полиимиды (ПИ) характеризуются более высокой термической, химической, механической и радиационной стойкостью. На основе ПИ разработаны высокотемпературные негативные фоторезисты [1] и рентгенорезисты, используемые в методе глубокой рентгенолитографии при формировании микроструктур с высоким аспектным отношением и заданной топологией [2]; полученные в полиимидных пленках структуры могут быть использованы как микрофильтры, изолирующие или пассивные элементы интегральных микросхем [2; 3].

В настоящее время проводятся исследования по разработке резистов для ионной литографии, которая обладает рядом преимуществ по сравнению с оптической, рентгено- или электронной литографией. Так, в этом процессе отсутствуют радиационные повреждения и обратное рассеяние электронов, которые оказывают негативное влияние на полупроводниковую подложку и резист. Ранее нами показано [4; 5], что спектральная зависимость отражения полимеров в близкой ультрафиолетовой области спектра при падении света на имплантированную и неимплантированную поверхности позволяет судить о карбонизации приповерхностного слоя при ионной имплантации (ИИ) и модификации приповерхностного слоя с неимплантированной стороны. Однако процессы модификации структуры полимерного резиста, протекающие при ионной имплантации, изучены недостаточно, что и обусловило проведение настоящего исследования.

Методика измерений. Исходные пленки полиимида ($C_{22}H_{10}O_5N_2$) толщиной 40 мкм имплантировались ионами Ni^+ , Mn^+ , Fe^+ , Co^+ , Ag^+ и B^+ с энергией в диапазоне 30...100 кэВ в интервале доз $D = 1 \cdot 10^{15} \dots 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 \dots 12 \text{ мкА/см}^2$ и комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на имплантаторах ИЛУ-3 и «Везувий-6». Во избежание перегрева и деформации образца в процессе имплантации использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт пленок с металлическим основанием, охлаждаемым водой. При таких условиях в процессе имплантации температура образцов не превышала 350 К. Режимы имплантации и параметры (проецированный пробег R_p и ΔR_p) имплантированных образцов приведены в таблице 1. Расчет пробега ионов осуществлялся программой SRIM [6].

Спектры отражения регистрировались в области непрозрачности пленки в диапазоне $\lambda = 210 \dots 480$ нм однолучевым спектрофотометром PROSKAN MC-122 при комнатной температуре с разрешением не хуже 3,7 нм. Спектральные зависимости изучались при падении света на имплантированную и неимплантированную поверхность пленки. В диапазоне длин волн $\lambda = 210 \dots 480$ нм отражение происходит только на освещаемой границе раздела «воздух – имплантированная (неимплантированная) поверхность пленки», а противоположная граница раздела «полимер – неимплантированная (имплантированная) поверхность пленки» вклада в отражение не дает, что позволяет изменения в спектрах отражения от неимплантированной поверхности однозначно связывать с процессами, протекающими вблизи неимплантированной поверхности полиимидной пленки, то есть далеко за слоем внедрения ионов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Имплантация приводит к увеличению измененного с неимплантированной стороны интегрального коэффициента отражения (площадь под спектром отражения) пленок ПИ в диапазоне длин волн $\lambda = 210 \dots 480$ нм для всех использовавшихся ионов (рис. 1 и 2). Этот коэффициент возрастает с увеличением дозы имплантации тяжелых ионов в диапазоне $D = 2,5 \cdot 10^{16} \dots 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (табл. 2). Причем если для ионов Ag^+ наблюдается монотонный рост $R_{омн}$ (образцы 1...5 Ag в таблице 2), то для более легких ионов Ni^+ он выходит на насыщение при $D = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ($R_{омн} \sim 2,0$) и при дальнейшем увеличении дозы практически не изменяется (образцы 1...3-Ni, табл. 2).

Аналогичное поведение $R_{омн}$ с выходом на насыщение наблюдалось и при имплантации ионов Mn^+ , Fe^+ и Co^+ с массой, близкой к массе иона никеля. Для этих ионов $R_{омн}$ выходит на насыщение при дозе $D \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и достигает максимальных значений $R_{омн} \approx 2,0 \dots 2,5$. Можно отметить, что при имплантации Fe^+ наблюдалось даже некоторое уменьшение $R_{омн}$ при $D = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Таблица 1

Режимы ионной имплантации и пробеги имплантированных ионов

№ образца	Режим имплантации			R_p , нм	ΔR_p , нм	
	имплантированный элемент	доза D , см^{-2}	j , мкА/см^2			энергия иона, кэВ
1-Ni	Ni	$2,5 \cdot 10^{16}$	4	40	49	13
2-Ni		$7,5 \cdot 10^{16}$	4	40		
3-Ni		$1,25 \cdot 10^{17}$	4	40		
4-Ni		$1,25 \cdot 10^{17}$	8	40		
5-Ni		$1,25 \cdot 10^{17}$	12	40		
1-Mn	Mn	$5 \cdot 10^{16}$	4	40	49	13
2-Mn		$1,25 \cdot 10^{17}$	4	40		
1-Fe	Fe	$5 \cdot 10^{16}$	4	40	49	13
2-Fe		$1,25 \cdot 10^{17}$	4	40		
1-Co	Co	$1,25 \cdot 10^{17}$	6	40	49	13
2-Co		$1,25 \cdot 10^{17}$	10	40		
1-Ag	Ag	$5 \cdot 10^{16}$	4	30	40	8
2-Ag		$7,5 \cdot 10^{16}$	4	30		
3-Ag		$1 \cdot 10^{17}$	4	30		
4-Ag		$1 \cdot 10^{17}$	8	30		
5-Ag		$1,5 \cdot 10^{17}$	4	30		
1-B	B	$1 \cdot 10^{15}$	4	100	400	40
2-B		$6 \cdot 10^{15}$	4	100		
3-B		$6 \cdot 10^{16}$	4	100		

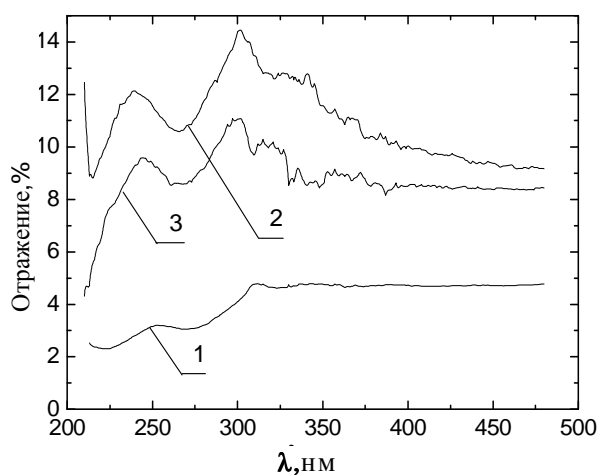


Рис. 1. Спектральная зависимость отражения исходной (1) и имплантированных ионами Mn^+ (2) и Fe^+ (3) дозой $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ пленок полиимида и падения света на неимплантированную сторону пленки

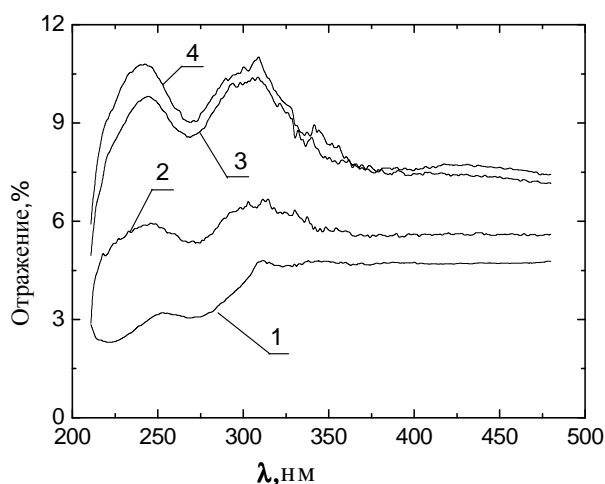


Рис. 2. Спектральная зависимость отражения исходной (1) и имплантированных ионами Ni при падении света на неимплантированную поверхность пленок полиимида. D , см^{-2} : 2 – $2,5 \cdot 10^{16}$; 3 – $7,5 \cdot 10^{16}$; 4 – $1,5 \cdot 10^{17}$ при $j = 4 \text{ мкА/см}^2$

Значения интегрального коэффициента отражения, отнесенные к его величине в исходном не имплантированном образце ($R_{омн} = R/R_{исх}$), приведены в таблице 2.

В случае ИИ легких ионов B^+ при падении света на неимплантированную сторону относительный интегральный коэффициент отражения имел максимальное значение $R_{омн} = 1,57$ при минимальной дозе $D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. При увеличении дозы он уменьшался, и при $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ его значение практически совпадало со значением, характерным для исходного ПИ (образцы 1...3-В, табл. 2). Можно отметить, что при падении света на имплантированную сторону $R_{омн}$ с увеличением дозы увеличивается. Увеличение

плотности ионного тока при заданной дозе приводит к уменьшению $R_{отн}$ при имплантации ионов никеля (образцы 3...5-Ni, табл. 2) и кобальта. При имплантации тяжелых ионов Ag^+ увеличение плотности ионного тока не вызывает существенных изменений относительного интегрального коэффициента отражения: $R_{отн}$ увеличивалось до ~ 10 % при возрастании тока с 4 до 8 мкА/см².

Таблица 2

Зависимость относительного коэффициента отражения неимплантированной стороной пленки полиимида от вида ионов и режима имплантации

Образец	Отношение интегрального коэффициента отражения имплантированной пленки к его величине в исходном образце	Энергетическое положение полос отражения	
		λ_1 , нм	λ_2 , нм
Исходный	1	252	311
1-Ni	1,38	247	311
2-Ni	2,03	244	308
3-Ni	2,09	242	309
4-Ni	1,41	247	310
5-Ni	0,90	253	309
1-Mn	2,67	240	301
2-Mn	2,67	244	301
1-Fe	2,14	244	300
2-Fe	1,97	247	301
1-Co	2,15	245	300
2-Co	1,95	245	303
1-Ag	1,17	252	308
2-Ag	1,24	254	311
3-Ag	1,30	252	310
4-Ag	1,431	251	310
5-Ag	1,89	244	308
1-B	1,57	–	–
2-B	1,49	–	–
3-B	1,02	–	–

Таким образом, чем больше масса иона при ИИ, тем большие дозы требуются для достижения максимальных значений интегрального коэффициента отражения. У легких ионов V^+ изменения $R_{отн}$ при малых дозах $D < 1 \cdot 10^{16}$ см⁻² более выраженные, чем у тяжелых ионов. Так, если при $D = 1 \cdot 10^{16}$ см⁻² для ионов Ag^+ $R_{отн} \approx 1,1$, то для ионов V^+ уже при $D = 1 \cdot 10^{15}$ см⁻² $R_{отн} > 1,5$ (см. табл. 2). Указанный эффект может быть связан как с уменьшением доли электронного торможения при увеличении массы иона, так и с разной величиной проецированного пробега. При меньших величинах R_p следует ожидать большей вероятности рекомбинации первичных радиационных дефектов в модернизированном слое.

После имплантации в спектрах отражения, измеренных с неимплантированной стороны, наблюдается увеличение интенсивности полос отражения при $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 311$ нм, характерных для исходных образцов при падении света на обе стороны (см. рис. 1 и 2). Энергетическое положение указанных полос зависит от режима ИИ (см. табл. 2). С ростом дозы имплантации полоса λ_1 и в меньшей степени λ_2 смещаются в высокоэнергетическую область. Особенно отчетливо это смещение наблюдается при имплантации Ni^+ , а при имплантации Ag^+ существенное изменение энергетического положения λ_1 наблюдалось только при $D = 1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻². Увеличение плотности ионного тока с $j = 4$ до 12 мкА/см² приводит к подавлению указанного эффекта (образцы 3-Ni, 4-Ni и 5-Ni, табл. 2).

Приведенные экспериментальные данные указывают на то, что радиационно-стимулированные процессы модификации пленок ПИ при ИИ протекают далеко за областью проецированного пробега имплантируемых ионов, как минимум на расстоянии, сравнимом с толщиной исследованных пленок ПИ $d = 40$ мкм. Надо отметить, что эффект «дальнего действия» наблюдался ранее при облучении металлических фольг и пластин кремния заряженными частицами и фотонами светового диапазона [4; 5] и обусловлен, по мнению авторов [4–6], перестройкой протяженных дефектов возбуждаемыми при имплантации упругими колебаниями кристаллической решетки.

Изменение свойств полимера на глубинах, значительно превышающих проецируемый пробег ионов, невозможно объяснить эмиссией вторичных электронов, образующихся при электронном торможении имплантируемых ионов, так как в полимерах эмиссия вторичных электронов ограничена областью около 10 нм [3], а с увеличением массы имплантируемых ионов доля электронного торможения снижает-

ся, и для тяжелых ионов (в частности Ag) не превышает 10 % [7]. При ИИ также маловероятно ожидать реализации свободнорадикальных процессов на глубинах, значительно превышающих проецируемый пробег ионов и расстояние распространения выбиваемых ими электронов, поскольку миграция радикалов в матрице полимеров затруднена [8; 9].

При объяснении увеличения интегрального коэффициента отражения далеко за пределами пробега имплантированных ионов в полимерную пленку необходимо принимать во внимание особенности молекулярной структуры и специфику радиационного воздействия на полимеры. Прямое воздействие ионов на полимер, а также нейтрализация разноименно заряженных ионов и рекомбинация свободных радикалов в треке иона приводит к переводу молекул в возбужденное состояние. При этом в полимерах возможны два механизма передачи энергии: во-первых, упругие волны (колебания атомов); во-вторых, посредством передачи энергии возбуждения молекул по электронной подсистеме, а наличие длинных цепей и периодичность структуры полимеров способствует передаче энергии из области проецированного пробега ионов на сравнительно большие расстояния.

Первичные физические процессы (возбуждение или ионизация) и следующие за ними химические изменения (разрыв связи, образование сшивок и т.д.) могут быть разделены существенным расстоянием вследствие переноса возбуждения [8]. Теоретические оценки [9] показывают, что средний «пробег» электронного возбуждения по алифатической цепочке составляет более 100 связей C–C. С другой стороны, по данным [10], энергия возбуждения может передаваться в полимере на расстояние около 1000 мономерных звеньев. Однако эти расстояния существенно меньше, чем толщина исследовавшихся пленок полиимида ($d = 40$ мкм). Это позволяет исключить механизм радиационно-стимулированных процессов модификации полимера на неимплантированной стороне пленки толщиной $d = 40$ мкм посредством передачи энергии возбуждения по электронной подсистеме молекул. Вероятнее всего, выделившаяся в приповерхностном слое энергия из области пробега ионов на обратную сторону пленки передается с помощью упругих волн, которые могут распространяться по цепочке молекулы либо по границам раздела фаз. На расстояниях свыше 10 мкм от области имплантации вероятность разрыва (или образования) химической связи также мала. Однако переданной энергии может быть достаточно для конформационной перестройки, которая может приводить к релаксации напряжений, сформировавшихся в приповерхностных областях при ее изготовлении.

Оптические характеристики органических соединений определяются переходом π -, σ - и n -электронов молекулы в возбужденное состояние, которое зависит от симметрии молекулы и ее окружения. Так, изменение последних параметров при структурной перестройке, обусловленной релаксацией упругих напряжений в приповерхностной области, может приводить к разрешению ранее запрещенных электронных переходов и увеличению коэффициента отражения. Следует также заметить, что «дальнодействующий» эффект может быть связан и с чувствительностью радиационных эффектов к наличию дефектов и концов молекулярных цепей, а также микропримесей [8]. Концентрация таких дефектов особенно велика у поверхности полимера.

В заключение отметим, что спектральная зависимость коэффициента отражения не позволяет определить, где происходит модификация структуры полиимида: только вблизи поверхности или во всем объеме полимерной пленки. Анализ спектров поглощения показал, что ИИ не вызывает существенного изменения структуры спектров поглощения. Так, не выявлена полоса 38000 см^{-1} , ответственная за продукты деструкции полиимида, а изменение коэффициента поглощения в максимумах полос 1780 , 1730 и 1175 см^{-1} , обусловленных имидной структурой [11], не превышало погрешности измерений. Это косвенно свидетельствует о том, что модификация структуры полиимида при ионной имплантации происходит только в тонком приповерхностном слое.

Выводы. Имплантация пленок полиимида толщиной 40 мкм ионами с энергией в диапазоне 30...100 кэВ в интервале доз $D = 1 \cdot 10^{16} \dots 1,5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 \dots 12\text{ мкА/см}^2$ приводит к модификации приповерхностного слоя не только с имплантированной, но и с противоположной неимплантированной стороны, которая выражается в увеличении интегрального коэффициента отражения и интенсивности полос отражения при $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 311\text{ нм}$ и их смещении в коротковолновую область спектра.

Отмеченные изменения спектральной зависимости отражения неимплантированной стороной вызываются структурной перестройкой полимера в процессе имплантации за пределами внедрения ионов из-за релаксации в приповерхностной области упругих напряжений, возникших при получении пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моро, У. Микролитография. Принципы, методы, материалы: в 2-х ч. / У. Моро. Ч. 2. – М.: Мир, 1990. – 632 с.

2. Радиационная модификация полиимида в процессе субмикронной рентгенолитографии / В.П. Назьмов [и др.] // Поверхность. – 2002. – № 12. – С. 16–26.
3. Попок, В.Н. Влияние высоких доз имплантации и плотности ионного тока на свойства пленок полиимида / В.Н. Попок, И.И. Азарко, Р.И. Хабибуллин // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72, № 4. – С. 88–93.
4. Оптические свойства пленок полиимида, имплантированных ионами серебра / Ю.А. Бумай и [др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2010. – Т. 15, № 4. – С. 54–58.
5. Оптические характеристики композита, полученного имплантацией ионов серебра в полиэтилен-терефталат/ Ю.А. Бумай [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2012. – Т. 79, № 5. – С. 781–787.
6. Particle interactions with matter [Electronic resource] / ed. James F. Ziegler. – U.S.N.A. Annapolis, MD, USA. – Mode of access: <http://www.srim.org/>. – Date of access: 30.10.2013.
7. Тетельбаум, Д.И. Эффект дальнего действия при малоинтенсивном облучении твердых тел / Д.И. Тетельбаум, Е.В. Курильчик, Ю.А. Менделеева // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 3. – С. 94–103.
8. О едином подходе к интерпретации эффекта дальнего действия при облучении твердых тел заряженными частицами и фотонами светового диапазона / Д.И. Тетельбаум [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2000. – № 5. – С. 87–89.
9. Левшунова, В.Л. Автоколебания распределенных зарядов в естественном оксиде на поверхности кремния как источник возбуждения процессов, ответственных за эффект дальнего действия / В.Л. Левшунова, Г.П. Похил, Д.И. Тетельбаум // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 3. – С. 76–79.
10. Ионная имплантация полимеров / В.Б. Оджаев [и др.]. – Минск: БГУ, 1998. – 197 с.
11. Экспериментальные методы химии высоких энергий / под общ. ред. М.Я. Мельникова. – М.: МГУ, 2009. – С. 169–178.
12. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты / А.К. Пикаев. – М.: Наука, 1987. – 448 с.
13. Светочувствительные полимерные материалы / под ред. А.В. Ельцова. – Л.: Химия, 1985. – 296 с.
14. Структура поверхностных слоев полипирометиллитимида, модифицированных щелочами / М.М. Котон [и др.] // Доклады АН СССР. – 1982. – Т. 26, № 3. – С. 660–664.

Поступила 11.03.2015

MODIFICATION OF POLYIMIDE FILMS STRUCTURE BEYOND THE PROJECTED RANGE AT ION IMPLANTATION

M. LUKASHEVICH

Thin (40 μm) films of polyimide have been implanted by Ni^+ , Mn^+ , Fe^+ , Co^+ , Ag^+ и B^+ ions with energy 30...100 keV in a dose range $D = 1 \cdot 10^{15} \dots 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at ions current density $j = 4 \dots 12 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$. Reflectivity of non-implanted surface have been investigated in the wave length range 210...480 nm. Increasing of integral reflectivity coefficient and reflection intensity at $\lambda_1 = 254$ and $\lambda_2 = 311$ nm were observed because of elastic exertion relaxation of polyimide structure in near-surface region during implantation beyond ions projected range.