

УДК 538.22

## ПЛЕНКИ ПОЛИИМИДА, ИМПЛАНТИРОВАННЫЕ ИОНАМИ БОРА

А.А. ХАРЧЕНКО

(Белорусский государственный университет, Минск);

канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ

(Полоцкий государственный университет);

канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук, доц. М.Г. ЛУКАШЕВИЧ,

д-р физ.-мат. наук, проф. В.Б. ОДЖАЕВ

(Белорусский государственный университет, Минск)

*Методами атомно-силовой микроскопии, измерения спектров отражения и индентирования исследованы процессы модификации приповерхностных слоев пленок полиимида, имплантированных ионами В<sup>+</sup> с энергией 100 кэВ. Экспериментально показано, что в процессе ионной имплантации происходит модификация тонкого приповерхностного слоя полиимида не только с имплантированной, но и с обратной (необлучаемой) стороны пленки, в то время как в объеме полимера существенных изменений свойств не наблюдается. Это может быть обусловлено перестройкой сформировавшихся в процессе изготовления пленки метастабильных дефектов и одновременной релаксацией упругих напряжений, приводящей к изменению прочностных свойств и морфологии поверхности.*

**Введение.** Полиимиды (ПИ) широко применяются в субмикронной электронике в качестве высокотемпературных негативных фоторезистов, необходимых в условиях бескорпусной сборки для изоляции и масок при пайке [1–5]. Обычно используют введение в полиимид fotocувствительных групп (акрилатной (метилметакрилат) или циннамоильной) и реакции по боковой цепи с последующей термочиклизацией. В последнее время возрастает роль ионной имплантации при формировании локальных легированных карманов [6–8]. С другой стороны, повышение степени интеграции предъявляет высокие требования к блоку операций, обеспечивающих маскирование ионного пучка. Основной легирующей примесью в кремнии является бор. Указанные обстоятельства определяют актуальность исследования влияния имплантации ионов В<sup>+</sup> на свойства приповерхностных слоев пленок полиимида.

**Методика эксперимента.** Промышленные пленки полиимида (C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>n</sub> толщиной 40–50 мкм имплантировались ионами В<sup>+</sup> с энергией 100 кэВ в интервале доз 1·10<sup>15</sup>–6·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> при плотности ионного тока  $j = (4–10)$  мкА/см<sup>2</sup> в остаточном вакууме 10<sup>-5</sup> мм рт. ст. на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6». Облучение  $\gamma$ -квантами <sup>60</sup>Со осуществлялось при комнатной температуре и атмосферном давлении на установке МРХ- $\gamma$ -25М. Мощность поглощенной дозы равнялась 0,360±0,008 Гр/с. Интервал поглощенных доз составил 6–200 кГр.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине  $\alpha = 136^\circ$ . Нагрузка ( $P$ ) на индентор варьировалась в пределах 5–100 г. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики. Это обеспечивало погрешность измерений микротвердости менее 3 % (с доверительной вероятностью 0,95).

Спектры отражения регистрировались в области непрозрачности пленки в диапазоне  $\lambda = 210–480$  нм однолучевым спектрофотометром PROSKAN MC-122 при комнатной температуре. Спектральные зависимости изучались при падении света на имплантируемую и неимплантированную поверхности пленки. В использовавшемся диапазоне длин волн отражение происходит только на освещаемой границе раздела «воздух – полимер», противоположная поверхность вклада в отражение не дает, что позволяет изменения в спектрах отражения однозначно связывать с процессами, протекающими вблизи освещенной поверхности полиимидной пленки.

Морфология поверхности модифицированной имплантацией полимерной пленки исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц на приборе Solver P-47. Использовались кантеливеры серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Имплантация ионов В<sup>+</sup> приводит к изменению всех исследованных характеристик не только имплантированной, но и обратной (необлученной) поверхностей пленки полиимида. Характер модификации обеих поверхностей схож, однако наблюдаются и существенные различия. Так, на АСМ-изображениях как имплантированной, так и обратной поверхностей полиимидной пленки после имплантации наблюдались хаотично расположенные конусообразные «вспученности» высотой 50–80 нм и диаметром в основании до 100–200 нм (рис. 1, б, в). С увеличением дозы имплантации количество «вспученностей» на единицу поверхности увеличивается, их размеры (диа-

метр в основании) уменьшаются (рис. 1, в, з). Так, если при  $D = (1-6) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  плотность «вспученностей» составляла  $\sim 1 \text{ мкм}^{-2}$ , диаметр в основании  $\sim 100 \text{ нм}$ , то при  $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  плотность возрастала до  $10-20 \text{ мкм}^{-2}$  при среднем диаметре в основании около  $50 \text{ нм}$ . При  $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  мелкие «вспученности» практически полностью заполняли все поле зрения микроскопа.

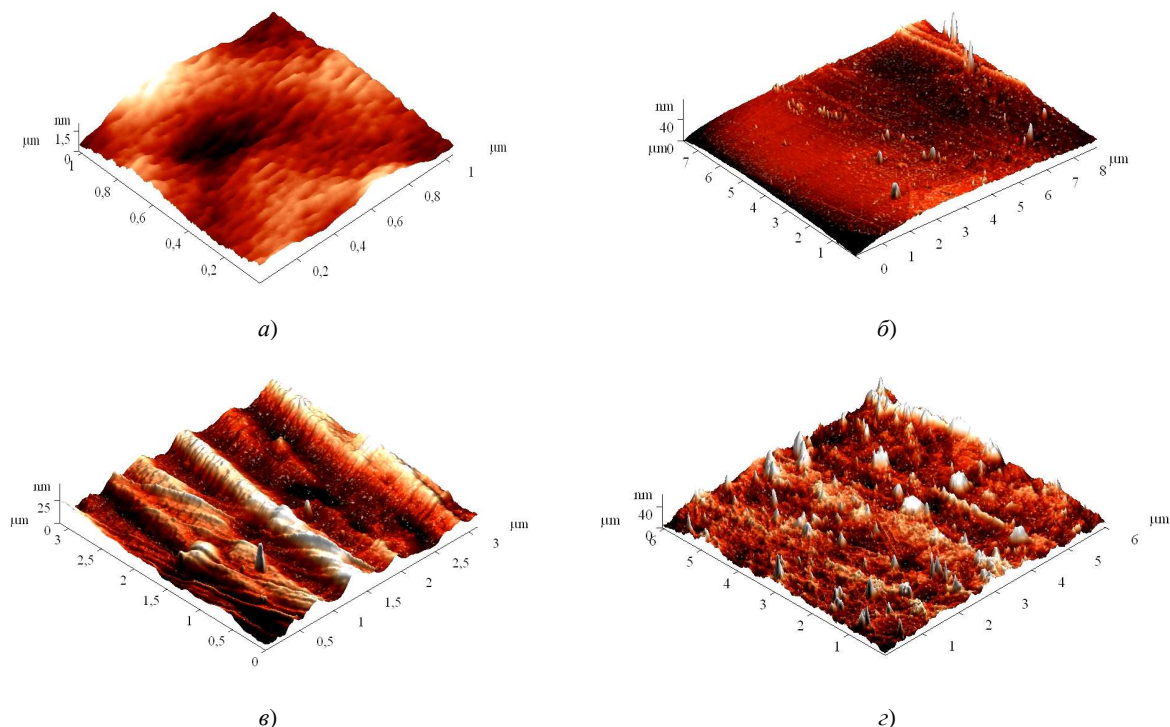


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности полиимида, исходного (а) и имплантированного ионами В<sup>+</sup> (б–з). Доза, см<sup>-2</sup>: б, в –  $6 \cdot 10^{15}$ ; з –  $6 \cdot 10^{16}$ .

Измерения проводились с имплантированной (в, з) и обратной (б) стороны пленки

На имплантированной поверхности помимо «вспученностей» наблюдалось формирование волнистой поверхности с периодом  $\sim 1 \text{ мкм}$  и высотой около  $20-30 \text{ нм}$  (рис. 2, в). Высота «волн» снижалась с ростом дозы и при  $D = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  они практически не видны на фоне конусообразных «вспученностей» (рис. 2, з). Формирование «волн» при имплантации связано с частичной кристаллизацией и ориентацией полимерной пленки в процессе изготовления. С другой стороны, при облучении имеет место высокая локальная неоднородность процессов радиационно-индуцированной деструкции и сшивания полимеров [9]. Радиационные явления наиболее интенсивно протекают в аморфных областях, что при облучении частично ориентированных полимеров приводит к формированию «волн» на поверхности.

Отметим, что конусообразные «вспученности» наблюдаются не только при имплантации, но и при других видах воздействия, например, при  $\gamma$ -облучении полиимида [10]. Кроме того, они могут формироваться за пределами области высокоэнергетического воздействия. Так, в работе [11] при облучении пленок ПЭТФ (полиэтилентерефталат) толщиной  $3,8 \text{ мкм}$  вакуумно-ультрафиолетовым излучением в спектральном диапазоне  $115-135 \text{ нм}$  наблюдалось формирование подобных конусообразных структур на обратной (необлучаемой) стороне пленки. Вероятнее всего, их формирование обусловлено релаксацией полей упругих напряжений при внешнем высокоэнергетичном воздействии [10]. Косвенным подтверждением этого предположения может служить концентрация «вспученностей» вблизи дефектов поверхности. Так, наблюдалось формирование сплошной линии конусов вдоль царапины на поверхности (рис. 1, б).

Ионная имплантация приводила также и к изменению спектров отражения оптического отражения в диапазоне длин волн  $210-480 \text{ нм}$  как от имплантированной поверхности (рис. 2, а), так и от обратной стороны (рис. 2, б) пленки полиимида. Коэффициент отражения возрастал с ростом дозы имплантации практически во всем исследовавшемся диапазоне длин волн. После имплантации имело место также увеличение интенсивности полос отражения при  $\lambda_1 = 254$  и  $\lambda_2 = 311 \text{ нм}$ , слабо выраженных в исходной пленке (рис. 2, а, б). Аналогичное изменение спектров отражения от обратной (неимплантируемой) стороны пленки наблюдалось ранее при имплантации в полиэтилентерефталат и полиимид ионов  $\text{Ag}^+$  с энергией  $30 \text{ кэВ}$  [12].

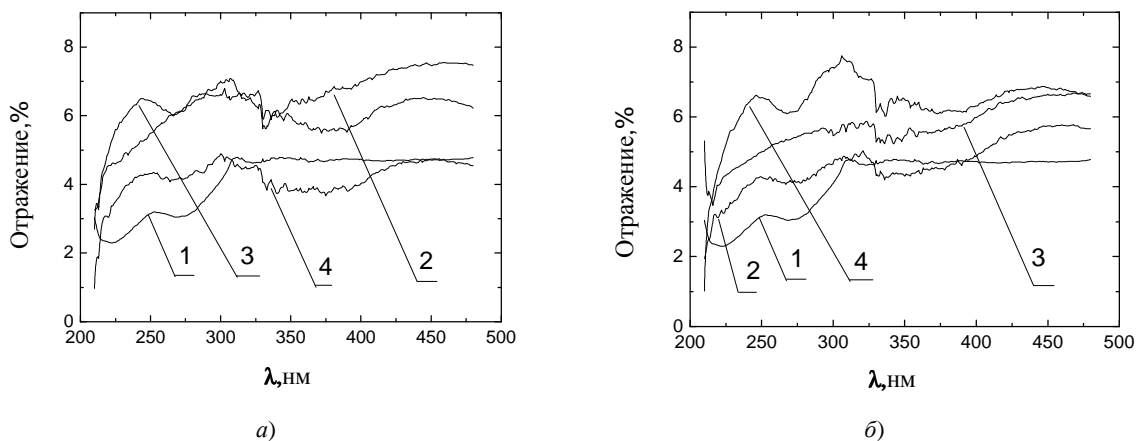


Рис. 2. Измеренные с имплантированной (б) и обратной (а) стороны спектры отражения исходной (1) и имплантированной ионами  $V^+$  пленки полиимида. Доза  $D, \text{см}^{-2}$ : 2 –  $1 \cdot 10^{15}$ ; 3 –  $6 \cdot 10^{15}$ ; 4 –  $6 \cdot 10^{16}$

Экспериментальные данные однозначно указывают на то, что радиационно-стимулированные процессы при ионной имплантации пленок полиимида протекают далеко за область проецированного пробега ионов на расстоянии свыше 40 мкм на обратной стороне имплантируемой пленки.

Прямое воздействие ионов  $V^+$  на полимер, а также нейтрализация разноименно заряженных ионов и рекомбинация свободных радикалов в треке иона приводит к образованию молекул в возбужденном состоянии. Миграция радикалов в матрице полимеров затруднена. В отличие от диффузии радикалов, перенос возбуждения может происходить на значительные расстояния вглубь полимера. Первичные физические процессы (ионизация или возбуждение) и следующие за ними химические изменения (разрыв связи, деструкция) могут быть разделены существенным расстоянием вследствие переноса возбуждения [13]. По данным авторов [14], энергия возбуждения может передаваться в полимере на расстояние более 1000 мономерных звеньев. На расстояниях свыше 10 мкм от области имплантации вероятность разрыва (или образования) химической связи весьма мала. Однако переданной энергии может быть достаточно для перестройки метастабильных дефектов, сформировавшихся в процессе изготовления пленки. Концентрация таких дефектов особенно велика у поверхности полимера.

Остается открытым вопрос, где происходит модификация структуры полиимида? Только вблизи поверхности или во всем объеме? Исходя из результатов измерения АСМ и спектров отражения, однозначно ответить на этот вопрос невозможно. Для ответа на поставленный вопрос был проведено измерение скорости растворения исходного и имплантированного полиимида в щелочном водно-этанольном растворе (соотношение  $H_2O : KOH : C_2H_5OH = 20 : 1 : 3$ ) при температуре 77 °С. Растворение осуществлялось в запаянных ампулах при одинаковом количестве растворителя. Как известно [15], в таком растворе происходит гидролиз полиимида, вследствие чего толщина пленки уменьшается. Облучение полиимида приводит к существенному снижению (~ на 2 порядка) скорости его растворения в указанном растворе щелочи [16]. Однако в наших экспериментах скорости растворения исходных и имплантированных пленок практически не различаются. Скорости растворения варьировались в пределах 10 %, что ниже погрешности измерения. Ни доза имплантации, ни плотность ионного тока существенного влияния на скорость растворения не оказывали, о чем свидетельствуют данные, представленные в таблице. Это косвенно говорит о том, что модификация структуры полиимида происходит в тонком приповерхностном слое.

Скорости растворения пленок полиимида

| Образец          | Доза имплантации, $\text{см}^{-2}$ | Плотность ионного тока, $\text{мкА}/\text{см}^{-2}$ | Скорость растворения, $\text{мкм}/\text{мин}$ |
|------------------|------------------------------------|---|---|
| Исходный         | –                                  | –   | 0,20  |
| Имплантированные | $1 \cdot 10^{15}$                  | 4   | 0,22  |
|                  | $1 \cdot 10^{16}$                  | 4   | 0,205   |
|                  | $5 \cdot 10^{16}$                  | 4   | 0,195   |
|                  | $5 \cdot 10^{16}$                  | 8   | 0,19  |
|                  | $5 \cdot 10^{16}$                  | 10  | 0,19  |

В пользу этого предположения также свидетельствуют результаты индентирования имплантированных пленок полиимида с обратной (неимплантированной) стороны. Имплантация приводит к измене-

нию характера поведения микротвердости  $H$  при малых нагрузках, в то время как при нагрузках 50 г и выше значения  $H$  практически не изменяются (рис. 3, *a*). Глубина проникновения индентора при нагрузке 5–10 г составляет  $\sim 1,5$ –2 мкм. В глубине пленки ее прочностные свойства после имплантации практически не изменяются. Таким образом, результаты индентирования указывают на то, что с обратной стороны имплантированной пленки вблизи поверхности существует модифицированный имплантацией слой толщиной не более 2 мкм.

Кривые зависимости микротвердости  $H$  от нагрузки при измерении с имплантированной (рис. 3, *б*) и обратной (рис. 3, *a*) стороны полиимидной пленки существенно различаются. Микротвердость имплантированной стороны резко возрастает при снижении нагрузки, причем при увеличении дозы имплантации этот эффект возрастает (кривые 2–4, рис. 3, *б*). При измерении с обратной стороны микротвердость при малых нагрузках снижается до значений, меньших величины  $H$  в объеме пленки, и на кривой зависимости  $H$  от нагрузки появляется максимум, наиболее выраженный при дозе  $6 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$  (кривая 3, рис. 3, *a*). При увеличении дозы имплантации микротвердость приповерхностного слоя возрастает, а высота максимума снижается (кривая 4, рис. 3, *a*). Такие максимумы обычно наблюдаются при прохождении индентором границы раздела двух фаз. Ранее [17] мы наблюдали такой максимум для границы раздела SiO $_2$  – Si, вблизи которой микротвердость возрастала в 2–3 раза. В настоящей работе, вероятнее всего, имела место радиационно-стимулированная модификация обратной поверхности пленки полиимида, которая приводила к формированию приповерхностного слоя толщиной около 2 мкм (глубина внедрения индентора при 10 г) с пониженной микротвердостью и другими параметрами, отличными от объемных (см., например, приведенные выше данные АСМ и спектры отражения).

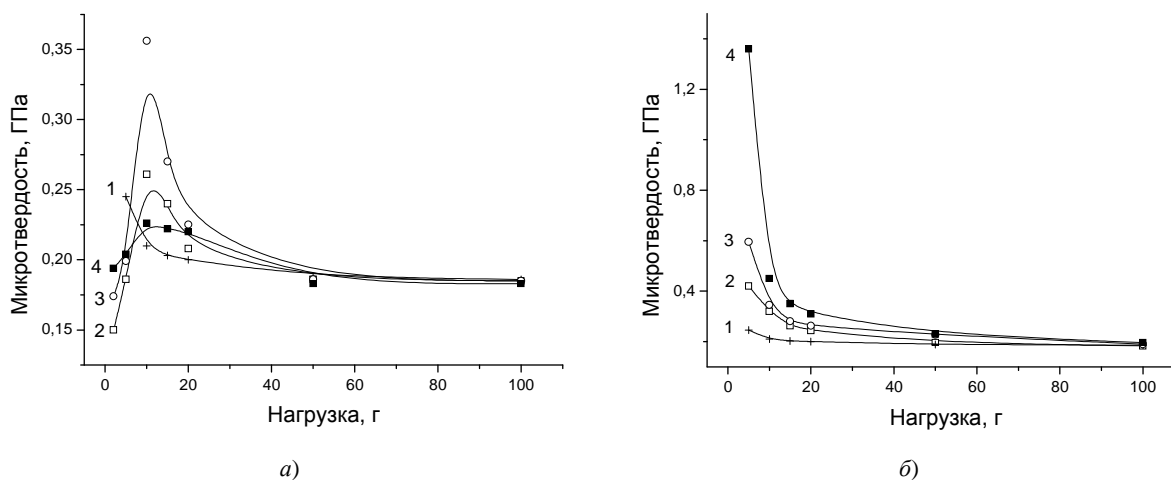


Рис. 3. Зависимости микротвердости от нагрузки при измерении проводились с имплантированной (*б*) и обратной (*a*) стороны пленки полиимида толщиной 45 мкм. Доза имплантации, см $^{-2}$ : 1 – 0; 2 –  $1 \cdot 10^{15}$ ; 3 –  $6 \cdot 10^{15}$ ; 4 –  $6 \cdot 10^{16}$

Отпечатки индентора были вогнутые для всех доз имплантации (рис. 4, *a*), особенно это проявляется при больших нагрузках, что свидетельствует о наличии упругих напряжений вблизи отпечатков. Отпечатки хорошо видны в поляризованном свете. Трещины в середине и у ребер отпечатков (рис. 4, *б*) наблюдаются только с имплантированной стороны для доз  $6 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$  и выше.

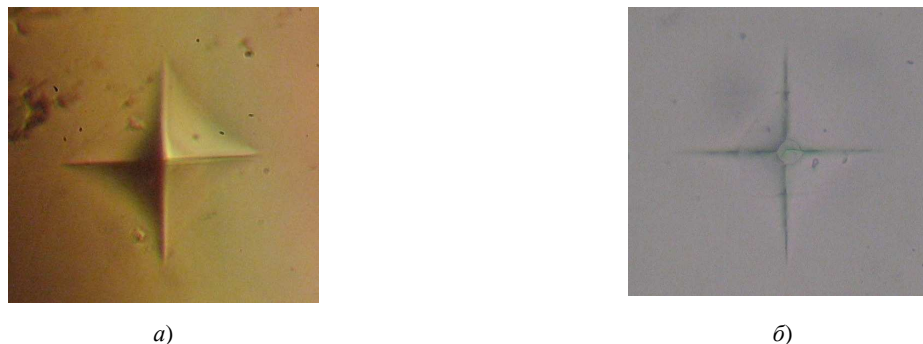


Рис. 4. Характерные микроснимки отпечатков после индентирования пленок полиимида при любых дозах (*a*) и для доз  $6 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$  и выше (*б*)

Вне отпечатков развития трещин не замечалось, однако визуальный осмотр пленки (при увеличении в 100–500 раз) показывает, что для всех образцов у краев пленки с имплантированной стороны в местах контактов с пленкой твердых предметов наблюдается образование сетки трещин. Измерение микротвердости в местах большого скопления трещин показывает, что величина  $H$  в этих областях ниже. Например, для нагрузки 15 г  $H = 0,243$  ГПа, а в месте скопления трещин  $H$  снижается до 0,201 ГПа.

При индентировании с имплантированной стороны при малых нагрузках (до 5 г включительно) стандартный разброс величин микротвердости достигает 50 %. Это указывает на существенную неоднородность прочностных свойств полимерной пленки вблизи имплантированной поверхности. С обратной стороны разброс величин  $H$  при малых нагрузках существенно ниже. То есть приповерхностный слой с обратной стороны достаточно однороден.

Наблюдающийся при измерении со стороны имплантированного слоя резкий рост микротвердости при малых нагрузках (см. рис. 3, б) обусловлен формированием в области пробега ионов  $R_p$  углеродных нанокластеров. При имплантации имеет место разрыв углерод-водородных и углерод-азотных связей, интенсивный выход из пленки атомов водорода и углерода и образование более плотной упаковки атомов углерода [18]. При этом в области пробега ионов  $R_p$  формируется слой алмазоподобного углерода, причем доля тетраэдрических  $sp^3$ -связей зависит от дозы имплантируемых ионов и условий облучения (температура подложки, энергия и плотность ионного пучка и т.д.) [19].

Твердость алмазоподобных углеродных пленок во многом определяется наличием  $sp^3$ -связей и при доле  $sp^3$ -связей около 80 % достигает значений 45–50 ГПа [20], что более чем на 2 порядка выше, чем твердость исходных (необлученных) полимерных пленок. В проведенных нами экспериментах даже при минимальной использовавшейся нагрузке 5 г глубина проникновения индентора составляла 1,5–2,0 мкм, что значительно больше проецированного пробега ионов  $B^+$  в полиимиде ( $R_p = 393$  нм,  $\Delta R_p = 68$  нм), рассчитанного с помощью программы SRIM [21]. То есть вклад в измеряемую микротвердость дает не только созданный имплантацией слой алмазоподобного углерода, но и область полимера далеко за слоем внедрения ионов, микротвердость которой существенно ниже и сравнима с микротвердостью необлученного полиимида. Поэтому экспериментально полученные значения микротвердости ниже значений, характерных для алмазоподобных углеродных пленок.

**Заключение.** Экспериментально показано, что в процессе ионной имплантации происходит модификация тонкого приповерхностного слоя полиимида не только с имплантированной, но и с обратной (необлучаемой) стороны пленки, в то время как в объеме полимера существенных изменений свойств не наблюдается. Вероятнее всего, имела место радиационно-стимулированная модификация обратной поверхности пленки полиимида, что приводит к формированию поверхностного слоя толщиной около 2 мкм (глубина внедрения индентора при 10 г) с пониженной микротвердостью и другими параметрами, отличными от объемных. Это может быть обусловлено перестройкой метастабильных дефектов, сформировавшихся в процессе изготовления пленки, и одновременной релаксацией упругих напряжений, приводящей к изменению прочностных свойств и морфологии поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Photoimageable nozzle members and methods relating thereto: pat. 8173031 US, publication 08.05.2012 / S.T. Weaver, R. Wells; Lexmark International, Inc.
2. Photoimageable, aqueous acid soluble polyimide polymers: pat. 6559245 US, publication 06.05.2003 / Guoping Mao, N.L.D. Somasiri, N. A. Stacey; 3M Innovative Properties Company.
3. Heat resistant photoresist composition and process for preparing the same: pat. 4180404 US Dec 25, 1979 / Takeo Kimura, Muneaki Kimura, Kaoru Ohmura, Ichiro Shibasaki; Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha
4. Photoimageable polyimide coating: pat. 5599655 US, publication 04.02.1997 / D.D. Ngo; Amoco Corporation.
5. Adhesively bonded photostructurable polyimide film: pat. 4935320 US, publication 19.06.1990 / Ottmar Rohde, Armin Schaffner; Ciba-Geigy Corporation
6. Моро, У. Микролитография. Принципы, методы, материалы / У. Моро: в 2-х ч. Ч. 2. – М.: Мир, 1990. – 632 с. (Moreau W.M. Semiconductor lithography. Principles, practices and materials. – N.Y., London: Plenum Press).
7. Технология СБИС / под. ред. С. Зи: в 2-х кн. Кн. 1. – М.: Мир, 1986. – С. 292–353.
8. Садовский, П.К. Структурные и электрофизические параметры сильно легированных слоев кремния  $n$ -типа, создаваемых ионной имплантацией / П.К. Садовский [и др.] // Микроэлектроника. – 2013. – Т. 42, № 1. – С. 50–55.
9. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 246 с. (Grassie N., Scott G. Polymer degradation and stabilisation. – Cambridge, London, N.Y. e. a.: Cambridge University Press, 1985).

10. Исследование поверхности полимеров модифицированной радиационной обработкой / А.А. Харченко [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия С. Фундаментальные науки. – 2013. – № 12. – С. 83–90.
11. Исследование поверхности пленок из полиэтилентерефталата, модифицированных вакуумно-ультрафиолетовым облучением на воздухе / А.В. Митрофанов [и др.] // Поверхность. – 2009. – № 7. – С. 30–38.
12. Оптические свойства пленок полиимида, имплантированных ионами серебра / Ю.А. Бумай [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2010. – Т. 15, № 4. – С. 54–58.
13. Экспериментальные методы химии высоких энергий / под общ. ред. М.Я. Мельникова. – М.: МГУ, 2009. – С. 169–178.
14. Светочувствительные полимерные материалы / под ред. А.В. Ельцова. – Л.: Химия, 1985. – 296 с.
15. Структура поверхностных слоев полипирометиллитимида, модифицированных щелочами / М.М. Котон [и др.] // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 26, № 3. – С. 660–664.
16. Радиационная модификация полиимида в процессе субмикронной рентгенолитографии / В.П. Назьмов [и др.] // Поверхность. – 2002. – № 12. – С. 16–20.
17. Физико-механические свойства кремния вблизи границы раздела  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  / Д.И. Бринкевич и [др.] // Поверхность. – 2013. – № 12. – С. 109–112.
18. Попок, В.Н. Влияние высоких доз имплантации и плотности ионного тока на свойства пленок полиимида / В.Н. Попок, И.И. Азарко, Р.И. Хайбуллин // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72, № 4. – С. 88–93.
19. Спектры ЭПР алмазоподобных и облученных ионами полимерных углеродных пленок / В.В. Сухоуков [и др.] // Поверхность. – 1991. – № 5. – С. 92–96.
20. Рудченко, С.О. Влияние условий синтеза на структуру и свойства алмазоподобных углеродных пленок для ФЭП / С.О. Рудченко, В.Е. Пуха, В.В. Стариков // Вісник ХНУ. – 2012. – № 16. – С. 89–93.
21. Ziegler, J.F. The stopping and range of ions in solids / J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. – New York, 1985 (SRIM-2010 software at <http://www.srim.org>).

Поступила 04.03.2014

#### POLYIMIDE FILMS IMPLANTED BY $\text{B}^+$ IONS

**A. KHARCHENKO, S. VABISHCHEVICH,  
D. BRINKEVICH, M. LUKASHEVICH, V. ODZHAEV**

*The surface modification of the polyimide films implanted by  $\text{B}^+$  with an energy of 100 keV was investigated by the atomic force microscopy, the reflection spectra measurements and the indentation methods. It is experimentally shown that the ion implantation process is modified thin surface polyimide layer not only implanted side but with the reverse (non-irradiation) film side, whereas in the bulk properties of the polymer material was not changed. This may be due to rearrangement of metastable defects have formed during manufacture of the film, and simultaneous elastic stress relaxation leading to a change in mechanical properties and surface morphology.*