

Doações: Banco do Sul - Guarani
CRP 220,00

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física

Medidas de Alcances e Estudos de Estabilidade
Térmica do Fotoresist AZ1350 Implantado com Íons
de Sb, Sn e Ag †

Rogério Luís Maltez

*Dissertação realizada sob a orientação dos
professores Dr. Moni Behar e Dr. Livio
Amaral e apresentada ao Instituto de Física
da UFRGS em preenchimento final dos requi-
sitos para a obtenção do título de Mestre em
Física*

Reg: 14982
Obra: 1048
09/01/1994

FT 76.8p.
M 261 M

Porto Alegre, Março de 1993.

†Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
(CNPq) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP)

UFRGS
Instituto de Física
Biblioteca

Agradecimentos,

Agradeço ao professor Moni Behar pela orientação fornecida, não somente durante a realização desse trabalho, mas desde quando bolsista de iniciação científica.

Ao professor Livio Amaral, que ficou a cargo de minha orientação no segundo ano dessa dissertação.

Aos colegas de grupo de pesquisa Jorge Kaschny, José H. dos Santos, prof. Paulo Fichtner e Carlos Foerster pelo espírito de camaradagem e cooperativismo.

Aos funcionários do implantador de íons, engenheiro Agostinho Bulla e técnicos, Clodomiro Castello e Luís Henrique Vieira, pela seriedade com que desempenharam e desempenham as suas funções.

Também quero agradecer aos colegas de sala e de curso pelo o agradável convívio e apoio.

De fato, durante um período de um pouco mais de dois anos uma lista de agradecimentos pode se tornar extensa se cumprida a risca. Entretanto, também não poderia deixar de lado meus familiares que muitas vezes transmitiram frases de ânimo e coragem.

De uma maneira geral, agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho implantamos íons de Sb, Sn e Ag no fotoresiste AZ1350 (polímero novolak) e usamos a técnica de retroespalhamento de Rutherford a fim de estudar os seguintes aspectos:

- a) alcances projetados dos íons implantados e os correspondentes desvios estatísticos em função da energia de implantação;
- b) variação na estabilidade térmica do fotoresiste como consequência de implantações rasas destes elementos (até $\sim 500 \text{ \AA}$);
- c) difusividade térmica dos íons implantados.

Nossos experimentos forneceram os seguintes resultados. Encontramos que os parâmetros de alcance, extraídos dos perfis experimentais, estão em bom acordo com as predições teóricas obtidas a partir da teoria de Ziegler, Biersack e Littmark. No entanto, verificamos que o perfil da perda de oxigênio ocorrida durante o processo de implantação não corresponde ao perfil de danos obtido teoricamente. Com respeito a estabilidade térmica, encontramos que implantações rasas de Sb e Sn tornam o fotoresiste mais resistente quanto a perda de material, sendo o Sb mais eficiente que o Sn. Implantações com a Ag, por sua vez, não tem influência na estabilidade térmica do fotoresiste implantado. O processo de estabilização térmica pode ser devido a dois fatores: a) danificação ocasionada pelo processo de implantação; b) efeitos químicos de ligações dos íons implantados com os componentes do fotoresiste.

Finalmente, os estudos de difusividade mostram que íons de Sb e Sn difundem regularmente sendo que a energia de ativação para o processo é de $\sim 180 \text{ meV}$. A Ag por sua vez segrega como consequência do tratamento térmico.

Comparação dos nossos resultados com estudos prévios realizados com implantações de Au e Bi no fotoresiste AZ1350, nos levam à conclusão que aqueles elementos que difundem regularmente (Bi, Sn e Sb) protegem o fotoresiste, ao contrário dos elementos que não difundem regularmente como Au e Ag, que segregam como consequência do tratamento térmico.

ABSTRACT

In the present work we have implanted Sb, Sn and Ag in the photoresist AZ1350 and used the Rutherford backscattering technique in order to study the following features:

- a) range and range straggling of the implanted ions as a function of implantation energy;
- b) variation in the thermal stability of the photoresist as a consequence of shallow Ag, Sn and Sb implantations ($\sim 500 \text{ \AA}$);
- c) thermal diffusivity behavior of the implanted ions.

Our results have shown the following features. We found that the experimental range parameters are in good agreement with the theoretical predictions by Ziegler, Biersack and Littmark. However the oxygen profile loss, which arises as a consequence of the implantation process does not agree with the theoretical damage profile. We also found that the thermal stability of the photoresist increases as a consequence of the Sb and Sn implantations. On the other side the Ag implantations do not improve the thermal stability of the implanted photoresist. The thermal stabilization process can be attributed to two main processes: a) radiation damage due to the implantation process; b) chemical effects due to the creation of bonds between the implanted ion and the components of the photoresist.

Finally it should be stated that the Sb and Sn ions diffuse in a regular way following an Arrhenius plot being the activation energy of the order of 180 meV. On the other side it is shown that Ag segregates as a consequence of the thermal treatment.

A comparison of the present and previous results for Au and Bi implanted into the same photoresist allow us to draw the following conclusion. The thermal stability of the AZ1350 photoresist is enhanced by those elements which diffuse regularly (Sn, Sb and Bi). On the contrary Au and Ag (which segregate) do not bring any beneficial effect.

Sumário

1	Introdução	3
2	Conceitos básicos	6
2.1	Implantação iônica	6
2.1.1	Parâmetros básicos de implantação: R_P , ΔR_P	6
2.1.2	Poder de freamento	7
2.2	Regra de Bragg	18
2.3	Modelo CAB	19
3	Técnica de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)	20
3.1	Princípio da Técnica	20
3.2	Seção de choque diferencial de espalhamento: Fórmula de Rutherford	20
3.3	Fator cinemático	21
3.4	Espectros de RBS	22
3.5	Fator de perda de energia	24
3.6	Aproximação de superfície para $[\epsilon]$	26
3.7	Altura de um sinal de RBS devido a espalhamentos na superfície	28
4	Modificações em polímeros devido a irradiações por feixe de íons	30
4.1	Introdução	30
4.2	Implantação iônica em polímeros	30
4.3	Propriedades gerais dos polímeros resistentes	32
4.4	Efeitos da irradiação	32
4.4.1	Emissão molecular	34
4.4.2	Ligações transversais e cisão de cadeias	35
4.4.3	Alterações no peso molecular e solubilidade	36
4.5	A influência do oxigênio	36
4.6	Medidas de alcances	36
4.7	Discussão	37
5	Procedimento experimental	38
5.1	Preparação das amostras	38
5.2	Procedimento de implantação	40

5.3	Procedimentos durante as medidas de RBS	41
5.4	Recozimentos	42
6	Análise dos dados e resultados	44
6.1	Cálculo de alcances projetados R_P e desvios ΔR_P	44
6.2	Estabilidade térmica	48
6.3	Cálculo dos coeficientes de difusão	51
7	Discussões e conclusões	60
7.1	Alcances (R_P) e desvios (ΔR_P)	60
7.2	Estabilidade térmica	66
7.3	Comportamento difusional dos íons implantados	71
7.4	Conclusões	74
A	Procedimento proposto por ZBL para o cálculo da seção de choque de freamento eletrônico	77
A.1	Íons pesados ($Z > 2$)	78
A.2	Íons leves ($Z < 2$)	79
B	Programas TRIM e PRAL	80
B.1	Programa TRIM	80
B.2	Programa PRAL	81
C	Programa de simulação RUMP (espectros teóricos de RBS)	83
D	Publicações	85

Capítulo 1

Introdução

Os polímeros são materiais que atualmente estão sendo utilizados em tecnologia de ponta. Por exemplo, em microeletrônica, micromecânica, na fabricação de dispositivos semicondutores, sensores e etc. Da mesma maneira, também vem sendo observado um crescente interesse na aplicação da técnica de implantação iônica em polímeros.

Efeitos da radiação sobre a estabilidade da estrutura polimérica e sobre a condutividade elétrica, bem como a caracterização do perfil de íons implantados são alguns dos importantes tópicos em estudo ([1]-[4]). De fato ainda são poucos os estudos de alcances de íons implantados em polímeros. Em nosso grupo, têm sido feitas comparações entre resultados experimentais obtidos e as previsões teóricas, calculadas a partir da teoria de Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL) [5]. Isto para íons implantados nos fotoresistes ¹ AZ111 [6,7] e AZ1350 [8]. Tem-se encontrado que as previsões teóricas estão em bom acordo com os resultados experimentais quando os íons implantados são leves (B, Li) [6,7]. Já quando se trata de íons pesados (Au, Bi) [8], as previsões teóricas são inferiores aos resultados experimentais, tipicamente ~25%.

Uma limitação ao uso dos polímeros é que em geral eles são estáveis até temperaturas de aproximadamente 200°C. Em temperaturas mais elevadas, entre outros efeitos, eles iniciam a se decompor através da perda de componentes moleculares [9]. Recentemente nosso grupo mostrou que nos fotoresistes AZ111 e AZ1350 implantados com Bi, existe uma fluência ótima que aumenta significativamente essa temperatura [3,8]. Numa primeira experiência Guimarães et al. [3] estimaram que a 350°C a perda de oxigênio é reduzida de ~50% para apenas 20% após uma implantação com Bi, enquanto que a perda de carbono se reduz de aproximadamente 20% para 7%. Como uma primeira hipótese, Guimarães et al. sugeriram que o mecanismo responsável pelo aumento da estabilidade térmica seria os danos ocasionados pela implantação de Bi. Por ser ele um elemento com uma massa elevada, a implantação danificaria a região superficial da amostra vindo a inibir o processo difusivo na mesma. No entanto, os próprios autores enfatizam que esta hipótese é um tanto

¹Fotorezistes são compostos orgânicos sensíveis a radiação ultravioleta. O AZ111 e o AZ1350 são constituídos essencialmente pelo polímero *novolak* e por um ingrediente fotoativo (ver capítulo 5). Estes fotoresistes são comumente empregados na etapa de microfotolitografia que compõe o processo de fabricação de dispositivos semicondutores.

especulativa.

Dando prosseguimento à investigação do fenômeno, Behar et al. [8] analisaram posteriormente filmes do fotoresiste AZ1350 implantados com Bi e Au e tratados termicamente. Como ambos os íons apresentam massas semelhantes, introduzem danos por irradiação similares (no que se refere a deslocamentos de átomos alvo), mas possuem diferentes propriedades químicas. Eles observaram que implantações de Au não acarretam mudanças significantes no comportamento térmico das amostras de AZ1350. No entanto, a situação muda quando os filmes de AZ1350 são implantados com Bi. Eles evidenciaram que, para uma fluência limiar, o comportamento térmico do polímero implantado com Bi era modificado. Até 250°C nenhuma modificação é percebida enquanto que a 350°C as perdas de carbono e oxigênio são fortemente reduzidas. Eles concluíram assim que efeitos químicos, muito provavelmente devido a ligações do Bi com moléculas do fotoresiste (em adição aos danos por implantação), executam um papel importante no comportamento térmico das amostras.

Esse resultado referente à estabilidade térmica ao se implantar Bi nos fotoresistes AZ111 [3] e AZ1350 [8], motivou a continuação desse estudo. Neste trabalho visamos nos aprofundar mais nessa questão de efeitos químicos e/ou danos. Para tanto são feitas implantações com íons tais como Ag, Sn, Sb. No momento cabe destacar que Sb se encontra na mesma coluna da tabela periódica dos elementos que o Bi, enquanto que a Ag, Sn e o Sb possuem massas semelhantes entre si.

Um outro aspecto importante diz respeito ao comportamento difusivo dos íons implantados em polímeros. Até onde sabemos, existem poucos estudos de difusão nestes materiais. Portanto, questões como regularidade do processo de difusão e influência dos danos por implantação no processo difusivo são questões abertas que devem ser investigadas.

Também será feita a determinação experimental dos alcances projetados destes íons implantados em função da energia e os correspondentes desvios, exatamente por serem parâmetros básicos de implantação. Além disso, a determinação experimental destes parâmetros torna-se importante para testar as previsões teóricas mais recentes, como as de Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL) [5], ao serem aplicadas ao caso de uma estrutura polimérica.

Por esses motivos, a presente dissertação tem por objetivos essencialmente, estudar:

- i) os alcances de íons implantados em fotoresistes do tipo AZ1350;
- ii) a estabilidade térmica dos fotoresistes após terem sido feitas implantações superficiais;
- iii) a difusão térmica destes elementos implantados.

Objetivando a apresentação e a compreensão do trabalho, sobretudo para aqueles que não estão familiarizados com a área de implantação iônica, no capítulo 2 serão apresentados alguns conceitos básicos da interação de íons com a matéria, e no capítulo 3 conceitos básicos sobre a técnica de retroespalhamento de Rutherford (RBS). Esse trabalho não visa o estudo direto desses processos físicos, uma vez que eles são utilizados apenas para modificar a amostra, no caso da implantação, ou para se observar os resultados assim obtidos, no caso

do RBS. Desta maneira, o capítulo 2 tem a intenção de apresentar sucintamente uma das teorias mais em uso atualmente, a teoria de Ziegler, Biersack e Littmark de interação de íons com a matéria (usualmente abreviada por teoria ZBL) [5], e o capítulo 3 um pouco dos recursos mais úteis da técnica de RBS [10]. O objetivo é esclarecer ao leitor de como é possível, através do programa TRIM, que faz uso da teoria ZBL, obter valores teóricos de alcances e desvios para a maioria das combinações alvo-projétil que podem ser construídas a partir dos elementos da tabela periódica. Quanto à técnica de RBS, pretende-se mostrar em que consiste a sua aplicabilidade e que tipo de resultados ela pode nos fornecer.

É preciso detalhar também que tipo de modificações ocorrem na amostra devido ao processo de irradiação por feixe de íons, e é desse ponto que trata o capítulo 4. É claro que dá-se ênfase à irradiação em polímeros.

O capítulo 5 descreve os procedimentos experimentais utilizados no presente trabalho, enquanto que o capítulo 6 se detém a detalhar de que forma foram extraídas as informações dos dados experimentais referentes a cada um dos itens i), ii) e iii). Nesse capítulo 6 também são apresentados os resultados obtidos.

O capítulo 7 se deterá a comparar e discutir os resultados de cada item, visando encontrar possíveis sistemáticas e conclusões.

Foram deixados como apêndices os seguinte temas: procedimento proposto por ZBL para o cálculo da seção de choque de freamento (apêndice A), como um complemento ao capítulo 2; comentários sintéticos sobre o funcionamento dos programas TRIM e PRAL ² (apêndice B) e uma síntese sobre a utilização do programa RUMP ³ [11] (apêndice C).

²É um programa que também calcula os alcances projetados e desvios com base na teoria ZBL

³O programa RUMP simula espectros de RBS

Capítulo 2

Conceitos básicos

O objetivo desse capítulo é descrever os mecanismos físicos fundamentais da interação íon-matéria. Estes são mecanismos comuns a todas as técnicas que fazem uso da interação de íons energéticos com a matéria, no entanto, daremos ênfase às técnicas de Implantação Iônica e retroespalhamento de Rutherford (RBS).

2.1 Implantação iônica

2.1.1 Parâmetros básicos de implantação: R_P , ΔR_P

Quando um íon energético incide sobre um material ele provavelmente penetrará nele. Isto porque eventos colisionais com ângulos de espalhamento grandes na verdade são processos de segunda ordem. Durante a penetração da partícula no alvo a sua energia cinética diminui às custas de interações com o átomo como um todo ou com os elétrons que compõem o alvo. Na verdade diversos tipos de eventos colisionais podem ocorrer, uns com menor e outros com maior probabilidade. Essa probabilidade é proporcional à seção de choque do evento em questão. Desta maneira, mesmo que a energia inicial do projétil seja a mesma para todos, devido à natureza estatística do processo nós encontramos uma distribuição final dos íons em função de sua profundidade, e não um valor único bem definido onde certamente encontraríamos o projétil, como nos mostra a figura 2.1.

Experimentalmente essa distribuição em profundidade resultante, é obtida incidindo-se um número razoavelmente grande de íons. Em geral se caracteriza o perfil de implantação por quatro parâmetros. Suponha que N íons são implantados em um alvo, então define-se:

$$R_P = \langle X_i \rangle = \sum_{i=1}^n X_i / N \quad (\text{Alcance projetado}) \quad (2.1)$$

$$\Delta R_P = \sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - R_P)^2 / N} \quad (\text{Desvio}) \quad (2.2)$$

$$\gamma = \sum_{i=1}^n (X_i - R_P)^3 / (N(\Delta R_P)^3) \quad (\text{Skewness}) \quad (2.3)$$

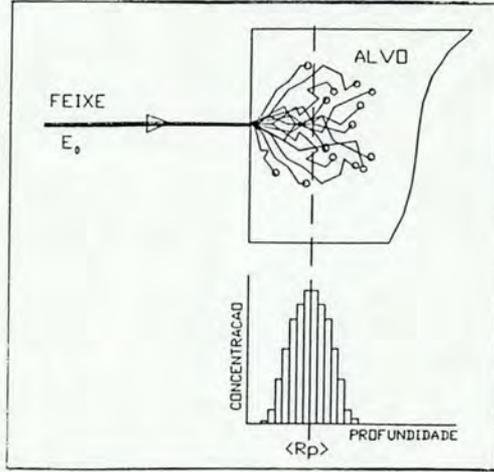


Figura 2.1: Ilustração do processo de implantação iônica

$$\beta = \sum_{i=1}^n (X_i - R_P)^4 / (N(\Delta R_P)^4) \quad (\text{Kurtosis}). \quad (2.4)$$

onde X_i denota a profundidade em que se encontra o i -ésimo átomo, apartir da superfície do alvo. Em muitos casos ($M_{proj\acute{e}til} \gg M_{alvo}$), os perfís de concentração versus profundidade de átomos mono-energéticos implantados são aproximadamente gaussianos. Quando isso ocorre, os parâmetros básicos de implantação se restringem ao alcance R_P e ao desvio ΔR_P . No caso de um perfil gaussiano, encontra-se que os valores de γ e β devem ser $\gamma = 0$ e $\beta = 3$. A determinação dessas grandezas é chamada de análise de quatro momentos de uma distribuição.

2.1.2 Poder de freamento

A determinação de R_P e ΔR_P exige o conhecimento do poder de freamento [5,12] de uma dada combinação projétil-alvo. Durante a penetração do íon no alvo, a sua energia cinética diminui em quantidades que dependem da densidade e da composição do alvo, bem como de qual é a partícula (massa e carga) e de sua velocidade. Para definir a perda de energia, considera-se um alvo muito fino, de espessura Δx e de composição conhecida, e ΔE como a diferença de energia antes e depois da passagem de um feixe de partículas mono-energéticas pelo alvo. A perda de energia por unidade de comprimento, ou poder de freamento, na energia E do feixe incidente é então definido como,

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E) \quad (2.5)$$

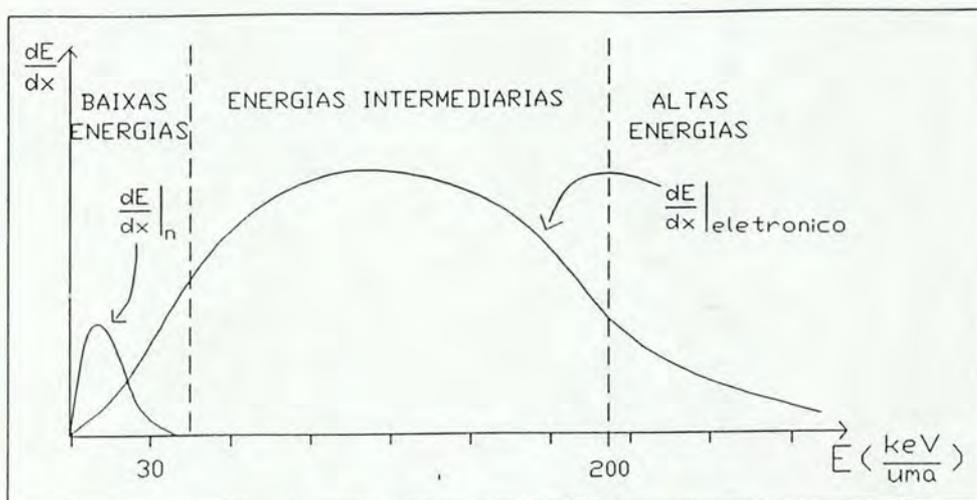


Figura 2.2: Desenho esquemático das curvas poder de freamento eletrônico e nuclear

para aquele particular projétil, meio e energia. É usual classificar em dois tipos os mecanismos que contribuem para o freamento de íons em sólidos:

- a) através de choques elásticos com o átomo alvo como um todo. Esse mecanismo é chamado de *poder de freamento nuclear* ($\frac{dE}{dx} |_n$)
- b) através de processos inelásticos (ionização, excitação e etc.), que é chamado de *poder de freamento eletrônico* ($\frac{dE}{dx} |_e$)

A contribuição de cada componente ao dE/dx total, como uma função da energia do íon, está representada como apresentado esquematicamente pela figura 2.2.

Essa figura deixa evidente, dadas as características do nosso equipamento descritas mais adiante, que as implantações em nosso laboratório, quando se trata de projéteis pesados, estão na faixa de energias onde o freamento nuclear é predominante, e o RBS (partículas α com 760 keV), na faixa onde o freamento eletrônico é predominante. Normalmente esses dois processos são considerados não correlacionados e, portanto, o freamento total é a soma do freamento resultante destes dois processos, ou seja $\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx} |_n + \frac{dE}{dx} |_e$. Esse é o tratamento usado em cálculos levados a cabo via programas tais como o PRAL e o TRIM (ver apêndice B). A abordagem apresentada aqui será basicamente a proposta por Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL) [5].

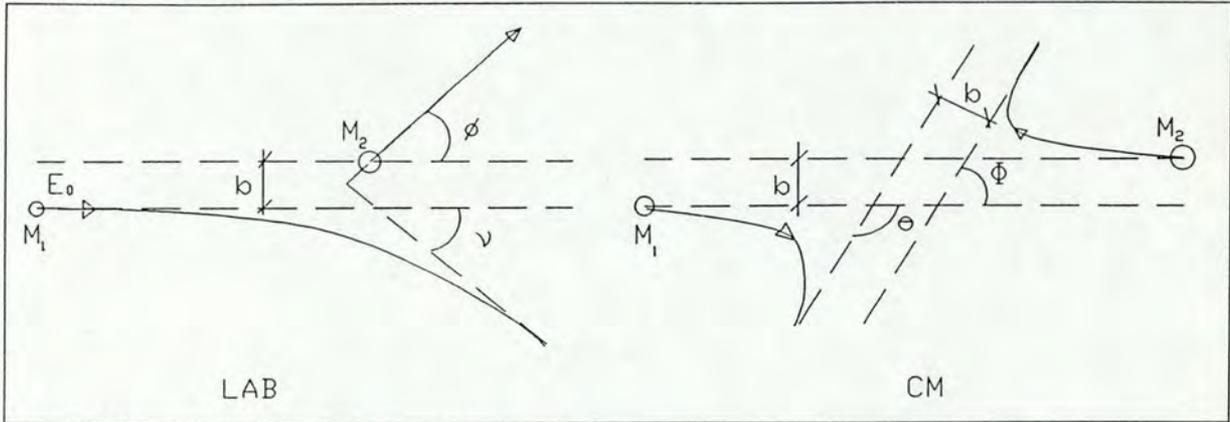


Figura 2.3: Representação de uma colisão binária no sistema de coordenadas laboratório (figura da esquerda) e no sistema de coordenadas centro de massa (CM) (figura da direita)

a) Poder de freamento nuclear; $(\frac{dE}{dx}|_n)$

Este tipo de transferência de energia, baseado em colisões elásticas, é a que governa a direção do íon espalhado e do átomo alvo que recua [5]. Na figura 2.3 descrevemos as grandezas físicas envolvidas.

A conversão angular do sistema CM para o laboratório é dada pela equação,

$$\Phi = 2\phi \tag{2.6}$$

para a partícula alvo, e pelas equações,

$$\text{tg } \nu = \frac{M_2 \text{sen} \theta_{CM}}{M_1 + M_2} \cos \theta_{CM}, \tag{2.7}$$

$$\text{ou } \text{sen}(\theta_{CM} - \nu) = \frac{M_1}{M_2} \text{sen} \nu \tag{2.8}$$

para o projétil.

Apenas aplicando as leis de conservação de energia e momentum, sem a necessidade do conhecimento prévio do potencial espalhador, é possível estabelecer uma relação simples entre o ângulo de espalhamento no referencial CM e a energia transferida ao átomo alvo:

$$T = \frac{4E_0 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \text{sen}^2(\theta_{CM}/2) \tag{2.9}$$

onde considerou-se o átomo alvo em repouso, $v_2 = 0$. Como já foi dito, o poder de freamento está definido como uma perda média de energia. Usando o conceito de seção de choque diferencial de um dado evento de espalhamento chega-se à seguinte expressão para o poder de freamento,

$$\frac{dE}{dx}(E) |_{n} = \nu_T \left(\int_{\text{possíveis eventos}} d\sigma T \right)_{E_o=E} \quad (2.10)$$

onde $d\sigma$ é a seção de choque diferencial do evento, T é a energia transferida ao átomo alvo durante o evento e ν_T é a densidade de átomos alvo. Os eventos em questão dizem respeito a uma situação específica do projétil após o espalhamento. Cabe notar que (2.10) é uma equação de uso geral e portanto em alguns textos suprime-se propositadamente o subscrito n que denota poder de freamento nuclear. No caso em análise os eventos que interessam são aqueles onde a partícula colide com um parâmetro de impacto entre b e $b + db$, vindo a ser espalhada numa posição angular $\theta_{CM} + d\theta_{CM}$, (supondo simetria azimutal, ou seja, φ qualquer). Usando-se o conceito de parâmetro de impacto obtém-se a seguinte relação para a seção de choque diferencial de tais eventos,

$$d\sigma = bd\varphi db \quad (2.11)$$

Introduzindo-se (2.11) em (2.10) e admitindo-se simetria azimutal, chegamos à seguinte expressão:

$$\frac{dE}{dx} |_{n} = 2\pi\nu_T \int bT(b)db \quad (2.12)$$

É mais usual usar o conceito de *seção de choque de freamento*¹ que está relacionado com o poder de freamento pela seguinte equação:

$$\frac{dE}{dx} = \nu_T \varepsilon(E) \quad (2.13)$$

então, em termos da seção de choque de freamento, a equação (2.12) passa a ser escrita como:

$$\varepsilon_n(E) = 2\pi \int bT(b)db \quad (2.14)$$

Na equação (2.9) temos que $T = \left[4E_o M_1 M_2 / (M_1 + M_2) \right] \times \sin^2(\theta_{CM}/2)$, precisamos então relacionar o ângulo de espalhamento θ_{CM} com o parâmetro de impacto, e para isso é necessário o conhecimento do potencial de espalhamento. Como o potencial é central, o problema da colisão de dois corpos no sistema laboratório se reduz ao problema de espalhamento de apenas um corpo por um campo de força na origem do sistema CM. Portanto a seguinte integral de espalhamento é válida:

$$\theta_{CM} = \pi - 2 \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{bdr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_C} - \frac{b^2}{r^2}}} \quad (2.15)$$

¹É muito comum na literatura encontrar a letra S para notar seção de choque de freamento. Aqui, no entanto, optou-se por denotá-la pela letra grega ε (mesma convenção adotada pela referência [10])

onde E_C é a energia inicial no sistema CM ($E_C = M_C V_o^2$; $M_C = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$).

Dado um $V(r)$, da integral de espalhamento (2.15) temos $\theta_{CM} = \theta_{CM}(b)$, possibilitando obter $T = T(b)$ em (2.9) e daí ser introduzido na equação para o poder de freamento (2.14). O problema é que cada sistema alvo-projétil tem o seu próprio potencial $V(r)$, pois os núcleos, tanto o do projétil como o dos átomos do alvo, possuem uma densidade eletrônica externa que blindam as cargas nucleares positivas, de maneira que o potencial Coulombiano puro $V_C = Z_1 Z_2 e^2 / r$ não é mais válido. Definiu-se então uma função blindagem tal que a uma certa distância relativa r entre os núcleos, ela nos forneça a razão entre o potencial efetivo e potencial Coulombiano, ou seja:

$$\Phi(r) = \frac{V(r)}{\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}} \Rightarrow V(r) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \right) \times \Phi(r) \quad (2.16)$$

O problema passa a ser agora determinar a função blindagem $\Phi(r)$. Desde o início do estudo da interação íon-matéria admitiu-se ser possível encontrar uma função blindagem *universal*, isto é, trabalhava-se em termos de um raio efetivo x onde tal função blindagem, $\Phi = \Phi(x)$, seria universalmente definida. As características do sistema alvo-projétil se encontraria então, exclusivamente na definição do raio reduzido $x = r/a$, onde $a = a(Z_1, Z_2)$ é conhecido por “comprimento de blindagem”. Algumas das funções blindagem que foram sugeridas são:

$$\Phi = \exp(-x) \quad (\text{Bohr}) [13]$$

$$\Phi = 0,35 \exp(-0,3x) + 0,55 \exp(-1,2x) + 0,1 \exp(-6x) \quad (\text{Moliere}) [14]$$

$$\Phi = 0,7466 \exp(-1,038x) + 2,433 \exp(-0,3876x) + 0,01018 \exp(-0,206x) \quad (\text{Lenz - Jensen}) [15, 16]$$

$$\Phi = \left[1 + \frac{x^3 \lambda^{\frac{1}{3}}}{144} \right]^{-\frac{3}{\lambda}} \quad \text{onde } \lambda = 0.8034 \quad (\text{Thomas - Fermi}) [17]$$

Sendo que os comprimentos de blindagem mais utilizados até 1985 eram:

$$a = \frac{a_o}{(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}})} \quad (\text{Bohr}), \quad a = \frac{0,8853 a_o}{(Z_1^{\frac{1}{2}} + Z_2^{\frac{1}{2}})^{\frac{2}{3}}} \quad (\text{Firsov}), \quad a = \frac{0,8853 a_o}{(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}})^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Lindhard})$$

onde a_o é o raio de Bohr.

Atualmente a função blindagem mais usada é a proposta por ZBL pois é a que possibilita, em toda gama de projétil-alvo (P-A) e energias, erros geralmente menores que 10%.

A função blindagem ZBL foi obtida através do seguinte procedimento:

- i) das 8×10^3 possíveis combinações P-A, foram selecionadas aleatoriamente na tabela periódica o equivalente a 522 combinações (6% do total),

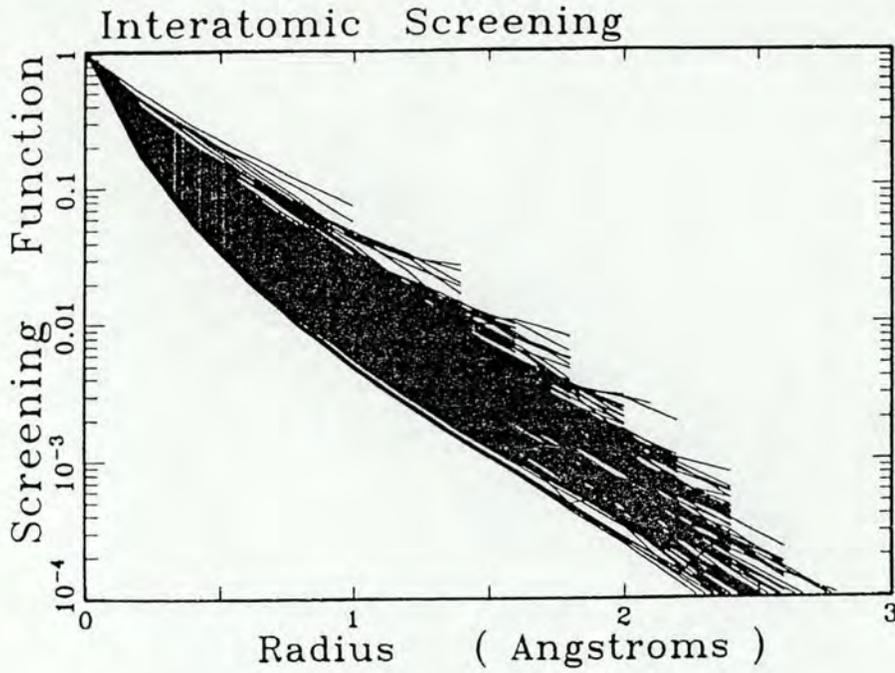


Figura 2.4: Curvas das funções blindagem obtidas para os 522 pares projétil alvo (figura extraída da referência [5]).

- ii) usou-se um modelo teórico para o cálculo das funções blindagem (figura 2.4) baseado na avaliação de integrais que envolvem distribuições eletrônicas de cargas dos átomos. Estas distribuições eletrônicas são orbitais atômicos de Hartree-Fock para o átomo isolado,
- iii) posteriormente verificou-se que o comprimento de blindagem, mais adequado seria,

$$a_U = \frac{0,8853a_o}{(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})} \quad (2.17)$$

(que resulta na figura 2.5), com a seguinte função blindagem (linha cheia na figura 2.6):

$$\Phi_u = 0,1818\exp(-3,2x) + 0,5099\exp(-0,9423x) + 0,2802\exp(-0,4028x) + 0,02817\exp(-0,2016x) \quad (2.18)$$

A figura 2.4 mostra as funções blindagem teóricas obtidas dispostas ao longo de curvas contínuas. O problema é encontrar um sistema de coordenadas no qual todas essas linhas colapsem em um único grupo de curvas tão pouco dispersas a ponto de poderem ser representadas por uma única curva analítica. A eficiência da mudança de coordenadas proposta ($x = r/a_U$ onde a_U é dado por (2.17)) pode ser visualizada na figura 2.5. Já a figura 2.6 apresenta a função blindagem única assim obtida.

De maneira a testar o grau de exatidão desta função blindagem, ela e mais alguns dos potenciais teóricos mencionados anteriormente, foram comparados [18] com 106 potenciais determinados experimentalmente, e o resultado é o que segue:

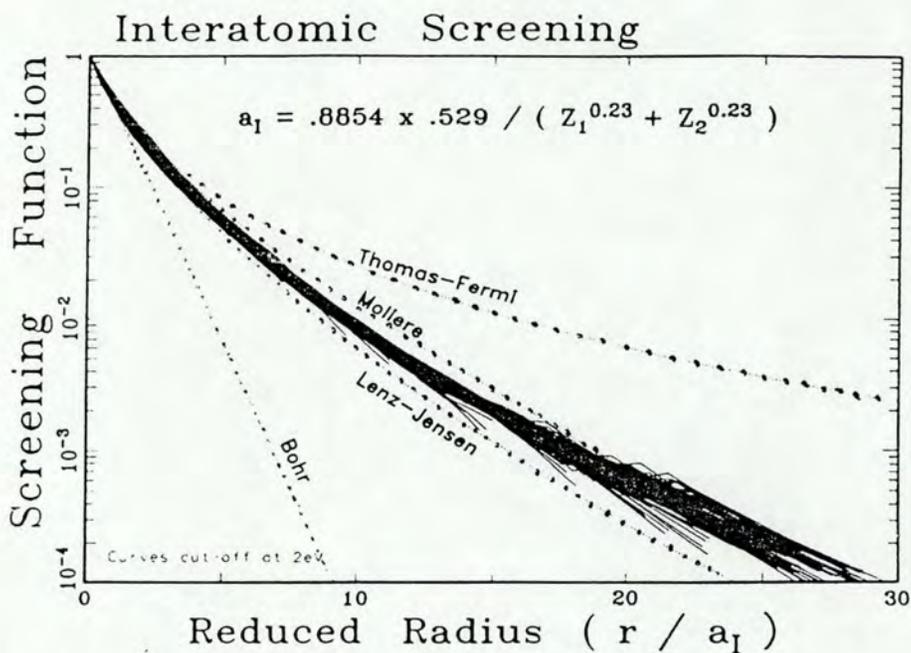


Figura 2.5: Curvas das funções blindagem obtidas para os 522 pares projétil alvo após ter sido efetuada a mudança de coordenadas $x=r/a_U$, onde a_U é dado pela expressão (2.17) (figura extraída da referência [5]).

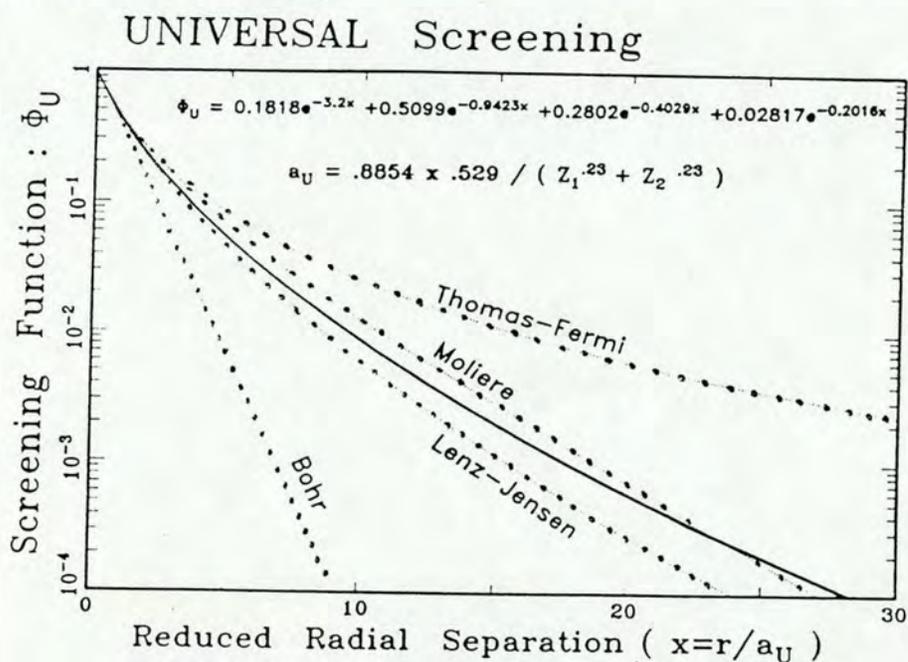


Figura 2.6: A curva sólida é a função blindagem universal obtida por ajuste de uma série de exponenciais (relação (2.18)) à família de curvas da figura 2.5 As linhas tracejadas correspondem as funções blindagens sugeridas historicamente (figura extraída da referência [5])

Tipo de potencial $V(r)$	Comp. de Blindagem a	Desvio padrão Teorico/Experimental
Moliere	Firsov	237%
Lenz-Jensen	Firsov	142%
Universal	Universal	5%

A função blindagem (2.18) pode ser usada para calcular a seção de choque de freamento (2.14). Um conjunto de pontos discretos foram obtidos avaliando-se numericamente a expressão (2.14). Estes pontos discretos foram então ajustados por uma expressão analítica. A expressão sugerida por ZBL [5], que fornece a seção de choque de freamento universal, é:

$$\varepsilon_n(E_o) = \frac{8,462 \times 10^{-15} Z_1 Z_2 S'_n M_1}{(M_1 + M_2)(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})} \text{ eV}/(\text{átomo}/\text{cm}^2) \quad (2.19)$$

onde S'_n é a seção de choque de freamento reduzida, dada por:

$$S'_n = \frac{\ln(1+1,1383\varepsilon)}{2[\varepsilon+0,1321\varepsilon^{0,21226}+0,19593\varepsilon^{0,5}]} \quad p/ \varepsilon \leq 30$$

$$S'_n = \frac{\ln\varepsilon}{2\varepsilon} \quad p/ \varepsilon > 30$$

onde ε é uma energia reduzida ², definida por:

$$\varepsilon = \frac{32,53 M_2 E_o}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2) (Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})}$$

b) Poder de freamento eletrônico

O poder de freamento eletrônico pode ser descrito de modos distintos dependendo da faixa de energia em que se encontra o projétil. Conforme é apresentado na figura 2.2, é conveniente dividir a escala de energia em três regiões: energias altas, intermediárias, e baixas. Na região de altas energias o mecanismo principal de perda de energia é a interação do íon totalmente ionizado com os elétrons do alvo, enquanto que na região de baixa energia ambos, projétil e alvo, estão praticamente neutros, e o processo de freamento possui um caráter "friccional". Como é de se esperar, a região de energia intermediária é um problema de natureza complicada porque é onde os dois mecanismos participam competitivamente, tendo em vista que se trata da interação de um íon parcialmente ionizado com o alvo.

– **Região de altas energias** Nessa situação admite-se que o projétil está totalmente ionizado. Considera-se então uma colisão entre uma partícula rápida de carga Z_1 e um átomo de número atômico Z_2 . A primeira solução quântica completa foi apresentada por Bethe em 1930. Esta teoria é até agora a mais adequada para o uso em colisões em alta

²A notação mais usual é ε . No entanto, ε está reservado aqui para notar seção de choque de freamento.

energia não relativísticas. Nessa situação, um evento passa a ser considerado como uma transição eletrônica de um autoestado de energia $|n_o\rangle$ para um autoestado de energia $|n\rangle$, onde o conseqüente espalhamento do projétil ocorre dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ ao redor de uma dada posição angular. Dentro desse ponto de vista, Bethe [19,20,21] efetuou seus cálculos encontrando como resultado:

$$\varepsilon_e = \left(\frac{4\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v_1^2} \right) \ln \left(\frac{2m_e v_1^2}{\langle I \rangle} \right) \quad (2.20)$$

onde m_e é a massa do elétron, v_1 é a velocidade do projétil e $\langle I \rangle$ é chamado de energia média de ionização que caracteriza o alvo.

De fato a expressão (2.20) é adequada na faixa de energias elevadas não relativísticas, quando assume-se um valor experimental para $\langle I \rangle$. Isto porque os cálculos da energia média de ionização $\langle I \rangle$, a partir dos primeiros princípios, são difíceis e os modelos propostos [22,23] levam a valores que diferem bastante dos valores experimentais. No entanto, um procedimento de escalonamento pode ser adotado como uma alternativa para o cálculo do poder de freamento eletrônico. Observe que a relação de Bethe pode ser escrita como:

$$\varepsilon_e = \left(\frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \right) B \quad (2.21)$$

onde $B = Z_T \ln(2m_e v^2 / \langle I \rangle)$ é uma função apenas da velocidade do projétil e de propriedades do material alvo. Vamos obter agora, através de (2.21), a razão entre os poderes de freamento de dois projéteis distintos Z'_1 e Z_1 :

$$\frac{\varepsilon_e(Z'_1)}{\varepsilon_e(Z_1)} = \frac{(4\pi(Z'_1)^2 e^4 / m_e (v'_1)^2) B(Z'_1, v')}{(4\pi(Z_1)^2 e^4 / m_e (v_1)^2) B(Z_2, v)}$$

que, para *um mesmo meio* ($Z'_2 = Z_2$) e na *mesma velocidade de projéteis* ($v'_1 = v_1$) chega-se à seguinte relação de escalonamento ("scaling"):

$$\varepsilon_e(Z'_1) = \left(\frac{Z'_1}{Z_1} \right)^2 \varepsilon_e(Z_1) \quad (2.22)$$

Essa equação é de muita utilidade, uma vez que ela permite a determinação do freamento de outros projéteis *no mesmo alvo* com base em um valor experimental já existente, observando que ela é válida somente quando os projéteis possuem a *mesma velocidade* no meio.

– **Região de energias intermediárias** Até agora o projétil foi considerado um átomo de carga Z_1 totalmente ionizado. Este é o caso para projéteis com velocidades muito maiores que a velocidade orbital dos elétrons do alvo. Quando o projétil começa a tornar-se mais lento, a probabilidade de captura de um elétron começa a aumentar. Desta maneira, quando um íon está se movendo com uma velocidade comparável com a velocidade

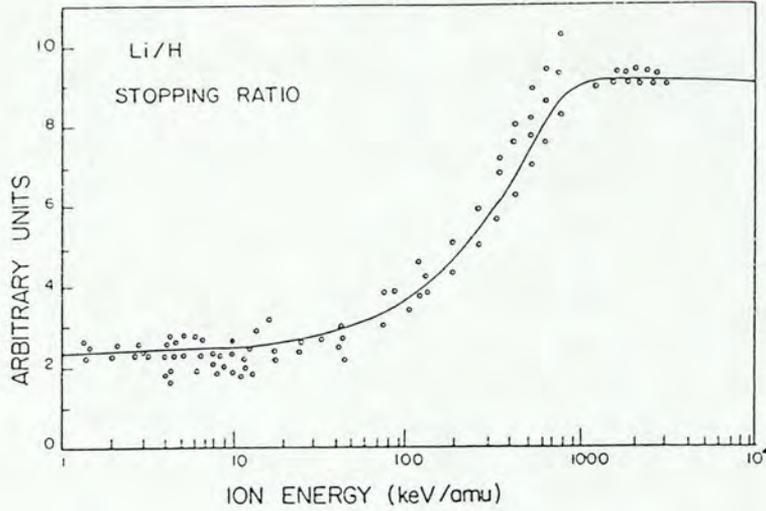


Figura 2.7: Razão ϵ_{Li}/ϵ_H em função da energia. A razão é à perda de energia dos íons de lítio em relação à perda de energia dos prótons no mesmo material e quando eles se movem com a mesma velocidade (Figura extraída da referência [24]).

orbital dos elétrons, seu estado de carga flutuará nas suas sucessivas colisões com os átomos alvo. Devido ao grande número de colisões, uma situação de equilíbrio é esperada de tal modo que a relação (2.22) continue a ser válida, mas agora em termos de uma carga efetiva Z^{ef} . De fato, a análise de dados experimentais nessa faixa de energia nos mostra que existe uma forte correlação entre o freamento de íons distintos a uma mesma velocidade e em um mesmo alvo, conforme pode ser visto na figura 2.7. O problema reside agora em encontrar uma expressão apropriada para o cálculo dessas cargas efetivas Z^{ef} .

O íon mais apropriado para o escalonamento seria o próton, até mesmo porque existe um grande número de dados experimentais em uma extensa faixa de energia que podem ser ajustados. Então suponha que nós temos conhecimento do valor da seção de choque de freamento para o próton em um determinado meio a uma certa velocidade, desta maneira podemos obter o valor da seção de choque de freamento nessa mesma velocidade e meio para qualquer projétil através de,

$$\epsilon_e(HI) = \left(\frac{Z_{HI}^{ef}}{Z_H^{ef}} \right)^2 \epsilon_e(H) \quad (2.23)$$

onde HI e H denotam o íon pesado e o próton respectivamente. A hipótese adotada por ZBL é manter $Z_H^{ef}=1$, apesar de ser um ponto polêmico na literatura a determinação de uma velocidade mínima, abaixo da qual o elétron começa a apresentar alguma ligação com o hidrogênio. Vamos definir a fração de carga efetiva γ por:

$$Z_{HI}^{ef} = \gamma Z_{HI} \quad (2.24)$$

Acrescentando-se estas definições a (2.23), obtém-se a seguinte relação de escalonamento,

$$\varepsilon_e(HI) = \gamma^2 Z_{HI}^2 \varepsilon_e(H) \quad (2.25)$$

Para o cálculo de γ , ZBL construíram um modelo baseado nas idéias de Kreussler, Varelas e Brandt [25] e Brandt e Kitagawa (BK) [26]. Segundo BK, a fração de carga efetiva γ é uma função de parâmetros tais como: Λ , que é um comprimento de blindagem característico da distribuição de densidade eletrônica por eles usada; e q , que é a fração de ionização, definida por $q = \frac{Z_{proj\acute{e}til} - N}{Z_{proj\acute{e}til}}$, onde N é o número de elétrons que permanecem no projétil. A função $\gamma = \gamma(\Lambda, q)$ fornecida pela teoria BK é apresentada no apêndice A.

A função q foi obtida por ZBL por intermédio de ajustes aos dados de poder de freamento disponíveis. Para tanto eles fizeram uso da equação $\gamma^2 = \varepsilon_{HI} / (Z_{HI}^2 \varepsilon_H)$ e de 10000 dados experimentais que forneciam valores de ε_{HI} . A função empírica que eles obtiveram através desse ajuste consiste na expansão:

$$q = 1 - \exp[0,803y_r^{0,3} - 1,3167y_r^{0,6} - 0,38157y_r - 0,008983y_r^2] \quad (2.26)$$

onde y_r é a velocidade efetiva do íon (ver sua definição no apêndice A).

– **Região de energias baixas** Agora nós estamos trabalhando com velocidade de íons incidentes menores que a velocidade de Fermi V_F dos elétrons do alvo através do qual eles penetram. Desde que geralmente a velocidade de Fermi dos sólidos situam-se entre 0,7 a 1,3 V_o (V_o é a velocidade de Bohr), isto significa que a velocidade dos íons é menor que 30 keV/u.m.a.. Nesta situação nós estaremos admitindo que a maioria dos elétrons do alvo movem-se muito mais rapidamente que os íons, portanto suas colisões com os íons não implicam em perda de energia direta.

Dentro desse ponto de vista, Firsov [27] propôs um modelo dentro do qual ambos, o átomo-projétil e o átomo-alvo, são considerados como átomos de Thomas-Fermi, cujos *elétrons* trocam momentum produzindo uma força resistiva sobre o projétil. Devido à indistinguibilidade dos elétrons, nós podemos considerar a troca de momentum como a troca de elétrons de um átomo para outro, ou seja, as nuvens eletrônicas dos dois átomos se superpõem, de tal modo que um elétron que originalmente pertencia a um átomo, repentinamente passa a pertencer ao outro átomo. Essa mudança repentina de átomo carrega junto um momentum $m_e \vec{u}$, sendo \vec{u} a velocidade relativa entre os átomos.

A força resistiva é então calculada pelo fluxo eletrônico de um sistema para outro. Para isto, Firsov considerou um plano hipotético perpendicular à linha que une os dois núcleos e em uma posição ditada pelo potencial de Thomas-Fermi. Mesmo nessa rápida exposição do que consiste o modelo de Firsov (que também não é o único), fica bem claro que o processo de freamento é bem diferente do que aqueles nas regiões de energias altas e intermediárias. Antes ele era resultado de uma transferência de energia diretamente por colisão do projétil com o elétron, agora o freamento não se dá por colisões de fato, mas sim por um processo resistivo. Como resultado o modelo de Firsov fornece uma *dependência linear* da seção de choque de freamento com a velocidade. Tal dependência também é verificada por outros

modelos tais como o de Lindhard e Scharff [28]. Estes modelos são aproximadamente confirmados pelos dados experimentais.

Resumindo, o cálculo do poder de freamento é realizado independentemente com base em dois processos físicos distintos, denominados de poder de freamento *nuclear* ($\frac{dE}{dx} |_n$) e *eletrônico* ($\frac{dE}{dx} |_e$). O valor final é obtido pela soma destas contribuições, ou seja, $\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx} |_e + \frac{dE}{dx} |_n$. O cálculo de $\frac{dE}{dx} |_n$ é feito por intermédio da seção de choque de freamento universal (equação 2.19). O cálculo de $\frac{dE}{dx} |_e$ por sua vez, baseia-se no uso da relação de escalonamento (“scaling”) (2.25), tanto para energias elevadas como intermediárias, e no uso da *dependência linear* entre o poder de freamento eletrônico e a velocidade do íon, para velocidades (na verdade $v^2/2$) inferiores a aproximadamente 30 keV/u.m.a.. O apêndice A apresenta uma síntese do procedimento proposto por ZBL para o cálculo do poder de freamento eletrônico, apresentando de uma maneira sistemática as principais equações e critérios adotados.

Estes cálculos podem ser incluídos tanto em métodos de Monte Carlo como em programas analíticos. Como exemplos, temos os programas TRIM e PRAL [5]. O programa TRIM faz uso de métodos de Monte Carlo que simulam o processo de interação de íons com a matéria passo a passo. Desta maneira, além dos quatro momentos da distribuição de íons implantados, ele nos fornece perfis de danos ocasionados no material (vacâncias e ionização). O programa PRAL, por sua vez, através de métodos analíticos, calcula apenas alcances e desvios da distribuição iônica (ver apêndice B).

2.2 Regra de Bragg

Nós podemos ainda nos questionar como é possível obter curvas de ajuste dos dados experimentais de seção de choque de freamento do hidrogênio para todos os alvos compostos que poderiam ser concebidos com os elementos da tabela periódica. Esse problema foi contornado usando o *princípio da aditividade das seções de choque de freamento* [10]. Este princípio foi primeiramente postulado por Bragg e Kleeman (1905) [29], e é agora conhecido como regra de Bragg. A idéia contida nesse princípio é que a transferência de energia aos elétrons e ao átomo alvo como um todo, em cada encontro, seria a mesma desconsiderando se o meio em que ocorre é simples ou composto por mais de um elemento. Esta hipótese é bastante razoável, uma vez que a interação é considerada acontecer com um átomo de cada vez (colisões binárias), como mencionado anteriormente. De acordo com esse princípio, a perda de energia em um meio composto de várias espécies atômicas, seria a soma das perdas devido a cada elemento constituinte, ponderada proporcionalmente à sua abundância no composto. A regra de Bragg enuncia então que a seção de choque de freamento de uma molécula $A_m B_n$ (ou uma mistura onde m e n são as proporções de cada elemento) é dada por:

$$\varepsilon^{A_m B_n}(HI) := m\varepsilon^A(HI) + n\varepsilon^B(HI) \quad (2.27)$$

sendo o poder de freamento obtido por:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|^{A_m B_n} = \nu_{A_m B_n} \epsilon^{A_m B_n} (HI)$$

onde $\nu_{A_m B_n}$ é a densidade volumétrica das unidades $A_m B_n$ no composto. Desta maneira, a seção de choque de freamento em qualquer composto pode ser obtida se conhecermos a seção de choque de freamento do hidrogênio para cada elemento da tabela periódica e pelo uso da relação de escalonamento.

2.3 Modelo CAB

Como uma alternativa à regra de Bragg, Ziegler e Manoyen [30] desenvolveram um método simples para o cálculo dos poderes de freamento de íons, que se baseia nos detalhes das ligações moleculares. O método consiste em prever o freamento em compostos usando a superposição dos “caroços atômicos” com as ligações. Os caroços seriam as contribuições ao freamento dos níveis atômicos completos, e as diferenças nas contribuições viriam das diferentes ligações possíveis, por exemplo, H — C, C — C, e C \equiv C. Esta técnica é chamada de modelo CAB (do inglês “cores-and-bonds”). De uma maneira simplificada podemos dizer que o procedimento adotado por Ziegler e Manoyem foi extrair valores de freamento para vários caroços e ligações a partir de compostos estudados experimentalmente. Isto foi feito através do ajuste simultâneo de 114 valores experimentais de prótons em compostos, e assumindo que cada caroço iônico e ligação tem um valor de freamento independente dos compostos onde eles se encontram.

O cálculo do poder de freamento para qualquer íon pode então ser feito a partir da relação de escalonamento (2.25) e usando-se a teoria BK para o cálculo da fração de carga efetiva γ .

Capítulo 3

Técnica de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

3.1 Princípio da Técnica

Esta é uma técnica [10] de análise de materiais que se baseia em efeitos de segunda ordem, o retroespalhamento dos projéteis pelo alvo. Ao se incidir um feixe de íons sobre um determinado alvo, o efeito dominante é a implantação destes íons no alvo, devido a processos colisionais com baixos ângulos serem predominantes. No entanto, eventos que resultem em ângulos de espalhamento grandes (maiores que 90°) também ocorrem. Essa técnica faz uso destes eventos de espalhamento para a caracterização do alvo. Conhecidos a energia e o íon do feixe incidente, através da medida da energia do feixe retroespalhado, podemos determinar os elementos que constituem o alvo e as suas correspondentes concentrações. Se soubermos de antemão que existe um determinado elemento dentro da amostra, podemos determinar a profundidade em que ele se encontra e como ele se distribui no interior da mesma.

3.2 Seção de choque diferencial de espalhamento: Fórmula de Rutherford

A seção de choque diferencial é o conceito introduzido para responder à questão de qual a probabilidade com que um dado evento de espalhamento ocorre. O número de átomos dQ espalhados em um ângulo θ a partir da direção de incidência após Q projéteis terem incidido sobre a amostra, por definição, é

$$dQ = Q\nu t \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (3.1)$$

onde a constante de proporcionalidade é a *seção de choque diferencial* $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ e possui a dimensão de área, ν é a densidade volumétrica de átomos-alvo e t é a espessura da amostra.

A integral da equação (3.1) em um dado ângulo sólido Ω ao redor de uma dada posição angular (θ, φ) , nos permite obter o número de partículas que foram espalhadas dentro desse ângulo sólido, desde que se conheça $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ em função das coordenadas angulares. Para o

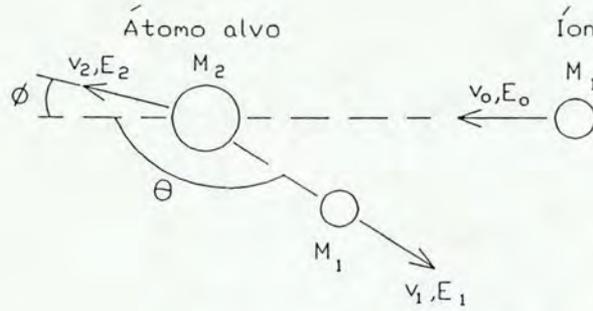


Figura 3.1: Representação esquemática de uma colisão elástica entre um projétil de massa M_1 , velocidade \vec{v}_0 e energia E_0 e uma massa M_2 que esta inicialmente em repouso.

cálculo da seção de choque a relação (2.11) pode ser usada, onde o parâmetro de impacto b precisa ser relacionado com o ângulo de espalhamento θ . Para encontrarmos a relação $\theta = \theta(b)$ é necessário o conhecimento do potencial de espalhamento, conforme nos mostra a equação (2.15). O potencial Coulombiano fornece uma solução exata para esse problema dada pela expressão,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\{[1 - ((M_1/M_2)\sin\theta)^2]^{\frac{1}{2}} + \cos\theta\}^2}{[1 - ((M_1/M_2)\sin\theta)^2]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.2)$$

A equação (3.2) é conhecida como fórmula de Rutherford. Devemos lembrar que, conforme o que vimos no capítulo 2, um potencial mais adequado seria um potencial Coulombiano blindado. No entanto, a análise de RBS se situa numa faixa de energias relativamente altas, onde o efeito da blindagem já não é importante, o que torna a expressão de Rutherford uma aproximação muito boa. Observe que a seção de choque de Rutherford é proporcional ao inverso da energia do projétil ao quadrado.

3.3 Fator cinemático

A hipótese de que as interações entre os dois átomos possam ser descritas adequadamente por uma simples colisão elástica de duas partículas isoladas reside em duas condições essenciais:

- (1) – A energia do projétil deve ser muito maior que a energia de ligação dos átomos (~ 10 eV)
- (2) – Reações nucleares (ressonantes ou não) devem estar ausentes

A figura 3.1 apresenta a notação e a geometria de espalhamento do problema a ser resolvido.

As leis de conservação de energia e momentum nos levam as seguintes equações:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}M_1v_o^2 &= \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2 \\ M_1v_o &= M_1v_1\cos\theta + M_2v_2\cos\Phi \\ 0 &= M_1v_1\sin\theta - M_2v_2\sin\Phi\end{aligned}$$

eliminando-se Φ e v_2 destas equações, encontra-se:

$$\frac{v_1}{v_o} = \frac{[\pm(M_2^2 - M_1^2\sin^2\theta)^{\frac{1}{2}} + M_1\cos\theta]}{(M_2 + M_1)} \quad (3.3)$$

Agora, nós definimos o fator cinemático K como a razão da energia depois e antes da colisão elástica,

$$K \equiv \frac{E_1}{E_o}. \quad (3.4)$$

Então, a partir da equação (3.3), encontramos:

$$K = \left[\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2\sin^2\theta} + M_1\cos\theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (3.5)$$

Observe que K é uma função apenas das massas e do ângulo de espalhamento θ e que possui valores entre 0 e 1. Como já mencionamos, sendo conhecido o ângulo de espalhamento θ e a massa do projétil M_1 , então a uma dada razão (3.4), obtida experimentalmente, está associada uma massa do átomo alvo M_2 , obtida pela relação (3.5).

Considerando $M_2 = M_1$ na equação (3.3), é fácil verificar que as soluções que não apresentam contradições levam ao resultado de $v_1 = v_o\cos\theta$ se $\theta < 90^\circ$ e $v_1 = 0$ se $\theta > 90^\circ$. Isto nos diz que um projétil colidindo com um átomo estacionário que possui uma massa igual à sua própria, nunca será retroespalhado, podendo ser apenas desviado em um ângulo menor que 90° . Isto é verdade também se $M_2 > M_1$, ou seja, RBS é uma técnica que exige projéteis de massas mais leves que as do átomo alvo.

3.4 Espectros de RBS

Em um sistema experimental típico usado em análises de retroespalhamento, partículas carregadas são geradas por uma fonte de íons. Sua energia é então aumentada até vários mega elétrons volts por intermédio de um acelerador ¹. Uma série de procedimentos colimam, focalizam e filtram o feixe para o tipo de íon e energia adequados ao experimento. O feixe então entra na câmara de espalhamento e incide sobre a amostra. As partículas retroespalhadas são então analisadas por um sistema de detecção, conforme exemplifica a

¹Devido às características do acelerador do Laboratório de Implantação Iônica do IFUFRGS, descrito no capítulo seguinte, em nosso caso a energia máxima é de 800 keV para um íon duplamente ionizado.

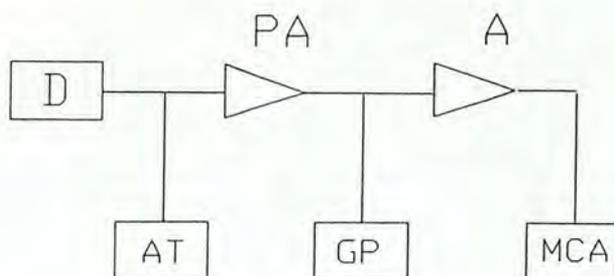


Figura 3.2: Diagrama esquemático de um sistema de detecção de RBS, onde D é o dispositivo que detecta as partículas α retroespalhadas, AT é a fonte de alta tensão, PA o pré-amplificador, GP um gerador de pulsos para verificação da estabilidade do sistema eletrônico, A o amplificador, e MCA é o analisador de multicanal que aloca contagens nos seus respectivos canais, seguindo uma relação linear com a energia da α coletada.

figura 3.2. Nessa figura, D é o dispositivo que detecta os íons retroespalhados (geralmente partículas α), AT é a fonte de alta tensão, PA é o pré amplificador, GP é um gerador de pulsos para a verificação do sistema eletrônico, A o amplificador, e MCA é o analisador de multicanal.

As medidas experimentais são feitas em quantidades discretas tais que todos os íons que chegam com energia entre E_i e $E_i - \mathcal{L}$ são contabilizadas no canal i , onde \mathcal{L} é a largura em energia de um canal do multicanal. Desta maneira, o analisador de multicanal tem a função de acumular contagens em diferentes canais, onde as contagens correspondem ao número de íons que chegam ao detector com uma determinada energia. Geralmente se encontra acoplado ao multicanal um “display” que permite a visualização dos dados na forma de gráficos de contagem versus canal (ou energia), comumente chamados de espectros de RBS. A figura 3.3 é um exemplo de espectro de contagem versus a respectiva energia.

Imagine que as partículas são retroespalhadas de uma amostra elementar monoisotópica. Nesse caso o espectro obtido apresentará um pulso na energia KE_0 correspondente aos projéteis que são espalhados devido aos átomos na superfície, como nos mostra a figura 3.3

Como já dissemos, a maioria dos projéteis penetram na amostra, portanto também são detectados íons que foram espalhados a uma profundidade x a contar da superfície. Nesse caso a energia da partícula imediatamente antes da colisão é menor que E_0 devido a uma perda de energia ao longo do caminho de entrada. Além disso, depois do projétil ser retroespalhado a uma profundidade x , ele também perde energia no trajeto de saída da amostra. Por esse motivo, o espectro de RBS da figura 3.3 corresponde a uma curva contínua que teria início na energia KE_0 (inicia um pouco depois de KE_0 devido à resolução do detector). Isto acontece porque há partículas que chegam ao detector com energias E_1 menores que KE_0 devido a terem sido espalhadas a uma profundidade x . É óbvio que a contagem observada em um espectro será proporcional ao número de átomos presentes naquela pro-

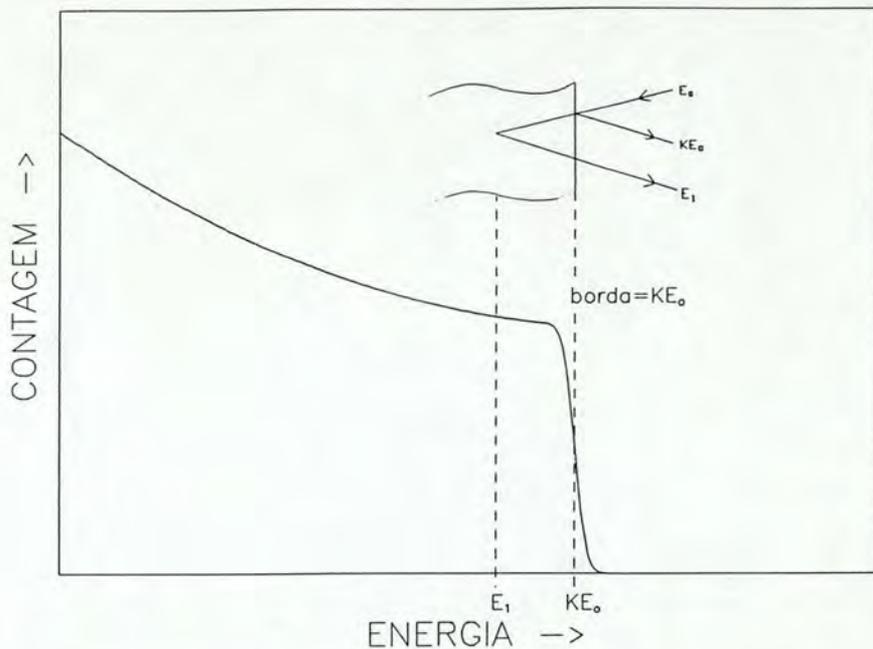


Figura 3.3: Exemplo de um espectro de RBS típico de uma substância monoisotópica.

fundidade. Portanto, ao se analisar um espectro de RBS, pode-se obter informações sobre a distribuição de átomos na amostra, ou seja, podemos extrair espectros de concentração versus profundidade. Também observa-se na figura 3.3, um aumento de contagens na região de energias mais baixas, isso é devido à seção de choque de espalhamento ser uma função do inverso da energia ao quadrado, ou seja, a probabilidade de espalhamento aumenta com a redução da energia.

3.5 Fator de perda de energia

Inicialmente nós vamos relacionar a energia E_1 da partícula detectada com a profundidade x na qual o evento de espalhamento ocorre para o caso de um alvo monoisotópico. Tendo isso feito, nós vamos generalizar os resultados para o caso de uma amostra composta. A figura 3.4 apresenta a notação e os ângulos adotados na abordagem do problema.

A energia da partícula incidente é E_0 , a energia imediatamente antes do espalhamento em uma profundidade x é E , e a energia do íon emergindo da superfície é E_1 (como detectada). Note que os ângulos θ_1 e θ_2 são definidos como positivos independente do lado da normal em que estejam. Nós podemos relacionar a energia E ao comprimento $x/\cos\theta_1$ do trajeto de incidência por:

$$\frac{x}{\cos\theta_1} = - \int_{E_0}^E \frac{dE}{dE/dx} \quad (3.6)$$

e para o trajeto de saída temos que o seu comprimento $x/\cos\theta_2$ é dado similarmente por,

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = - \int_{KE}^{E_1} \frac{dE}{dE/dx} \quad (3.7)$$

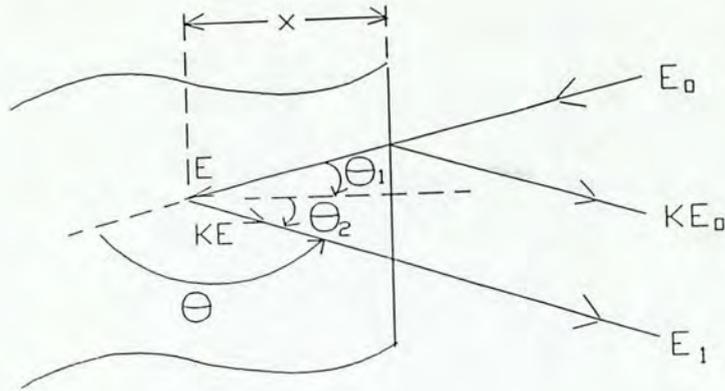


Figura 3.4: *Parâmetros usados na descrição de eventos de espalhamento em um alvo constituído de um elemento monoisotópico. O feixe incidente, a normal ao detector, e a normal da amostra são coplanares.*

onde os sinais negativos são introduzidos para que as quantidades sejam positivas. A função $\frac{dE}{dx}$ é a função poder de freamento, exatamente como definida e apresentada nas seções (2.1.2), (2.1.2.a) e (2.1.2.b). Portanto o seu cálculo segue o mesmo procedimento lá descrito.

É muito comum aproximar o valor de $\frac{dE}{dx}$ nas equações (3.6) e (3.7) por um valor que represente o intervalo de energia em questão, devido à dificuldade em se encontrar funções analíticas propriamente ditas. Desta maneira, assumindo $\frac{dE}{dx}$ ao longo dos caminhos de entrada e saída como constante, as equações (3.6) e (3.7) se reduzem a,

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{entrada}} \quad (3.8)$$

para o trajeto de entrada e,

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{saída}} \quad (3.9)$$

para o trajeto de saída.

É possível eliminar E nestas duas equações, até mesmo porque é um valor ao qual não se tem acesso experimentalmente, vindo a encontrar:

$$KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{saída}} \right] x \quad (3.10)$$

A energia KE_0 é a borda do espectro de RBS (ver figura 3.3) e corresponde à energia das partículas espalhadas pelos átomos da superfície, enquanto que E_1 é a energia de uma

partícula que foi espalhada por um átomo em uma profundidade x . Se nós introduzirmos o símbolo ΔE para a diferença entre essas energias,

$$\Delta E = KE_o - E_1 \quad (3.11)$$

então nós podemos escrever (3.10) como:

$$\Delta E = [S]x \quad (3.12)$$

onde

$$[S] \equiv \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{saída}} \right] \quad (3.13)$$

é chamado de *fator de perda de energia*. Um conjunto equivalente de equações pode ser dado em função da seção de choque de freamento ² ε em vez de $\frac{dE}{dx}$,

$$\Delta E = [\varepsilon]\nu x \quad (3.14)$$

onde

$$[\varepsilon] = \frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon_{\text{saída}} \quad (3.15)$$

é chamado de *fator seção de choque de freamento ou fator ε* , e ν é a densidade volumétrica de átomos alvo.

Para determinar quem são os valores mais adequados para expressar a seção de choque de freamento no caminho de entrada ($\varepsilon_{\text{entrada}}$) e de saída ($\varepsilon_{\text{saída}}$) do projétil faz-se uso da chamada aproximação de energia superficial ³ apresentada na seção seguinte.

3.6 Aproximação de superfície para $[\varepsilon]$

O problema que surge agora é determinar o valor mais representativo da função $\frac{dE}{dx}$ no intervalo de energia correspondente à penetração do projétil na amostra ($E_o \rightarrow E$). Esse valor mais representativo denominamos de $\frac{dE}{dx} \Big|_{\text{entrada}} = \nu \varepsilon_{\text{entrada}}$. Um problema similar surge para o trecho de saída, onde a energia da partícula se reduz de KE para E_1 . O valor mais representativo nessa região denominamos de $\frac{dE}{dx} \Big|_{\text{saída}} = \nu \varepsilon_{\text{saída}}$.

Para regiões próximas à superfície, os valores de x são pequenos e, portanto, esperam-se mudanças relativas na energia também pequenas. Desta maneira, na aproximação de energia superficial, os valores mais apropriados são considerados os de S avaliados em E_o , para o caminho de entrada, e S avaliado em KE_o , para o caminho de saída. De fato melhor que KE_o seria avaliar S em KE para o caminho de saída. No entanto, a energia E

²Também é comum encontrar na literatura a notação S em vez de ε , para denotar a seção de choque de freamento.

³Existe também a aproximação por energia média, mas para seu uso correto seria necessário estimar a energia E antes do espalhamento, que é uma quantidade à qual não temos acesso experimentalmente. A aproximação de energia superficial apresenta erros pequenos se estamos interessados em análises de profundidades até $\sim 3000 \text{ \AA}$.

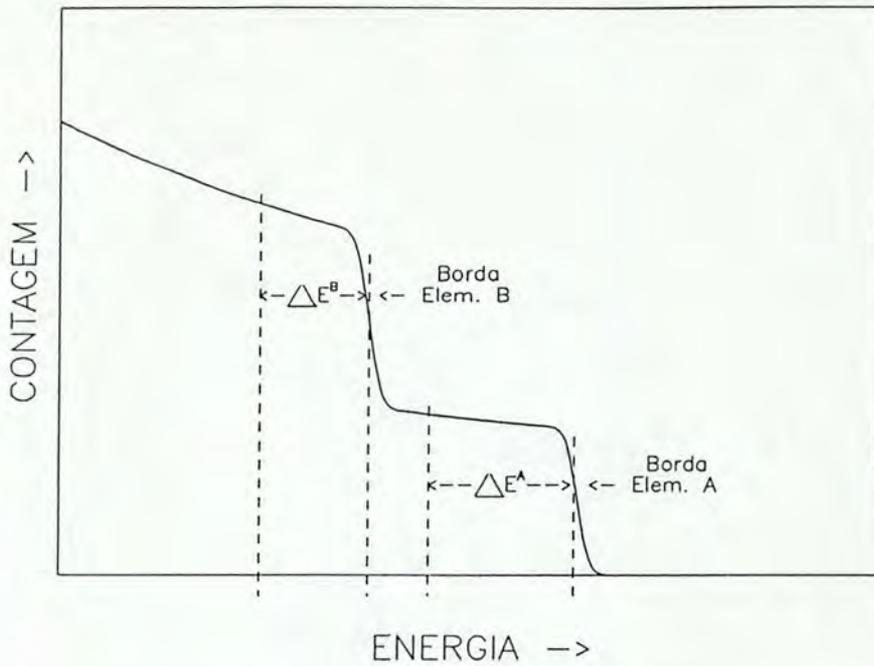


Figura 3.5: Exemplo de um espectro de RBS típico de uma amostra composta constituída por dois elementos.

imediatamente antes do espalhamento não é conhecida experimentalmente, necessitando de métodos computacionais para determiná-la. Mas, observe que quanto mais nos aproximamos da superfície mais KE se aproxima de KE_o , sendo portanto o valor KE_o justificável nas regiões superficiais. Desta maneira, a equação (3.15) em aproximação de energia superficial passa a ser escrita como,

$$[\varepsilon] = \frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon(E_o) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon(KE_o) \quad (3.16)$$

Consideremos agora uma amostra constituída de uma mistura homogênea de vários elementos. Nós chamaremos tal amostra de amostra composta, *não interessando se ela é apenas uma mistura ou um composto químico*. Por simplicidade nós vamos supor apenas dois átomos constituintes, A e B, onde um espectro típico pode ser visto na figura 3.5. Vamos denotar as unidades repetitivas do composto por $A_m B_n$ onde m/n é a razão entre as concentrações dos elementos A e B no material. Para um composto propriamente dito, m e n são inteiros. Já para o caso de uma solução sólida, por exemplo, eles não necessitam ser inteiros (nesse caso geralmente $m + n = 1$). Nós vamos denotar a densidade volumétrica das unidades $A_m B_n$ no composto por $\nu_{A_m B_n}$. A seção de choque de freamento nesse alvo composto será denotada por $\varepsilon^{A_m B_n}$ e o seu cálculo se baseia na regra de Bragg, descrita na seção (2.2).

Como o projétil pode ser espalhado tanto por átomos A como por átomos B, existem duas relações do tipo (3.11). Desta maneira, se os projéteis são espalhados por átomos A, a diferença entre as energias de partículas espalhadas por átomos A da superfície e por

átomos A em uma profundidade x é dada por,

$$\Delta E_A = K_A E_o - E_1^A. \quad (3.17)$$

Se, no entanto, os projéteis são espalhados por átomos B então, essa mesma diferença de energia definida para os átomos B é dada por,

$$\Delta E_B = K_B E_o - E_1^B \quad (3.18)$$

onde K_A e K_B denotam os fatores cinemáticos correspondentes às massas dos átomos A e B respectivamente. A figura 3.5 esboça um espectro típico correspondente a uma situação onde $M_A > M_B$ ($K_A > K_B$).

As extensões da equação (3.14) para o presente caso são:

$$\Delta E_A = [\varepsilon]_A^{AB} \nu_{A_m B_n} x \quad (3.19)$$

$$\Delta E_B = [\varepsilon]_B^{AB} \nu_{A_m B_n} x \quad (3.20)$$

onde se percebe que elas diferem na definição do fator ε . Os correspondentes fatores ε são então (compare com (3.16)),

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos\theta_1} \varepsilon^{A_m B_n}(E_o) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon^{A_m B_n}(K_A E_o) \quad (3.21)$$

$$[\varepsilon]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos\theta_1} \varepsilon^{A_m B_n}(E_o) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon^{A_m B_n}(K_B E_o) \quad (3.22)$$

Essas equações podem ser prontamente generalizadas para alvos compostos de mais de dois elementos. É necessário simplesmente adotar o K correspondente à massa do átomo espalhador que é responsável pelo sinal em estudo no espectro de RBS.

3.7 Altura de um sinal de RBS devido a espalhamentos na superfície

Nesta seção a equação para a altura da borda de um sinal de RBS será apresentada sem demonstração. A intenção é simplesmente mostrar ao leitor algumas das relações que existem e quais são os parâmetros que influenciam no seu valor. Chamando de H_o a altura do degrau do sinal de RBS, ou seja, a altura do sinal proveniente do espalhamento na região superficial da amostra, mostra-se que [10]:

$$H_o = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_o) \Omega Q \mathcal{L}}{[\varepsilon]} \frac{1}{\cos\theta_1} \quad (3.23)$$

Esta equação diz que a altura do espectro de energia na superfície é diretamente proporcional a:

- a) Q , número total de projéteis incidentes que bombardeiam a amostra;
- b) $\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_o)$, seção de choque diferencial de espalhamento entre o projétil e o átomo alvo que é calculado na energia de incidência E_o ;
- c) Ω , ângulo sólido compreendido pela abertura do detector;
- d) \mathcal{L} , largura em energia de um canal do multicanal usado na montagem do sistema de detecção;
- e) $([\varepsilon_o]\cos\theta_1)^{-1}$, inverso do fator ε na aproximação de energia superficial multiplicado pelo cosseno do ângulo de incidência do feixe com a normal da amostra.

Como feito antes, vamos analisar o caso de uma amostra composta por dois elementos constituintes, A e B, conforme exemplifica a figura 3.5. Definindo $H_{A,o}$ a altura do sinal de RBS proveniente do espalhamento com os átomos A do alvo presentes na região superficial da amostra (altura do primeiro degrau da figura 3.5) e, similarmente, $H_{B,o}$ a altura do sinal de RBS proveniente do espalhamento com os átomos B também da região superficial, mostra-se que [10]:

$$H_{A,o} = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega_A}(E_o)\Omega Q \mathcal{L}}{[\varepsilon]_A^{AB}} \frac{1}{\cos\theta_1} \quad (3.24)$$

$$H_{B,o} = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega_B}(E_o)\Omega Q \mathcal{L}}{[\varepsilon]_B^{AB}} \frac{1}{\cos\theta_1}, \quad (3.25)$$

onde $\frac{d\sigma}{d\Omega_i}(E_o)$ é a seção de choque diferencial entre o projétil e os átomos i .

A razão entre as alturas é, então:

$$\frac{H_{A,o}}{H_{B,o}} = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega_A} m [\varepsilon]_B^{AB}}{\frac{d\sigma}{d\Omega_B} n [\varepsilon]_A^{AB}} \quad (3.26)$$

Desta relação podemos obter a razão dos elementos A e B no material sem a necessidade do conhecimento do número total de projéteis Q que bombardearam a amostra. Nós também poderíamos medir a variação na composição atômica de um mesmo elemento em diferentes espectros a partir das relações (3.24) e (3.25), desde que os espectros estejam normalizados. Programas de simulação como o RUMP por exemplo (ver apêndice C), utilizam expressões ainda com melhores aproximações, que permitem determinar a altura dos espectros em função da profundidade [10].

Observe que a altura H_o não depende da densidade atômica ν de átomos na amostra. Esta é uma característica dos espectros de RBS.

Capítulo 4

Modificações em polímeros devido a irradiações por feixe de íons

4.1 Introdução

Polímeros são compostos 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 *unidades monoméricas*. O processo de obtenção de tais compostos, denominado polimerização, consiste em um processo de síntese química, levando à formação das macromoléculas que compõem este material [31]. A figura 4.1 esquematiza a formação das macromoléculas do polímero polietileno a partir das moléculas do etileno (C_2H_4), que seriam os monômeros nesse exemplo.

Esse processo de formação é resultante de uma série de eventos aleatórios, pelos quais as unidades monoméricas são unidas. Portanto, as macromoléculas obtidas não possuirão necessariamente a mesma massa molecular (ou peso molecular). De fato, as massas das macromoléculas de um polímero seguem uma certa distribuição de massa molecular cujo valor médio $\langle M_n \rangle$ e dispersão dependem não somente do polímero como também do processo de síntese em questão. O grau de polimerização médio $\langle P \rangle$, que indica o número médio de unidades monoméricas em uma macromolécula, é dado por $\langle P \rangle = \langle M_n \rangle / M_o$, onde M_o é a massa molecular de um monômero isolado.

A estrutura de um polímero possui um papel determinante nas propriedades do material. No entanto, para o presente estudo, será suficiente pensarmos na estrutura da macromolécula como um arranjo aleatório de várias unidades monoméricas conectadas entre si. Neste contexto, o material é então formado por um aglomerado destes arranjos, mantendo-se coeso devido às interações entre tais macromoléculas.

4.2 Implantação iônica em polímeros

Ao mesmo tempo que a implantação iônica permite a introdução de impurezas de uma maneira controlada em uma matriz, ela também introduz uma grande quantidade de danos. Entre os diferentes tipos de materiais, os metais são os que possuem a maior facilidade de

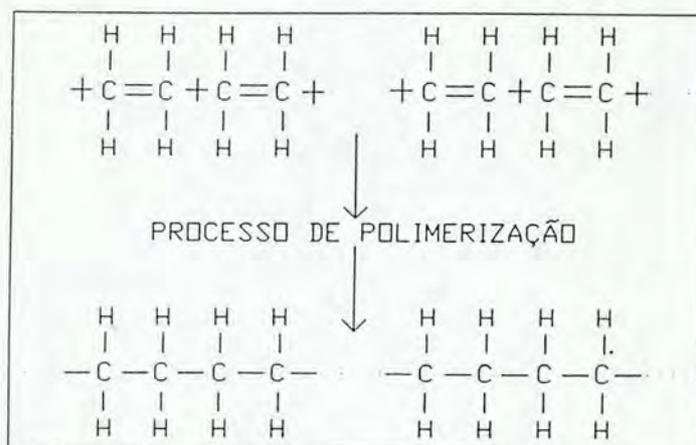


Figura 4.1: Representação esquemática da obtenção do polietileno a partir das moléculas de etileno (monômeros).

recuperar tais danos, enquanto que para os polímeros (materiais orgânicos), na maioria dos casos, é impossível reestabelecer o estado anterior ao processo de implantação.

A maneira de recuperar metais ou semicondutores quanto aos danos por irradiação é aquecê-los em determinadas faixas de temperaturas que dependem do material em questão, ou irradiá-los já em temperaturas mais altas. Enquanto que os metais se recuperam até mesmo em temperatura ambiente, a maioria dos semicondutores precisam de altas temperaturas (300°C – 900°C). Já os polímeros se decompõem nesta região de altas temperaturas e não podem, portanto, ser recozidos sem que ocorram fortes modificações no material. Mas não é apenas isso que impossibilita a recuperação dos materiais orgânicos. Outro fator importante é que durante o processo de implantação ligações são rompidas, possibilitando a formação de um conjunto de moléculas menores e muitas vezes voláteis. Como consequência, material é perdido pela amostra durante o processo de implantação, o que, obviamente, é um processo irreversível.

Quanto à eficiência da dopagem química por implantação, para os semicondutores ainda não está bem determinado até que ponto os danos afetam os efeitos puramente químicos. Para os polímeros, esta correlação é ainda menos estudada, e essa é, entre outras, uma pergunta que este trabalho procura responder. Resumindo a discussão, vê-se que a implantação iônica leva a mudanças irreversíveis nos filmes orgânicos e, portanto, é importante compreender tanto quanto possível os mecanismos de danos nestes sólidos. Este capítulo descreve alguns efeitos produzidos nesses materiais pela implantação ou irradiação.

4.3 Propriedades gerais dos polímeros resistentes

A exposição de um polímero a radiação resulta em uma alteração de sua solubilidade. Se esta alteração na solubilidade é intensa, então ele se encontra na categoria dos polímeros resistentes. Se a solubilidade na região exposta *umenta*, o resistente é chamado um resistente “positivo”. Depois de corretamente exposto e revelado em um solvente apropriado, as regiões expostas de um resistente positivo estarão limpas e as regiões não expostas estarão protegidas pelo filme. Se a solubilidade na região exposta *diminui* o resistente é denominado de resistente “negativo”. Depois da revelação de um resistente negativo as regiões não expostas estão limpas do resistente e as regiões expostas estão protegidas pelo filme de resistente. Também relacionado com a solubilidade temos a *sensibilidade* de um resistente. A sensibilidade de um resistente é definida como a fluência iônica requerida para produzir uma quantidade específica de dissolução em um solvente escolhido. Costuma-se fixar esta quantidade de dissolução, que caracteriza a sensibilidade, em 50% da espessura remanescente máxima (espessura total). A espessura remanescente é a espessura do filme de resistente que, após a sua revelação em um solvente, ainda não foi dissolvida. Já os fotoresistentes são aqueles compostos sensíveis à luz (geralmente radiação ultravioleta), e consistem essencialmente em um polímero e em um inibidor de dissolução fotosensitivo.

4.4 Efeitos da irradiação

A maioria dos fenômenos observados durante o bombardeamento iônico de polímeros [32] estão relacionados com a transferência de energia do projétil aos elétrons do alvo (poder de freamento eletrônico). Tanto é assim que os resultados de Mladenov et al. [33], mostram uma forte dependência entre a sensibilidade do resistente PMMA ((C₅H₈O₂)_n) com o poder de freamento eletrônico, enquanto que nenhuma correlação é encontrada com o poder de freamento nuclear. A sensibilidade definida pelos referidos autores é a fluência iônica mínima requerida para tornar o resistente PMMA (polimetilmetacrilato) *completamente* solúvel. A perda de energia pelo projétil no alvo resulta na formação de estados excitados, ou até mesmo na produção de íons, se os elétrons dos átomos do absorvedor receberem bastante energia para se tornarem livres. As moléculas poliatômicas, ao receberem energia, dão origem a fragmentos chamados de radicais livres e estes são os responsáveis pela maioria das transformações químicas observadas em polímeros. Deve-se ressaltar que a energia envolvida na ionização (da ordem de 20 eV ou mais) é muito maior que as energias das ligações encontradas em moléculas orgânicas simples tais como:

- H — CH = 4,3 eV
- CH₃ — CH₃ = 3,7 eV
- F — CH₃ = 4,6 eV

Estes valores [34] também são úteis para ilustrar a diferença, em ordens de magnitude, entre as energias depositadas (~ 20 eV/Å ou mais) e a intensidade das ligações químicas

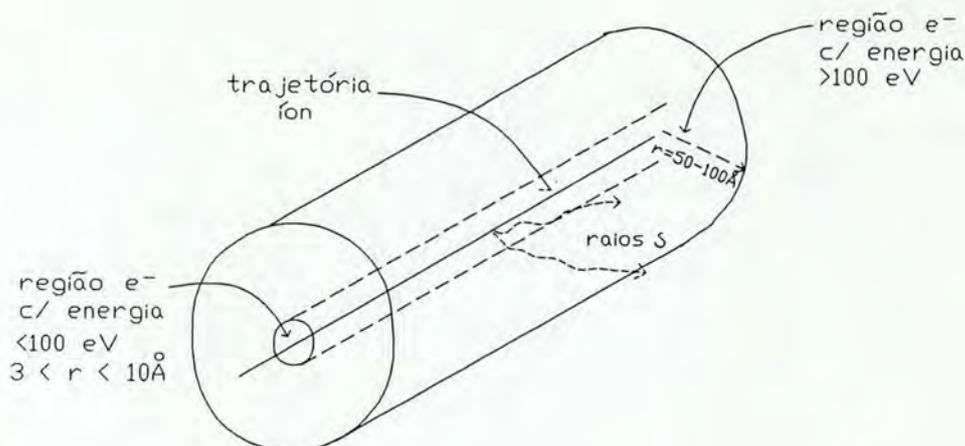


Figura 4.2: Modelo do processo de deposição de energia em polímeros. Por simplicidade assume-se que a trajetória do íon é retilínea.

presentes no sistema. Desta comparação nós concluímos que as energias disponíveis durante a perda de energia pelo projétil ($dE/dx|_e$) excedem em muito a quantidade requerida para clivar qualquer ligação química.

Suponha agora que os elétrons do alvo recebam energia suficiente do projétil para serem desligados dos correspondentes átomos, ocasionando assim a ionização dos mesmos. Durante esse processo, o núcleo do correspondente átomo alvo pode ser considerado imóvel. Se a energia dos elétrons ejetados é menor do que 100 eV [32], seu alcance no sólido será pequeno (poucos Å) resultando em processos secundários de dissipação de energia em regiões próximas à trajetória do projétil. Agora se esses elétrons possuem uma energia acima de 100 eV eles ocasionarão rastros secundários de danificação, que se ramificam a partir do caminho do projétil (raios δ), ou seja, a perda de energia não será absorvida localmente.

Desta maneira, como nos mostra a figura 4.2, o que é sugerido como modelo microscópico [32] para descrever o processo de transferência de energia seria que uma primeira coluna de íons e espécimes excitados são formados dentro de poucos angstroms, sendo devido aos eventos de colisões primários, seguidos de uma outra coluna cuja distância poderia se estender até 50 ou 100 Å, que corresponderia aos eventos secundários provenientes dos elétrons mais energéticos. Quando os elétrons se termalizam, eles podem neutralizar um íon negativo ou ligar-se a átomos neutros vindo a formar um íon negativo.

Esses diversos processos de ionização e excitação induzem uma grande variedade de eventos químicos nos polímeros irradiados, resultando no rearranjo de ligações. A descrição desses processos é muito complexa e é fortemente dependente das propriedades químicas dos polímeros. Como conseqüências do processo de deposição de energia nós

POLIETILENO (CH_2) _n	PMMA ($C_5H_8O_2$) _n
H_2	H_2
CH_4	CH_4
C_2H_2	CO
C_3H_5	CH_2O
	CH_4O
	CH_2O_2

Tabela 4.1: Principais moléculas emitidas pelo polietileno e PMMA durante bombardeamento iônico.

temos os seguintes efeitos:

- emissão molecular
- ligações transversais/cisões de cadeias
- alterações no peso molecular e solubilidade

onde cada um desses efeitos serão abordados nas seções seguintes.

4.4.1 Emissão molecular

Resultados encontrados na literatura [32], obtidos através do uso de um espectrômetro de massa quadrupolar numa câmara de vácuo durante o bombardeamento iônico, evidenciam uma forte liberação de gás por parte do polímero em quase todos os casos analisados. A maioria das partículas liberadas são pequenas moléculas neutras, como o hidrogênio (H_2) ou acetileno (C_2H_2), sendo que a quantidade dos componentes ionizados é duas ordens de magnitude menor. Foi observado também que moléculas com alto peso molecular são emitidas em pequenas quantidades, e a emissão de monômeros é muito fraca. A tabela 4.1 lista as principais moléculas liberadas no caso do polietileno e PMMA.

Os dados experimentais da quantidade de material liberado Q durante a irradiação podem ser ajustados pela relação $Q=Q_0e^{-\sigma it}$, onde σ é a seção de choque para o processo em questão, i está associado com a dose e t com o tempo de irradiação. O ajuste dos dados por esta exponencial sugere uma situação onde a interação íon-polímero pode ser descrita como um cilindro de calor ao redor do caminho individual de cada íon, onde as moléculas liberadas são uniformemente produzidas por eventos primários. Dentro desse ponto de vista, o comprimento de tal cilindro seria o alcance do íon, enquanto sua extensão lateral ($r = (\sigma/\pi)^{\frac{1}{2}}$) é da ordem de poucos angstroms e é comparável com a extensão lateral dos eventos primários.

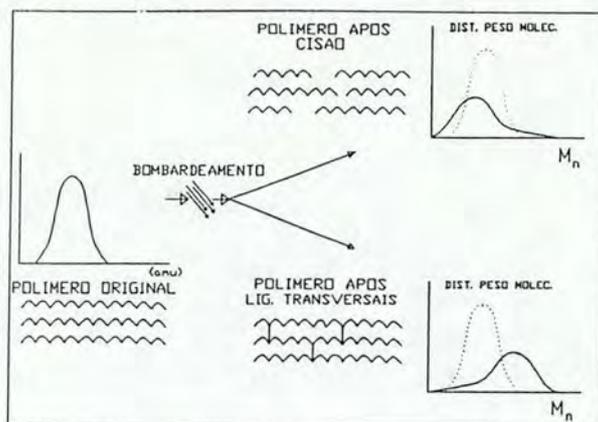
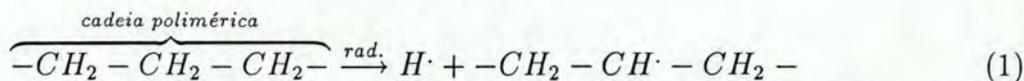


Figura 4.3: Desenhos ilustrativos dos processos de cisões de cadeias e ligações transversais onde os esboços gráficos mostram as conseqüentes modificações na distribuição de peso molecular, discutida na seção 4.4.3.

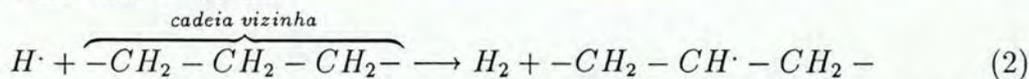
4.4.2 Ligações transversais e cisão de cadeias

Como já vimos, a energia depositada pelos projéteis no filme polimérico induzem modificações nas ligações das cadeias dos átomos. Tais modificações seriam a simples cisão da cadeia principal ou a indução de uma ligação transversal com uma cadeia principal adjacente (“crosslinking”). Os dois processos são esquematicamente representados pela figura 4.3

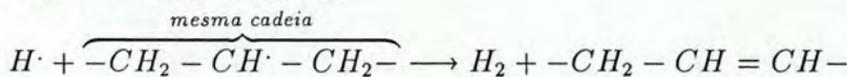
Como um exemplo do processo de ligações transversais vamos considerar aqui o caso do polietileno quando irradiado (ver ref. [33]):



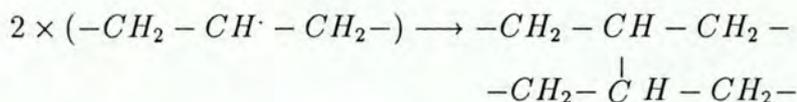
O átomo de hidrogênio gerado no processo separará o átomo de hidrogênio de uma cadeia vizinha:



mas também pode separar um átomo de hidrogênio de um grupo metila (CH₂) dentro da mesma cadeia:



O processo de ligações transversais (“crosslinking”) ocorre quando os fragmentos dos processos (1) e (2) se combinam vindo a unir duas cadeias vizinhas:



Tanto o processo de cisões de cadeias como o de ligações transversais ocorrem durante o bombardeamento iônico. Entretanto, dependendo do polímero, apenas um dos processos é usualmente observado. A observação macroscópica desses processos é possível através da análise da viscosidade ou solubilidade do polímero irradiado [32].

4.4.3 Alterações no peso molecular e solubilidade

Os polímeros são formados de cadeias carbônicas longas, cada uma contendo milhares de unidades de monômeros, onde o seu peso molecular médio e a sua solubilidade são conseqüências diretas do tamanho dessas cadeias. Desta maneira, até mesmo irradiações em baixa fluência, que acarretam poucas mudanças de ligações, são o bastante para modificar consideravelmente estas duas propriedades do polímero.

Através de argumentos simples, podemos associar cada processo com uma modificação na solubilidade ou viscosidade. O processo de ligações transversais resulta em um aumento do peso molecular e, com o aumento da fluência iônica, uma rede tridimensional entre as cadeias principais é formada. Então, o polímero torna-se essencialmente uma grande molécula. Este processo resultaria, portanto, em uma redução de solubilidade e em um aumento de viscosidade. Já o processo de cisão de cadeias resultaria em um decréscimo do peso molecular com o aumento da fluência iônica; portanto acarretaria em um aumento de solubilidade e em queda na viscosidade. Como já dissemos, quando a solubilidade aumenta com a irradiação o resiste é dito ser *positivo*, enquanto que se ela diminui com a irradiação ele é chamado de resiste *negativo*.

4.5 A influência do oxigênio

O oxigênio reage com radicais livres orgânicos e inicia o processo de oxidação [34]. Nos polímeros, esta reação resulta numa “degradação oxidativa” que, adicionada aos eventos químicos normais da radiação, podem levar polímeros que normalmente apresentariam ligações transversais como efeito predominante na ausência de oxigênio, a apresentarem cisão de cadeias na presença de oxigênio. Por isso a importância de se efetuar recozimento em muito bom vácuo. O processo de implantação, por sua vez, também é em alto vácuo.

4.6 Medidas de alcances

O maior requerimento para evitar mudanças drásticas na composição do polímero é efetuar irradiações com baixa fluência, tipicamente 10^{13} íons/cm². Na verdade, durante o processo de implantação isso não é sempre possível, pois é necessário implantar em concentrações suficientes para se obter uma boa estatística do perfil do íon implantado, caso contrário, teríamos tempos excessivamente longos nas medidas de RBS de um perfil de implantação. As implantações típicas encontram-se em 10^{14} íons/cm². No entanto, Behar et al. [8] verificaram que os efeitos do aumento de fluência fornecem um erro típico de 5% nos alcances projetados e nos desvios, que é comparável com a incerteza no poder

de freamento para as partículas α ($\sim 5\%$). A tabela abaixo mostra os resultados obtidos por Behar et al. ao implantar Bi em amostras de AZ1350 com fluências entre 10^{14} e 10^{15} íons/cm², e com uma energia de 50 keV.

FLUÊNCIA (10^{14} íons/cm ²)	R_P (Å)	ΔR_P (Å)	PERDA DE OXIGÊNIO
1	490	110	< 5 %
5	480	130	25 %
8	470	140	35 %
10	480	120	45 %

Como podemos perceber, existem perdas de oxigênio significativas com o aumento de fluência. Apesar disso, os resultados refletem que, ao menos dentro da precisão de 5 %, os alcances não são alterados pela perda de material conseqüente da irradiação.

4.7 Discussão

Em resumo, esse capítulo se deteve em apresentar alguns aspectos da distribuição de pesos moleculares, da emissão molecular e solubilidade. A razão destes conceitos terem sido discutidos aqui é evidenciar que a irradiação acarreta profundas modificações em polímeros e materiais orgânicos. A nossa intenção é simplesmente demonstrar que a região do polímero afetada pela irradiação tem tudo para ser considerada um novo material, cujas características são principalmente uma função da fluência de irradiação, para uma dada energia pré-estabelecida, e até mesmo da densidade de corrente do feixe.

Capítulo 5

Procedimento experimental

5.1 Preparação das amostras

As amostras utilizadas no procedimento de implantação são filmes do fotoresiste *positivo* AZ1350 depositados sobre um substrato de silício. Este fotoresiste é apresentado na forma de uma resina líquida fabricada pela Shipley [36], sendo normalmente empregada na etapa de fotolitografia do processo industrial de fabricação de dispositivos semicondutores [37]. Cabe mencionar que existem dois tipos de resina AZ1350 disponíveis comercialmente: a resina AZ1350J e a resina AZ1350B. Essas resinas diferenciam-se na sua viscosidade. Como consequência, a resina AZ1350B fornece amostras menos espessas, enquanto que a resina AZ1350J fornece amostras mais espessas. A resina AZ1350 é basicamente composta por um polímero (*novolak*), por um ingrediente foto-ativo sensível à luz ultravioleta (*diazonaftoquinona*), e um solvente orgânico. Abaixo temos as características do fotoresiste AZ1350 e na figura 5.1 as estruturas químicas do novolak e da diazonaftoquinona.

Densidade nominal:	1,3 g/cm ³
Conteúdo de novolak:	70 – 80%
Conteúdo de diazonaftoquinona:	20 – 30%
Grau de polimerização (novolak):	2 – 13
Fórmula média:	C _{6,14} H ₆ O ₁ N _{0,14} S _{0,0675}

Os substratos de silício que foram utilizados possuem a forma circular de um disco de duas polegadas de diâmetro e 0,3 milímetros de espessura, sendo uma das faces polida para o gotejamento da resina.

A preparação das amostras consiste de dois processos. O primeiro processo é a limpeza do substrato de silício para uma boa aderência do filme à sua superfície. As seguintes etapas são usualmente adotadas no procedimento de limpeza:

- i) lavagem com água deionizada corrente (água destilada livre de qualquer contaminação) durante cinco minutos a uma temperatura de 20°C.

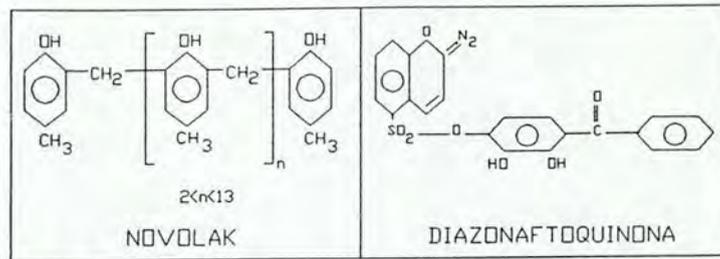


Figura 5.1: Estrutura do novolak e da diazonaftoquinona

- ii) ataque químico com uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) dissolvido em água oxigenada (H_2O_2), em uma proporção de cinco partes de H_2SO_4 para uma parte de H_2O_2 . Com este ataque pretende-se eliminar os contaminantes metálicos.
- iii) repetição do processo i)
- iv) ataque químico com ácido fluorídrico (HF) durante 40 segundos a uma temperatura de 20°C . A finalidade é a remoção da camada nascente de óxido (SiO_2) da superfície.
- v) repetição do processo i)
- vi) secagem com gás nitrogênio (N_2) durante cinco minutos a uma temperatura de 20°C .

Observe que a lavagem com água deionizada, tem por objetivo remover os resíduos resultantes de cada uma dessas etapas.

O processo final consiste na deposição do filme. Devido ao fotoresiste AZ1350 ser encontrado na forma de uma resina líquida, tal procedimento é relativamente simples. O processo consiste em pingar algumas gotas do polímero sobre um substrato em alta rotação vindo a se obter uma fina película sobre o mesmo. O giro do substrato é obtido através de seu acoplamento com um dispositivo rotor chamado "spiner". A espessura final do filme também é uma função da velocidade de rotação do substrato. Antes do processo de deposição por rotação ser iniciado, um recozimento do substrato a uma temperatura de aproximadamente 170°C por um período de $\simeq 30$ minutos é efetuado. O objetivo deste tratamento é remover os resíduos de água de sua superfície. O substrato é então resfriado até atingir a temperatura ambiente ($\simeq 20^\circ\text{C}$) quando então o processo pode ser iniciado. A deposição deve ser executada em um ambiente isento de poeira e luz ultravioleta pois o AZ1350 é sensível a essa faixa de comprimento de onda.

Essa técnica [38] fornece um filme cuja a homogeneidade e aderência ao substrato mostraram-se adequadas às exigências tecnológicas a que são solicitados.

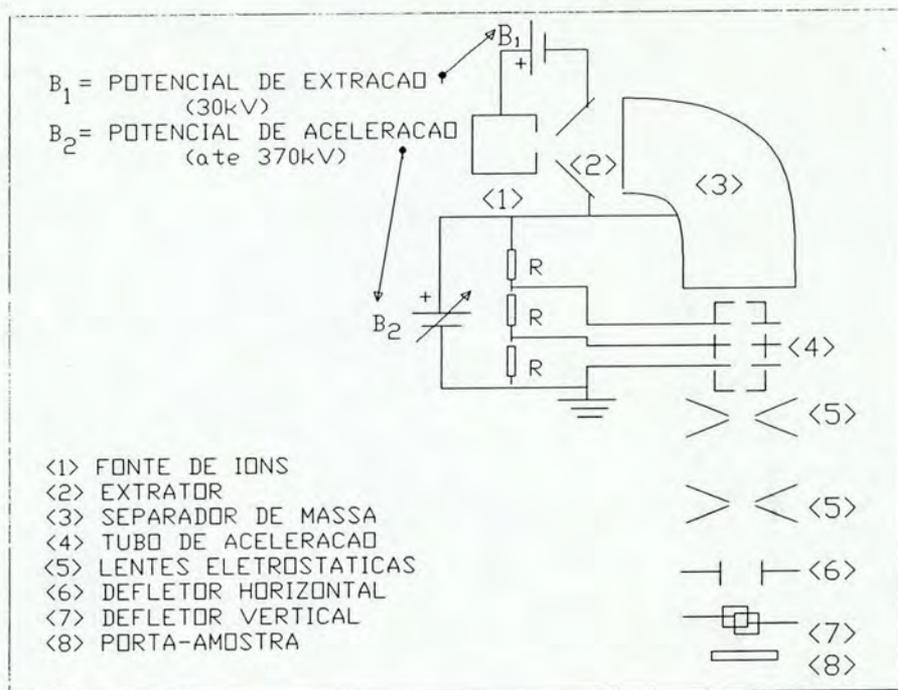


Figura 5.2: Esquema simplificado do implantador de íons.

5.2 Procedimento de implantação

No laboratório de implantação iônica do Instituto de Física da UFRGS contamos com um implantador de íons HVEE (High Voltage Engineering Europe) de 400 kV [39], cujo diagrama esquemático é mostrado na figura 5.2.

Na fonte de íons < 1 > são produzidos os íons que compõem o feixe. Este feixe é extraído pela aplicação de um potencial máximo de 30 kV, < 2 >, e introduzido no separador de massa < 3 >. O separador de massa é formado por um eletroímã cujo campo magnético é de intensidade ajustável, permitindo assim, selecionar a razão carga/massa dos íons com uma precisão de 0,1 C/u.m.a..

Após este estágio, os projéteis podem ser acelerados através de um tubo apropriado < 4 >, até atingir a energia final escolhida, sendo o feixe primeiramente focalizado < 5 > e logo após defletido < 6 – 7 >. Esta deflexão tem por objetivo fazer o feixe varrer de maneira homogênea a amostra a ser irradiada, colocada em < 8 >, cobrindo assim uma área de até 36 cm². Mede-se o número de íons que incide sobre a amostra através de 4 copos de Faraday, que coletam íons em posições adequadas e estão ligados a um circuito integrador de corrente. Sabendo-se a área desses copos, o número de átomos que incidem

na amostra por unidade de área (fluência de implantação) está determinada com precisão.

A seguir citamos valores típicos dos parâmetros de implantação que foram utilizados no presente estudo:

Elementos implantados	— Ag,Sn,Sb
Energias	— 20 até 250 keV
Densidade de corrente do feixe	— 50 nA/cm ²
Fluências	— 3 x 10 ¹⁴ até 1,5 x 10 ¹⁵ átomos/cm ²
Área implantada	— 3 até 19 cm ²

Observe que, a fim de evitar o microaquecimento das amostras, o que poderia ser prejudicial para polímeros, a densidade de corrente de feixe utilizada é baixa.

5.3 Procedimentos durante as medidas de RBS

Devido às características do acelerador já descrito na seção anterior, a máxima energia final que as partículas α podem atingir é 800 keV. Desta maneira, as medidas de RBS foram obtidas com um feixe monoenergético de partículas α a uma energia de 760 keV.

A geometria de espalhamento apresentada pela figura 3.4 corresponde ao sistema utilizado por nós, ou seja, o feixe incidente, a direção de detecção e a normal da amostra são coplanares. No entanto, como em nosso caso mantém-se o detector posicionado sempre a 20° da direção de incidência, os ângulos θ_1 e θ_2 estão vinculados. As relações que eles seguem são então:

- θ_1 = ângulo entre a normal e a direção de incidência (inclinação) e $\theta_2 = |\theta_1| + 20^\circ$, quando a normal é voltada na direção oposta à do detector (convencionou-se que as inclinações da amostra na direção oposta à do detector seriam as inclinações negativas).
- θ_1 = ângulo entre a normal e a direção de incidência (inclinação) e $\theta_2 = \theta_1 - 20^\circ$, quando a normal é voltada na direção do detector (convencionou-se que as inclinações da amostra na direção do detector seriam as inclinações positivas).

As geometrias (inclinações) que foram utilizadas vão desde -50° até +60°. A inclinação da amostra é o recurso que dispomos para aumentar a resolução com a profundidade, além disto, no caso de alcances por exemplo, efetuar uma mesma medida em diferentes geometrias, minimiza os efeitos das imprecisões nas dimensões geométricas.

Durante as medidas de RBS foram tomados alguns cuidados especiais. Foi usado um feixe de baixa corrente (~ 25 nA/cm² sendo que o feixe possui aproximadamente 2 mm de diâmetro). Além disso, sistematicamente trocamos a posição de incidência do feixe na amostra quando a fluência no ponto atinge proximadamente 10¹³ átomos/cm². Isso porque, como descrito no capítulo 3, a energia depositada pelo íon no polímero origina danos irreversíveis, podendo modificar localmente a amostra. Portanto a mudança de

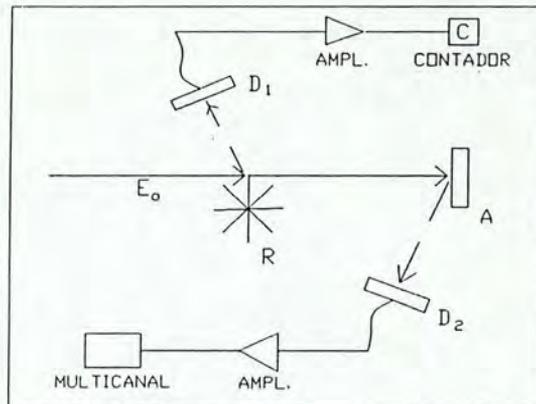


Figura 5.3: Procedimento de normalização: Antes de chegar na amostra A, o feixe E_0 sofre espalhamentos periódicos por um dispositivo R, que consiste em uma “rodinha” com pás folhadas a ouro. Esta rodinha está ligada a um pequeno motor elétrico mantido a uma rotação constante. O detector D_1 coleta as α 's espalhadas pelo dispositivo R. Os sinais provenientes desse detector são analisados por um sistema eletrônico independente e acumulados em um contador C.

posição de incidência do feixe de α , mesmo que não evite esta modificação, ao menos a minimizará fortemente.

A normalização dos espectros na câmara de RBS, necessária tanto para a análise de tratamento térmico como para a difusão, é feita pelo procedimento da “rodinha”, conforme o esquema apresentado pela figura 5.3.

Quanto à resolução do sistema eletrônico, seu valor típico é $\text{FWHM} = 13,5 \text{ keV}$ onde “FWHM” é a largura máxima a meia altura sendo, no nosso caso, aproximadamente independente do intervalo de energia onde se encontra o pico. Seu valor é obtido pelo ajuste de uma função erro complementar à borda de um sinal de RBS (geralmente é o sinal de ouro que é utilizado na calibração do multicanal).

5.4 Recozimentos

As amostras foram divididas em grupos para estudos de alcances, difusão térmica e estabilidade térmica. Em geral uma bolacha de “AZ1350”, preparada conforme descrito na seção 5.1, é implantada por um determinado íon em uma certa fluência. De cada bolacha dessas, após implantação, obtemos seis amostras menores, com uma área típica de 3 cm^2 . Após a numeração e a catalogação de cada um dos seis pedaços, a) um destes pedaços é mantido intacto para caracterizar e servir de referência da amostra como implantada; b) os outros cinco pedaços são recozidos em temperaturas de 150, 200, 250, 300 e 350°C

isocronicamente por 20 minutos, e em vácuo melhor que 10^{-6} Torr. Essas amostras servem tanto para a análise de perdas de material em função da temperatura como também para o estudo da difusão do íon implantado pois, como são inicialmente idênticas, asseguram que os resultados obtidos por comparações mútuas se devem exclusivamente aos efeitos das temperaturas de recozimento.

Capítulo 6

Análise dos dados e resultados

Antes de iniciarmos a apresentação detalhada de como procedemos para analisar os dados em cada caso, apresentamos, na figura 6.1, um espectro de RBS típico do AZ1350 implantado com Sb a 50 keV e na fluência de 3×10^{14} átomos/cm².

Na análise que segue, em geral os espectros são divididos em duas regiões: a) a região 1 é onde se efetua a análise da estabilidade térmica do polímero pois é nela que se encontra o sinal dos seus elementos constituintes; b) a região 2 é dedicada tanto para o estudo de alcances como o de difusão, pois é onde se encontra o perfil do elemento implantado.

6.1 Cálculo de alcances projetados R_P e desvios ΔR_P

Vamos descrever nessa seção como se procedeu ao estudo de alcances (R_P) e desvios (ΔR_P) de íons implantados em fotoresistes do tipo AZ1350.

Foram obtidos valores de alcances projetados e desvios para os íons de estanho (Sn), prata (Ag) e antimônio (Sb) nas seguintes energias: 20, 30, 50, 70, 100 e 250 keV¹. A menor fluência, 8×10^{14} átomos/cm², foi para a energia de 20 keV, e as maiores foram para as energias de 100 e 250 keV, 10^{15} átomos/cm² e 1.5×10^{15} átomos/cm² respectivamente. Aumentou-se a fluência de implantação com a energia porque o desvio aumenta com a energia de implantação, diminuindo a concentração de pico, o que elevaria sensivelmente o tempo de medida necessário para se obter com igual estatística o perfil de concentração versus profundidade.

Conforme vimos na seção 4.5, fluências ao redor de 10^{15} átomos/cm² não afetam significativamente os valores de R_P e ΔR_P , mantendo um desvio típico de 5%, apesar das perdas de material produzidas [8] pelo processo de implantação.

As medidas de alcances precisam necessariamente de uma calibração do equipamento com a energia tão exata quanto possível experimentalmente, ou seja, estabelecer com exatidão a relação entre canais e energias. O nosso método usual de calibração é obtido determinando-se o canal de borda de um filme de ouro (ver figura 3.3 capítulo 3) para

¹Existe uma pequena excessão, pois implantou-se Ag a 240 KeV e não a 250 KeV

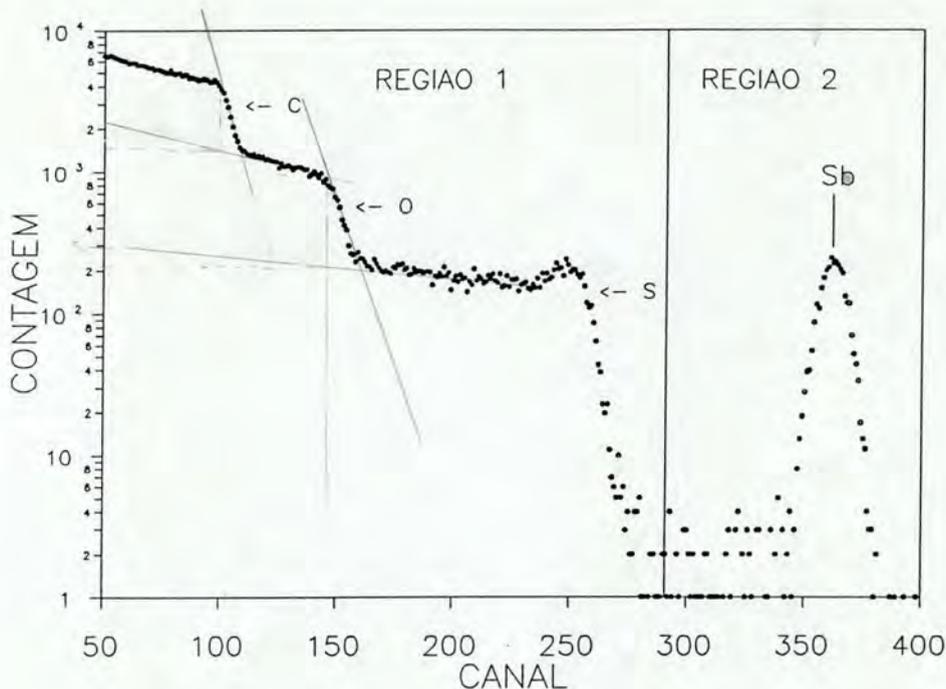


Figura 6.1: *Espectro de RBS do AZ1350 implantado com Sb.*

quatro energias distintas de feixe. Uma muito boa relação linear canal versus energia é então estabelecida por intermédio desses quatro pontos. Cabe salientar que a obtenção do canal de borda do ouro é feito através do ajuste de uma função erro complementar ao sinal de RBS, o que nos possibilita obter precisão em décimos de canal. Para estabelecer-se uma maior confiabilidade nas nossas medidas de alcances, medimos a reta de calibração em dois instantes: no início e no término de um dia de medida, a fim de verificar a estabilidade do sistema de análise (eletrônico + acelerador) no decorrer das medidas.

A análise dos espectros experimentais pode ser feita de dois modos: a) cálculo dos quatro momentos, conforme descrito na seção 2.1.1; b) obtenção de R_P e ΔR_P através de ajustes aos pontos experimentais de uma função gaussiana do tipo $C(x) = A + B e^{-\frac{(x-R_P)^2}{2\Delta R_P^2}}$. Portanto, através destas duas maneiras distintas, podemos verificar a coerência dos dados e chegar ao valor que melhor represente o R_P e o ΔR_P do íon na correspondente energia de implantação.

Também deve-se necessariamente considerar que é necessário, a partir do perfil experimental, deconvoluir a resolução do detector do desvio medido. Uma vez que se admite um perfil gaussiano, a deconvolução pode ser feita através da relação, $\Delta R_P = [(\Delta R_P^{Exp})^2 - (\sigma_{Res})^2]^{\frac{1}{2}}$, onde ΔR_P^{Exp} é o valor extraído do espectro e σ_{Res} é o valor da resolução do detector. Mais exatamente, σ_{Res} está relacionado com a largura total a meia altura FWHM por, $FWHM = 2,355\sigma_{Res}$.

A conversão de energia em profundidade foi feita usando-se valores de poderes de frea-

Ajuste		Análise de quatro momentos			
R_P Å	ΔR_P Å	R_P Å	ΔR_P Å	γ	β
1576	350	1578	382	~ 0	~ 3

Tabela 6.1: Valores obtidos quando $\theta_1 = 0$ e $\theta_2 = 20^\circ$ para implantação de 10^{15} Sb/cm² a 250 keV.

mento eletrônico para as partículas α obtidos através de subrotinas utilizadas pelo programa TRIM. De maneira a evitar erros de arredondamento, os procedimentos de cálculo são reunidos em um único programa de computador. O cálculo se baseia na equação (3.12) com as seguintes definições:

$$\Delta E = (K_{el.impl.} E_o) - E_{centróide} \quad (6.1)$$

$$[\varepsilon]_{el.impl.}^{AZ} = \frac{K_{el.impl.}}{\cos\theta_1} \varepsilon^{AZ1350}(E_o) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon^{AZ1350}(K_{el.impl.} E_o) \quad (6.2)$$

$$\nu_{AZ} = \rho N_o \frac{\sum_i n_i}{\sum_i M_i n_i} \quad (6.3)$$

onde $K_{el.impl.}$ é o fator cinemático do elemento implantado, $E_{centróide}$ é a energia correspondente à centróide do perfil de implantação, ρ é a densidade volumétrica fornecida pelo fabricante ($\rho = 1,3$ g/cm³), N_o é o número de Avogadro, n_i é a concentração do elemento i , fornecida pela composição nominal, e M_i é a massa do elemento i tomada em gramas. A equação (6.2) é similar às equações (3.21) e (3.22), onde agora o alvo composto é o AZ1350 e o átomo espalhador é o elemento implantado.

A incerteza no valor do poder de freamento para o hélio é estimada como ao redor de 5% [40] e é a principal fonte de erro nos cálculos de alcances. Outras fontes de erro, como instabilidade do sistema eletrônico, são muito menos importantes.

Para exemplificar os procedimentos aqui expostos, mostramos a figura 6.2 onde os círculos abertos representam o perfil experimental de contagem versus canal. O espectro corresponde à implantação de Sb no AZ1350 a uma energia de 250 keV (geometria 0° , ou seja, $\theta_1 = 0$ e $\theta_2 = 20^\circ$ na figura 2.9). A linha contínua é o resultado de um ajuste gaussiano.

Os resultados obtidos para esse perfil, já convertidos em profundidade, estão na tabela 6.1. Como podemos observar, a diferença entre os dois métodos é mínima para R_P , e da ordem de 10% para ΔR_P .

Os valores de γ (skewness) e β (Kurtosis) calculados pelas expressões (2.3) e (2.4), aproximam-se de $\gamma \sim 0$ e $\beta \sim 3$. Todos os outros espectros também apresentaram valores que são próximos a $\gamma = 0$ e $\beta = 3$, portanto podemos considerar os perfis gaussianos, e descrever apenas os valores calculados de R_P e ΔR_P . Os valores experimentais medidos para os íons e energias já citados, são apresentados na tabela 6.2. Os resultados presentes

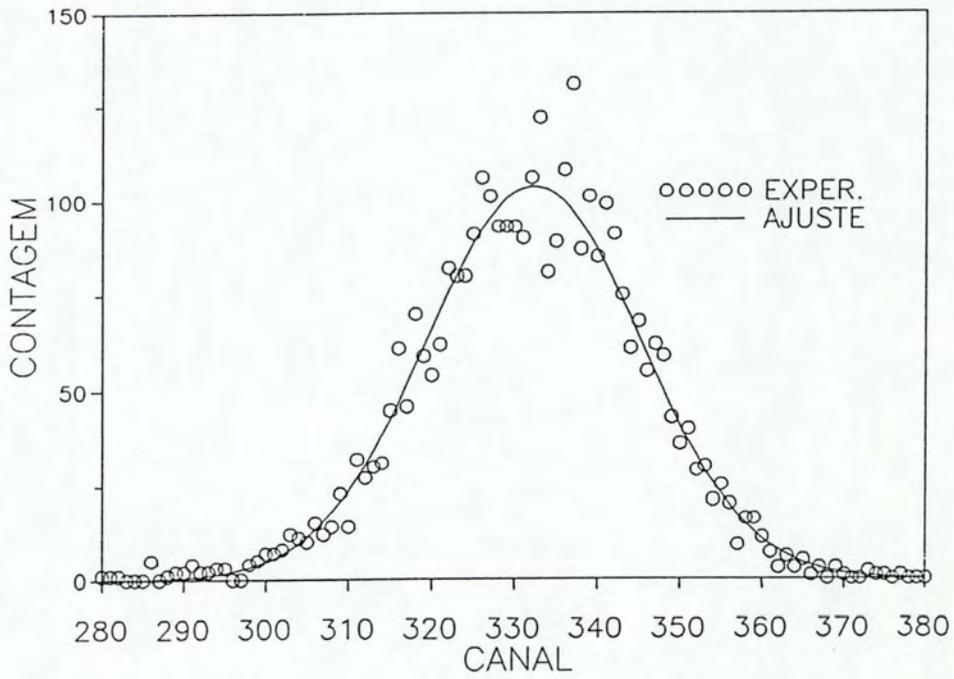


Figura 6.2: Ilustração de um ajuste gaussiano (linha contínua). Os círculos abertos correspondem aos pontos experimentais do perfil de ions de Sb implantados no fotoresiste com uma energia de 250 keV.

Energia (keV)	Prata		Estanho		Antimônio	
	R_P (Å)	ΔR_P (Å)	R_P (Å)	ΔR_P (Å)	R_P (Å)	ΔR_P (Å)
20	280	85	260	70	270	70
30	350	110	315	85	340	80
50	480	135	450	115	475	115
70	610	175	585	150	580	140
100	815	205	765	180	745	185
240	1640	365	—	—	—	—
250	—	—	1510	355	1580	365

Tabela 6.2: Valores experimentais de alcances e desvios obtidos por análise de RBS

nessa tabela são as médias dos valores de R_P e ΔR_P determinados pelos dois métodos (ajuste gaussiano e 4 momentos).

6.2 Estabilidade térmica

Nessa seção descrevemos como foram obtidos os valores nos quais baseamos o nosso estudo da estabilidade térmica dos polímeros implantados.

O AZ1350 é um polímero multi-elementar, composto por 5 elementos, cuja composição nominal, já mencionada, é: carbono – 6,14; hidrogênio – 6; oxigênio – 1; nitrogênio – 0,14 e enxofre – 0,067. Os valores que vamos analisar nesta seção são os da redução na concentração média de carbono e oxigênio após terem sido efetuados os tratamentos térmicos descritos na seção 5.4. O estudo foi feito então exclusivamente com base nas concentrações relativas de carbono e oxigênio, pelos seguintes motivos: a) o hidrogênio (massa menor que α) não pode ser medido pela técnica de RBS; b) o nitrogênio possui uma concentração muito pequena quando comparada com a dos outros elementos, e o agravante de não ser percebido no espectro de RBS, uma vez que se encontra encoberto pelo intenso sinal do oxigênio; c) o enxofre é visível mas, devido à sua pequena concentração na amostra, não tivemos interesse em monitorar as variações na sua concentração. No entanto, nas simulações realizadas utilizando o programa RUMP estas variações sempre foram consideradas, pois afetam o fundo no qual aparecem os sinais dos outros elementos.

Como podemos perceber aqui, esse tipo de análise é complexa, no sentido que a concentração de um elemento pode afetar o sinal de RBS correspondente ao dos outros elementos. Isto não é devido apenas à superposição dos espectros, mas também porque, quando reduzimos a concentração de um elemento da amostra, a concentração relativa dos demais é aumentada. Por consequência, verifica-se um aumento na intensidade dos demais sinais de RBS simultaneamente a esta redução, por isso o uso do programa RUMP se torna importante.

No apêndice C apresentamos uma síntese do funcionamento do programa RUMP, restando agora detalhar como foi utilizado nessa análise em particular.

Como descrito na seção 5.4, efetuamos recozimentos de amostras de AZ1350 implantadas com Sb, Sn e Ag durante 20 minutos, em temperaturas que variam desde 150°C até 350°C, para duas fluências de implantação: 3 e 5 x 10¹⁴ átomos/cm². Uma das amostras foi mantida na sua situação *como implantada* (amostra AMB) para fins de comparação com aquelas que sofreram tratamentos térmicos. O espectro AMB e os espectros de RBS restantes, devidamente normalizados, foram analisados através de simulações com o programa RUMP.

Na figura 6.3 apresentamos os espectros experimentais (pontos) das amostras AMB e 350°C, obtidos para o caso Sn 5 x 10¹⁴ átomos/cm². A propósito de exemplificação da qualidade dos ajustes, estão presentes também as simulações do RUMP para os correspondentes espectros (linhas contínuas). As modificações nas concentrações observadas no ajuste de cada espectro, se devem exclusivamente às modificações nas proporções em que cada elemento se encontra na amostra, como resultado das diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Devido ao programa RUMP simular perfis de RBS dividindo a amostra em fatias, como se fosse uma estrutura de multicamadas (apêndice C), obtiveram-se perfis de perda de carbono e oxigênio em função da profundidade para cada um dos espectros. A figura 6.4 exemplifica o perfil assim obtido para o caso antimônio, 3 x 10¹⁴ átomos/cm².

A partir desta análise mais aprofundada, obtêm-se o valor médio de perda na profundidade em estudo através do seguinte procedimento,

$$Perda\ média = \frac{1}{prof.\ total} \sum_{i=1}^n P_i E_i \quad (6.4)$$

onde n é o número total de camadas, P_i é a perda de material obtida para a camada i e E_i é a espessura da camada i . A perda na camada i é obtida pela relação simples, $P_i = C_i^{AMB} - C_i^{temp}$, onde C_i^{AMB} e C_i^{temp} são as concentrações obtidas pela simulação RUMP para os espectros AMB e para a temperatura em estudo respectivamente. Os valores médios encontrados através desse procedimento para os diferentes casos analisados estão sintetizados nas tabelas 6.3 e 6.4. Nestas tabelas, os valores da perda média correspondente ao caso não implantado já haviam sido obtidos em trabalhos anteriores do grupo [8], e foram novamente confirmados no presente trabalho com o RUMP.

Alguns comentários podem ser feitos no que diz respeito a esta análise. Para o cálculo da densidade atômica do polímero AZ1350 (introduzida no programa RUMP), é utilizada a equação (6.3). O valor encontrado é $\nu_{AZ} = 1 \times 10^{23}$ átomos/cm³. Naturalmente, pode surgir a questão se a densidade permanece a mesma após os tratamentos térmicos terem sido feitos. Manter a mesma densidade é uma aproximação utilizada por nós, mas devido à natureza dos espectros de RBS, conforme apresentado no capítulo 3, seção 3.7, ela não compromete os valores da perda de material propriamente dita.

No entanto, limitações quanto à definição da máxima profundidade de análise surgem nos seguintes dois aspectos. O primeiro é que o RUMP não ajusta bem o fundo do espectro, conforme pode ser visto na figura 6.3 a) e b). O segundo ponto limitador é a espessura dos

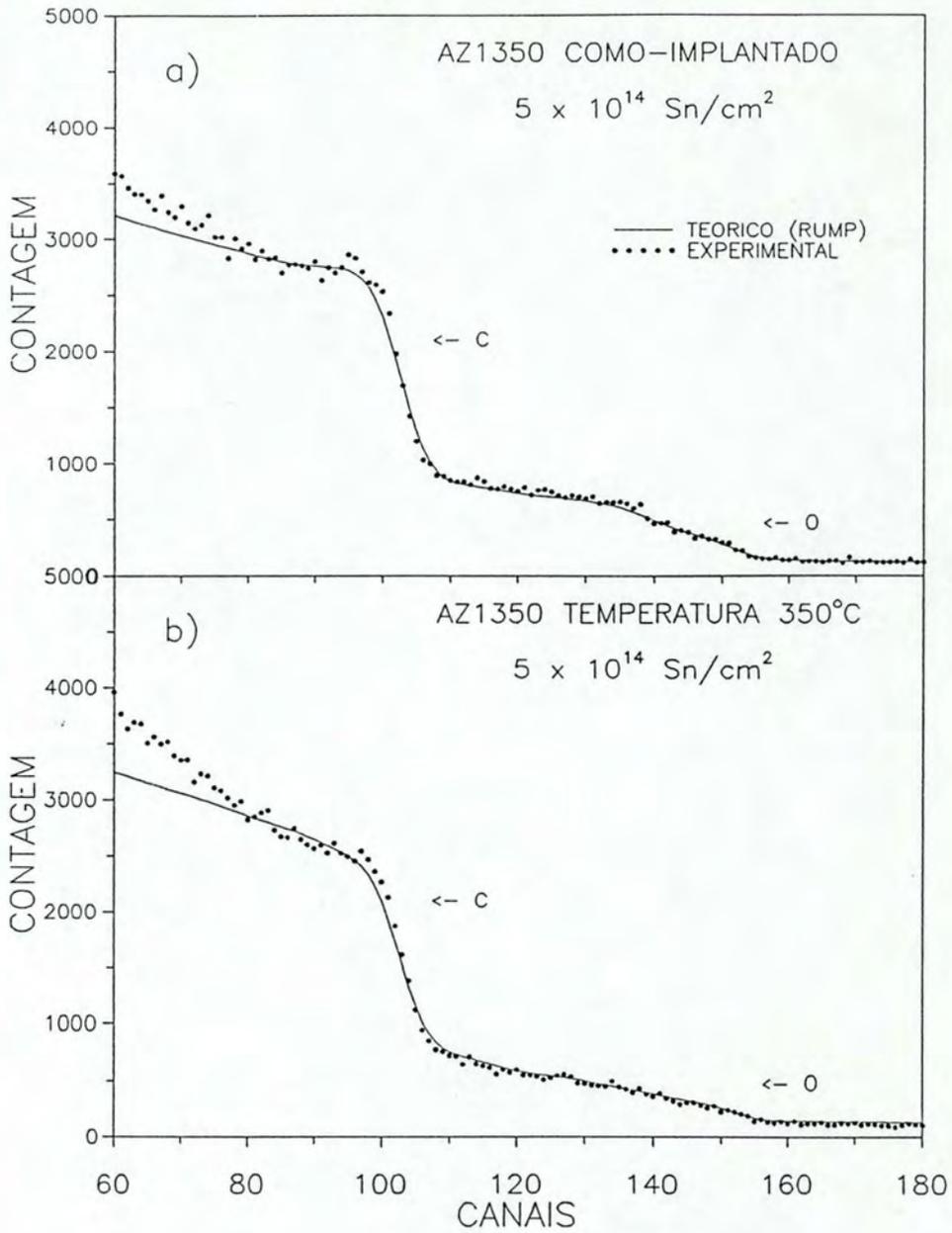


Figura 6.3: Exemplo de simulações com o programa RUMP (linhas contínuas) aplicadas ao caso de Sn ($\Phi = 5 \times 10^{14}$ átomos/cm² implantados em AZ1350), para a amostra AMB a), e após recozida a 350°C b), respectivamente.

TEMPERATURA (°C)	Perda Média (até $\approx 2200\text{\AA}$)									
	não im-plantado		Elem. impl. - ϕ (10^{14} átomos/cm ²)							
			Sn - 3		Sn - 5		Ag - 3		Ag - 5	
	C	O	C	O	C	O	C	O	C	O
200	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
250	7	20	5	10	—	—	—	17	—	22
300	15	35	12	30	5	15	12	30	20	40
350	20	47	17	42	15	30	17	45	25	52

Tabela 6.3: Valores médios das perdas de carbono e oxigênio para a Ag e o Sn obtidos da análise com o programa RUMP

TEMPERATURA (°C)	Perda Média (até $\approx 1500\text{\AA}$)					
	não im-plantado		Sb - ϕ (10^{14} at./cm ²)			
			Sb - 3		Sb - 5	
	C	O	C	O	C	O
200	—	5	—	7	—	—
250	7	20	—	18	—	4
300	15	35	5	20	10	10
350	20	47	9	32	13	24

Tabela 6.4: Valores médios das perdas de carbono e oxigênio para o Sb obtidos da análise com o programa RUMP

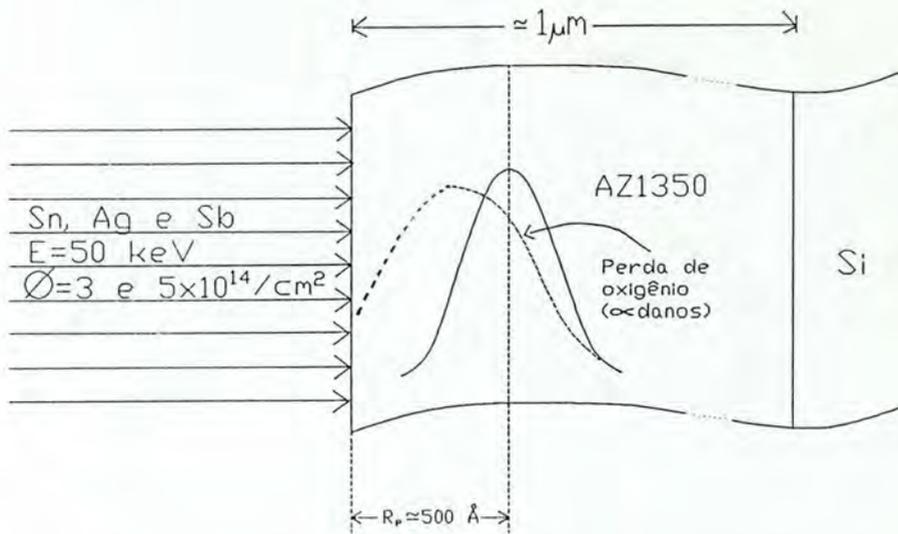


Figura 6.5: Ilustração das implantações efetuadas

é danificada durante a irradiação.

Para estes estudos de difusão os íons implantados foram Sb, Sn e Ag, nas fluências de 3 e 5×10^{14} íons/cm², sempre a uma energia de 50 keV. Estas amostras implantadas posteriormente sofreram recozimentos isocrônicos de 20 minutos, conforme descrito na seção 5.4, em uma faixa de temperatura que variou desde 150°C até 350°C. A análise dos experimentos de difusão térmica em polímeros implantados não pode ser feita através das técnicas usuais de solução analítica [41] da equação de difusão. Isto porque, conforme vimos no capítulo 4, a irradiação acarreta modificações profundas em polímeros e materiais orgânicos. Ao contrário do que ocorre em metais, onde os danos podem ser recuperados, nos isolantes tais modificações são irreversíveis. A região danificada pela irradiação pode ser considerada um novo material, com um coeficiente de difusão diferente do correspondente à região não danificada.

A análise foi então feita a partir de uma abordagem numérica que utiliza o método de “diferenças finitas” [42]. Sendo D um coeficiente de difusão dependente da posição, $D = D(x)$, a seguinte equação de difusão deve ser satisfeita:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{dD(x)}{dx} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + D(x) \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (6.5)$$

onde $C(x, t)$ é a concentração (no caso contagem) na profundidade x e no instante de tempo t . As derivadas de posição são obtidas expandindo-se $C(x, t)$ em duas séries de Taylor, uma à esquerda e outra à direita, ambas centradas em x , e até segunda ordem em x :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = \frac{C(x + \Delta x, t) - C(x - \Delta x, t)}{2\Delta x} \quad (6.6)$$

$$\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} = \frac{C(x + \Delta x, t) - 2C(x, t) + C(x - \Delta x, t)}{(\Delta x)^2} \quad (6.7)$$

Já a derivada temporal é assimétrica e obtida por expansão em uma série de Taylor centrada em t e até primeira ordem em t :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{C(x, t + \Delta t) - C(x, t)}{\Delta t} \quad (6.8)$$

Substituindo essas expressões em (6.5) a equação de difusão passa a ser escrita como:

$$C(x, t + \Delta t) = (1 - 2F(x))C(x, t) + F(x)C(x + \Delta x, t) + F(x)C(x - \Delta x, t) + \left(\frac{F(x+\Delta x) - F(x-\Delta x)}{4}\right)C(x + \Delta x, t) + \left(\frac{F(x-\Delta x) - F(x+\Delta x)}{4}\right)C(x - \Delta x, t) \quad (6.9)$$

onde

$$F(x) = D(x)/D^* \quad (6.10)$$

é um coeficiente que define a dependência espacial de D , convenientemente definido pelo coeficiente de difusão e por um termo com dimensão de coeficiente de difusão, mas que é independente da profundidade, dado por:

$$D^* = \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} = \frac{N(\Delta x)^2}{t} \quad (6.11)$$

Os valores de t e N são, respectivamente, o tempo de recozimento e o número de interações necessárias para o ajuste, ou seja, o número de intervalos Δt necessários. Os espectros de RBS são naturalmente apropriados para o uso das expressões (6.9), (6.10) e (6.11), uma vez que são perfis de concentração (contagem) x canal, onde cada canal possui uma resolução em profundidade dada por Δx . Como pode ser observado, neste método, o perfil de profundidade de uma determinada distribuição é dividido em canais e a difusão de cada canal é tratada individualmente pelas expressões já citadas. O conjunto destes valores individuais constituem um novo perfil em cada interação. Desta maneira parte-se de um perfil inicial em busca do perfil final, ambos obtidos experimentalmente, onde o único parâmetro de entrada é uma função $F(x)$. Cabe observar aqui que, como não se conhece a forma exata da dependência espacial de $D(x)$, representamos a função $F(x)$ como uma função escada. Esta é a hipótese mais simplificadora possível e se justifica basicamente em duas hipóteses: a) a dependência espacial deve ser proporcional aos danos introduzidos pelo procedimento de implantação, que podemos aproximar por uma escada; b) na boa qualidade dos ajustes obtidos, conforme será mostrado adiante. Usando-se esse tipo de função, define-se um coeficiente de difusão para a região danificada e um outro para a região não danificada.

Nas figuras 6.6 e 6.7 temos exemplos dos perfis de RBS para as amostras como implantada e recozida a 350°C referente às implantações de Sb e Sn. Nestas figuras evidencia-se claramente que na região superficial existe uma mobilidade muito pequena enquanto que na região mais profunda da amostra os íons estão muito mais móveis, pois o lado do perfil

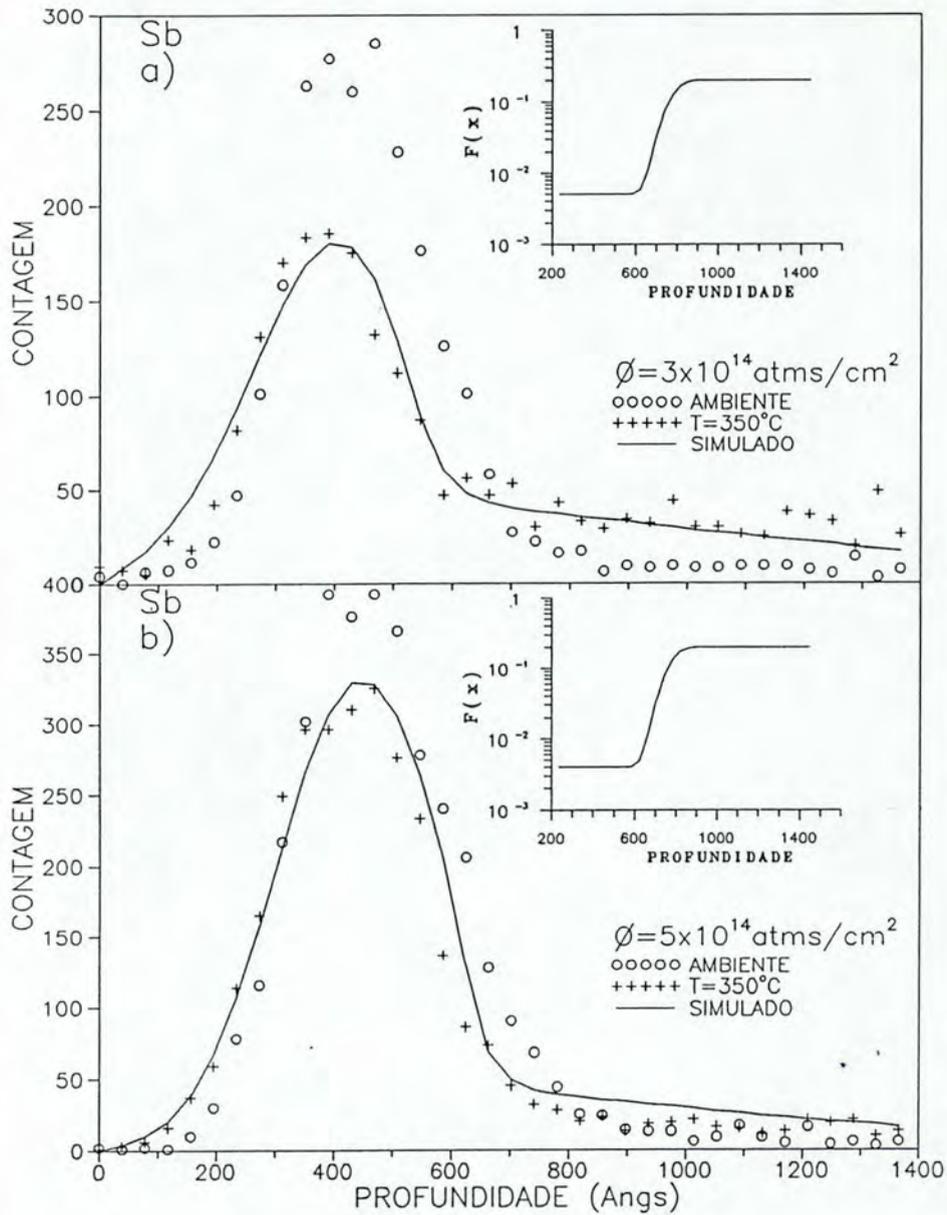


Figura 6.6: Os círculos abertos representam o perfil de Sb implantado. As cruzes mostram o perfil de íons depois de um recozimento a 350°C. A linha contínua corresponde ao ajuste resultante. O gráfico no canto superior direito é a função $F(x)$ utilizada no cálculo. A figura a) corresponde à fluência 3×10^{14} e a b) 5×10^{14} átomos/cm²

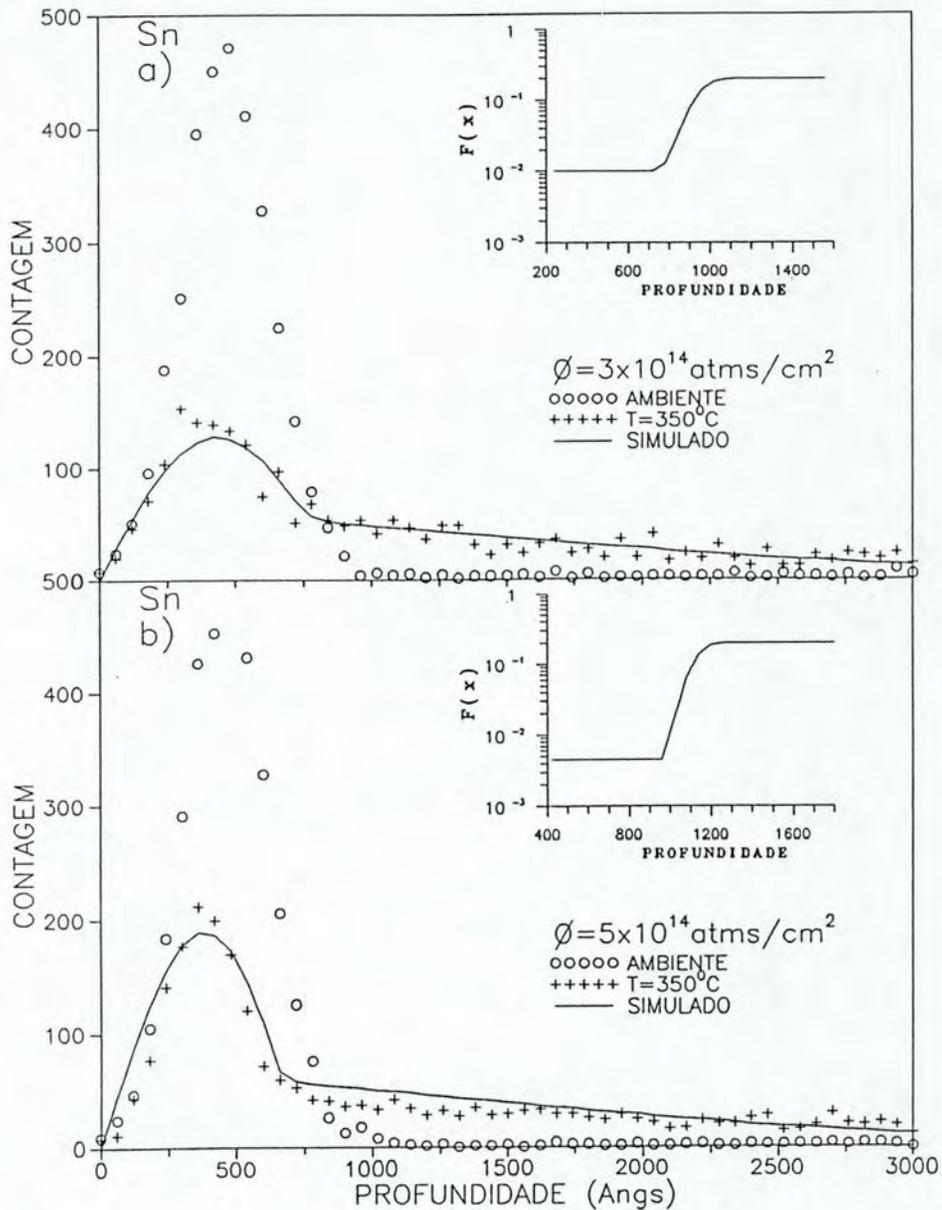


Figura 6.7: Os círculos abertos correspondem ao perfil de Sn como implantado. As cruzes mostram o perfil de íons depois de um recozimento a 350°C. A linha contínua corresponde ao ajuste resultante. O gráfico no canto superior direito é a função $F(x)$ utilizada no cálculo. A figura a) corresponde à fluência 3×10^{14} e a b) 5×10^{14} átomos/cm²

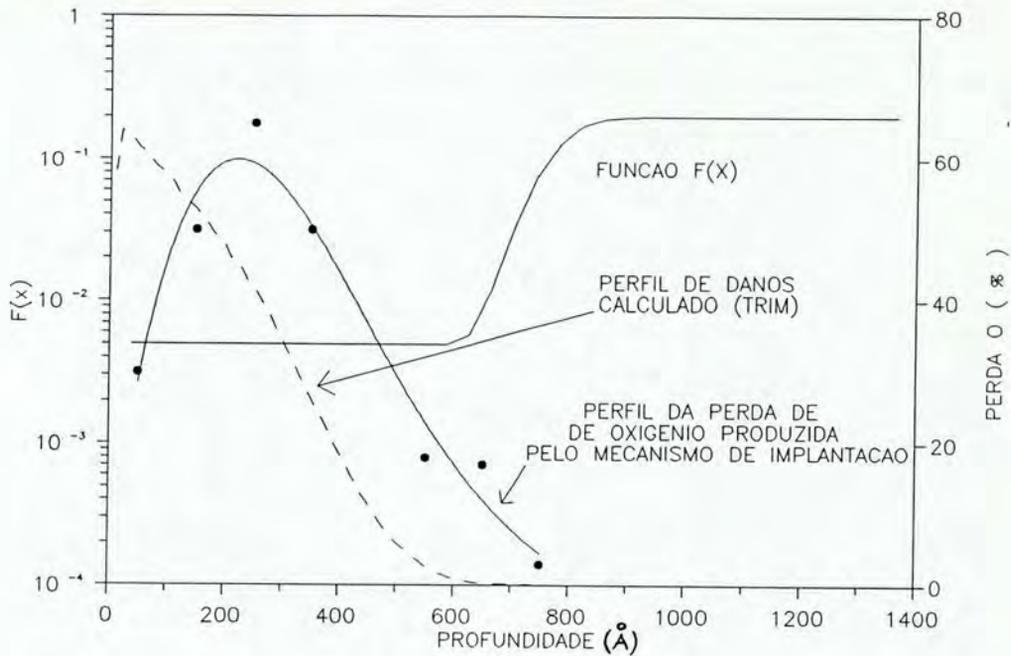


Figura 6.8: Função $F(x)$ utilizada no cálculo dos coeficientes de difusão do antimônio fluência 3×10^{14} átomos/cm² e temperatura 350°C, juntamente com o perfil de perda de oxigênio por implantação.

mais próximo da superfície praticamente não se altera, enquanto que na região interna uma espécie de “erosão” do perfil é percebida, seguida de uma longa cauda formada pelos átomos que conseguiram difundir para essa região de difusão mais rápida.

As figuras 6.6 e 6.7 também apresentam os referidos ajustes. Os ajustes obtidos para cada caso (Sb, Sn) e para os correspondentes espectros ($AMB \rightarrow 350^\circ C$) são as linhas contínuas, onde as respectivas funções escadas $F(x)$ foram colocadas nos cantos superiores das figuras. Além da forma, existem algumas considerações que devem ser feitas quanto ao posicionamento da função escada $F(x)$. Para os ajustes dos perfis difundidos, que algumas vezes também chamamos de “simulação”, nós partimos do princípio de que o posicionamento das descontinuidades deve ser *aproximadamente independente* da temperatura de recozimento. Isto porque este posicionamento é visto como uma consequência da dani-ficação sofrida pela amostra durante o processo de irradiação, e as condições de irradiação foram exatamente as mesmas em todas as amostras.

Verifica-se que o posicionamento utilizado para a descontinuidade das curvas de $F(x)$ correlaciona-se com a curva da perda de oxigênio do AZ1350 em função da profundidade, conforme pode ser visto na figura 6.8. É importante notar que a perda de oxigênio apresentada na figura 6.8 é consequência exclusiva do processo de implantação da amostra com antimônio. Conseqüentemente, esta perda de material dá uma idéia do perfil de danos produzido pelo processo de implantação. Esta função, como já foi mencionado, foi determinada

ELEMENTO	Não danificada Fluência (10^{14} átomos/cm ²)	Temperatura (K)				
		423	473	523	573	623
		Coeficientes de difusão (10^{-15} cm ² /s)				
Antimônio	3 e 5	—	8,9	15	18	25
Estanho	3	8	14	25	43	70
	5	1,9	3,5	4,6	10	15

Tabela 6.5: Valores experimentais dos coeficientes de difusão na região não danificada da amostra.

a partir do programa RUMP. Por outro lado é de destacar que o programa TRIM produz um perfil de danos que: a) não coincide com o de perda de oxigênio; b) não proporciona um bom ajuste nos perfis simulados de difusão; c) a diferença entre os “alcances” dos perfis de perda de oxigênio e de danos do TRIM é tipicamente um fator 1,5.

Faltou ser considerado ainda a largura da região de transição que une os dois degraus da função $F(x)$. Na nossa simulação de função escada, a forma funcional nessa região intermediária não é importante, desde que ela não seja muito larga. As regiões de danos e não danificada são unidas por um simples procedimento de suavização. Nesse processo de suavização da descontinuidade, a qualidade dos ajustes mostrou pouca diferença se ele for repetido entre 1 e 4 vezes. Finalmente, cabe também mencionar as condições de contorno utilizadas pelo ajuste: a) admitimos que os átomos que chegavam à superfície eram evaporados; b) assumiu-se um meio semi-infinito. A primeira hipótese é uma simplificação pois de fato não sabemos a eficiência da evaporação na superfície da amostra. No entanto, devido à baixa mobilidade dos átomos nesta região superficial, o número de átomos que conseguem chegar à superfície é muito pequeno, fazendo com que a evaporação deixe de ser um ponto crítico do problema. A segunda hipótese baseia-se no fato que a interface do polímero com o silício estava tão distante que os átomos não chegam a refletir-se nela.

Os valores dos coeficientes de difusão obtidos através deste procedimento são apresentados nas tabelas 6.5 e 6.6.

A prata, entretanto, apresentou um comportamento difusivo não regular, já que ela segrega durante a difusão, vindo a formar um segundo pico, cuja altura cresce com a temperatura de recozimento. Esse comportamento pode ser observado na figura 6.9, onde os losângulos descrevem o comportamento térmico da Ag depois de um tratamento térmico a 350°C, e os círculos cheios representam o perfil de implantação.

Cabe salientar que esse comportamento não foi um caso isolado para uma determinada temperatura. Ele foi observado já em temperaturas tão baixas quanto 200°C e intensificou-se com o aumento da temperatura. Além disto, notou-se também que o comportamento mais crítico ocorreu na fluência de implantação mais elevada. Todos esses fatos indicam que a Ag não é solúvel no fotoresiste, aumentando a não solubilidade com a concentração.

ELEMENTO	Danificada Fluência (10^{14} átomos/cm ²)	Temperatura (K)				
		423	473	523	573	623
		Coeficientes de difusão (10^{-17} cm ² /s)				
Antimônio	3	—	12	23	35	63
	5	—	4,6	17	31	51
Estanho	3	50	90	270	600	700
	5	12	40	60	250	300

Tabela 6.6: Valores experimentais dos coeficientes de difusão na região danificada da amostra.

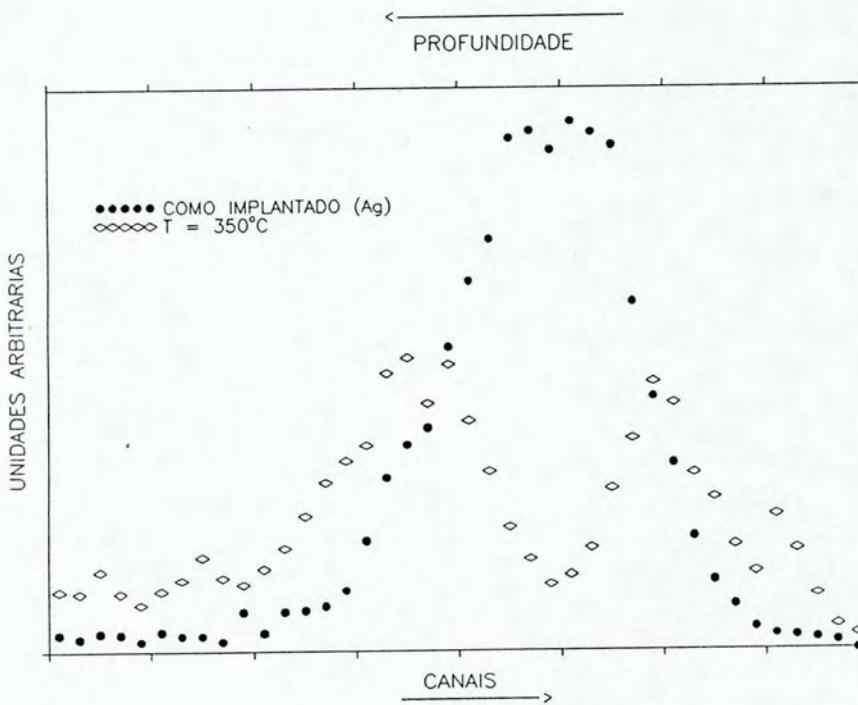


Figura 6.9: Exemplo do comportamento difusivo não regular observado no caso da Ag. A Ag apresenta uma forte segregação como ilustra a figura.

Capítulo 7

Discussões e conclusões

7.1 Alcances (R_P) e desvios (ΔR_P)

Na seção 6.1, foram descritos os métodos através dos quais foram obtidos os valores experimentais de alcances e desvios citados na tabela 6.2. Neste capítulo vamos discutir e comparar os valores medidos (presentes naquela tabela) com as previsões teóricas ZBL fornecidas pelo programa TRIM.

A Ag foi o elemento implantado que apresentou as maiores discrepâncias teórico-experimentais (ver tabela 7.1). Estas discrepâncias se encontram na faixa dos 5 a 10% para R_P , sendo os valores experimentais sistematicamente superiores aos calculados teoricamente. Quanto ao Sn e Sb as diferenças encontradas para os valores de R_P são ainda menores, estando na faixa de 1 - 6% (excetuando os valores de mais baixa energias). Os valores de ΔR_P , no entanto, são sistematicamente superiores aos teóricos e significativamente mais elevados, atingindo valores de 15 até 40%. Observe que tanto para o R_P como para o ΔR_P as maiores discrepâncias ocorrem para as baixas energias de implantação, onde as imprecisões experimentais são mais importantes, pois correspondem aos menores valores de R_P e ΔR_P .

Certamente poderíamos questionar se diferenças entre a densidade real dos polímeros e a sua densidade nominal não seriam uma possível fonte de erro. Em termos de valores absolutos essa certamente seria uma questão a se considerar. Mas como estamos investigando as discrepâncias dos valores teóricos em relação aos experimentais, a densidade não constitui uma fonte de erro. Isso porque, tanto no cálculo experimental de R_P e ΔR_P a partir dos perfis de RBS como na simulação do programa TRIM, usam-se os mesmos valores de densidade.

Apesar das discrepâncias teórico-experimentais terem sido pequenas no presente trabalho, em alguns trabalhos anteriores os valores experimentais, excediam os teóricos em 25%, enquanto que os desvios (ΔR_P) eram aproximadamente 75% mais elevados que os valores teóricos. Como exemplo dessa situação citamos o trabalho de Behar et al. [8], onde foram medidos alcances de Au e Bi em AZ1350. Por razões de completicidade, vamos discutir as possíveis razões para os desacordos teóricos-experimentais sugeridos por Behar et al., onde são três as possíveis fontes para o desacordo. As origens de tais diferenças podem ser

<i>Elem. Implantado: PRATA</i>						
ENERGIA (keV)	R_P (Å) (exper.)	R_P (Å) (TRIM)	DIFER. em %	ΔR_P (Å) (exper.)	ΔR_P (Å) (TRIM)	DIFER. em %
20	280	245	-12	85	50	-41
30	350	315	-10	110	65	-41
50	480	450	-6	135	90	-33
70	610	575	-6	175	120	-31
100	815	760	-7	205	145	-30
240	1640	1565	-5	365	310	-15

Tabela 7.1: Comparação entre os valores experimentais de R_P e ΔR_P para a prata, apresentados no capítulo 6, e os valores obtidos através da teoria ZBL (TRIM).

<i>Elem. Implantado: ESTANHO</i>						
ENERGIA (keV)	R_P (Å) (exper.)	R_P (Å) (TRIM)	DIFER. em %	ΔR_P (Å) (exper.)	ΔR_P (Å) (TRIM)	DIFER. em %
20	260	240	-8	70	45	-36
30	315	315	—	85	60	-30
50	450	445	-1	115	85	-26
70	585	570	-2	150	110	-27
100	765	740	-3	180	140	-22
250	1510	1500	-1	355	295	-17

Tabela 7.2: Comparação entre os valores experimentais de R_P e ΔR_P para o estanho, apresentados no capítulo 6, e os valores obtidos através da teoria ZBL (TRIM).

<i>Elem. Implantado: ANTIMÔNIO</i>						
ENERGIA (keV)	R_P (Å) (exper.)	R_P (Å) (TRIM)	DIFER. em %	ΔR_P (Å) (exper.)	ΔR_P (Å) (TRIM)	DIFER. em %
20	270	245	-10	70	50	-30
30	340	320	-6	80	60	-25
50	475	455	-4	115	90	-22
70	580	575	-1	140	115	-18
100	745	755	+1	185	150	-19
250	1580	1575	-1	365	300	-18

Tabela 7.3: Comparação entre os valores experimentais de R_P e ΔR_P para o antimônio, apresentados no capítulo 6, e os valores obtidos através da teoria ZBL (TRIM).

descritas como segue.

A primeira fonte seria possíveis diferenças entre a composição real do polímero e a sua composição nominal. De fato, ao se utilizar o programa RUMP, verificou-se pequenos desvios na composição, que geralmente se situam dentro de 10%. Tais distorções forneceriam variações entre 2-5% nas discrepâncias teórico-experimentais observadas.

Uma segunda fonte estaria relacionada com a validade da regra de Bragg, apresentada na seção 2.2, pois falhas já foram observadas em alguns casos. Devemos lembrar que a regra de Bragg é usada tanto no programa TRIM como também no cálculo do poder de freamento das partículas α no AZ1350, necessária para a análise de RBS. Então, não só a obtenção dos valores teóricos como também os dados experimentais apresentariam diferenças. Para verificar essa hipótese, Behar et al. [8] seguiram um procedimento alternativo ao uso da regra de Bragg, sugerido por Ziegler e Monoyan [30] (ver seção 2.3), e obtiveram variações típicas de 2% nas predições teóricas.

Observe que, da maneira como apresentado no capítulo 2, as contribuições elásticas e inelásticas ao freamento dos íons são independentes uma da outra, onde o freamento final seria simplesmente a soma delas. Isto porque a teoria ZBL desconsidera possíveis correlações entre o poder de freamento eletrônico e nuclear. A terceira possível fonte para o desacordo, seria então, exatamente essa ausência de correlação. Essa hipótese já havia sido usada antes por Grande et al. [43] para explicar as distorções presentes nas medidas de alcances de íons pesados implantados em filmes de carbono, berílio e boro ¹.

Usando o mesmo procedimento adotado por Grande et al. [43], Behar et al. [8] mostraram que um bom acordo entre os resultados experimentais e os teóricos de Bi e Au só é atingido quando os cálculos ZBL originais são modificados para incluir efeitos inelásticos no poder de freamento nuclear.

¹Os alcances experimentais também eram mais elevados que os previstos teoricamente (tipicamente 30%).

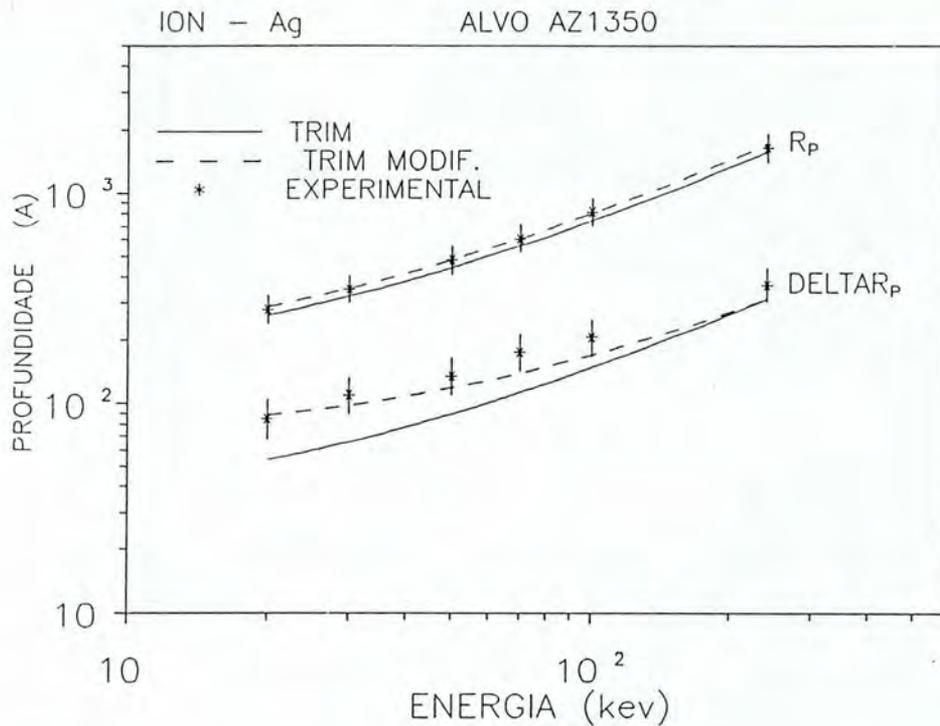


Figura 7.1: Comparação entre os resultados experimentais e os cálculos teóricos dos alcances projetados R_p , e dos desvios ΔR_p de Ag implantada em AZ1350.

A relativa boa concordância entre os resultados experimentais e os teóricos, sem a introdução de efeitos de correlação, obtidos para a Ag, Sn e Sb não significa que essa terceira fonte seja menos válida. Para enfatizar isso, as figuras 7.1, 7.2 e 7.3 mostram os resultados experimentais (asteriscos), e os cálculos teóricos. Os cálculos teóricos do TRIM que não levam em consideração efeitos de correlação, presentes nas tabelas 7.1, 7.2 e 7.3, correspondem à linha contínua. As figuras mostram também os cálculos teóricos obtidos quando efeitos de correlação são introduzidos na teoria ZBL e correspondem às linhas tracejadas. Observa-se que o cálculo com a introdução deste efeito também reproduz o bom acordo teórico-experimental para R_p e tende a melhorar o acordo teórico-experimental para ΔR_p em particular.

De fato, nossos resultados estão em bom acordo geral com a teoria ZBL. As pequenas diferenças observadas podem ser explicadas por qualquer uma das três fontes já citadas ou, até mesmo, por uma combinação destas alternativas. Nas implantações com Bi e Au, no entanto, apenas a terceira alternativa era capaz de explicar a grande discrepância obtida [8], e poderia ser dito com certeza que ela era o efeito predominante.

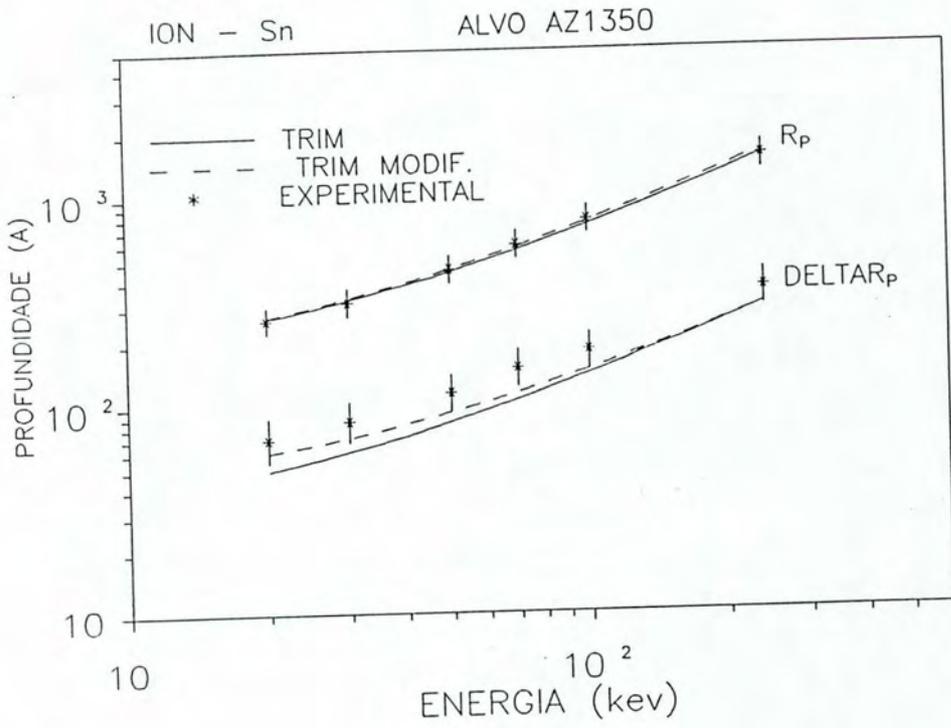


Figura 7.2: Comparação entre os resultados experimentais e os cálculos teóricos dos alcances projetados R_p , e dos desvios ΔR_p de Sn implantado em AZ1350.

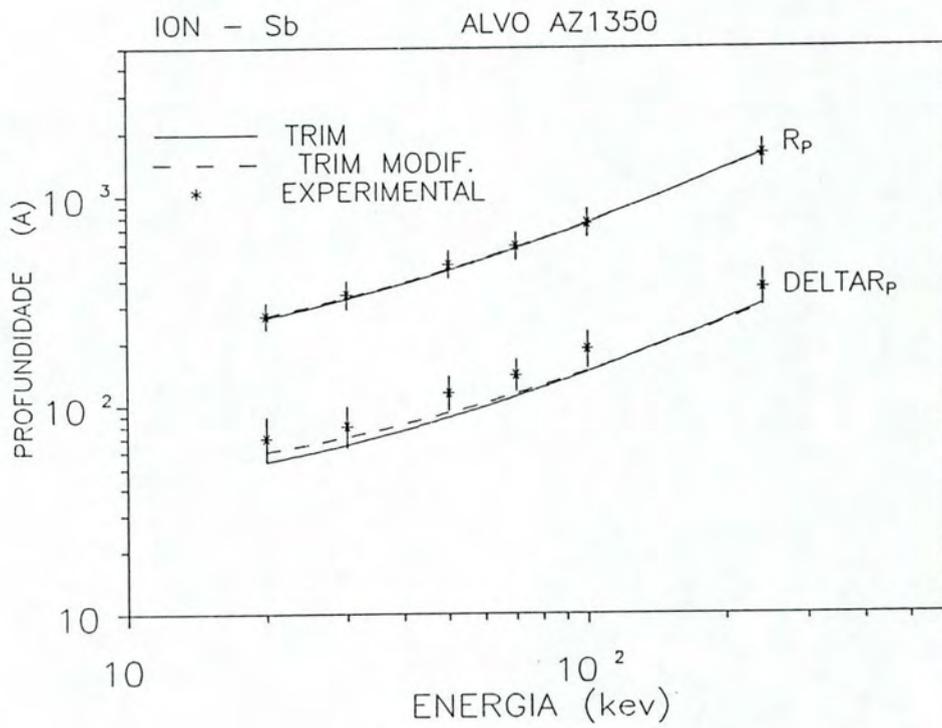


Figura 7.3: Comparação entre os resultados experimentais e os cálculos teóricos dos alcances projetados R_p , e dos desvios ΔR_p de Sb implantado em AZ1350.

7.2 Estabilidade térmica

A primeira evidência clara de que implantações rasas aumentam a estabilidade térmica do fotoresiste AZ1350 veio da análise do sinal do silício no fundo do espectro de RBS. Dado um mesmo lote de amostras, feitas de maneira idêntica, observou-se que enquanto as amostras implantadas apresentavam um pequeno avanço do sinal do Si sobre o espectro de RBS, as amostras não implantadas apresentavam um forte avanço do sinal do Si. A figura 7.4 deixa bem clara essa situação, onde escolheu-se uma geometria de espalhamento adequada para efetuar as experiências de RBS.

A figura 7.4 a) corresponde a espectros dos filmes implantados com Sb a uma fluência de 5×10^{14} átomos/cm², nas temperaturas de 250°C e 350°C. Observe que na figura 7.4 a) o sinal do silício não aparece no fundo do espectro nem mesmo a 350°C. Note no entanto, que no caso não implantado, figura 7.4 b), o sinal do Si está presente após os tratamentos térmicos. Este avanço se deve estritamente à perda de material no caso não implantado. Neste caso de amostras de menor espessura, o efeito de proteção térmica poderia ser avaliado sem o uso do programa RUMP. O filme não implantado e não tratado termicamente (fig 7.4 b)) tem uma espessura de ~ 6750 Å enquanto que após ter sido submetido a uma temperatura de 350°C, esta espessura é reduzida a menos da metade (fig (7.4 b)), ou seja, para ~ 3000 Å. A espessura inicial do filme *implantado* com antimônio e sem qualquer tratamento térmico também foi de ~ 6750 Å, enquanto que após um tratamento térmico a 350°C passou a ser de ~ 6000 Å. Esses resultados nos mostram que a espessura do filme não implantado se reduz em aproximadamente 55% devido ao tratamento térmico efetuado, enquanto que no filme implantado com antimônio, a redução na espessura foi de apenas 12%.

No entanto, os valores com os quais iremos nos basear de fato serão aqueles obtidos por intermédio do RUMP. Com os valores da perda média de oxigênio resumidos nas tabelas 6.3 e 6.4 construíram-se os gráficos 7.5, 7.6 e 7.7. Para comparação, nestas figuras apresenta-se também a perda de oxigênio para o caso de Bi, extraída da referência [8].

Observando a figura 7.5, concluímos que implantações com Ag, em ambas as fluências não alteram significativamente o comportamento térmico do fotoresiste AZ1350 (compare com o caso não implantado). A figura 7.6 por sua vez, mostra que implantações com Sn a uma fluência de 3×10^{14} átomos/cm² também não modifica o comportamento do fotoresiste. No entanto a situação começa a mudar quando o filme de AZ1350 é implantado com Sn a uma fluência de 5×10^{14} átomos/cm². Da análise da figura 7.7 vê-se que as implantações com Sb, em ambas as fluências, melhoram a resistência do polímero quanto à degradação por tratamentos térmicos, sendo que a fluência mais elevada apresenta um maior nível de proteção. Os dados de Sn e Sb indicam a existência de um limiar na fluência para melhoria contra decomposição térmica do polímero. No caso de Sn e Sb essa fluência limiar foi de 5×10^{14} átomos/cm² enquanto que para o Bi [8] foi de 3×10^{14} átomos/cm². Já para o polímero AZ111 [3] implantado com Bi, até mesmo uma fluência de 10^{14} átomos/cm² foi suficiente para atingir um grau de proteção semelhante. Obtém-se assim que a fluência limiar depende não somente do elemento implantado mas também do polímero a ser implantado.

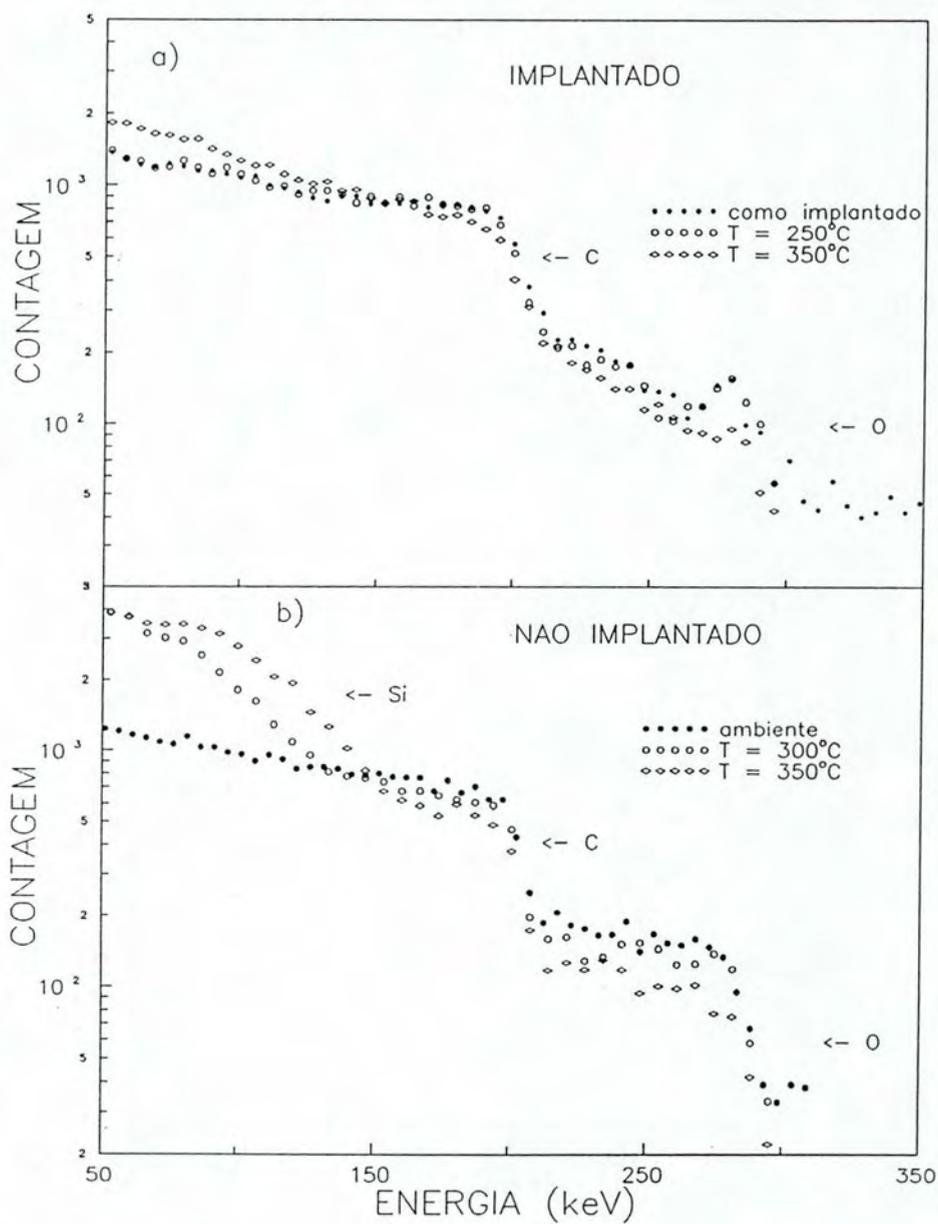


Figura 7.4: Evidência da proteção térmica pelo avanço do sinal do silício sobre o espectro (silício é o substrato).

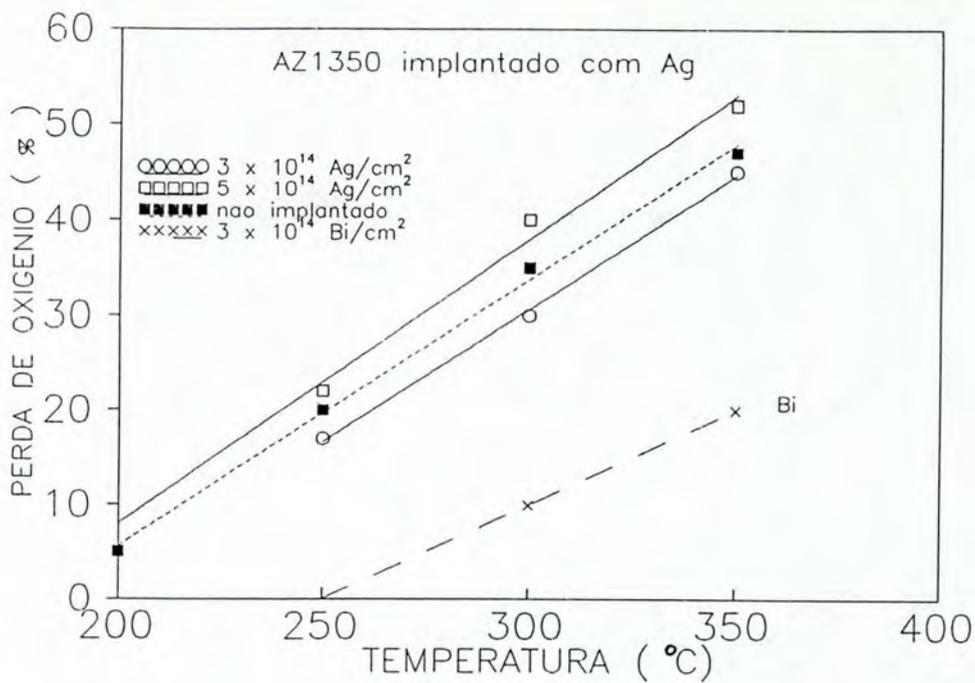


Figura 7.5: Perda média de oxigênio em função da temperatura das amostras implantadas com Ag

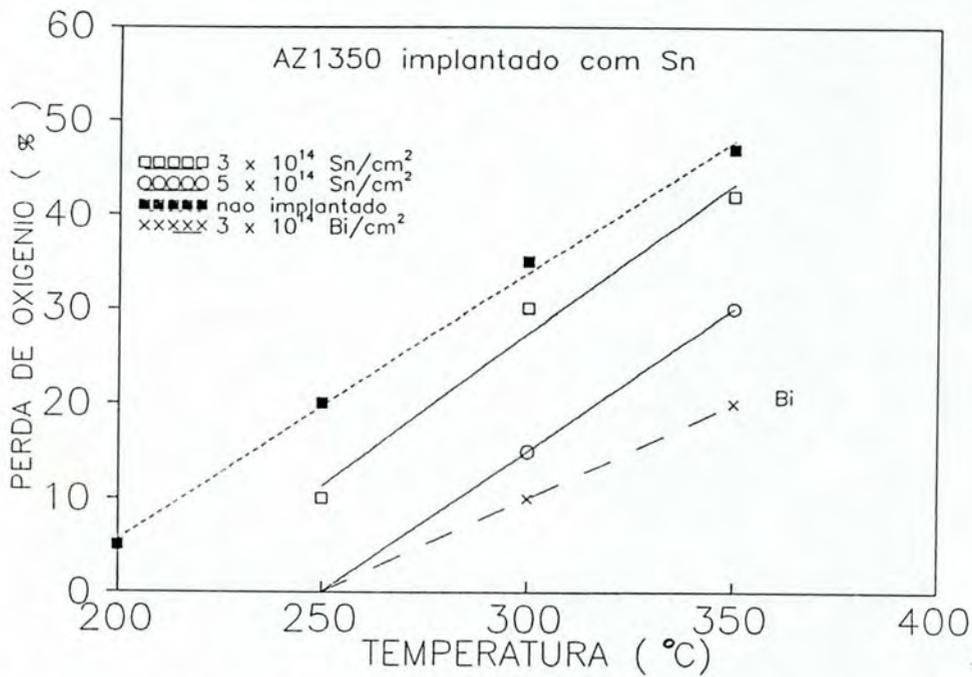


Figura 7.6: Perda média de oxigênio em função da temperatura das amostras implantadas com Sn

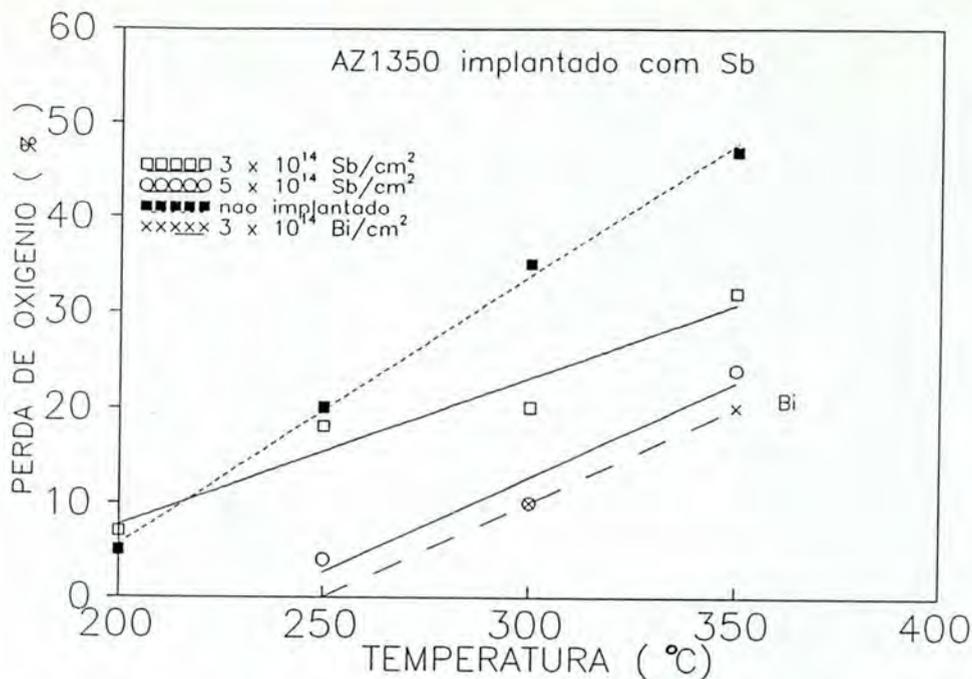


Figura 7.7: Perda média de oxigênio em função da temperatura das amostras implantadas com Sb

Os valores da perda de carbono, são menores que a correspondente perda de oxigênio, portanto a evidência de proteção torna-se menos evidente. Em concordância com os resultados obtidos pela análise do oxigênio, o carbono também segue as mesmas tendências. Tomando como exemplo o caso da Ag ($\Phi = 5 \times 10^{14}$ átomos/cm²), onde a análise da perda de oxigênio mostrou um efeito contrário ao de proteção, também a perda de carbono indica esta mesma tendência. De fato a perda de carbono foi de 25% frente aos 20% do caso não implantado.

Neste ponto, é de se considerar uma breve discussão sobre o perfil da perda de oxigênio obtido para diferentes temperaturas de tratamento térmico.

A título de exemplo, na figura 7.8 apresentamos os perfis da perda de oxigênio versus profundidade obtidos através do RUMP para a Ag e o Sn, correspondentes a uma fluência de implantação de $\Phi = 5 \times 10^{14}$ átomos/cm². Esta figura mostra alguns fatos interessantes. Como tendência geral nós temos:

- as perdas de oxigênio não são uniformes e apresentam um valor inicial que corresponde às perdas devido ao processo de implantação;
- os perfis de perdas por implantação não reproduzem o perfil de danos fornecido pelo programa TRIM, pois elas se prolongam até $\sim 850 \text{ \AA}$, bem além do alcance dos danos calculado teoricamente, que é de $\sim 500 \text{ \AA}$ (ver figura).

A análise da figura 7.8 a) em particular, mostra que à medida que a temperatura de

$\Phi = 5 \times 10^{14} \text{at/cm}^2$ TEMPERATURA 350°C	Perda de O			
	\tilde{n} impl.	Sb	Sn	Ag
O	47	24	35	44
C	20	10	20	30

Tabela 7.4: Perda média de oxigênio e carbono até 1500 Å na temperatura de 350°C, para todos os elementos implantados

recozimento vai aumentando as perdas vão se intensificando. No entanto, para as regiões mais profundas ($>2000 \text{ \AA}$), existe uma tendência de estabilização das perdas (não se perde mais oxigênio). Este comportamento também foi observado para o caso do antimônio implantado nessa mesma fluência.

Da análise do correspondente perfil para a prata, apresentado na figura 7.8 b), vê-se que o perfil de perda por implantação é muito similar. No entanto, com o aumento da temperatura, não somente há uma perda adicional de oxigênio, como também esta parece não estar confinada a uma profundidade fixa.

Para podermos comparar os níveis de proteção produzidos pelas implantações de diferentes íons, calculamos as perdas médias de oxigênio que ocorrem a 350°C. Estes cálculos foram feitos para a fluência de 5×10^{14} átomos/cm² (corresponde à fluência limiar de Sn e Sb) e as profundidades analisadas foram de até 1500 Å. Os resultados encontram-se na tabela 7.4 e figura 7.9. Para comparação, acrescentamos na figura 7.9 o valor da perda obtida para o Bi fluência 3×10^{14} átomos/cm², estudado na referência [8].

A análise da tabela 7.4 e figura 7.9 mostra os seguintes fatos: a) o Bi e o Sb são os elementos que mais protegem o fotoresiste. De fato, após recozimentos a 350°C, os fotoresistes só perdem 20% de oxigênio (e $\sim 10\%$ de C) frente a uma perda original de 50%; b) o Sn também melhora a resistência térmica do fotoresiste. A perda de oxigênio atinge 35% a 350°C; c) a Ag, e também o Au [8], praticamente não protegem o fotoresiste.

7.3 Comportamento difusional dos íons implantados

Com respeito à difusão dos íons implantados nós vimos que Sb e Sn difundem regularmente, enquanto que Ag não. Nas figuras 7.10 a) e b), os coeficientes de difusão de cada elemento, resumidos nas tabelas 6.5 e 6.6, são apresentados na forma de gráficos de *logaritmo dos coeficientes de difusão em função de T^{-1}* .

Conforme pode ser visto na figura 7.10 os elementos apresentam um comportamento do tipo Arrhenius, onde as energias de ativação para o processo e os fatores pré-exponenciais encontram-se na tabela 7.5. Como uma característica geral do processo difusivo em questão, temos que a energia de ativação na região não danificada *independe* da fluência de im-

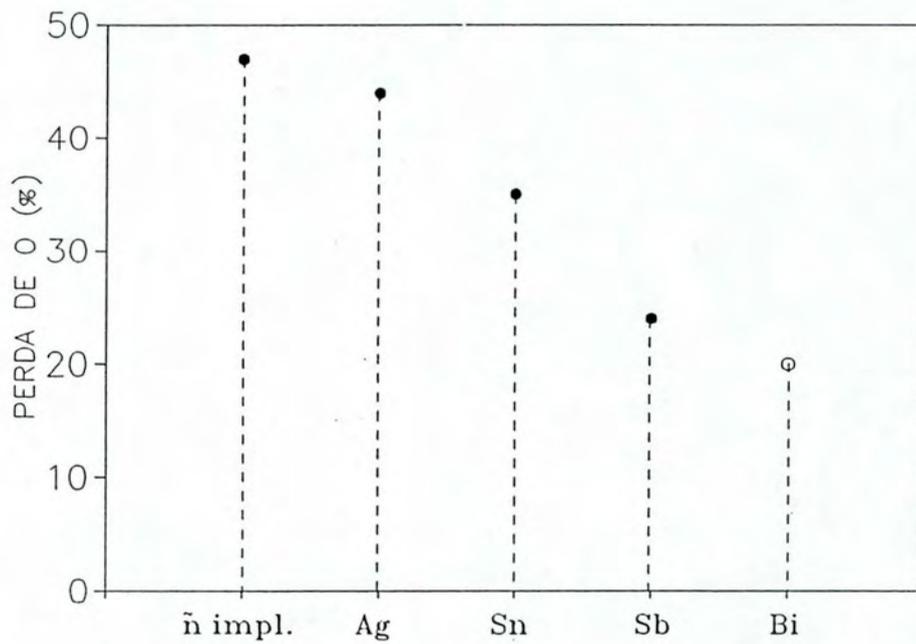


Figura 7.9: Comportamento térmico do fotoresiste quanto a perda de oxigênio (na temperatura de 350°C) em função do elemento implantado (círculos cheios - este trabalho, círculo vazio - extraído da referência [8]).

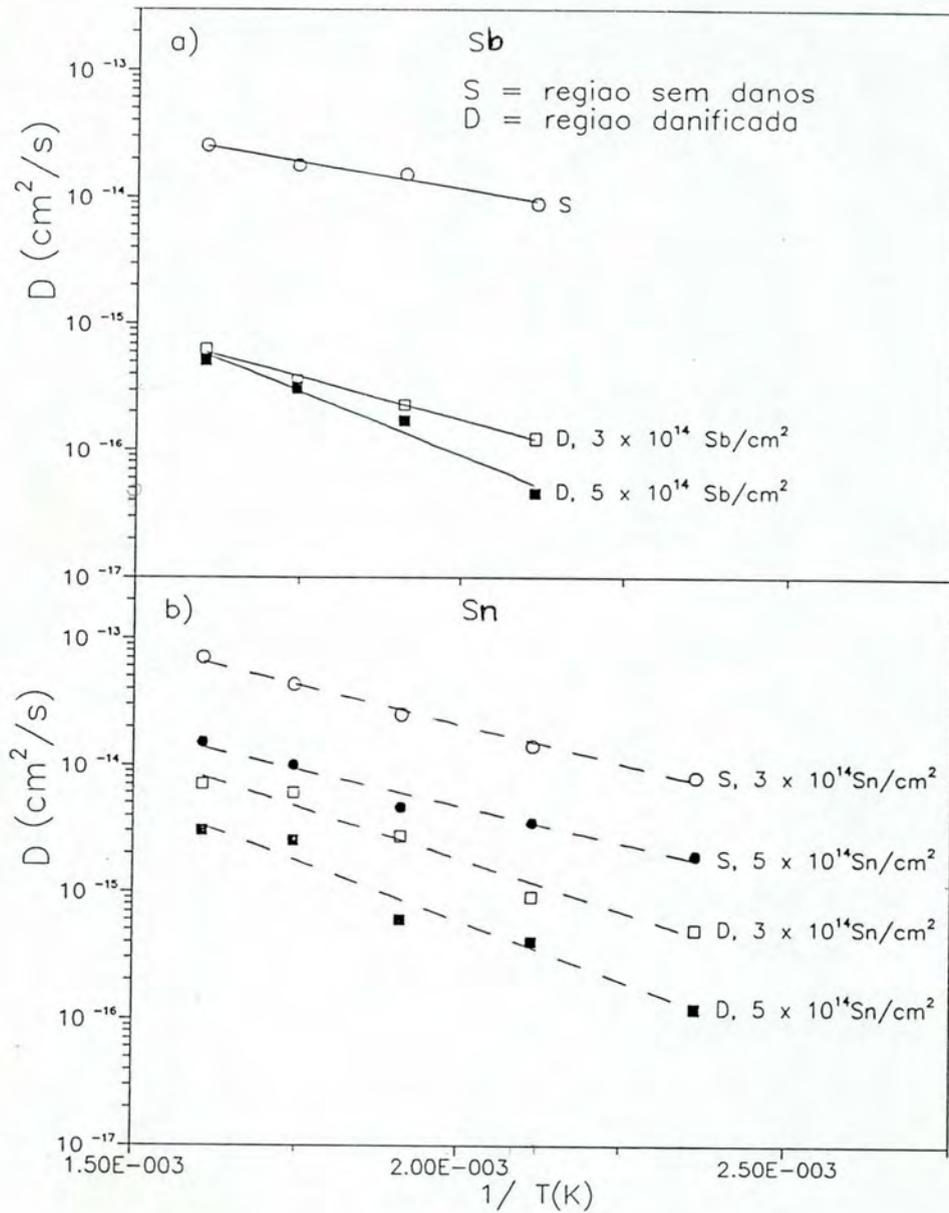


Figura 7.10: Logarítmo dos coeficientes de difusão na região de não danificação e de danos em função do inverso da temperatura: a) corresponde à difusão do Sb e b) à difusão do Sn.

Elemento	Fluência	Região	D_0 (cm ² /s)	Energia de ativação
Sn	3×10^{14} at./cm ²	Sem danos	$6,4 \times 10^{-12}$	190 meV
Sn	5×10^{14} at./cm ²	Sem danos	$1,1 \times 10^{-12}$	190 meV
Sn	3×10^{14} at./cm ²	Danificada	$3,6 \times 10^{-12}$	340 meV
Sn	5×10^{14} at./cm ²	Danificada	$3,7 \times 10^{-12}$	400 meV
Sb	3 e 5×10^{14} at./cm ²	Sem danos	$5,7 \times 10^{-13}$	160 meV
Sb	3×10^{14} at./cm ²	Danificada	$9,1 \times 10^{-14}$	280 meV
Sb	5×10^{14} at./cm ²	Danificada	$1,0 \times 10^{-12}$	385 meV

Tabela 7.5: Valores de energias de ativação e fatores pré-exponenciais (D_0) para o processo difusivo extraídos das retas dos gráficos $\ln D$ versus T^{-1}

plantação. Esse é um resultado esperado pois, por não ser esta a região afetada pela irradiação, o mecanismo de difusão deveria permanecer o mesmo. A situação muda na região danificada da amostra, onde a energia de ativação depende diretamente da fluência de implantação. Esse comportamento reflete o fato de que outros mecanismos de difusão, além dos originais (por exemplo, danos), estão presentes na região da amostra com a qual o feixe de íons interagiu. Observa-se também que a energia de ativação na região de danos é bem maior que na região não danificada da amostra.

Em trabalhos anteriores, medidas de energias de ativação para o Bi [8] e Xe [44] no AZ1350 foram obtidos e são respectivamente $E_b^{Bi} = 220$ meV e $E_b^{Xe} = 80$ meV para a região não danificada. A baixa energia de ativação no caso do Xe, quando comparada com a do caso Bi e com os presentes resultados, deve ser atribuída à ausência de ligações químicas com os componentes do fotoresiste.

7.4 Conclusões

No presente trabalho nós estudamos três aspectos relacionados com a interação íon-polímero. O primeiro foi testar as previsões teóricas da teoria ZBL com respeito aos alcances e desvios dos íons de Sb, Sn e Ag implantados. O segundo foi o efeito da proteção térmica do polímero devido às implantações rasas (~ 500 Å) efetuadas com estes íons. Como terceiro e último aspecto, nós estudamos o comportamento difusional dos íons implantados.

Deste estudo concluímos que a teoria ZBL é um bom modelo para cálculo de poderes de freamento, mesmo quando se trata de materiais orgânicos. As elevadas discrepâncias teórico-experimentais que foram anteriormente verificadas quando os elementos implantados eram Bi e Au [8], não foram observadas. As distorções mantiveram-se dentro da faixa dos 10%, que podem ser justificadas por qualquer uma das seguintes hipóteses: a) desvios na composição nominal do polímero; b) falhas na regra de Bragg; c) a não consideração

de correlações entre os efeitos inelástico e elásticos no cálculo dos poderes de freamento. Também não é de se descartar que um efeito combinado destas três hipóteses possa estar ocorrendo.

O programa TRIM, além do cálculo de alcances e desvios, faz previsões sobre a forma e a extensão do perfil de danos ocasionados no material. Uma outra característica importante por nós determinada é a não correspondência entre a curva de danos do TRIM e a curva de perda de oxigênio em função da profundidade que ocorre durante o mecanismo de implantação. Esta característica está claramente evidenciada na figura 7.8. Apesar da semelhança na forma, o perfil de perda de oxigênio é bem mais profundo. Fenômeno semelhante já foi observado em semicondutores e diamantes, no entanto, pode não existir uma correspondência direta com o acontecido neste caso. Para a explicação desse fenômeno em particular, estudos mais específicos são necessários. Poderíamos admitir como possíveis explicações, desde um campo de tensão mecânica que poderia estar ocorrendo na interface entre uma região não danificada e uma bastante danificada, até a produção de elétrons de alta energia durante as colisões (raios δ), mas que estariam se deslocando para o interior da amostra e não somente lateralmente ao rastro iônico. No entanto a explicação mais razoável talvez se encontre nos danos por excitação. A curva de danos do TRIM leva em conta processos de deslocamento de átomos do alvo e ionização, sendo que ambos exigem uma energia que o projétil não dispõem na etapa final de seu percurso (~ 20 eV). Agora, se pensarmos em termos de energias de excitação (~ 4 eV), ou seja, admitindo-se que apenas excitar as moléculas já seria o suficiente para ocasionar transformações irreversíveis no material (através da formação de pequenas moléculas voláteis por exemplo), pode-se conceber danos em regiões tão longe quanto o projétil possa atingir.

Já os outros dois temas abordados (proteção térmica e difusão) são fenômenos físicos inseparáveis e simultâneos, e portanto pode existir alguma espécie de correlação entre eles. O conjunto de nossos resultados nos permite as seguintes conclusões. A proteção térmica envolve um efeito químico, pois é uma função do elemento implantado. Chegou-se a essa conclusão com base no seguinte: – tratadas termicamente em condições iguais, as amostras implantadas com Sb são mais estáveis que aquelas implantadas com Sn. Por sua vez, as amostras implantadas com Sn se apresentam mais estáveis termicamente que aquelas implantadas com Ag. Como confirmação deste efeito, citamos o trabalho de Behar et al., onde as amostras implantadas com Bi eram mais estáveis que as implantadas com Au. Nestes dois exemplos os parâmetros de implantação sempre foram os mesmos, o que garante níveis de danos similares.

É de se destacar que Bi e Sb são os elementos que mais protegem, indicando que os elementos da coluna VA da tabela periódica parecem ser os mais eficientes para o efeito de proteção térmica. Eles permitem aproximadamente 25% de perda de oxigênio frente aos 47% obtidos no caso não implantado.

Os resultados indicam ainda que os elementos que difundem regularmente são os que protegem, enquanto que aqueles que segregam ou apresentam comportamento difusivo não regular, como a Ag e o Au, não protegem ou o grau de proteção é inferior ao apresentado pelos demais elementos (Bi, Sb, Sn). Porém não existe nenhuma correlação clara entre a

energia de ativação e o grau de proteção.

Também notou-se a existência de uma fluência limiar que melhora o efeito de proteção térmica. Essa dependência com a fluência poderia ser um efeito associado tanto com o aumento do número de espécies químicas implantadas (concentração passa de $\sim 0,1$ átomos% $\rightarrow \sim 0,17$ átomos%), como com o aumento do nível de danos no material. Possivelmente seja um efeito combinado, onde a deposição de energia pelo projétil formaria radicais livres que poderiam vir a se ligar com elementos implantados, se houvesse afinidade química para isso. Esta hipótese estaria de acordo com aquela sugerida para explicar a não correspondência entre a curva de danos do TRIM e a curva de perda de oxigênio em função da profundidade (danos por excitação).

Desta maneira podemos concluir que, quando se trata de implantações rasas, onde apenas a região superficial da amostra seria danificada, o comportamento químico do elemento implantado, provavelmente junto com os danos por irradiação, funcionam como uma espécie de barreira para a volatilização das regiões mais profundas. Ou então, se admitimos a existência de um processo em cadeia para a degradação da amostra, essa camada superficial poderia estar impedindo o início de tal processo. De qualquer maneira, conclui-se que o comportamento químico do elemento implantado, provavelmente junto com os danos por irradiação, seriam os fatores que determinam a estabilidade térmica do fotoresiste.

Trabalhos sistemáticos no futuro são necessários, visando entender e detalhar os mecanismos de proteção. Nesse sentido, seria conveniente implantações com arsênio, a fim de estudar melhor os efeitos de coluna de tabela periódica. Poderíamos ainda fazer uso de implantações com gases nobres, por exemplo Xe, para observarmos até que ponto os danos são importantes. Igualmente importante seria a utilização de uma técnica de espectroscopia ótica (talvez na faixa do infravermelho), que nos pudesse caracterizar o tipo de ligações químicas antes e após terem sido feitas as implantações.

Apêndice A

Procedimento proposto por ZBL para o cálculo da seção de choque de freamento eletrônico

Como já foi mencionado, para o cálculo de γ , ZBL [5] utiliza a teoria BK [25,26]. Segundo BK, a fração de carga efetiva γ é obtida pela expressão:

$$\gamma = q + (1 + q) \frac{(V_o/V_F)^2}{2} \ln[1 + (\frac{2\Lambda V_F}{a_o V_o})^2] \quad (\text{A.1})$$

onde V_o e V_F são as velocidades de Bohr e de Fermi respectivamente e a_o é o raio de Bohr ($0,529 \text{ \AA}$) e sendo,

$$\Lambda = \frac{2a_o(1 - q)^{\frac{2}{3}}}{Z_{HI}^{\frac{1}{3}}[1 - \frac{1-q}{q}]} \quad (\text{A.2})$$

onde q é uma função da velocidade efetiva do íon definida por

$$y_r = \frac{V_r}{V_o Z_{HI}^{\frac{2}{3}}} \quad (\text{A.3})$$

onde V_r é a velocidade relativa do projétil em relação a velocidade dos elétrons do alvo, e é definida pelas equações:

$$\begin{aligned} V_r &= V_{HI} \left(1 + \frac{V_F}{5V_{HI}^2}\right) && \text{se } V_{HI} \geq V_F \\ &= \frac{3V_F}{4} \left[1 + \left(\frac{2V_{HI}^2}{3V_F^2} - \frac{1}{15} \left(\frac{V_{HI}}{V_F}\right)^4\right)\right] && \text{se } V_{HI} < V_F \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Essa função $q = q(y_r)$ é tal que as seções de choque de freamento em todas as energias se encontram sobre uma única linha nesse sistema de coordenadas que possui $y(r)$ como abscissa. Como mencionado no capítulo 2, a função proposta por ZBL é encontrada por intermédio de ajustes, e corresponde à equação (2.26).

A.1 Íons pesados ($Z > 2$)

- A base de cálculo consiste na relação de escalonamento,

$$\varepsilon_e(HI) = \gamma^2 Z_{HI}^2 \varepsilon_e(H) \mid_{no\ mesmo\ meio}$$

onde são dois os parâmetros de entrada:

- a) a seção de choque de freamento eletrônico para o hidrogênio $\varepsilon_e(H, V)$ na mesma velocidade e no mesmo meio
 - b) a fração de carga efetiva do projétil γ
- $\varepsilon_e(H, V)$ é obtida através de ajustes de dados experimentais de seção de choque de freamento em cada meio ¹
 - A fração de carga γ é calculada a partir da equação (A.1), adaptada por ZBL justamente para operar tanto em faixas de energias médias como elevadas (≈ 30 keV/u.m.a.)
 - Para velocidades baixas a dependência linear com a velocidade começa a ser dominante, sendo mais eficiente então abandonar a relação de escalonamento (“scaling”). Três critérios são então sugeridos para o abandono da relação:
 - (1) – se a velocidade efetiva do íon for tal que $y_r \leq 0,13$, sendo y_r dado por (A.3). É justificado porque a maioria dos 10000 pontos experimentais encontram-se na faixa $y_r \geq 0,13$.
 - (2) – $y_r \leq \frac{1}{Z_1^3}$
 - (3) – $V_r \leq V_F$, V_r definido por (A.5)

As últimas duas condições são impostas pelos limites mais baixos das expansões usadas na teoria BK. Quando qualquer uma destas condições é satisfeita, a seção de choque de freamento ainda é calculada pela relação de escalonamento nesta velocidade de transição. A partir daí a seção de choque de freamento para projéteis mais lentos é então reduzida proporcionalmente ao decréscimo da velocidade até atingir o valor nulo na velocidade zero.

¹Se o meio é composto de duas ou mais espécies atômicas admite-se a validade da regra de Bragg apresentada no capítulo 2.

A.2 Íons leves ($Z < 2$)

Os íons leves são ditos ser as partículas α e o hidrogênio. Como já dissemos, a seção de choque de freamento para o hidrogênio $\varepsilon_e(H)$ é obtida diretamente por ajuste dos dados experimentais para cada elemento alvo. Para energias abaixo de 25 keV é mais conveniente as seguintes dependências com a velocidade: – se o átomo alvo apresenta $Z_2 \leq 6$ então $\varepsilon_e \propto V^{0,5}$; – se $Z_2 > 6$ então $\varepsilon_e \propto V^{0,9}$.

Já para se obter a seção de choque de freamento do Hélio $\varepsilon_e(He)$, continua-se a adotar uma relação de escalonamento tal que, $\gamma^2 = \frac{1}{4} \frac{\varepsilon_e(He)}{\varepsilon_e(H)}$, mas de um ponto de vista um pouco diferente. Devido à grande quantidade de valores $\varepsilon_e(He)$ obtidos experimentalmente, ultrapassando inclusive ao número existente para o hidrogênio, é mais conveniente definir γ_{He}^2 pela equação acima e efetuar um ajuste diretamente com os dados experimentais disponíveis, em vez de se adotar a teoria BK para o seu cálculo. Uma forma funcional simples para γ_{He}^2 foi obtida como:

$$\gamma^2 = 1 - \exp\left[-\sum_{i=0}^5 a_i \ln(E)^i\right]$$

onde $a_0 = 0,2865$; $a_1 = 0,1266$; $a_2 = 0,001429$; $a_3 = 0,02402$; $a_4 = -0,01135$ e $a_5 = 0,0175$. Quando a energia atinge valores abaixo de 2 keV uma dependência linear com a velocidade é adotada.

Apêndice B

Programas TRIM e PRAL

Existem duas maneiras de se obter os valores teóricos para o alcance projetado de um determinado projétil a uma dada energia em um determinado alvo. O primeiro método vem da solução analítica de uma equação de transporte que descreve o espalhamento do íon e seu processo de freamento. Usando esse método podemos citar o programa PRAL [5]. O programa PRAL, no entanto, faz uso do conhecimento prévio dos poderes de freamento discutidos no capítulo 2, e não de equações de transporte propriamente ditas, onde seria necessário introduzir a seção de choque de espalhamento diretamente nos cálculos. A outra maneira de prever valores teóricos, é o uso de métodos de Monte Carlo que simulem o processo de interação de íons com a matéria passo a passo. Um exemplo bem sucedido desse método é o programa TRIM [5] elaborado por J. P. Biersack e Haggemark.

Em nosso grupo, tanto o programa PRAL como o programa TRIM são usados para se obter valores teóricos de R_P e ΔR_P correspondentes a implantação de determinado íon a uma certa energia. O programa TRIM apresenta valores mais acurados e, por se tratar de um programa de simulação, é capaz de fornecer perfis de danos no material. O programa PRAL por sua vez, possui a vantagem de fornecer em um só cálculo e em menores tempos computacionais, os valores de R_P e ΔR_P para diversos valores de energia do íon incidente, servindo assim para estimativas rápidas. Desta maneira, é útil dar um rápido esclarecimento dos procedimentos adotados por esses programas.

B.1 Programa TRIM

O programa segue a trajetória de um íon passo a passo usando os conceitos de interação de íons com a matéria expostos ao longo do capítulo 2. O número total de trajetórias simuladas (íons) é um parâmetro de entrada do programa. Em cada trajetória a mudança de direção do projétil acontece como um resultado das colisões elásticas binárias descritas na seção 2.1.2.a) assumindo-se trajetórias retilíneas entre as colisões. O parâmetro de impacto da colisão é escrito adequadamente como uma função de um número a ser sorteado randômicamente (processo Monte Carlo). Uma vez definido o parâmetro de impacto o

ângulo de espalhamento pode então ser calculado ¹. O uso de um potencial blindado (2.16), no qual a função blindagem universal (2.18) e o comprimento de blindagem universal (2.17) fazem parte, é adotado como parâmetro de entrada nesse cálculo. A energia transferida ao átomo alvo que recua é dada pela expressão (2.9) uma vez que o ângulo de espalhamento foi determinado através do parâmetro de impacto. Adotou-se um livre caminho médio L entre as colisões como uma função da energia, onde a perda de energia eletrônica entre as colisões é $\Delta E_e = Lv\varepsilon_e(E)$ sendo $\varepsilon_e(E)$ obtido conforme o procedimento descrito na seção 2.1.2.b). As propriedades direcionais da rede cristalina não são levadas em consideração, portanto o programa é adequado para alvos amorfos com átomos em posições randômicas. O íon é acompanhado até que sua energia diminua abaixo de um valor pré-especificado (nesse caso ele estaria implantado) ou até que sua posição se encontre fora do alvo (corresponde a uma transmissão através do alvo). Maiores detalhes sobre o programa TRIM podem ser encontrados na referência [5]. Os valores experimentais de alcances e desvios, apresentados nesse trabalho, são comparados com os valores teóricos obtidos pelo programa TRIM pela sua maior exatidão.

B.2 Programa PRAL

Este cálculo de alcances projetados [5] foi desenvolvida de modo a basear-se nos bem conhecidos poderes de freamento apresentados no capítulo 2, evitando qualquer incerteza na formulação da seção de choque diferencial de espalhamento. Este procedimento pode ser efetuado pela conexão direta entre o espalhamento angular direcional e a perda de energia nuclear, onde tal abordagem fornece um bom acordo com outras teorias existentes e com resultados experimentais de alcances projetados.

O alcance (médio) projetado dos íons é obtido através da soma das projeções de cada deslocamento elementar na direção de incidência ($\psi = 0$ onde ψ é o ângulo polar). Para efetuar esse cálculo é necessário então, calcular o coseno direcional médio dos íons ($\langle \cos\psi \rangle$) a fim de integrá-lo ao longo da trajetória iônica que vai desde a energia inicial E_0 até 0 (em termos de energia o deslocamento elementar ds do íon pode ser escrito como $ds = dE/S_t(E)$, onde $S_t(E)$ corresponde ao poder de freamento total na energia E). Nós podemos representar as direções do movimento iônico pelos ângulos ψ e ν , onde a direção inicial do íon está sobre o polo $\psi = 0$ ($\psi \in (0, \pi/2)$). O ângulo ν é o ângulo azimutal ($\nu \in (0, 2\pi]$). Nós podemos representar as direções do movimento iônico por pontos numa esfera de raio unitário. O cálculo do coseno direcional médio baseia-se nos seguintes princípios: i) originalmente a distribuição de probabilidade do ângulo polar ψ é uma função δ centrada em $\psi = 0$; ii) esta distribuição de probabilidade então espalha-se seguindo uma espécie de difusão durante o processo de freamento dos íons; iii) finalmente o íon “esquece” completamente a direção inicial. Neste estágio a distribuição de probabilidade é constante

¹Um cálculo exato pode ser feito com a integral (2.15). Por motivo de redução de tempos computacionais o programa adota uma aproximação com base em uma forma funcional.

sobre a esfera ψ, ν . Em linguagem matemática, a função densidade de probabilidade da variável ψ é governada pela equação de difusão. Por integração da equação de difusão chega-se ao valor $\langle \cos\psi \rangle = e^{-2Dt}$. Como não há nenhuma correlação entre defleções sucessivas, os pontos em nossa esfera direcional realizam um movimento aleatório como um movimento Browniano. Através do uso da relação bidimensional de Einstein, $D\delta t = 1/4\delta\phi^2$ onde ϕ^2 é a distância angular média quadrática, consegue-se escrever o termo Dt em função da distância angular quadrática média sobre a esfera. Usando-se essencialmente a aproximação de pequenos ângulos e a expressão (2.9), que fornece a transferência de energia ao átomo alvo quando o projétil sofre uma deflexão θ_{CM} , pode-se reescrever o termo Dt somente em termos dos poderes de freamento. Desta maneira, também obtém-se o coseno direcional médio $\langle \cos\psi \rangle$ somente em termos dos poderes de freamento que, por intergração, nos fornece o alcance ($R_P = \int \langle \cos\psi \rangle ds$) e o desvio padrão. Maiores detalhes e as expressões utilizadas pelo programa PRAL podem ser vistos na referência [5].

Apêndice C

Programa de simulação RUMP (espectros teóricos de RBS)

Mostrou-se no capítulo 3, que existem expressões bem definidas para caracterizar espectros de RBS. É claro que o que foi apresentado é o mínimo para a compreensão da técnica. Com base nessas relações e outras, é possível construir programas que gerem perfis teóricos de RBS. Obviamente tais programas deveriam possuir como parâmetros de entrada o poder de freamento de um dado elemento em um dado alvo e a seção de choque de espalhamento entre um átomo A e um átomo B. Para se obter o poder de freamento a teoria ZBL pode ser usada. Já quanto à seção de choque de espalhamento, podemos usar a seção de choque de Rutherford. Na verdade, como vimos no início do capítulo 2, os potenciais Coulombianos são blindados; portanto, em princípio, a seção de choque de Rutherford não seria válida. Mas quando se trata de partículas α com altas energias, que é o caso mais comum em RBS, a seção de choque de Rutherford é uma aproximação muito boa e o problema não se torna tão complexo.

Os valores da perda de material a serem apresentados nesse trabalho foram obtidos através do uso de um programa que simula RBS, o bem conhecido programa RUMP. Não é objetivo deste trabalho descrever seus algoritmos, mas tais encontram-se na referência [11]. A utilização do programa consiste em colocar os dados experimentais em um dos setores ("buffers") disponíveis. Cada setor armazena dados de contagem versus canal, sendo o número máximo de canais 1024. O setor zero é usado para armazenar o perfil simulado calculado pelo programa. O programa permite visualizar os espectros de vários setores ("buffers") superpostos na tela. Em um procedimento padrão o espectro teórico é superposto ao experimental. Deve ficar claro que o programa apenas simula o espectro com base nos parâmetros fornecidos, ou seja, o RUMP não faz ajustes dos parâmetros de modo a coincidir da melhor maneira o espectro simulado e o experimental¹. Esse processo de encontrar os parâmetros é feito tentativamente. Os parâmetros essenciais que precisam ser fornecidos são:

¹Em certas situações é possível usar métodos de mínimos quadrados para encontrar as concentrações. Para isso o RUMP necessita saber quais os elementos que podem ser variados e os limites superiores e inferiores das possíveis concentrações.

- a energia do feixe, através do comando MEV,
- a carga total utilizada para obter o perfil experimental (em μC), através do comando CHARGE,
- o ângulo entre a normal da amostra e o feixe, segundo a seguinte convenção: rotações onde a normal gira na direção do detector são ângulos *negativos*; rotações onde a normal gira para o lado oposto ao do detector são ângulos *positivos* (comando THETA),
- ângulo entre a direção do feixe e do detector (PHI)
- ângulo sólido do detector (OMEGA)
- reta de calibração do dia para converter canais em energia (CONV)
- resolução do detector (FWHM)
- tipo de feixe, no caso He^{++} (BEAM)
- geometria de espalhamento (GEOM). A nossa geometria de espalhamento mantém as direções do feixe emergente, da normal e do detector coplanares. Esta geometria é reconhecida pelo parâmetro IBM no RUMP.

Cabe salientar que as convenções presentes nesta lista, foram todas confirmadas com testes prévios, através de cálculos feitos independentemente do RUMP e via RUMP. O espectro de RBS só é calculado pelo o RUMP depois que fornecemos as características da amostra, tais como: – densidade em átomos/ cm^3 ; – os elementos que a constituem, com a respectiva composição ou proporção de cada um. O programa também nos fornece o recurso de dividir a amostra em até 99 camadas, cada uma com a sua própria composição. Este tipo de recurso nos possibilitou obter perfis de concentração de um determinado elemento em função de sua profundidade.

Podemos sintetizar o princípio de funcionamento do programa RUMP da seguinte maneira: o usuário fornece as condições em que foram feitos os espectros experimentais através da lista de comandos já descrita; por inspeção visual de cada espectro experimental com um simulado via RUMP, o usuário é capaz de caracterizar as amostras analisadas pois, quando os espectros coincidem, às concentrações usadas no cálculo teórico correspondem as concentrações de cada elemento na amostra. Como já foi mencionado, o processo de procura das concentrações que fazem coincidir os espectros é feito tentativamente. Maiores detalhes sobre a utilização do programa RUMP no caso particular das amostras de AZ1350 são fornecidos na seção 6.2.

Apêndice D

Publicações

Thermal behavior study of Sn and Ag implanted into photoresist film

R.L. Maltez^a, L. Amaral^a, M. Behar^a, R.B. Guimarães^b, J.H.R. dos Santos^a
and F.C. Zawislak^a

^a Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul Caixa Postal 15051, 91500 Porto Alegre, RS, Brazil

^b Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense Caixa Postal 100296, 24020 Niterói, RJ, Brazil

The thermal stability of Sn and Ag implanted AZ1350 photoresist films has been investigated via Rutherford backscattering technique. We find that a shallow Sn implantation increases the temperature at which the photoresist starts to decompose. This feature is not observed when Ag is implanted under the same conditions. These results indicate that chemical effects play an important role in the improvement of the photoresist thermal stability. We have also studied the thermal behavior of the implanted Sn and Ag ions. It was found that Sn diffuses regularly while Ag segregates toward the surface.

1. Introduction

The investigation of ion implanted or irradiated polymers has received increased attention during the last years. Radiation effects on the structure stability and electrical conductivity as well as characterization of the ion implanted profiles have been important topics of these studies [1-5].

It is known that most of the photoresists remain stable up to 150°C. At higher temperatures they start to decompose losing molecular components like H₂, CO₂, COH, CH₄, etc. In an earlier work Okajama et al. [6] have shown that polymers heavily bombarded with high energy Ar ions become more resistant to heat treatments. More recently Behar et al. [7] have shown that shallow Bi implantation ($E = 50$ keV; $\phi = 3 \times 10^{14}$ atoms/cm²) resulted in a drastic increase of the temperature at which the polymer starts to decompose. It was also shown that a threshold Bi fluence is necessary in order to optimize the stabilization effect. Finally, it was demonstrated that not only the radiation damage but also chemical effects are important to raise the decomposition temperature of the polymer.

We have undertaken the present experiment with two major aims. First, to further investigate the influence of the chemical and radiation damage effects on the decomposition temperature of the polymer. Second, to study the thermal diffusion behavior of implanted ions into polymers. It was shown [7,8] that Bi and Xe diffuse regularly into a AZ1350 photoresist film with characteristic diffusion coefficients dependent on the implanted fluence. On the other side, it was found that Au does not follow a regular thermal diffusion behavior, segregating toward the surface as the temperature of the polymer was raised. Therefore,

questions like regularity of the diffusional process, influence of the chemical bonds between the implanted ion and the components of the polymer, and influence of the radiation damage should be further investigated.

In the present work we have implanted Sn and Ag under identical conditions. They have similar masses but quite different chemical and physical properties. The Rutherford backscattering technique (RBS) was used to determine the implanted profiles, to observe the stoichiometric changes and to follow the diffusional behavior of the implanted species, as consequence of the thermal treatments of the photoresist.

2. Experimental procedure and data analysis

Clean silicon wafers were spin coated with a 1.0 μm layer film of the AZ1350 photoresist and then baked for 1 h at 170°C. Small pieces of the wafers were subsequently implanted with 50 keV Sn and Ag at fluences of 3 and 5×10^{14} atoms/cm². The implantations were done using the 400 kV ion implanter at the Institute of Physics, Porto Alegre. The beam current density was < 20 nA/cm² in order to avoid excessive heating of the samples.

Depth profiles were obtained via RBS analysis using 760 keV α particles from the same implanter. The backscattered α particles were detected by a Si(Li) surface barrier detector placed at 160° with respect to the beam direction. The electronic resolution of the detection system was of 14 keV. The beam spot on the sample was changed whenever the α dose reached 2×10^{12} α /cm². This procedure was followed to avoid compaction effects and formation of carbon rich regions as consequence of local large α irradiation flu-

ences. Under these circumstances no significant changes in the O and C compositions were detected as a consequence of the α irradiation.

The energy to depth transformation was done using the α stopping powers as reported in ref. [9]. The analysis of the RBS spectra were performed using the simulation RUMP code program [10]. Further details of the experimental set up and data treatment can be found in ref. [4].

The samples have been isochronally annealed at 150, 200, 250, 300 and 350°C always 20 min., a vacuum better than 10^{-6} Torr.

3. Results

3.1. Thermal stability

The analysis of the RBS spectra of the unimplanted AZ1350 films performed with the RUMP simulation program show that up to 200°C there is no significant change in the chemical composition of the polymer film. However at higher temperatures there is a drastic change as illustrated by fig. 1 which shows the RBS spectra corresponding to the nonannealed and annealed at 300 and 350°C AZ1350 samples. At 250°C the data show a considerable and uniform loss of oxygen around 20% for all the observed depth (from the surface up to ~ 2400 Å). The corresponding C loss is of the order of 10%. With increasing temperature there is a large material loss and finally at 350°C three main features can be observed: (i) the oxygen loss is around 50%, (ii) the C content is reduced in 20% and (iii) the Si edge of the substrate which appears in the RBS spectrum indicates that the film has become thinner (the thickness of the film at 350°C is ≈ 6000 Å) as a consequence of the loss of material.

The Ag implantations with $\phi = 3 \times 10^{14}$ atoms/cm² and 5×10^{14} atoms/cm² and the Sn one performed with $\phi = 3 \times 10^{14}$ atoms/cm² do not alter significantly the thermal behavior of the implanted AZ1350 sam-

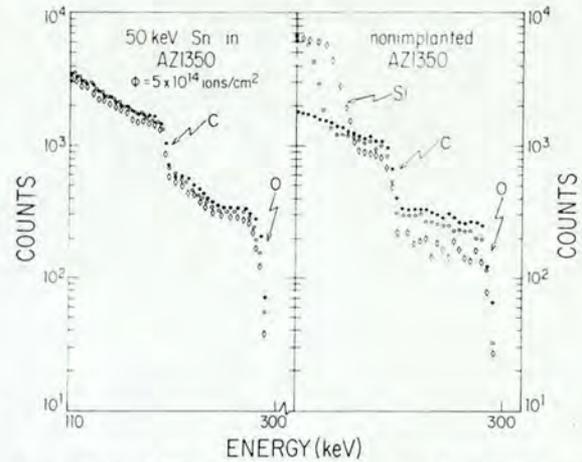


Fig. 1. Right: RBS spectra corresponding to the unimplanted AZ1350 polymer film. As received (full points) after 300°C annealing (open points) and after 350°C annealing (losanges). Note the Si edge of the substrate visible already at 300°C indicating that the film become thinner. Left: RBS spectra corresponding to a shallow Sn implantation, $\phi = 5 \times 10^{14}$ atoms/cm². As implanted (full points) and after 300°C (open points) and 350°C (losanges) annealings.

ples. The situation changes when the AZ1350 film is Sn implanted with $\phi = 5 \times 10^{14}$ atoms/cm², see fig. 1. Annealings up to 250°C do not produce any major change in the photoresist composition. At 300°C there is 15% oxygen and 5% carbon losses. Finally, at 350°C the oxygen and carbon losses are 30 and 15% respectively.

The C and O losses as function of the temperature for the nonimplanted and the Sn and Ag implanted AZ1350 samples are summarized in table 1 and fig. 2.

3.2. Diffusion behavior

In addition to the thermal stability we have also studied the diffusional behavior of both Ag and Sn implanted into the AZ1350 photoresist.

Table 1

Carbon (C) and oxygen (O) relative losses (in %) as a function of the annealing temperature. Results for both implanted ions and fluences

Temperature °C	Nonimplanted		Implanted							
	[C]%	[O]%	Sn				Ag			
			$\phi = 3 \times 10^{14}$ atoms/cm ²		$\phi = 5 \times 10^{14}$ atoms/cm ²		$\phi = 3 \times 10^{14}$ atoms/cm ²		$\phi = 5 \times 10^{14}$ atoms/cm ²	
			[C]%	[O]%	[C]%	[O]%	[C]%	[O]%	[C]%	[O]%
200	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
250	7	20	5	10	—	—	—	17	—	22
300	15	35	12	30	5	15	12	30	20	40
350	20	47	17	42	15	30	17	45	25	52

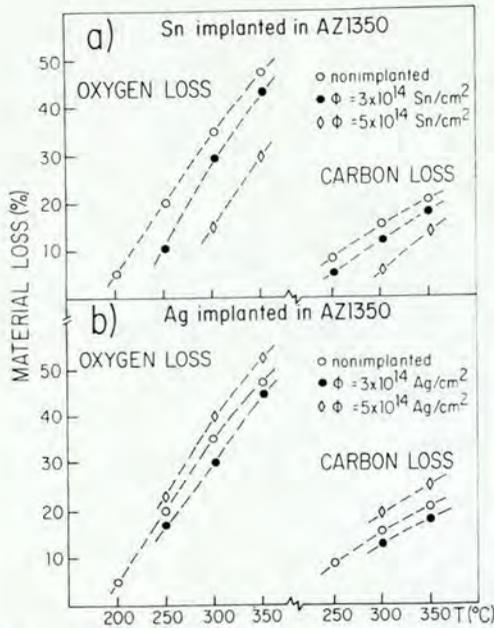


Fig. 2. (a) Oxygen and carbon losses as a function of the temperature for nonimplanted and Sn implanted AZI350 samples. (b) Same as (a) but the AZI350 samples are implanted with Ag.

The analysis of the thermal diffusion experiments in organic polymer implanted systems cannot be performed by usual analytical techniques. This is because here the implantation leads to irreversible damage which does not anneal out as in metals or semiconductors. To overcome this situation we have used a numerical method, the so-called "finite difference" method [11], in order to analyze the data. In this method 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 contribution of each channel is summed up in order to construct a new profile. Due to the channel by channel treatment, any input profile can be diffused independently of its shape by using a depth-dependent diffusion parameter $D(x)$. For convenience we separate $D(x)$ into a depth-independent value and a normalized dimensionless depth-dependent function $f(x) = D(x)/D^*$.

Fig. 3 shows the results obtained after the application of the aforementioned procedure. The solid points represent the $\phi = 5 \times 10^{14}$ Sn/cm² as implanted profile. The open points show the ion distribution after annealing at 300 °C. The onset in fig. 3 displays the depth-dependent function $f(x)$ used by the program in order to reproduce the final ion distribution profile. The depth dependence of $f(x)$ was chosen following the damage distribution as described below.

Starting from the initial profile, and applying the method described above, the program after several

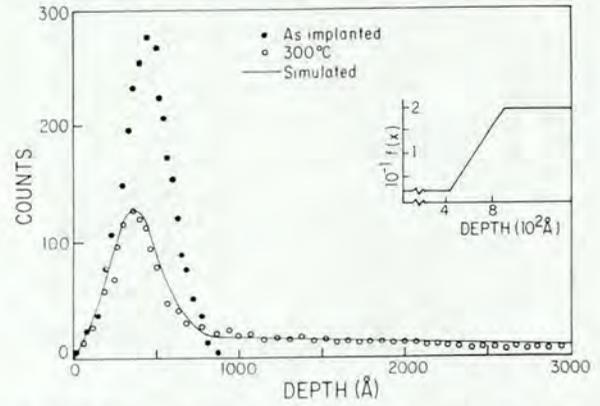


Fig. 3. Solid points represent the Sn as implanted profile. The open points show the ion distribution after annealing at 300 °C. The inset displays the depth-dependent diffusion parameter used in the calculation. The smooth curve represents the calculated depth profile.

interactions provides the profile shown in fig. 3 with a full line. The agreement between the calculated and experimental profile is quite satisfactory in particular for the near surface and the bulk regions. The extracted diffusion coefficients for Sn in the bulk and damaged region are respectively $D_b = 10^{-14}$ cm²/s and $D_d = 2.5 \times 10^{-15}$ cm²/s. The calculations have been repeated for all the other temperatures and implanted fluences and the results are quoted in table 2.

The Ag implanted ions have shown a non-regular thermal behavior. For temperatures higher than 200 °C the Ag segregates toward the surface. Therefore no analysis has been attempted regarding the thermal diffusion behavior of Ag.

4. Discussion and conclusions

The results of the present experiment show that the Ag implantations do not produce any significant improvement on the thermal stability of the AZI350

Table 2

D_d and D_b diffusion Sn coefficients (see text) as a function of the temperature for the two implanted Sn fluences

Temperature K	Implanted fluence			
	$\phi = 3 \times 10^{14}$ atoms/cm ²		$\phi = 5 \times 10^{14}$ atoms/cm ²	
	D_d	D_b	D_d	D_b
423	5×10^{-16}	8×10^{-15}	1.2×10^{-16}	1.9×10^{-15}
473	9×10^{-16}	1.4×10^{-14}	4×10^{-16}	3.5×10^{-15}
523	2.7×10^{-15}	2.5×10^{-14}	6×10^{-16}	4.6×10^{-15}
573	6×10^{-15}	4.3×10^{-14}	2.5×10^{-15}	1×10^{-14}
623	7×10^{-15}	7×10^{-14}	3×10^{-15}	1.5×10^{-14}

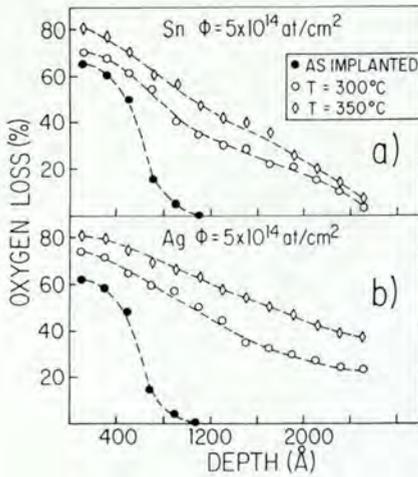


Fig. 4. (a) Oxygen loss as a function of the depth for the Sn implanted, $\phi = 5 \times 10^{14}$ atoms/cm² AZ1350 sample. Full points represents the oxygen loss as a consequence of the implantation process. Open points and losanges the same after annealings at 300 and 350 °C. (b) The same as (a) for Ag 5×10^{14} atoms/cm² implanted sample.

photoresist. The amount of oxygen and carbon lost by the Ag implanted samples is similar if not a little bit larger than the corresponding to the nonimplanted one, see fig. 2. On the other side, the Sn implanted sample with $\phi = 3 \times 10^{14}$ atoms/cm² seems to slightly improve the thermal stability of the sample. However drastic reduction in the material loss is only obtained when the implantation fluence of Sn was $\phi = 5 \times 10^{14}$ atoms/cm².

In order to gain more insight, we have represented in fig. 4a the oxygen loss as a function of the depth for the Sn implanted sample with $\phi = 5 \times 10^{14}$ atoms/cm²: as implanted, after annealing at 300 and 350 °C. The figure shows several interesting features. In first place there is a considerable loss of oxygen as a consequence of the implantation process. This loss goes from the surface up to ≈ 850 Å. It is interesting to remark that the oxygen loss profile does not resemble (neither in shape, nor in depth) the damage profile as predicted by Ziegler, Biersack and Littmark [12]. Up to 300 °C we do not observe any change in the oxygen loss profile. At this temperature, the analysis of the RBS spectrum shows that there is a non-uniform oxygen loss which goes from the surface up to ~ 2500 Å. Finally at 350 °C there is an additional loss, but the maximum depth, basically remains unchanged ~ 2500 Å, see fig. 4a. Similar data for Ag implanted with the same fluence ($\phi = 5 \times 10^{14}$ atoms/cm²) are shown in fig. 4b). The oxygen loss profile of the as implanted sample is very similar to the one corresponding to Sn. With increasing temperatures not only there is an additional oxygen loss, but this loss seems not to be confined to a

fixed depth. This kind of behavior is also observed for the other Sn and Ag implanted samples. Then it can be tentatively concluded, that for the best retention case ($\phi(\text{Sn}) = 5 \times 10^{14}$ atoms/cm²) the oxygen loss is confined to a fixed depth, feature which is not observed for the other cases.

Behar et al. [7] have suggested that in addition to the radiation damage, chemical effects (due to bonding of the implanted ions with the molecules of the photoresist) should play an important role in the thermal behavior of implanted photoresists. Our results clearly confirm this hypothesis. The Ag and Sn implantations produce similar damage, however only Sn seems to be effective as inhibitor of the thermal dissolution of the photoresist. A comparison of the present and previous published results allow us to draw other conclusions. First, there is a threshold fluence ϕ_{th} needed to inhibit the thermal decomposition of the photoresist. This fluence depends on both, the type of the photoresist and the characteristic of the implanted ion. For AZ111 photoresist the Bi threshold fluence was reported to be $\phi_{\text{th}} = 10^{14}$ Bi/cm² [13]. This number changes to $\phi = 3 \times 10^{14}$ Bi/cm² for the AZ1350 polymer [7]. On the other hand, in the present case we found that for Sn, ϕ_{th} is 5×10^{14} Sn/cm².

Besides the above conclusions, a comparison of the present and previous data show that Bi is more effective in the inhibition mechanism. Fig. 5 displays the oxygen and carbon losses of the AZ1350 photoresist film after being implanted with Bi [7] and Sn. It is seen that on the average Bi is $\sim 30\%$ more effective in protecting the polymer film. This is another clear indication that chemical effects play an important role in the decomposition process of implanted photoresist films.

Concerning the diffusional behavior of the implanted ions, the present results demonstrate that Sn diffuses regularly as shown by fig. 6 where the Sn diffusion coefficients are plotted as a function of T^{-1} . For both fluences the experimental D follow straight lines indicating an Arrhenius type behavior. The acti-

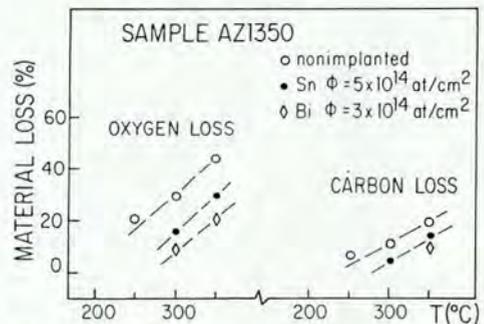


Fig. 5. Oxygen and carbon losses as a function of the temperature for Sn and Bi AZ1350 implanted samples.

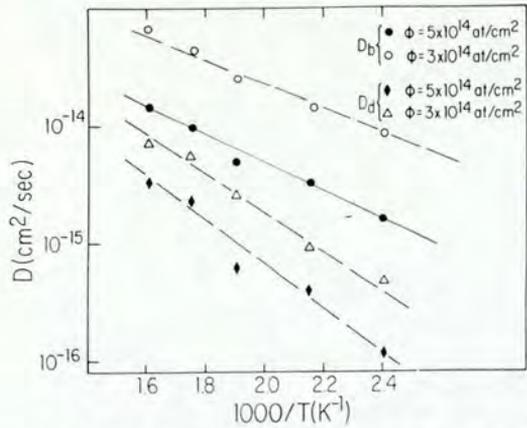


Fig. 6. Sn diffusion coefficients D_b and D_d (see text) for $\phi = 3 \times 10^{14}$ and 5×10^{14} atoms/cm² as a function of T^{-1} . The lines are only drawn to guide the eye. In all the cases Sn diffuses regularly.

vation energies E_d obtained for the damaged regions are proportional to the implanted fluences. For $\phi = 3 \times 10^{14}$ Sn/cm², $E_d = 340$ meV and for $\phi = 5 \times 10^{14}$ Sn/cm² $E_d = 400$ meV. Instead, the bulk activation energy was found to be independent of the implantation fluence being $E_b = 190$ meV.

Previous works measuring the diffusion of Bi [7] and Xe [8] in AZ1350 have given bulk activation energies $E_b(\text{Bi}) = 220$ meV and $E_b(\text{Xe}) = 80$ meV. The low activation energy found for Xe as compared with the Bi and Sn cases should be attributed to the absence of chemical bounds with the components of the photoresist, bounds that are present in the Bi and Sn cases.

In summary the results of the present experiment show that chemical effects play a crucial role in raising the decomposition temperature of the implanted photoresist. For one side, we have shown that only Sn

implanted at a threshold fluence is able to inhibit the material loss as a consequence of thermal treatments performed on the polymer. On the other side we have seen that Bi is more efficient in the inhibition process. In addition our results show that Bi and Sn diffuse regularly at variance with what happens with Ag and Au. Finally it is interesting to remark that the ions which do not diffuse regularly are exactly those which are not efficient in inhibiting the material loss.

References

- [1] T. Venkatesan, Nucl. Instr. and Meth. B7/8 (1985) 461.
- [2] W.L. Brown, Radiat. Eff. 99 (1987) 281.
- [3] T. Venkatesan, L. Calcagno, B.S. Elman and G. Foti, in: Ion Implantation in Insulators, ed. P. Mazzoldi (North-Holland, Amsterdam, 1987) Ch. 8.
- [4] R.B. Guimarães, L. Amaral, M. Behar, D. Fink and F.C. Zawislak, J. Mater. Res. 3 (1988) 1422.
- [5] R.B. Guimarães, L. Amaral, R.P. Livi, J.P. de Souza, M. Behar and F.C. Zawislak, Nucl. Instr. and Meth. B32 (1988) 419.
- [6] Y. Okayama, T. Hashimoto and T. Yoguchi, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1293.
- [7] M. Behar, L. Amaral, F.C. Zawislak, R.B. Guimarães and D. Fink, Nucl. Instr. and Meth. B46 (1990) 350.
- [8] M. Behar, L. Amaral, J.R. Kaschny and F.C. Zawislak, Phys. Lett. A48 (1990) 104.
- [9] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, in: The Stopping and Ranges of Ions in Solids, ed. J.F. Ziegler (Pergamon, New York, 1985).
- [10] R.L. Doolittle, Nucl. Instr. and Meth. B15 (1986) 227.
- [11] G.D. Smith, Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Method, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1978).
- [12] R.B. Guimarães, L. Amaral, M. Behar, F.C. Zawislak and D. Fink, J. Appl. Phys. 63 (1988) 2502.

A publicar

→ 000

Thermal behavior study of Sb implanted into photoresist film

R.L. Maltez, L. Amaral, M. Behar and F.C. Zawislak

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

The thermal stability of Sb implanted AZ1350 photoresist films has been investigated via the Rutherford backscattering technique. We find that a shallow Sb implantation raises the temperature at which the photoresist starts to decompose considerable. Comparison of the present results with those of Ag, Sn and Bi into the same photoresist indicates that not only radiation but also chemical effects have to be considered in order to explain the improvement of the photoresist thermal stability.

1. Introduction

In recent years there has been a growing interest in ion implantation of polymers, essentially because of the actual and potential applications in advanced microelectronic technology. Radiation effects on the structure stability and electrical conductivity as well as characterization of the ion implanted profiles have been important topics of these studies [1–5].

It is known that most of the photoresists remain stable up to 150°C. At higher temperatures they start to decompose losing molecular components like H₂, CO₂, COH, CH₄, etc. In an earlier work, Okajama et al. [6] have shown that polymers heavily bombarded with high energy Ar ions become more resistant to heat treatments. We have shown [7] that shallow Bi implantation ($E = 50$ keV; $\phi = 3 \times 10^{14}$ at./cm²) resulted in a drastic increase of the temperature at which the polymer started to decompose. It was also shown that a threshold Bi fluence is necessary in order to optimize the stabilization effect. Finally, it was demonstrated that not only the radiation damage but also chemical effects are important to raise the decomposition temperature of the polymer [7]. More recently, we have also shown [8] that Ag implantations do not produce any significant improvement on the thermal stability of the AZ1350, while Sn implantation with $\phi = 3 \times 10^{14}$ at./cm² seems to slightly increase the temperature at which the photoresist starts to decompose, and a more significant reduction in the material loss is obtained when the implantation fluence of Sn was $\phi = 5 \times 10^{14}$ at./cm².

We have undertaken the present experiment in order to further investigate the influence of the chemical and radiation damage effects on the decomposition temperature of the polymer.

In the present work we implanted Sb under identical conditions as in previous work with Sn and Ag. These elements have similar masses but quite different chemical and physical properties. The Rutherford backscattering technique (RBS) was used to observe the stoichiometric changes as consequence of the thermal treatments of the photoresist.

2. Experimental procedure and data analysis

Clean silicon wafers were spin coated with a 1.0 μm film of the AZ1350 photoresist and then baked for 1 h at 170°C. Small pieces of the wafers were subsequently implanted with 50 keV Sb at fluences of 3 and 5 × 10¹⁴ at./cm². The implantations were done using the 400 kV ion implanter at the Institute of Physics, Porto Alegre. The beam current density was < 20 nA/cm² in order to avoid excessive heating of the samples.

Depth profiles were obtained by RBS analysis using 700 keV α particles from the same implanter. The backscattered α particles were detected by a Si(Li) surface barrier detector placed at 160° with respect to the beam direction. The electronic resolution of the detection system was 14 keV. The beam spot on the sample was moved whenever the α dose reached 2 × 10¹² α/cm². This procedure was followed to avoid compaction effects and formation of carbon rich regions as consequence of locally large α irradiation fluences. Under these circumstances no significant changes in the O and C contents were detected as a consequence of the α irradiation.

The energy to depth transformation was done using the α stopping powers as reported in ref. [9]. The analysis of the RBS spectra were performed using the simulation RUMP code program [10]. Further details

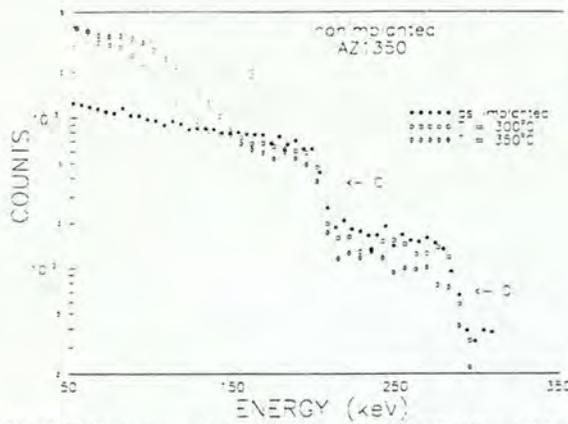


Fig. 1. RBS spectra of the unimplanted AZ1350 polymer film.

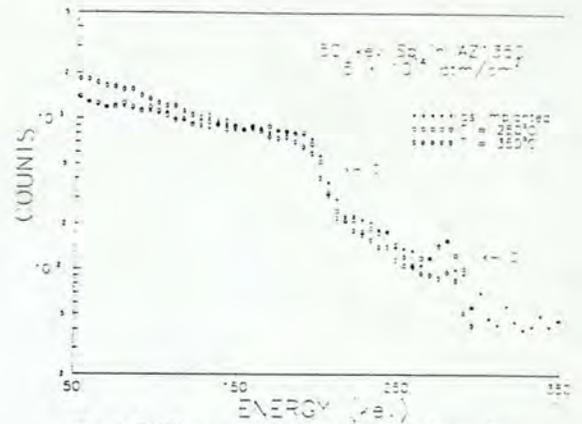


Fig. 2. RBS spectra of the Sb implanted sample.

of the experimental setup and data treatment can be found in ref. [4]. The samples were isochronally annealed at 150, 200, 250, 300 and 350°C, always 20 min, in a vacuum better than 10^{-6} Torr.

3. Results

The analysis of the RBS spectra of the unimplanted AZ1350 films performed with the RUMP simulation program show that up to 200°C there is no significant change in the chemical composition of the polymer film. However at higher temperatures there is a drastic change as illustrated by fig. 1 which shows the RBS spectra corresponding to the nonannealed and annealed at 300 and 350°C AZ1350 samples. At 250°C the data show, in the significant region of RUMP simulation (from the surface up to ~ 2400 Å), a considerable and uniform loss of oxygen around 20%. The corresponding C loss is of the order of 10%. With increasing temperature there is a large material loss and finally at 350°C three main features can be observed: (i) the oxygen loss is around 50%, (ii) the C content is reduced by 20% and (iii) the Si edge of the

substrate which appears in the RBS spectrum indicates that the film has become thinner (the observable thickness of the film at 350°C is ≈ 6000 Å) as a consequence of the loss of material.

In our previous work, we had shown that Ag implantation with $\phi = 3 \times 10^{14}$ and 5×10^{14} at./cm² and the Sn implantation performed with $\phi = 3 \times 10^{14}$ at./cm² do not alter significantly the thermal behavior of the implanted AZ1350 samples. The situation changes when the AZ1350 film is Sn implanted with $\phi = 5 \times 10^{14}$ at./cm². Annealings up to 250°C do not produce any major change in the photoresist composition. At 300°C there is 15% oxygen and 5% carbon losses. Finally, at 350°C the oxygen and carbon losses are 30 and 15% respectively. The C and O losses as function of the temperature for the nonimplanted and the Sn and Ag implanted AZ1350 samples are summarized in table 1.

The Sb implantations performed in this work, show a similar trend as those observed with Sn, but a still lower carbon and oxygen loss is measured. At 350°C the O (30%) and C (15%) losses for the 5×10^{14} Sn/cm² sample are reduced to O (24%) and C (13%) respectively, for Sb implanted at same fluence (fig. 2).

Table 1

Carbon (C) and oxygen (O) relative losses (in %) as a function of the annealing temperature. Results for Sn and Ag implanted ions and fluences

Temperature [°C]	Nonimplanted		Implanted								
			Sn [$\times 10^{14}$ at./cm ²]				Ag [$\times 10^{14}$ at./cm ²]				
	C	O	$\phi = 3$		$\phi = 5$		$\phi = 3$		$\phi = 5$		
			C	O	C	O	C	O	C	O	
200	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
250	7	26	5	10	—	—	—	17	—	22	—
300	15	35	12	30	5	15	12	30	20	40	—
350	20	47	17	42	15	30	17	45	25	52	—

Table 2
Carbon (C) and oxygen (O) relative losses (in %) as a function of the annealing temperature for Sb samples

Temperature [°C]	Sb			
	$\phi = 3 \times 10^{14}$ at./cm ²		$\phi = 5 \times 10^{14}$ at./cm ²	
	C	O	C	O
200	-	7	-	-
250	-	18	-	4
300	5	20	10	10
350	9	32	13	24

The total C and O losses as function of the temperature for the Sb implanted sample are summarized in table 2.

For comparison in fig. 3 we show the oxygen losses corresponding to the nonimplanted, Sn and Sb implanted, as described in tables 1 and 2, as well as the results of the Bi implantation taken from [7]. From this figure we can see that the most effective reduction in the material loss appears after Bi implantation. For chemically similar elements (Sb, Bi) the stronger protection mechanism is attributed with higher damage caused by the heavier Bi ions.

4. Discussion and conclusions

The present and our previous results on Sn and Ag show some special features. First, results of the Ag implantations do not show any significant improvement on the thermal stability of the AZ1350 photoresist. The amount of oxygen and carbon lost from Ag implanted samples is similar if not a little bit larger than in the case of the nonimplanted ones. Remarkable is that the Sn implanted sample with $\phi = 3 \times 10^{14}$ at./cm² seems

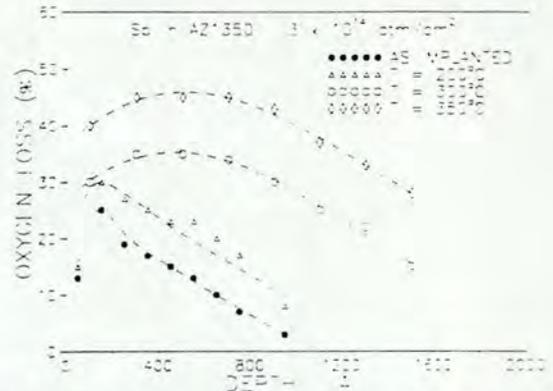


Fig. 4. Oxygen loss as a function of the depth for the Sb implanted, $\phi = 3 \times 10^{14}$ at./cm² AZ1350 sample.

to exhibit a slightly improved thermal stability. However a more effective reduction in the material loss is only obtained when the implantation fluence of Sn was $\phi = 5 \times 10^{14}$ at./cm². Finally, concerning Sb implantation, an even higher reduction in the material loss is observed.

In order to gain more insight, we represent in fig. 4 the oxygen loss as a function of the depth for the Sb implanted sample with $\phi = 3 \times 10^{14}$ at./cm²: as implanted, after annealing at 200, 300 and 350°C. The figure shows several interesting features. First there is a considerable loss of oxygen as a consequence of the implantation process. This loss occurs from the surface up to ≈ 1000 Å. It is interesting to remark that the oxygen loss profile does not resemble (neither in shape, nor in depth) the damage profile as predicted by Ziegler, Biersack and Littmark (see ref. [11]). Up to 200°C there is an additional loss, but we do not observe any change in the oxygen loss profile. At the temperature of 300°C the analysis of the RBS spectrum shows

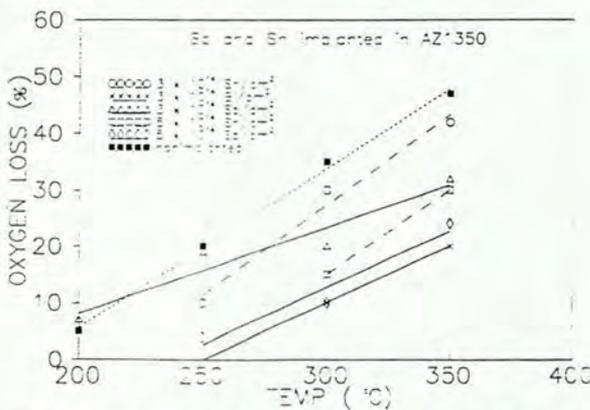


Fig. 3. Oxygen loss as a function of temperature for Sb, Sn and Bi implanted samples.

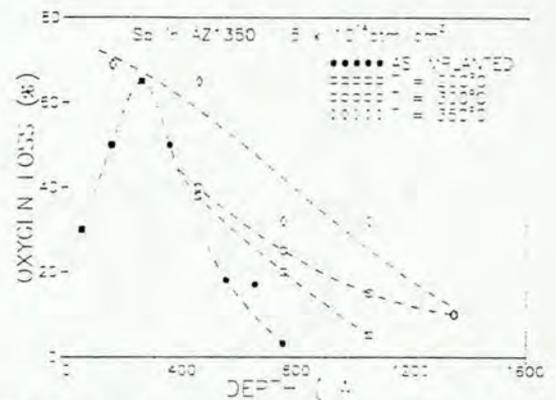


Fig. 5. Oxygen loss as a function of the depth for the Sb implanted ($\phi = 5 \times 10^{14}$ at./cm²) AZ1350 sample.

that there is a nonuniform oxygen loss which occurs from the surface up to ~ 1500 Å. Finally at 350°C an additional loss is observed, but the maximum depth, basically remains unchanged. With increasing temperatures not only there is an additional oxygen loss, but this loss seems not to be confined to a fixed depth. This kind of behavior is also observed for Sn and Ag implanted samples.

The oxygen loss profile of the sample with the fluence ($\phi = 5 \times 10^{14}$ Sb/cm²) in fig. 5 shows an additional feature. Up to temperatures of 300°C a well defined peak in the oxygen loss profile is observed around the depth of 300 Å. This behavior is also verified with a fluence of 3×10^{14} Sb/cm², with a slight dislocation of the maximum toward deeper regions as the temperature of the polymer was raised. It is important to note that this profile was also observed for the cases of Sn and Ag implantations, but it is not displayed in the fig. 4 of our previous paper [8]. These peaks of oxygen loss scale with the range of the implanted ions.

Behar et al. [7] have suggested that in addition to the radiation damage, chemical effects (due to bonding of the implanted ions with the molecules of the photoresist) should play an important role in the thermal behavior of implanted photoresists. Our results confirm this hypothesis. The Ag and Sn implantations produce similar damage, however only Sn seems to be effective as inhibitor of the thermal degradation of the photoresist. Due to similar ion masses, the damage produced by Sb implantation is very similar to Sn. Thus, the more effective Sb protection against thermal decomposition measured in this work (see fig. 3), seems to be associated with chemical effects.

A further comparison of the present and previous published results allows us to draw other conclusions. First, there is a threshold fluence ϕ_{th} needed to inhibit the thermal decomposition of the photoresist. This fluence depends on both, the type of photoresist and on the implanted ion species. For AZ111 photoresist the Bi threshold fluence was reported to be $\phi_{\text{th}} = 10^{14}$ Bi/cm² [7]. This number changes to $\phi = 3 \times 10^{14}$ Bi/cm² for the AZ1350 polymer. For Sn the ϕ_{th} is 5×10^{14} Sn/cm², while in the present case we found that for Sb, the ϕ_{th} is also 5×10^{14} Sb/cm².

Besides the above conclusions, a comparison of the present and previous data show that Bi is more effective in the inhibition mechanism. We showed on average Bi is ~ 30 and $\sim 20\%$ more effective in protecting the polymer film relative to Sn and Sb, respectively. This is another clear indication that chemical effects play an important role in the decomposition process of implanted photoresist films.

In summary, the results of the present experiment show that chemical effects play a crucial role in raising the decomposition temperature of implanted photoresists. On one side, we have shown that Sb implanted at a threshold fluence is able to inhibit the material loss which occurs as a consequence of thermal treatment of polymer. On the other hand, we assume, in the case of expectation of similar chemical effects (both Sb and Bi are VA elements of the periodic table) different damage levels can explain differences in degradation protection after implantation.

References

- [1] T. Venkatesan, Nucl. Instr. and Meth. B7/8 (1985) 461.
- [2] W.L. Brown, Radiat. Eff. 99 (1987) 281.
- [3] T. Venkatesan, L. Calcagno, B.S. Elman and G. Foti, in: Ion Implantation in Insulators, ed. P. Mazzoldi (North-Holland, Amsterdam, 1987) chap. 8.
- [4] R.B. Guimarães, L. Amaral, M. Behar, D. Fink and F.C. Zawislak, J. Mater. Res. 3 (1988) 1422.
- [5] R.B. Guimarães, L. Amaral, R.P. Livi, J.P. de Souza, M. Behar and F.C. Zawislak, Nucl. Instr. and Meth. B32 (1988) 419.
- [6] Y. Okayama, T. Hashimoto and T. Yoguchi, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1293.
- [7] M. Behar, L. Amaral, F.C. Zawislak, R.B. Guimarães and D. Fink, Nucl. Instr. and Meth. B46 (1990) 350.
- [8] R.L. Maltez, L. Amaral, M. Behar, R.B. Guimarães, J.H.R. dos Santos and F.C. Zawislak, Nucl. Instr. and Meth. B65 (1992) 423.
- [9] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, in: The Stopping and Range of Ions in Solids, ed. J.F. Ziegler (Pergamon, New York, 1985).
- [10] R.L. Doolittle, Nucl. Instr. and Meth. B15 (1986) 227.
- [11] R.B. Guimarães, L. Amaral, M. Behar, F.C. Zawislak and D. Fink, J. Appl. Phys. 63 (1988) 2502.

Referências

- [1] VENKATESAN, T., *Nuclear Instrument and Methods B.* v. 7/8, p. 461, 1985
- [2] BROWN, W. L., *Radiation Effects.*, v. 99, p. 281, 1987
- [3] GUIMARÃES, R. B., AMARAL, L., LIVI, R. P., SOUZA, J. P. de, BEHAR, M. e ZAWISLAK, F. C., *Nuclear Instruments and Methods B.* v. 32, p. 419, 1988
- [4] GUIMARÃES, R. B., AMARAL, L., BEHAR, M., FINK, D. e ZAWISLAK, F. C., *Journal of Material Research.* v. 3, p. 1422, 1988
- [5] ZIEGLER, F., BIRSACK, J. P. e LITTMARK, U. em *The Stopping and Range of Ions in Solids.* New York: Pergamon Press, 1985, v. 1.
- [6] GUIMARÃES, R. B., AMARAL, L., BEHAR, M., FICHTNER, P. F. P., ZAWISLAK, F. C. e FINK, D., *Journal of Applied Physics.* v. 63, p. 2083, 1988
- [7] GUIMARÃES, R. B., AMARAL, L., BEHAR, M., FINK, D. e ZAWISLAK, F. C., *Journal of Material Research.* v. 3, p. 1422, 1988
- [8] BEHAR, M., GRANDE, P. L., AMARAL L., KASCHNY, J. R., ZAWISLAK, F. C., GUIMARÃES, R. B., BIRSACK, J. P. e FINK, D., *Physical Review B.* v. 41, p. 6145, 1990
- [9] OKAYAMA, Y., HASCHIMOTO, T. e YOGUCHI, T., *J. Electrochem. Soc.* v. 125, p. 1293, 1978
- [10] CHU, Wei-Kan, MAYER, James W. e NICOLET, Marc-A. *Backscattering Spectrometry.* New York: Academic Press, 1978
- [11] DOOLITTLE, L. R., *Nuclear Instrument and Methods B.* v. 9, p. 344, 1985
- [12] CRUZ, Salvador A., *Radiation Effects.* v. 88, p. 159, 1986
- [13] BOHR, N., *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* v. 18, p. 8, 1948
- [14] MOLIERE, G., *Z.f. Naturforsch A.* v. 2, p. 133, 1947
- [15] LENZ, W., *Z.f. Physik.* v. 77, p. 713, 1932

- [16] JENSEN, H., *Z.f. Physik.* v. 77, p. 722, 1932
- [17] MARICH, N. H., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* v. 46, p. 356, 1950
- [18] O'CONNOR, D. J., MCDONALD, R. e BIRSACK, J. P., *Nuclear Instruments and Methods B.* v. 15, p. 14, 1986
- [19] BETHE, H., *Ann. Phys.* v. 5, p. 325, 1930
- [20] BETHE, H. e ASHKIN, J., *Experimental Nuclear Physics.* New York: Wiley, v.1, E. Segré (Ed.), 1953
- [21] BETHE, H., *Physical Review* v. 89, p. 1256, 1953
- [22] INOKUTI, M., DEHMER, J. L., e HANSON, J. D., *Physical Review A.* v. 23, p. 95, 1981
- [23] DEHMER, J. L., INOKUTI, M. e SAXON, R. P., *Physical Review A.* v. 12, p. 102, 1975
- [24] ZIEGLER, J. F., *Nuclear Instruments and Methods.* v. 168, p. 17, 1980
- [25] KREUSSLER, S., VARELAS, C. e BRANDT, W., *Physical Review B.* v. 23, p. 82, 1981
- [26] BRANDT, W. e KITAGAWA, M., *Physical Review B.* v. 25, p. 5631, 1982
- [27] FIRSOV, O. B., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* v. 36, p. 1517, 1959
- [28] LINDHARD, J. e SCHARFF, M., *Physical Review* v. 124, p. 128, 1961
- [29] BRAGG, W. H. and KLEEMAN, R., *Phil. Mag.* v. 10, p. S318, 1905
- [30] ZIEGLER, J. F. e MANOYAN, J. M., *Nuclear Instruments and Methods B.* v. 33, p. 215, 1988
- [31] COWIE, J. M. G., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials.* Billing and Sons Ltda, 1973
- [32] VENKATESAN, T., CALGAGNO, L., ELMAN, B. S. e FOTI, G. Ion Beam Effects in Organic Molecular Solids and Polymers. In MAZZOLDI, P. e ARNOLD, George W. ed. *Ion Beam Modification in Isolant.* Amsterdam: Elsevier, 1987. v. 2, cap. 8, p. 301.
- [33] MLADENOV, G. M. e EMMOTH, B., *Applied Physics Letters.* v. 38, p. 1000, 1981
- [34] CHAPIRO, Adolphe, *Nuclear Instruments and Methods B.* v. 32, p. 111, 1988

- [35] HALL, T. M., WAGNER, A. e THOMPSON, L. F., *Journal of Applied Physics*. v. 53, p. 3997, 1982
- [36] Shipley Company, 2300 Washington Street, Newton, MA 02162
- [37] DILL, Frederick H, *IEEE Transactions on Eletron Devices*. v. ED-22, n. 7, Julho 1975
- [38] BOMSIDE, D. E., MASCOSKO, C. W. e SCRIVEN, L. E., *J. Imaging Thecnology*. v. 13, p. 122, 1987
- [39] High Voltage Engineering Europe B. V., P. O. Box 99, 3800 AB Amersfoort, The Netherlands.
- [40] SANTRY, D. C. e WERNER, R. D., *Nuclear Instruments and Methods B*. v. 178, p. 523, 1980
- [41] SHEWMON, Paul G., *Diffusion in Solids*, New York: McGraw-Hill Book Company, 1963
- [42] SMITH, G. D., *Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Method*, Oxford: Claredon, 1978. segunda edição
- [43] GRANDE, P. L., ZAWISLAK, F. C., FINK, D. and BEHAR, M., *Nuclear Instruments and Methods B*. v. 61, p. 282, 1991
- [44] BEHAR, M., AMARAL, L., KASCHNY, J. R. e ZAWISLAK, F. C., *Physics Letters A*. v. 48, p. 104, 1990