

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física

**Estudo de difusão de impurezas introduzidas por
implantação iônica em polímeros***

Márcio Ronaldo Farias Soares

Tese realizada sob a orientação dos Drs. Moni Behar e Lívio Amaral, e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, Abril de 2003.

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*Aos meus pais, Enio e Dileta.
A minha Paula, pelo seu amor...*

Agradecimentos

Aos Doutores Moni Behar e Lívio Amaral pela orientação.

Ao Dr. Jorge Kaschny pelo agradável convívio, amizade, ensinamentos e discussões.

Ao Dr. Dietmar Fink por sua ajuda, amizade e presteza, principalmente por ser uma pessoa humana fantástica fora do comum.

Ao Dr. Marcos Vasconcellos pela valorosa ajuda e orientação, também por me convencer a não mandar tudo para além da imaginação...

Ao meu irmão Marcos Soares e ao Paulo Emanuel G. C. e Silva Jr. pelo valoroso convívio, amizade, conselhos e cafezinho.

Ao corpo técnico do Laboratório de Implantação Iônica: Agostinho Bulla, Clodomiro Castello, Paulo Borba e André Luis do Prado pela paciência e amizade.

Aos funcionários da biblioteca do Instituto de Física.

Aos valorosos colegas de grupo: Leandro L. Araújo, Douglas L. da Silva, Daniel Baptista, Márcio Mörschbacher, João Marcelo Lopes, Uilson S. Sias, Eduardo C. Moreira, Gustavo Azevedo e Lúcio Farenzena, pelo agradável convívio e indignação geral.

Aos colegas da M215, Lúcio Minoru Tozawa, Marcelo Thielo, Günther Gerhardt e o membro honorário Antônio Endler, pela grande amizade, discussões e ao “espírito humano” destas pessoas.

Ao Dedalus, por ser pai de Icarus...

A Niccolò Maquiavel, que foi um grande físico renomado e pesquisador IA do CNPq.

Enfim, a todo aquele que conseguiu me aturar até o presente, inclusive a mim.

RESUMO

No presente trabalho estudamos de forma sistemática a difusão de impurezas em filmes poliméricos usando as técnicas de implantação iônica e análise por feixe de íons, retroespalhamento Rutherford e de perfil de profundidade por nêutrons. Com este propósito foram implantadas e realizadas medidas em diferentes intervalos de temperatura para diferentes sistemas como (Au, Ag) no fotoresiste AZ1350, (Bi, Eu, Er, B) no fotoresiste S1813 e (Xe, Kr) no termoplástico Poliestireno.

Como resultado mostrou-se que para implantações em baixas energias e fluências Au, Ag seguem uma difusão regular. Os valores obtidos para os parâmetros de difusão são semelhantes indicando assim um mecanismo de difusão verdadeiramente atômico. É mostrado também que com o aumento da fluência, devido aos danos gerados pelo processo de implantação, átomos são aprisionados na região implantada levando a um mecanismo de difusão por aprisionamento e liberação. Contudo, mostrou-se que a energia de ativação indica que este processo de difusão ainda é de caráter atômico. Da análise dos valores de D observamos um efeito de massa associado onde $D(T)_{Au} < D(T)_{Ag}$, pois a massa de Ag é duas vezes menor que a de Au.

Para os elementos como Bi, Eu e Er, considerados quimicamente mais ativos que Au, não foram observados efeitos de possíveis ligações químicas nestes sistemas. Valores de energia de ativação de Bi apresentaram-se próximos aos de Au para as fluências de implantação aplicadas, o mesmo ocorrendo para a difusão de Er e Eu.

O B mostrou que depois de implantado difunde durante ou imediatamente após a implantação. Difusão esta dada na presença de armadilhas saturáveis induzidas por radiação, indo além da difusão térmica, por ordem de magnitude de $\approx 10^{-12}$, contra $\approx 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente.

Quanto a Xe e Kr, observou-se que estes também difundem durante ou imediatamente após a implantação, e que a fração do gás retido no pico depende da fluência implantada. Implantações em baixa temperatura (80 K) e posteriores análises foram determinados *in situ* por RBS na faixa de 80 a 300 K. Verificou-se que a difusão segue um perfil regular.

Em cada caso mostrou-se que a dependência dos valores de D como função da temperatura segue um comportamento tipo Arrhenius, com valores de energia de ativação para os metais (Au, Ag, Bi) entre 580 e 680 meV, para os lantanídeos (Er, Eu) valores entre 525 a 530 meV, para o semi-metal (B) 100 meV, e finalmente para os gases nobres Kr e Xe entre 40 e 67 meV.

ABSTRACT

In the present work we studied in a systematic way the diffusion of impurities in polymeric films using the techniques of ion implantation and analysis by ion beams, Rutherford backscattering and neutrons depths profiling. With this purpose the impurities were implanted in different systems as (Au, Ag) in the photoresist AZ1350, (Bi, Eu, Er, B) in the photoresist S1813 and (Xe, Kr) in the thermoplastic Polystyrene.

The results show that for implantations at low energy and fluencies Au and Ag follow a regular diffusion. The values obtained for the diffusion parameters are similar indicating diffusion due to an atomic mechanism. It is also shown that with the increase of the fluence, due to the damage generated by the implantation process, atoms are trapped in the implanted region. Then they diffuse following a trapping and detrapping mechanism. However, it was shown that the activation energy indicates that this diffusion process is still of atomic character. With the analysis of the values of D we observed a mass effect since $D(T)_{Au} < D(T)_{Ag}$, due to the fact that the mass of Ag is twice smaller than the one of Au.

For the elements as Bi, Eu and Er, considered chemically more reactives than Au, effects of possible chemical bonding were not observed. The values to activation energy for Bi are similar to the Au one, and the same behavior was observed for the diffusion of Er and Eu.

Ions of B diffuse during or immediately after the implantation. This diffusion is induced by the radiation in the presence of saturable traps. It is one order of magnitude smaller than thermal diffusion typically $\approx 10^{-12}$ against $\approx 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Ions of Xe and Kr, implanted into polymers also diffuse during or immediately after the implantation, and the fraction of the gas retained depends on the implanted fluency. Implantations in low temperature (80 K) and after that analysis were done *in situ* for RBS, in the range of 80 to 300 K. It was verified that the diffusion follows a regular profile.

In each case it was shown that the dependence of the values of D as function of the temperature follows a typical Arrhenius behavior, with values of activation energy for the metals (Au, Ag, Bi) between 580 and 680 meV, for the lanthanides (Er, Eu) values between 525 to 530 meV, for the semi-metal (B) 100 meV, and finally for the noble gases Kr and Xe between 40 and 67 meV.

INTRODUÇÃO

Atualmente, os materiais poliméricos vêm aumentando em grande número sua aplicabilidade industrial. O volume de materiais poliméricos usados e a relação de produtos gerados, já excedem o volume de metais empregados no mundo industrializado [22]. Toda esta importância é baseada nas inúmeras propriedades físicas e químicas que estes materiais apresentam, juntamente aos seus baixos custos de produção e processamento industrial [23]. Desta forma os polímeros surgem, em muitos casos como materiais alternativos, substituindo metais e cerâmicas, estando presentes tanto em produtos de uso diário - fibras, adesivos, filmes plásticos e borrachas, como em dispositivos de tecnologia de ponta, nas áreas de eletro e optoeletrônicos, microeletrônica e micromecânica.

Portanto, o estudo sistemático da difusão de diferentes elementos em polímeros é de fundamental interesse, tanto de física básica, como de aplicação tecnológica [69]. Aplicações tecnológicas como anteriormente mencionadas, por exemplo, podem ser encontradas em microeletrônica, onde polímeros como poliamidas são usadas como dielétricos em uma enorme variedade de circuitos integrados. Outras aplicações, como plásticos metalizados, são hoje usadas em tecnologias de discos-laser. Mais recentemente há um crescente interesse em compostos que consistem de camadas finas de nanoaglomerados metálicos em materiais poliméricos.

Por outro lado, o interesse na pesquisa básica sobre a difusão de impurezas em polímeros está relacionada à combinação de materiais diferentes. Enquanto os metais, por exemplo, formam estruturas cristalinas muito densas, os polímeros, por sua vez, formam estruturas abertas e ligadas por forças fracas, tipo Van der Waals. Estudos de difusão de metais em polímeros têm mostrado que metais reativos atuam como barreiras efetivas de difusão [69]. Já átomos isolados de metais menos reativos difundem profundamente através do polímero em temperaturas elevadas. Entretanto, uma pronunciada tendência à agregação inibe, na maioria dos casos, a difusão atômica, dando lugar à formação de “clusters” e a mecanismos de difusão mais complexos [70-75].

Assim, a fim de aprofundar o conhecimento dos mecanismos de difusão de metais e outras impurezas em polímeros, o objetivo básico deste trabalho é estudar a difusão de impurezas implantadas em polímeros. Os resultados assim obtidos permitem estudar detalhadamente se a difusão segue as leis de Fick, na presença ou não de uma difusão atômica regular. Ou seja, a introdução finamente controlada de impurezas através da técnica de implantação iônica e a análise detalhada, associada às técnicas experimentais – retroespalhamento Rutherford (RBS) e de perfil de profundidade por nêutrons (NDP), é o que nos permite realizar um estudo de modo sistemático. Os outros objetivos conectados ao principal são o de estudar os efeitos da presença de danos nos mecanismos de difusão, bem como os efeitos de massa atômica e da influência de possíveis ligações químicas. Neste trabalho usamos diferentes espécies atômicas como Au (metal nobre), Ag, Bi, Eu e Er, gases nobres como Xe e Kr, e um elemento leve como o B implantado em diferentes polímeros.

Objetivando a apresentação e a compreensão deste trabalho, o mesmo está organizado em cinco capítulos, distribuídos da seguinte forma: No primeiro capítulo é apresentado um resumo sobre alguns conceitos básicos da interação de íons energéticos com a matéria. No segundo capítulo, são abordados os efeitos da irradiação e implantação iônica em polímeros, bem como apresentadas algumas características gerais básicas sobre os mesmos, quanto a sua caracterização, propriedades e classificação. O terceiro capítulo se detém nos procedimentos e condições experimentais, como preparação de amostras e desenvolvimentos técnicos realizados em laboratório. Juntamente com um resumo dos princípios físicos fundamentais das técnicas de análise por RBS e NDP. No quarto capítulo são apresentados os resultados experimentais, com a aquisição e análise dos perfis em profundidade realizados nos sistemas (Au, Ag) no fotoresiste AZ1350, (Bi, Er, Eu, B) no fotoresiste S1813 e de (Xe, Kr) em Poliestireno. Por fim, as discussões e as conclusões deste trabalho são apresentadas no quinto e último capítulo. Detalhamentos sobre Leis de Fick, Análises de dados são apresentados nos apêndices A e B respectivamente.

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	iii
Introdução	iv

Capítulo I: *Interação de íons energéticos com a matéria*

1.1- Introdução	1
1.2- Processos de perda de energia	1
1.3- Poder de freamento nuclear	3
1.4- Potencial interatômico	6
1.5- Poder de freamento eletrônico	9
1.6- Poder de freamento em materiais compostos	12
1.7- Alcances e distribuição espacial de íons implantados	14

Capítulo II: *Efeitos de irradiação e implantação iônica em polímeros*

2.1- Introdução	17
2.2- Conceitos básicos sobre polímeros	18
2.3- Efeitos de irradiação em polímeros	26
2.4- Sensibilidade e resistência química frente às radiações	27
2.5- Bombardeamento iônico de polímeros	28
2.5.1- Aspectos gerais	28
2.5.2- Mecanismos de cisão e “crosslinking”	32
2.5.3- Perda de material e influência do oxigênio	33

Capítulo III: *Procedimentos experimentais*

3.1- Introdução	36
3.2- Técnica de análise por retroespalhamento Rutherford (RBS)	36
3.2.1- Conceitos fundamentais	37
3.2.1.1- Fator cinemático	37
3.2.1.2- Seção de choque de espalhamento	39
3.2.1.3- Seção de choque de freamento	41
3.2.1.4- Seção de choque de freamento em alvos compostos	44
3.2.1.5- Flutuações estatísticas na perda de energia - “straggling”	46
3.2.1.6 Altura de um sinal para uma amostra composta	47
3.2.2- Instrumentação eletrônica	48
3.3- Técnica de análise por perfil de profundidade por nêutrons (NDP)	50
3.3.1- Conceitos fundamentais	51
3.3.2- Instrumentação eletrônica	52
3.4- Preparação das amostras	52
3.4.1- Fotoresiste AZ1350 e S1813	56
3.4.2- Poliestireno (PS)	57
3.5- Desenvolvimento técnico realizado no laboratório	59

Capítulo IV: *Resultados experimentais*

4.1- Introdução	62
4.2- Detalhes experimentais	62
4.3- Aquisição e análise de dados	63
4.3.1 Difusão regular	63
4.3.2 Difusão não regular	64
4.4- Experimentos com fotoresiste AZ1350 e S1813	66

4.4.1- Difusão de Au em AZ1350	66
4.4.2- Difusão de Ag em AZ1350	71
4.4.3- Difusão de Bi, Er e Eu em S1813	76
4.4.4- Difusão de B em S1813	83
4.4.4.1 - Distribuições provenientes diretamente da implantação	85
4.4.4.2 - Difusão térmica	86
4.4.4.3 - Reconstrução tomográfica	90
4.5- Estudo de retenção e difusão de gases nobres em poliestireno - PS	92
4.5.1- Retenção de Xe e Kr à temperatura ambiente	93
4.5.2- Difusão de Xe e Kr em PS	95

Capítulo V: *Discussões e conclusões*

5.1- Introdução	101
5.2- Discussões	102
5.2.1- Difusão de impurezas em AZ1350 e S1813	102
5.2.2- Difusão de impurezas em PS	109
5.3- Conclusões	111

APÊNDICES:

Apêndice A: Leis de Fick	113
Apêndice B: Análise de dados	117
Apêndice C: Publicações relacionadas com essa Tese	121

REFERÊNCIAS	134
-------------	-----

CAPÍTULO I

Interação de íons energéticos com a matéria

1.1 Introdução

O conhecimento do processo de interação de íons energéticos com a matéria é importante não somente do ponto de vista da física básica como também na tecnologia aplicada à modificação e análise de materiais por feixe de íons. Há várias décadas se reconhece que a incidência de um feixe de íons sobre um material pode provocar profundas alterações em suas propriedades físico-químicas, tais como alterações em sua condutividade elétrica, composição e características óticas e mecânicas. Estas alterações surgem basicamente como o resultado da interação dos íons incidentes com os átomos que compõem o material. Portanto, para o entendimento dos processos pelos quais ocorrem estas modificações, são essenciais conhecermos os mecanismos de interação existentes entre os íons incidentes (*projéteis*) e os átomos do material (*alvos*).

1.2 Processos de perda de energia

Um íon acelerado até uma determinada energia E_0 , ao penetrar em um material alvo passa a colidir sucessivamente com os diversos átomos da sua estrutura, sofrendo uma gradual perda de energia. Considerando um alvo de composição conhecida e de espessura Δx , sendo ΔE a diferença de energia antes e depois da passagem de um feixe de partículas monoenergéticas por este alvo. A *perda de energia por unidade de comprimento*, ou *poder de freamento*, na energia E do feixe incidente é, então, definida como:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \left. \frac{dE}{dx} \right|_E, \quad (1.1)$$

para aquele particular projétil, meio e energia.

O freamento devido à perda de energia se dá por dois tipos de processos distintos considerados não correlacionados: um processo elástico, chamado de *freamento nuclear* e um processo inelástico, chamado *freamento eletrônico*. O processo de freamento nuclear é relativo as sucessivas colisões, consideradas binárias entre o projétil e os átomos do material, ou seja, a energia do projétil é transferida ao material basicamente sob a forma de energia cinética. Já o processo de freamento eletrônico é atribuído as interações entre o projétil e os elétrons do material, originando basicamente processos de ionização e excitação eletrônica.

Portanto o poder de freamento total é dado pela soma destas duas contribuições nuclear e eletrônica, ou seja:

$$\frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_n + \left. \frac{dE}{dx} \right|_e, \quad (1.2)$$

A partir de uma grande base de dados experimentais, é possível observar o comportamento de dE/dx em função da energia do íon, representada esquematicamente na figura 1.1. Qualitativamente, podemos dividir esse comportamento em três regiões.

Na região dita de baixa energia ($E_0 < 25$ keV/uma), observa-se que a contribuição mais significativa é devida ao processo de freamento nuclear, sendo adequadamente descrita pela teoria desenvolvida por Ziegler, Biersack e Littmark [1]. Entretanto na região de alta energia ($E_0 > 200$ keV/uma), a principal fonte de perda de energia é devido à interação eletrônica e seu comportamento muito bem reproduzido pela teoria de Bethe-Bloch [2]. O processo de freamento na região de energias intermediárias entre ($25 < E_0 < 200$ keV/uma), devido aos mecanismos participarem de forma competitiva, torna-se um problema de natureza mais complexa. No entanto, como esta é uma faixa de energia bastante utilizada experimentalmente, muitas estimativas empíricas e semi-empíricas são feitas baseadas em uma recompilação sistemática de dados experimentais [3].

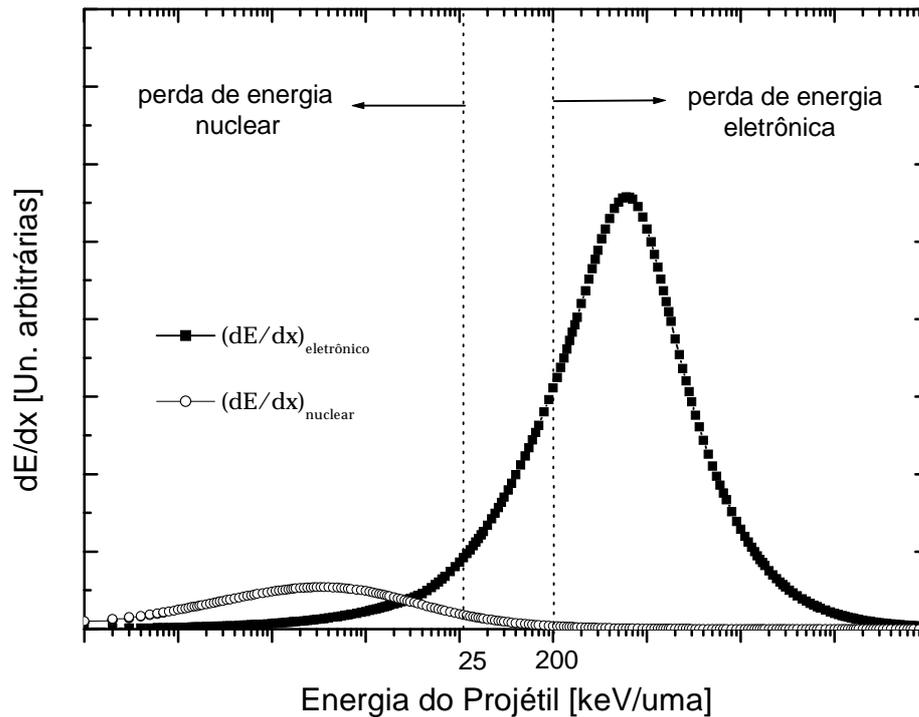


Fig. 1.1: Ilustração do comportamento do poder de freamento nuclear e eletrônico em função da energia do projétil, E_0 .

A seguir trataremos separadamente os processos de freamento.

1.3 Poder de freamento nuclear

Este processo de transferência de energia entre íons incidentes e átomos alvos, baseado em colisões elásticas não correlacionadas, é que governa a direção do íon espalhado e a do átomo alvo após a colisão.

Sem o conhecimento prévio da forma do potencial de interação, aplicando as leis de conservação de energia e momento é possível estabelecer para a energia cinética uma relação entre o ângulo de espalhamento no sistema de coordenadas de centro de massa θ_{CM} e a energia transferida do projétil para o alvo, dada por [1]:

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 \sin^2\left(\frac{\theta_{CM}}{2}\right), \quad (1.3)$$

onde M_1 é a massa do projétil, M_2 a massa do alvo e E_0 a energia cinética inicial do projétil, considerando o átomo alvo em repouso.

Nas figuras 1.2a e 1.2b é mostrado o processo de colisão, visto segundo o referencial do laboratório e do referencial do centro de massa do sistema (CM), onde a distância b é chamada parâmetro de impacto.

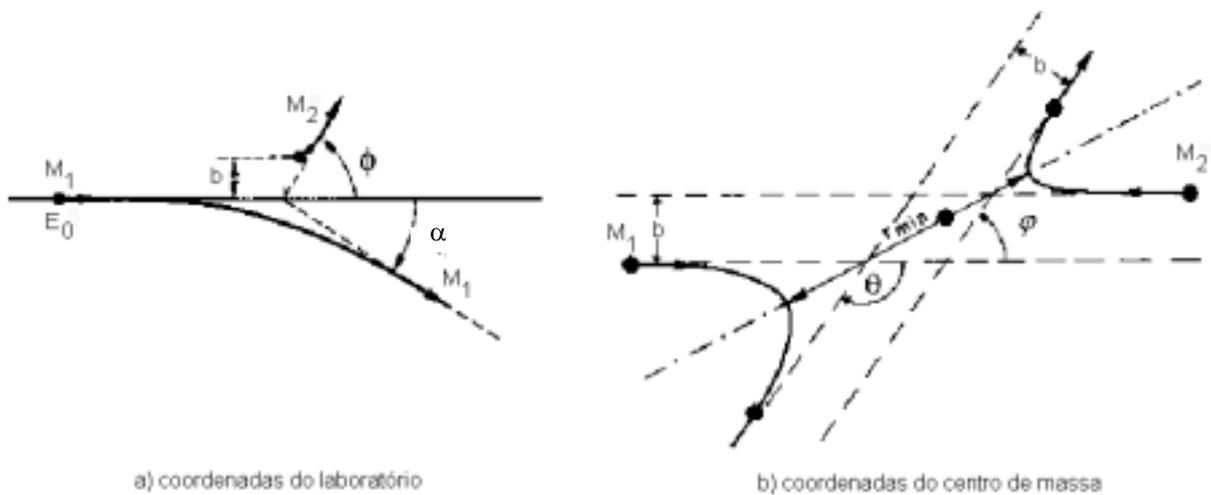


Fig. 1.2: Processos de colisão de dois corpos observados segundo os referenciais: a) do laboratório e b) do centro de massa.

Usando o conceito de *seção de choque diferencial* de um dado evento de espalhamento, chega-se à seguinte expressão para o poder de freamento,

$$\frac{dE}{dx}\Big|_n = \rho_T \left(\int_{\text{possíveis-eventos}} T d\sigma \right) E_0, \quad (1.4)$$

onde $d\sigma$ é a seção de choque diferencial do evento, T é a energia transferida ao átomo alvo durante o evento e ρ_T é a densidade de átomos alvo. Neste caso os eventos são aqueles onde o projétil colide com um parâmetro de impacto entre b e $b+db$ (definindo uma distância

transversal de incidência entre o projétil e o centro espalhador), sendo espalhado 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:

$$d\sigma = bdbd\phi . \quad (1.5)$$

Introduzindo a expressão (1.5) em (1.4) e considerando simetria azimutal do problema, chega-se à expressão:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_n = 2\pi\rho_T \int T(b)bdb , \quad (1.6)$$

É mais usual utilizar o conceito de *seção de choque de freamento* ε por ser um parâmetro independente da densidade volumétrica de átomos no alvo¹. Ele está relacionado com o poder de freamento através da seguinte expressão:

$$\frac{dE}{dx} = \rho_T \varepsilon(E) , \quad (1.7)$$

que, em termos da seção de choque de freamento, a equação (1.6) passa a ser escrita como:

$$\varepsilon_n(E) = 2\pi \int T(b)bdb , \quad (1.8)$$

Agora, para relacionar o ângulo de espalhamento θ_{CM} com o parâmetro de impacto, a fim de obter $T = T(b)$, usa-se a expressão:

$$\theta_{CM} = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{bdr}{r^2 \sqrt{[1 - V(r)/E_C - b^2/r^2]}} , \quad (1.9)$$

onde $V(r)$ é o potencial de interação (ou potencial de espalhamento), E_C é a energia cinética inicial no movimento relativo, que coincide com a energia cinética inicial no referencial do centro de massa ($E_C = M_C V_0^2$; $M_C = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$). A expressão (1.9) é chamada de *integral de espalhamento* e é válida para potenciais de espalhamento central. Ela nos mostra

¹ É comum na literatura encontrar a letra S para representar seção de choque de freamento. Aqui optou-se pela letra grega ε , seguindo a referência [4].

que para obtermos $\theta_{CM} = \theta_{CM}(b)$ (e conseqüentemente $T = T(b)$), é fundamental o conhecimento do potencial de interação $V(r)$ para o cálculo do poder de freamento nuclear.

1.4 Potencial interatômico

O conhecimento do potencial de interação entre átomos é fundamental na descrição de processos que envolvem colisões atômicas [1, 2, 5]. Este potencial é usado no cálculo do poder de freamento nuclear, $(dE/dx)_n$, freqüentemente empregado em modelos estatísticos de interação de íons com a matéria.

Durante uma colisão, ocorre a superposição de duas distribuições de cargas eletrônicas devidas a cada um dos átomos envolvidos, formando o que se pode chamar de uma quase molécula. Isto faz com que a determinação do potencial de interação se torne dependente da combinação projétil-alvo considerada, ou seja, cada sistema terá o seu próprio $V(r)$, 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.

Entre as diversas abordagens propostas para o problema, destaca-se a contribuição de Lindhard, Nielsen e Schaff [6], que propõe uma expressão universal para o potencial de interação, válida para qualquer combinação projétil-alvo, onde o potencial $V = V(r)$, é escrito como sendo um termo coulombiano V_c , devido à interação entre os núcleos atômicos Z_1 e Z_2 de cargas positivas, multiplicado por uma função de blindagem definida $\Phi = \Phi(r)$, tal que a uma certa distância relativa r entre os núcleos, ela forneça a razão entre o potencial $V(r)$ e o potencial coulombiano, ou seja:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi(r) \quad (1.10)$$

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

É importante salientar que um potencial puramente coulombiano pode ser usado, se a velocidade do íon exceder muito a velocidade dos elétrons no átomo alvo. Caso contrário, a blindagem do núcleo deve ser considerada.

A forma da função de blindagem interatômica $\Phi(r)$ está diretamente relacionada ao modo com que é avaliada a blindagem causada pelos elétrons pertencentes à coroa eletrônica dos átomos. Esta avaliação depende do modo com que é estimada a densidade de carga eletrônica ao redor dos núcleos.

Dos vários métodos usados para o cálculo desta densidade de carga, destacam-se as aproximações baseadas no modelo atômico de Thomas-Fermi, e os cálculos do tipo Hartree-Fock.

A função de blindagem $\Phi(r)$ pode ser descrita em termos da variável reduzida ou raio efetivo, $x = r/a$, onde a é uma constante para um dado par atômico chamada de *parâmetro de blindagem* ou *comprimento de blindagem*, onde $a = a(Z_1, Z_2)$. Por exemplo, pode-se citar os comprimentos de blindagem mais utilizados até 1985, os propostos por Bohr, Firsov e Lindhard, respectivamente:

$$a_B = \frac{a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})}; \quad a_F = \frac{0,8854a_0}{(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}}; \quad a_L = \frac{0,8854a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}. \quad (1.11)$$

Abaixo estão representadas algumas funções de blindagem propostas por Bohr [7], Moliere [8], Lenz-Jensen^{2,3} e Thomas-Fermi [9], respectivamente:

$$\begin{aligned} \Phi_B(r) &= \exp(-x); \\ \Phi_M(r) &= 0,35 \exp(-0,3x) + 0,55 \exp(-1,2x) + 0,1 \exp(-6x); \\ \Phi_{LJ}(r) &= 0,746 \exp(-1,038x) + 0,2433 \exp(-0,3876x) + 0,01018 \exp(-0,206x); \\ \Phi_{TF}(r) &= \left[1 + (x^3/144)\lambda/3\right]^{-3/\lambda}, \text{ com } \lambda = 0,8034. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Atualmente a função de blindagem mais usada é a proposta por Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL) [1], pois é a que possibilita um melhor acordo com valores experimentais em toda gama de combinações projétil-alvo e energias. ZBL propuseram uma função analítica

² LENZ, W. *Z. F. Physik*, v.77, p. 713, 1932.

³ JENSEN, H. *Z. F. Physik*, v.77, p. 722, 1932.

que melhor representa o potencial interatômico entre átomos. Para tanto, foram considerados aleatoriamente 261 pares de elementos das 8100 combinações íon-alvo possíveis. A partir disto foi usado um modelo teórico para o cálculo das funções de blindagem, baseado na avaliação de integrais que envolvem distribuições eletrônicas de cargas atômicas. Definiu-se então uma função que melhor se ajustava a todas as situações, denominada *função de blindagem universal*:

$$\Phi_U(r) = 0,1818 \exp(-3,2 x) + 0,5099 \exp(-0,9423 x) + 0,2802 \exp(-0,4028 x) + 0,02817 \exp(-0,2016 x), \quad (1.13)$$

onde a distância universal reduzida x é definida como r/a_U com :

$$a_U = \frac{0,8854 a_0}{(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})}, \quad \text{e} \quad a_0 = 0,529 \text{ \AA} \text{ (raio de Bohr)}. \quad (1.14)$$

A figura 1.3 mostra a função de blindagem universal definida por (1.13) comparada com as funções de blindagem sugeridas historicamente e definidas por (1.12).

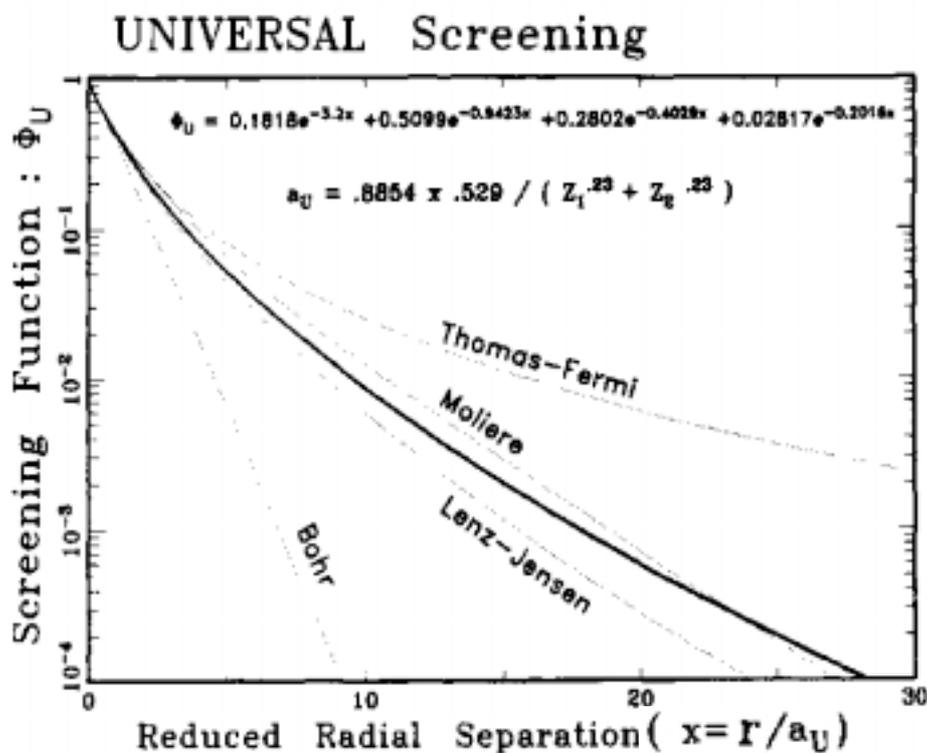


Fig. 1.3: Função blindagem universal (linha contínua) e funções blindagem históricas (linhas tracejadas).

A função de blindagem universal foi comparada a 106 potenciais determinados experimentalmente, obtendo-se os desvios padrão listados na tabela 1.1, abaixo.

Potencial $V(r)$	Comprimento de blindagem	Desvio padrão teórico/experimental
Moliere	Firsov	237%
Lenz-Jensen	Firsov	142%
Universal	Universal	5%

Tab. 1.1: Comparação dos potenciais de Moliere, Lenz-Jensen e universal (ZBL) com potenciais determinados experimentalmente.

A expressão final obtida por ZBL, para o potencial de interação é muito usada tanto para o cálculo do poder de freamento nuclear quanto para a determinação do ângulo de deflexão do projétil, conforme a seção 1.3 anterior.

1.5 Poder de freamento eletrônico

O processo de freamento eletrônico consiste na perda de energia pelo projétil devido a sua interação com os elétrons do alvo ao longo de sua trajetória no material. Estando os elétrons ligados aos átomos-alvo, a transferência de energia pode se dar por processos de perda de carga, geração de fônons, ionização e excitação atômica [1, 2, 10], dependendo da faixa de energia em que se encontra o projétil.

A primeira abordagem para o problema baseia-se em um tratamento clássico, considerando uma interação puramente coulombiana entre o projétil e um elétron livre [10]. Neste mesmo contexto clássico, Bohr [1, 11] adicionalmente propõe que os elétrons estejam harmonicamente ligados aos núcleos.

De maneira análoga na seção 1.3, onde utilizando o conceito de seção de choque de freamento, está relacionado com o poder de freamento da seguinte forma, sendo:

$$\frac{dE}{dx} = \rho_T \varepsilon(E) \rightarrow \varepsilon_e(E) = \frac{1}{\rho_T} \left(\frac{dE}{dx} \right)_e, \quad (1.15)$$

onde ε_e é a seção de choque de freamento eletrônico segundo Bohr, dado por:

$$\varepsilon_e = \left(\frac{4\pi Z_1^2 e^2}{m_e v_1^2} \right) B \quad ; \quad B = Z_2 \ln \left(\frac{m_e v_1^3}{Z_1 e^2 \omega} \right), \quad (1.16)$$

sendo, v_1 é a velocidade do projétil de massa m_1 , obtida por:

$$v_1 = \sqrt{\frac{2E_0}{m_1}}, \quad (1.17)$$

m_e é a massa do elétron, Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e alvo, e ω é uma frequência média, definida com base nas frequências características das cargas harmonicamente ligadas aos núcleos atômicos, e B é uma função do alvo e da velocidade do projétil.

Posteriormente Bethe [12] desenvolveu uma teoria quântica para o processo de freamento eletrônico, baseando-se na aproximação de Born. A teoria de Bethe aplica-se em colisões de alta energia onde a ionização dos átomos do alvo é a principal fonte de perda de energia não-relativística, e sua equação para o poder de freamento eletrônico é dada por:

$$\varepsilon_e = \left(\frac{4\pi Z_1^2 e^2}{m_e v_1^2} \right) B \quad ; \quad B = Z_2 \ln \frac{(2m_e v_1^2)}{\langle I \rangle}, \quad (1.18)$$

onde $\langle I \rangle$ é a energia média de ionização que caracteriza o alvo. Desta maneira, a fórmula de Bethe fica restrita aos casos onde a velocidade do projétil é muito maior que a dos elétrons do alvo, existindo outras teorias para os demais casos [13-15], onde muitas delas estão baseadas na aproximação de Born que leva em consideração termos de ordem superior. No entanto, grande parte dos tratamentos teóricos propostos falham na descrição do processo de freamento eletrônico nas regiões de energia baixa e intermediária. Somente teorias que vão além destes métodos de aproximação possuem sucesso, entretanto, sendo estas restritas a alguns casos particulares [13-15]. Com base na existência de uma grande quantidade de dados

experimentais, mostra-se mais prático usar procedimentos semi-empíricos do que realizar cálculos a partir dos primeiros princípios.

Neste contexto, segundo o procedimento proposto por ZBL [1], usa-se a *seção de choque de freamento eletrônico de prótons* como [16]:

$$\varepsilon_{e(p)}(E) = \frac{\varepsilon_{Lo}\varepsilon_{Hi}(E)}{\varepsilon_{Lo}(E) + \varepsilon_{Hi}(E)}, \quad (1.19)$$

onde $\varepsilon_{Lo}(E)$ e $\varepsilon_{Hi}(E)$ são obtidos a partir das relações abaixo:

$$\varepsilon_{Lo}(E) = C_1E^{C_2} + C_3E^{C_4}; \quad (1.20)$$

$$\varepsilon_{Hi}(E) = C_5E^{-C_6} \ln(C_7/E + C_8E). \quad (1.21)$$

Os coeficientes de ajuste numérico, C_i ($i=1, 2, 3, \dots, 8$), dependem entre outros fatores do número atômico Z_2 do alvo, estando seus valores tabelados na literatura corrente [1, 16]. Estes valores são periodicamente revisados para que sejam levados em consideração resultados experimentais mais recentes.

Para prótons de baixa energia ($E_0 \leq 25$ keV), os resultados experimentais mostram que o poder de freamento eletrônico é crescente com a velocidade do projétil, sendo a respectiva seção de freamento dada por [1]:

$$\varepsilon_{e(p)}(E) = \varepsilon_{e(p)}(E = 25keV) \left(\frac{E}{25keV} \right)^\gamma, \quad (1.22)$$

onde $\gamma = 0,45$ para alvos com $Z_2 > 6$ e $\gamma = 0,25$ para $Z_2 < 6$.

Para projéteis mais pesados o tratamento proposto consiste na obtenção da seção de choque de freamento eletrônico a partir de um reescalonamento da respectiva seção de choque de freamento eletrônico para prótons, de forma consistente com os dados experimentais disponíveis.

Este reescalonamento baseia-se no tratamento proposto por Brandt e Kitagawa [17], e consiste basicamente, na determinação da chamada carga efetiva, Z_{ef} do projétil. A seção de freamento é então obtida a partir da expressão:

$$\varepsilon_e(v_1) = Z_{ef}^2 \varepsilon_{e(p)}(v_1). \quad (1.23)$$

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

Portanto, a partir da compilação sistemática de dados experimentais [16, 17] obtemos finalmente um algoritmo capaz de fornecer o valor de $\varepsilon_e = \varepsilon_e(E)$ para qualquer combinação projétil-alvo desejada. Este algoritmo consta nas referências [1, 16, 17].

1.6 Poder de freamento em materiais compostos

Como anteriormente mencionado, o poder de freamento total é a soma das contribuições de ambos os processos de freamento nuclear e eletrônico podendo ser escrito como:

$$\frac{dE}{dx} = \rho_T \cdot (\varepsilon_n(E) + \varepsilon_e(E)), \quad (1.24)$$

sendo $\varepsilon_t(E) = \varepsilon_n(E) + \varepsilon_e(E)$ a chamada seção de choque total de freamento.

No caso de alvos compostos, usa-se comumente para o cálculo de $\varepsilon_t(E)$ a chamada regra de Bragg, que consiste em uma média ponderada dos valores das seções eficazes de freamento total de cada espécie atômica em separado. Por exemplo, para o composto $(A_{n1}^1, A_{n2}^2, A_{n3}^3, \dots, A_{nk}^k)$, temos:

$$\varepsilon_t(E) = \frac{\sum_{j=1}^k n_j \varepsilon_t^j(E)}{\sum_{j=1}^k n_j}, \quad (1.25)$$

onde o índice $j(j=1,2,3,\dots,k)$ designa cada elemento A_j que compõe o material, sendo n_j sua respectiva proporção.

Cabe salientar que a regra de Bragg leva em consideração somente a estequiometria do composto desconsiderando efeitos devidos à estrutura molecular do material. Sua validade

engloba a maioria dos casos e fornece uma boa aproximação mesmo quando a estrutura do alvo é um fator relevante.

Correções que levam em conta a estrutura molecular do material alvo foram propostas por Ziegler e Monoyan [18] que elaboraram o chamado método CAB (“Cores and Bonds”) para o cálculo da seção de choque de freamento eletrônico.

Este método consiste em levar em conta não somente a contribuição de cada caroço atômico, de acordo com sua respectiva concentração no composto, como também a contribuição devida a cada tipo de ligação química existente de acordo com o número de ocorrências de cada uma delas. Ziegler e Monoyam propuseram para o cálculo de ε_e a expressão:

$$\varepsilon_e(E) = Z_{ef}^2 \varepsilon_e^{Bragg}(E) \left[f(E) \frac{\varepsilon_e^{CAB}(125keV)}{\varepsilon_e^{Bragg}(125keV)} \right], \quad (1.26)$$

onde:

$$f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{1,48v}{v_0} - 7,0\right) \right], \quad (1.27)$$

sendo $v_0 = \hbar/(m_e a_0) = 2,18 \times 10^8 \text{ cm/s}$ a velocidade de Bohr. O valor de ε_e^{Bragg} corresponde à seção de choque de freamento eletrônico calculada a partir da regra de Bragg. ε_e^{CAB} é calculada a partir de uma compilação sistemática de dados experimentais [18] obtidos para diversos alvos compostos.

Este procedimento proposto por Ziegler e Manoyan introduz uma correção da ordem de 5% e em alguns casos até 20% unicamente no cálculo de ε_e , permanecendo inalterado o método para a obtenção de ε_n . Entretanto, se quisermos calcular o valor da seção de freamento total devemos fazer a soma:

$$\varepsilon_t(E) = \varepsilon_n^{Bragg}(E) + \varepsilon_e(E), \quad (1.28)$$

onde ε_n^{Bragg} se refere à seção de choque de freamento nuclear calculada a partir da regra de Bragg. Desta maneira determinamos finalmente o poder de freamento via a expressão (1.24).

1.7 Alcances e distribuição espacial de íons implantados

O processo de implantação iônica geralmente envolve um grande número de partículas, que ao penetrarem no material passam a sofrer uma série de colisões sucessivas com parâmetros de impacto variáveis. Devido à natureza estatística do processo, a distribuição final dos íons implantados em função de sua profundidade - *perfil de concentração*, pode ser observado na figura 1.4.

Sendo X_i a profundidade tomada a partir da normal à superfície do alvo que o i -ésimo íon implantado atingiu, e supondo que N íons sejam implantados, podemos caracterizar o perfil de implantação pelos seguintes parâmetros, ou momentos de distribuição:

$$\begin{aligned}
 \text{Alcance médio ou projetado:} \quad R_p &= \langle X_i \rangle = \sum_{i=1}^N X_i / N ; \\
 \text{Desvio padrão ou Straggling:} \quad \Delta R_p &= \sqrt{\sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^2 / N} ; \\
 \text{Assimetria ou Skewness:} \quad \gamma &= \sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^3 / (N(\Delta R_p)^3) ; \\
 \text{Achatamento ou Kurtosis:} \quad \beta &= \sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^4 / (N(\Delta R_p)^4) .
 \end{aligned} \tag{1.29}$$

De acordo com a teoria clássica de Lindhard, Scharff e Schiot (LSS) [19], a distribuição dos íons implantados, em geral, assume uma forma gaussiana - figura 1.4. Para o caso de um perfil gaussiano, $\gamma = 0$ e $\beta = 3$, de modo que os parâmetros básicos de implantação se restringem ao alcance R_p e ao desvio padrão ΔR_p .

O perfil de concentração se caracteriza pela expressão:

$$C(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi} \rho \Delta R_p} \exp \left[- \left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right)^2 \right], \tag{1.30}$$

onde, Φ é a fluência ou dose implantada em unidades de $\text{íons}/\text{cm}^2$, ρ a densidade atômica da matriz em g/cm^3 e ΔR_p em Å , x é a distância medida ao longo do eixo incidente no alvo. A concentração é então dada em $\text{at.}\%$. Conhecido o perfil de implantação é possível estimar uma concentração de pico C_p , centrada na profundidade R_p :

$$C_p(\text{at.}\%) = 4 \times 10^7 \frac{\Phi}{\rho \Delta R_p}. \quad (1.31)$$

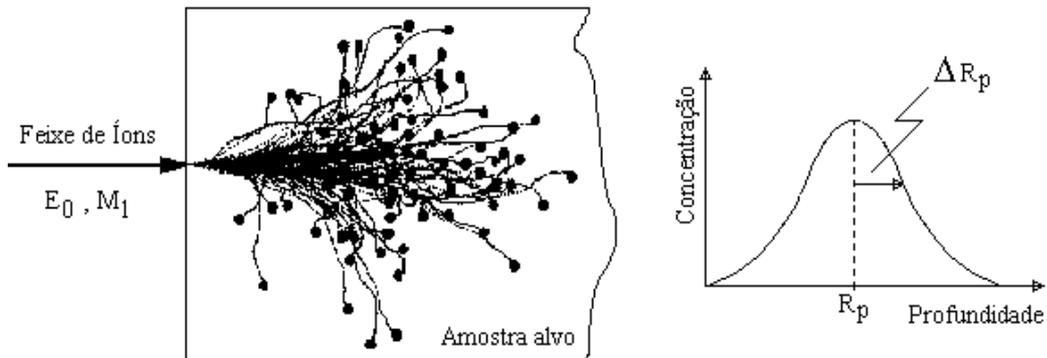


Fig. 1.4: Ilustração do processo de implantação iônica.

A previsão teórica dos parâmetros que caracterizam um perfil de implantação pode ser efetuada a partir de cálculos analíticos, resolvendo-se a equação de transporte correspondente, por exemplo, através do programa PRAL – “Projected Range Algorithm” [1], ou por intermédio de simulações via método de Monte Carlo, através do programa TRIM95 – “TRansport of Ions in Matter” [20].

O programa PRAL tem a vantagem de fornecer em um só cálculo e em menores tempos computacionais, comparado a outros programas, os valores de R_p e ΔR_p para diversos valores de energia do íon incidente, servindo assim para estimativas rápidas. No entanto, faz-se o uso do conhecimento prévio dos poderes de freamento já discutidos e não de equações de transporte propriamente ditas, evitando qualquer incerteza na formulação da seção de choque de espalhamento diferencial.

Em cálculos via método de Monte Carlo, pode-se simular o processo de implantação passo a passo, descrevendo o mesmo como uma seqüência de colisões binárias. O primeiro cálculo sobre alcances que fez uso da técnica de Monte Carlo para poder simular e acompanhar a trajetória do projétil, e incluir no resultado todo tipo de efeitos de implantação tais como danos em geral no alvo e a reflexão do íon incidente recebeu o nome de MARLOWE, feito em 1974 por Robinson e Oen [1]. Na época este algoritmo era muito lento, porém, com o atual avanço computacional é bastante usado tanto para simulações em alvos amorfos quanto cristalinos.

Um outro exemplo bem sucedido que utiliza este método é o código TRIM elaborado por J. P. Biersack e Haggmark que leva em conta somente a densidade e composição do alvo. Neste algoritmo, cada íon inicia seu percurso no material alvo, geralmente suposto amorfo, com energia, posição e direção fixas. Sua trajetória é seguida, colisão por colisão, até que o projétil atravesse o alvo ou que sua energia fique menor que um dado limiar, ou seja, fique imóvel ou implantado. A partir desta situação este íon é então abandonado e inicia-se a simulação de um novo íon. O parâmetro de impacto da colisão é descrito adequadamente como uma função de um número a ser sorteado, estabelecido aleatoriamente (processo de Monte Carlo), e uma vez definido o parâmetro de impacto o ângulo de espalhamento pode então ser calculado. Este processo é repetido um número elevado de vezes até que seja obtido um perfil representativo de íons. Estas simulações podem nos fornecer, além do perfil de íons implantados, uma estimativa do perfil de energia depositada e o perfil de danos provocados no material devido ao processo de implantação.

Uma revisão dos estudos de alcance de íons em sólidos pode ser encontrada na referência [21].

CAPÍTULO II

Efeitos de irradiação e implantação iônica em polímeros

2.1 Introdução

Desde meados da década de 50, os materiais poliméricos vêm encontrando um grande aumento no número de aplicações industriais. Assim, um grande interesse científico está relacionado a sintetização de novos materiais poliméricos, no melhoramento de sua estabilidade térmica, bem como nas propriedades mecânicas, nucleação e formação de precipitados metálicos em isolantes. O uso da técnica de implantação iônica é um procedimento alternativo para a modificação de polímeros, já que possibilita, de uma forma altamente controlada, introduzir as mudanças desejadas em alguma propriedade particular dos mesmos.

A seguir serão apresentados alguns conceitos básicos sobre polímeros em geral, evidenciando algumas de suas características essenciais, a fim de proporcionar uma melhor compreensão quando tratados os aspectos relacionados com os efeitos da irradiação e implantação iônica.

2.2 Conceitos básicos sobre polímeros

Polímeros são substâncias compostas de macromoléculas formadas a partir da repetição de grupos atômicos, unidades menores, chamadas *monômeros* ou simplesmente *meros*, tal como ilustrado na figura 2.1. Estas macromoléculas possuem características próprias, diferentes de seus monômeros formadores, oriundos de interações intermoleculares envolvendo vários seguimentos da mesma ou de outra cadeia macromolecular, onde a forma e o comprimento das ramificações presentes nestas cadeias têm um papel importante. Tais interações, tipo pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo, conjuntamente com as forças de Van der Waals, atuando nessas macromoléculas no estado sólido, criam resistência muito maior do que no caso de moléculas de cadeia curta. Em soluções poliméricas, essas interações entre moléculas de alto peso molecular acarretam em um pronunciado aumento de viscosidade, o que não se observa com as micromoléculas. [24]



Fig. 2.1: Arranjo aleatório de uma cadeia polimérica de polietileno.

O processo de obtenção de tais materiais, chamado de *polimerização*, consiste em um processo de síntese química, que proporciona a união das várias unidades monoméricas formando estas moléculas de grandes dimensões.

O número médio de monômeros unidos numa mesma cadeia polimérica, chamado de *grau de polimerização*, varia muito, de forma que a macromolécula pode ter um peso molecular que varia entre 10^3 até 10^6 u.m.a. Isto é uma consequência do processo de polimerização pelo qual as unidades monoméricas são unidas, que consiste de uma série de eventos aleatórios. Quando um polímero é formado pela repetição de um único tipo de monômero, este é então denominado *homopolímero*. Por exemplo, o *polietileno* (PE) é composto pela repetição de milhares de unidades da molécula básica de *etileno* (ou *eteno*), vejamos na figura 2.2 abaixo:

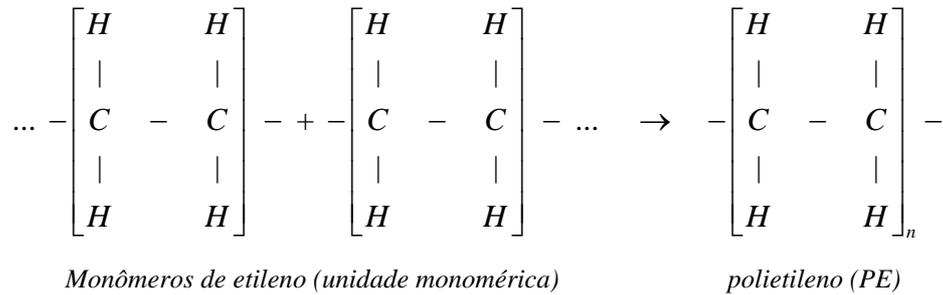


Fig. 2.2: Esquema do processo de polimerização do polietileno a partir de monômeros de etileno (homopolímero).

onde o sub-índice n , grau de polimerização, normalmente é superior a 10.000, ou seja, uma molécula de polietileno é constituída da repetição de 10.000 ou mais unidades monoméricas de etileno. Alguns polímeros podem ser constituídos da repetição de dois ou mais tipos de monômeros, neste caso, eles são chamados *copolímeros*. Por exemplo, a macromolécula da borracha sintética SBR¹ é formada pela repetição de dois tipos de monômeros: *estireno* e *butadieno*, como vemos na figura 2.3 abaixo:

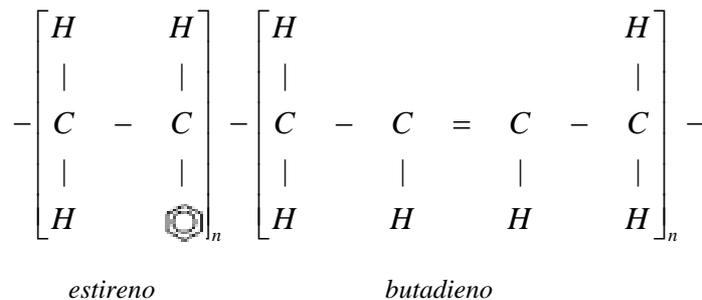


Fig. 2.3: Esquema da macromolécula SBR, composta pela repetição de dois monômeros diferentes (copolímero).

Em geral, estes materiais apresentam o que se chama de *polimolecularidade*, ou seja, mostram-se como um mistura de moléculas de pesos moleculares variados. Um dos aspectos

¹ Styrene-butadiene rubber

mais importantes, que distingue em particular estes polímeros de simples moléculas, está na dificuldade de atribuir a estes materiais um valor bem determinado para sua massa molecular, conseqüência esta do processo de polimerização. Tais macromoléculas, não possuirão necessariamente o mesmo número de monômeros, e conseqüentemente, terão massas distintas. Tanto sua massa molecular média quanto o respectivo grau de dispersão em torno desta, *grau de polidispersão*, dependem não somente do polímero em questão, mas também do processo de síntese ou preparação do mesmo. A polidispersão nos polímeros comuns é, em geral, próxima de 2, mas pode atingir valores bem mais altos. Isto se reflete na existência de uma distribuição de massas moleculares, tal como a ilustrada na figura 2.4 a seguir:

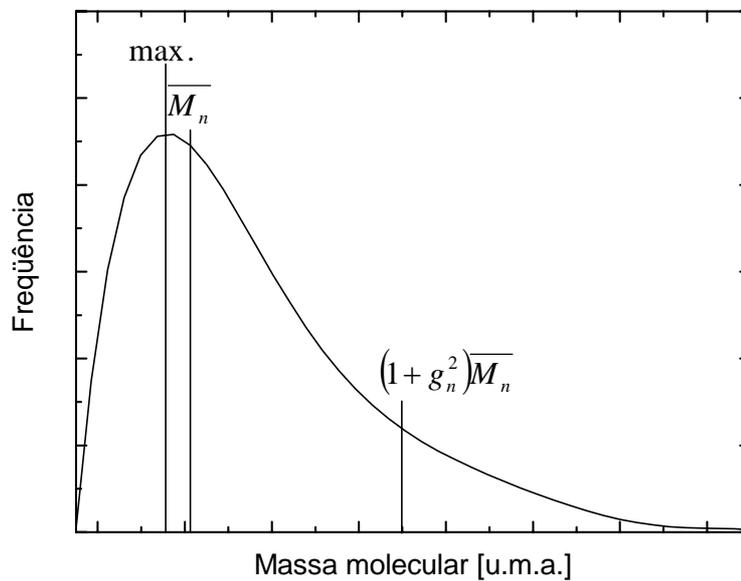


Fig. 2.4: Forma típica da distribuição de massa molecular de um polímero sintético.

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

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

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

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

Adicionalmente, sendo M_0 a massa molecular correspondente a uma unidade monomérica, o grau de polimerização médio será dada pela relação $\overline{P} = \overline{M}_n / M_0$.

Quanto a construção da cadeia polimérica, pode ser basicamente visualizada a partir de um esqueleto de carbono ao qual estão ligados outros átomos ou grupos funcionais. Devido a grande variedade existente, os polímeros podem apresentar suas cadeias sem ramificações, *polímeros lineares*, ou podem apresentar ramificações, *polímeros ramificados*, cujo grau de complexidade pode ir até o extremo da formação de retículos, resultando então no que se denomina de *polímero reticulado*, ou *polímero com ligações cruzadas*, ou também como *polímero tridimensional*, conforme podemos ver na figura 2.5:

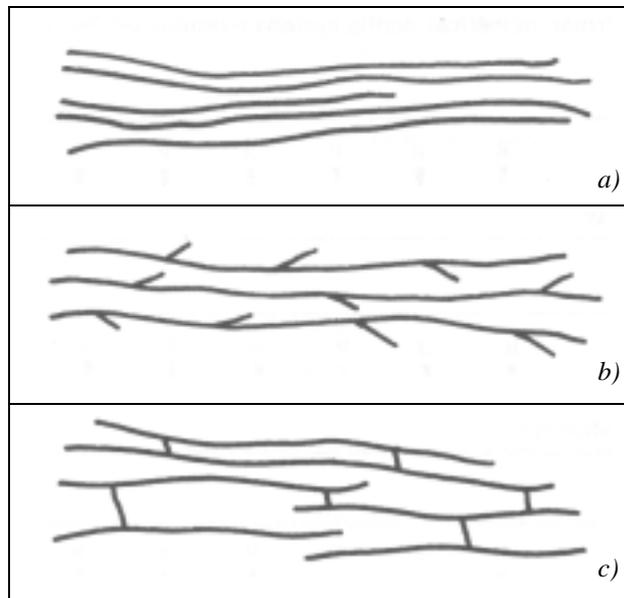


Fig. 2.5: Representação de diferentes tipos de cadeias poliméricas: (a) cadeia linear, (b) cadeia ramificada e (c) cadeia reticulada ou tridimensional.

Como consequência imediata surgem propriedades diferentes no produto, especialmente em relação à fusibilidade e solubilidade [24-27]. Os ramos laterais dificultam a aproximação das cadeias poliméricas, diminuindo as interações moleculares, acarretando prejuízo às propriedades mecânicas “plastificando” internamente o polímero. A formação de retículos, devido às ligações cruzadas entre moléculas, “amarra” as cadeias, impedindo o seu deslizamento umas sobre as outras, aumentando a resistência mecânica e tornando o polímero infusível e insolúvel.

Cabe lembrar, que cada parte da macromolécula possui certos graus de liberdade podendo, por exemplo, efetuar rotações de acordo com as interações presentes entre as diversas partes que a compõe. Isto possibilita uma mudança na forma espacial da cadeia molecular sem que seja rompida qualquer ligação. Ou seja, do ponto de vista da conformação, das cadeias moleculares individuais e de sua organização uma relativa às outras, os materiais poliméricos podem existir em dois estados. Estado amorfo, caracterizado por um arranjo desordenado das macromoléculas, ou em estado cristalino, em que há uma ordenação tridimensional. Muitos dos polímeros naturais ou sintéticos têm algum grau de cristalinidade, geralmente medido em porcentagem, mas raramente é 100% cristalino. A cristalinidade pode ser conceituada como um arranjo ordenado e uma repetição regular de estruturas atômicas ou moleculares no espaço; é revelada em geral pela difração de raios-X ou de elétrons.

O grau de cristalinidade do polímero depende da estrutura da cadeia polimérica, do peso molecular e até certo ponto do tratamento físico a que foi submetido o polímero. Muitos destes polímeros cristalinos podem apresentar estrutura esferulítica – figura 2.6, que é facilmente reconhecível mesmo a ampliações relativamente pequenas (80 vezes). Como o nome indica, *esferulito* é uma formação esférica que consiste em um agrupamento de cristais e suas regiões amorfas correspondentes, a eles ligados, irradiando de um ponto. Conforme a temperatura de cristalização e as demais condições a que foi sujeito o polímero, obtém-se estruturas esferulíticas diferentes, importante para o melhor controle das propriedades mecânicas e ópticas dos polímeros.

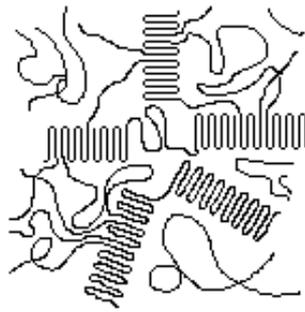


Fig. 2.6: Representação esquemática de uma estrutura esferulítica.

Quanto maior for a cristalinidade, maior será a densidade, a rigidez e a resistência mecânica, térmica e a solventes. As regiões não-cristalinas do polímero contribuem para a elasticidade, a maciez e a flexibilidade, de modo que um balanço adequado destas características permite um grande número de aplicações práticas dos produtos poliméricos. Há diferentes modelos para descrever os polímeros parcialmente cristalinos. Muitos autores preferem considerar os polímeros semicristalinos, ou mesmo altamente cristalinos, segundo o modelo da micela franjada - figura 2.7, onde pequenos cristalitos estariam incluídos em uma matriz amorfa. Outros conciliam essas divergências aceitando os dois pontos de vista, tratando polímeros altamente cristalinos como sistemas de um só estado, e polímeros de baixa cristalinidade como sistemas de dois estados.



a) Polímero amorfo



b) Polímero parcialmente amorfo

Fig. 2.7: Estrutura molecular segundo o modelo de micela franjada.

Como vimos, a estrutura destes materiais possui um papel determinante nas suas propriedades. Isto é extensivamente tratado por diversos autores [25-27]. Contudo, no presente trabalho, é bastante ilustrativo pensarmos as macromoléculas 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 as interações entre tais macromoléculas.

As interações entre as macromoléculas são, portanto, responsáveis pelas propriedades coesivas do polímero. A quantidade de energia por unidade de volume ρ_{EC} , necessária para eliminar estas forças intermoleculares e romper a coesão do material, é chamada de energia de coesão. Esta grandeza é intimamente relacionada com a solubilidade do polímero. De fato o parâmetro de solubilidade δ é definido como a raiz quadrada desta densidade, ou seja, $\delta = \sqrt{\rho_{EC}}$. A partir do conhecimento da estrutura de um polímero, é possível determinar sua densidade de energia de coesão via, por exemplo, o método proposto por Small [28]. Neste método, os valores tabelados devidos à contribuição de cada grupo químico presente são somados, obtendo-se o valor de ρ_{EC} .

Quanto a classificação dos diferentes tipos de polímeros, as mais comuns, envolvem o tipo de estrutura química, o método de preparação, as características tecnológicas e o comportamento mecânico [22, 24]. Dentre estas classificações a grande maioria dos polímeros de interesse tecnológico, podem ser classificados basicamente em três categorias:

Termoplásticos – São materiais bastante flexíveis quando aquecidos acima de uma dada temperatura crítica, tornando-se rígidos quando resfriados. Entretanto quando aquecidos novamente recuperam a flexibilidade. Constitui a maior parte dos polímeros comerciais.

Termofixos – São materiais plásticos que se tornam permanentemente rígidos quando aquecidos acima de uma dada temperatura crítica, não amolecendo novamente quando reaquecidos.

Elastômeros – São polímeros que apresentam uma grande elasticidade, ou seja, possuem a capacidade de recuperar sua forma original após terem sido submetida a uma deformação.

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

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

Alguns polímeros, a partir de uma temperatura T_m , chamada temperatura de fusão, passam a se comportar como um fluido viscoso. Em alguns casos esta temperatura é chamada temperatura de amolecimento. Entretanto cabe destacar que nesta transição ao estado líquido existe perda de material em altas temperaturas. Como exemplo podemos citar o PVC que acima de $\approx 100^\circ\text{C}$ pode-se degradar completamente.

Em resumo, há uma série de fatores que correlacionam a estrutura microscópica com as propriedades macroscópicas nos polímeros, dentre os quais podemos citar: Os tipos de átomos e grupamentos funcionais ligados à cadeia principal; o comprimento médio das cadeias; a intensidade das forças de interação entre as mesmas; a regularidade de agrupamento e a rigidez das cadeias individuais.

Por exemplo, as forças intermoleculares fortes emergem quando as cadeias formam reticulações umas com as outras, melhorando a estabilidade térmica do material. O mesmo ocorre com a presença de grupamentos polares ao longo da macromolécula, pois produzem uma distribuição de carga não-simétrica, aumentando a intensidade da atração eletrostática, e por sua vez, as forças intermoleculares. Ao contrário, em polímeros onde não há a presença de grupos polares, nem de ligações cruzadas, “crosslinks”, a atração entre moléculas fica por conta das chamadas forças de Van der Waals, conhecidamente fracas e que conferem uma vulnerabilidade mecânica e baixa performance térmica a estes materiais. Por outro lado, grupamentos benzênicos ou carbonos insaturados tendem a enrijecer o polímero, já que estas ligações são mais resistentes ao dobramento, menos flexíveis.

Deste modo, a alteração destes aspectos químico-estruturais dos polímeros leva à modificação de suas propriedades macroscópicas, de forma que atualmente busca-se um compromisso entre otimização de desempenho para uma aplicação específica e eventual alterações físico-químicas nos compostos. Isto, tanto pode ser alcançado por meios de aditivos, estabilizantes e dopantes, como se faz a algum tempo, quanto através de misturas ou ligas de polímeros, ou então, modificando a estrutura por irradiações ou bombardeio com íons energéticos como veremos a seguir.

2.3 Efeitos de irradiação em polímeros

Os efeitos de radiações ionizantes, como radiação gama, raios-X, elétrons e nêutrons, em substâncias orgânicas e particularmente sobre polímeros, já são estudados há mais de 3 décadas. As propriedades macroscópicas e a estrutura macromolecular dos materiais poliméricos podem ser drasticamente afetadas pela radiação ionizante. Na maioria dos casos, a dose de radiação necessária para provocar mudanças significativas nas propriedades dos materiais poliméricos é consideravelmente menor do que aquela requerida para causar qualquer alteração em: semicondutores, metais, cerâmicos ou vidros [29, 30]. Tais efeitos têm sido agrupados em termos do tipo de modificações químicas induzidas pela radiação [31, 32], de acordo com a quebra de ligações dentro de uma molécula, resultando na fragmentação da molécula e perda de espécies voláteis. Por meio da radiação pode-se formar ligações químicas entre diferentes partes de uma molécula ou diferentes partes da macromolécula, isto é, ligações intra e intermoleculares, respectivamente, chamados “crosslinks” ou ligações cruzadas; e da formação e desaparecimento de grupos insaturados na estrutura molecular.

De acordo com a natureza química e morfológica do material é que se determinará qual destas transformações químicas será a predominante.

Ao receberem energia, tais moléculas poliatômicas, dão origem a fragmentos chamados de radicais livres, considerados os principais responsáveis pela maioria das reações subseqüentes [33, 34].

Por outro lado, os fenômenos químicos envolvidos dependem de uma maneira bastante simples dos parâmetros físicos da radiação e, em particular, da energia depositada por unidade de comprimento (LET²).

Outro parâmetro importante para descrever os efeitos da radiação ionizante em alvos poliméricos é o chamado *fator eficiência química* - G [35, 36] que se refere ao número de eventos moleculares ocorridos por 100 eV de energia depositada no meio. Os valores de G dependem do tipo do polímero, devido a cada diferente estrutura química, e do tipo de irradiação. Por exemplo: G_{H_2} é o número de moléculas de hidrogênio liberadas; G_R , o número de radicais livres gerados; e G_{-M} o número de moléculas decompostas respectivamente por 100 eV.

De forma mais simplificada, as radiações ionizantes interagem com os materiais produzindo ionização e excitação, em quantidades quase iguais, e defeitos de rede. [37]. Desta forma as espécies resultantes podem ainda reagir para a formação de radicais livres R . Então poderão contribuir para a polimerização de monômeros, no enxerto de monômeros à cadeia macromolecular, e na degradação e “crosslink” de polímeros.

As reações químicas envolvidas nestes processos têm sido investigadas extensivamente do ponto de vista de sua natureza, como das mudanças resultantes nas propriedades físicas dos materiais [38, 39], com aplicação direta a processos industriais em larga escala.

2.4 Sensibilidade e resistência química frente às radiações

Particularmente há diferentes grupos químicos sensíveis e resistentes às radiações ionizantes [33]: Dentre os grupos sensíveis às radiações, onde, incluem grupamentos funcionais tais como: COOH, C-halogênios, -SO₂, -NH₂, -C=C-. O melhoramento da sensibilidade às radiações pode ser obtido pela incorporação de tais grupos ao meio polimérico sendo, por exemplo, um importante aspecto de pesquisa em litografia por feixe de elétrons. Dentre polímeros sensíveis às radiações podemos citar o poli-cloreto de vinila ou (PVC), e o poli-tetrafluoretileno (Teflon).

² *linear energy transfer*

Quanto aos grupos resistentes às radiações, os grupos aromáticos são bastante conhecidos por apresentarem significativa resistência às radiações em moléculas orgânicas. Pode-se citar pesquisas realizadas sobre liberação de hidrogênio devido à irradiação em ciclohexano ($G = 5$) e benzeno ($G = 0,04$) em fase líquida e suas misturas, que se mostrou um pronunciado efeito de proteção.

Um efeito substancial de proteção intramolecular por grupamentos fenil em polímeros é evidenciado por baixos valores de G para liberação de H_2 e ligações transversais em poliestireno e em poliarilsulfonados, bem como em outros polímeros aromáticos. Estudos realizados sobre poliaminoácidos indicaram também que o grupo fenol é particularmente resistente à radiação.

A estabilização de polímeros frente às radiações também pode ser obtida pela adição de aditivos. Um primeiro grupo destas substâncias incluem compostos aromáticos conhecidos como *depósitos de energia* [34]. Assim, por exemplo, uma molécula de ciclohexano transfere seu excesso de energia a um composto aromático, como o benzeno, que sendo muito mais estável aos danos da radiação termina por transformar a energia absorvida em calor, evitando sua degradação.

Um segundo grupo de substâncias compreende os chamados *devoradores de radicais livres*, os quais reagem com os radicais livres evitando que estes iniciem qualquer processo de degradação. Tal grupo inclui os conhecidos estabilizantes e antioxidantes e entre outros aditivos, os quais estão presentes na maioria dos polímeros comerciais.

2.5 Bombardeamento iônico de polímeros

2.5.1 Aspectos gerais

A implantação iônica em superfícies sólidas é um meio controlado de introdução de impurezas. Como detalhado no capítulo I, durante o processo de implantação ou irradiação iônica, o íon, ao longo de sua trajetória, perde parte de sua energia devido às sucessivas colisões elástica e inelástica, provocando gradativamente, a danificação do material. Isto se manifesta na produção de deslocamentos devido ao recuo dos átomos do alvo, na geração de

elétrons espalhados por colisões atômicas - raios δ -, e no surgimento de estados excitados e ionização no material. Para o caso de irradiação iônica de materiais poliméricos, esta induz modificações irreversíveis na sua estrutura macromolecular levando a mudanças substanciais nas propriedades químicas, óticas, elétricas, mecânicas e térmicas destes materiais [35, 38-44].

A interação da irradiação iônica em materiais poliméricos envolve algumas diferenças relevantes com relação às outras radiações ionizantes, como elétrons, nêutrons, raios- γ e raios-X [36]. Os fatores relevantes são: i) a quantidade relativa de energia depositada (LET), que é maior para íons do que para outras radiações ionizantes; ii) a deposição de energia, que é basicamente devida a dois mecanismos diferentes agindo simultaneamente, ou seja, excitação eletrônica (ϵ_e) e colisões elásticas (ϵ_n); iii) a distribuição espacial dos precursores reativos gerados por íons que é bastante homogênea e as reações ocorrerem predominantemente dentro da trajetória do projétil, envolvendo um grande número de eventos químicos elementares, com altos valores de G , em comparação com o caso de outras radiações como fótons e elétrons.

Efeitos significantes de irradiação iônica começam a ser observados para fluências de feixe tão baixas quanto 10^{11} íons/cm². Tais efeitos dependem dos parâmetros do material investigado, como sua composição, estrutura e peso molecular, temperatura, entre outros, levando-se em conta também, parâmetros relacionados ao feixe iônico, como energia, massa e fluência. Também foi mostrado que o tipo de reações íon-induzidas depende do mecanismo de deposição de energia e, em geral, do poder de freamento eletrônico (ϵ_e) para uma reação específica [36].

Em relação à quantidade de energia depositada, é importante destacar que os valores típicos para íons energéticos, são bastante altos e variam entre 20 e 300 eV/Å, dependendo da energia e do íon em questão [38]. Esta energia é depositada em um curto intervalo de tempo menor que 10^{-14} s, formando localmente em um pequeno volume em torno da trajetória do íon, uma trilha conforme ilustrado na ilustração figura 2.8. O tamanho radial da trilha do íon é determinado pela energia total depositada, e pelo mecanismo de deposição dominante, nuclear ou eletrônico [45].

Quando o mecanismo principal de transferência de energia é o eletrônico, o tamanho da trilha é determinado pelos elétrons de ionização, que dissipam sua energia dentro de um

raio relacionado à sua energia cinética. Dependendo se a energia destes elétrons for menor do que 100 eV seu alcance no material será pequeno, tipicamente entre 5 e 10 Å, resultando em processos secundários de dissipação de energia em regiões próximas à trajetória do íon. Entretanto, se estes elétrons possuírem uma energia acima de 100 eV, ocasionarão trilhas secundárias de deposição de energia, que se ramificam a partir do caminho do projétil (raios δ) [38].

Quando o processo de deposição de energia envolve principalmente colisões elásticas binárias, o volume referente à energia depositada coincide com o da cascata de colisões [46]. Mesmo neste caso o mecanismo de excitação eletrônica ainda opera, contribuindo com o crescimento adicional do raio da trilha do íon (10 - 30 Å).

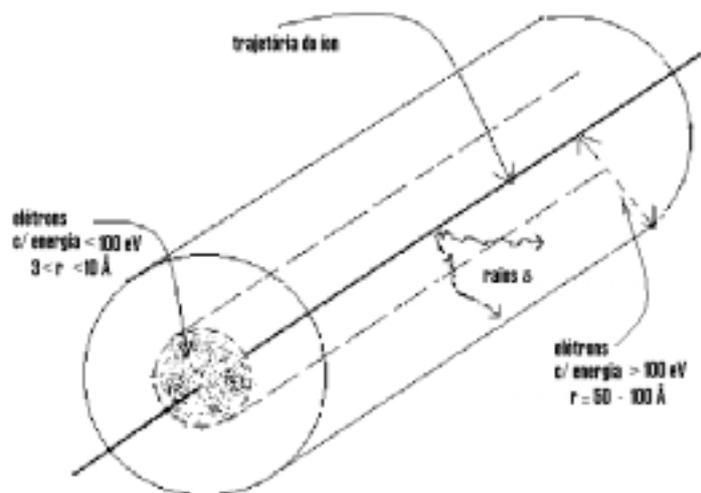


Fig. 2.8: Modelo do processo de deposição de energia em polímeros. (Por simplicidade assume-se que a trajetória do íon é retilínea).

Conforme exposto no item iii) anteriormente, a deposição de energia produz uma distribuição espacial homogênea de precursores primários. De acordo com i) e ii), a concentração, a natureza e a distribuição espacial ao longo de trajetória do íon destas espécies reativas são determinadas pela LET total e pelo regime de freamento dominante. Devido à irradiação as espécies primárias podem se recombinar ou reagir, dentro de um volume o qual é normalmente maior que o da trilha do íon, devido à contribuição de processos de difusão de espécies reativas ou da propagação de sítios de radicais ao longo da cadeia polimérica [36].

É sabido que quanto maior a massa do íon, mais alta será a energia depositada ao longo do seu caminho para uma mesma energia do feixe [38]. Dois efeitos justificam este fato: Primeiro, a perda de energia, aumenta para íons de massas maiores, relativamente aos de massas menores. Segundo, devido à cinemática de colisão, ou seja, ao regime de freamento dominante, que para uma dada energia fixa tende ao regime nuclear à medida que o íon tem maior massa, a fração de elétrons com energia abaixo de 100 eV aumenta.

Um exemplo de tais resultados, mostrando a distribuição espacial da energia transferida pelos elétrons ao material após a passagem do íon, é visto na figura 2.9. A densidade de energia em $eV/moles$, é representada em função do raio r em torno do caminho seguido pelos íons. Os projéteis são prótons, íons de hélio e de neônio, com energia de 500 keV, implantados em poliestireno (PS). No caso do H^+ , 30 % dos elétrons do PS recebem energia acima de 100 eV, enquanto para He^+ são 16 % .

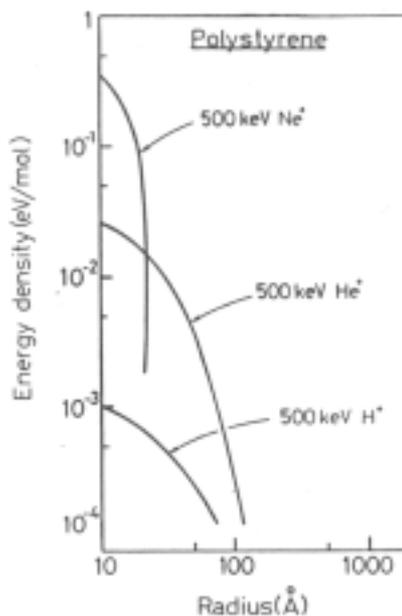


Fig. 2.9: Densidade de energia eletrônica em função do raio em torno da trajetória do íon para prótons, hélio e neônio de 500 keV [38].

2.5.2 Mecanismos de cisão e “crosslinking”

Ambos os processos de freamento, pelos quais o íon deposita sua energia no material, são os responsáveis pela destruição de ligações químicas e a formação de radicais, provocando, além da formação de pequenos fragmentos voláteis, a cisão de cadeias ou então favorecendo interligações intra e intermoleculares. Isto causa modificações significativas na distribuição de peso molecular do polímero, como esquematizado na figura 2.10. A preservação do comprimento das cadeias e sua interligação fazem com que haja um deslocamento da distribuição de peso molecular em direção a massas maiores. Já no caso da cisão de cadeias, dissociação da macromolécula em unidades menores, resulta num decréscimo do peso molecular e no deslocamento de sua distribuição no sentido de massas menores [39, 47].

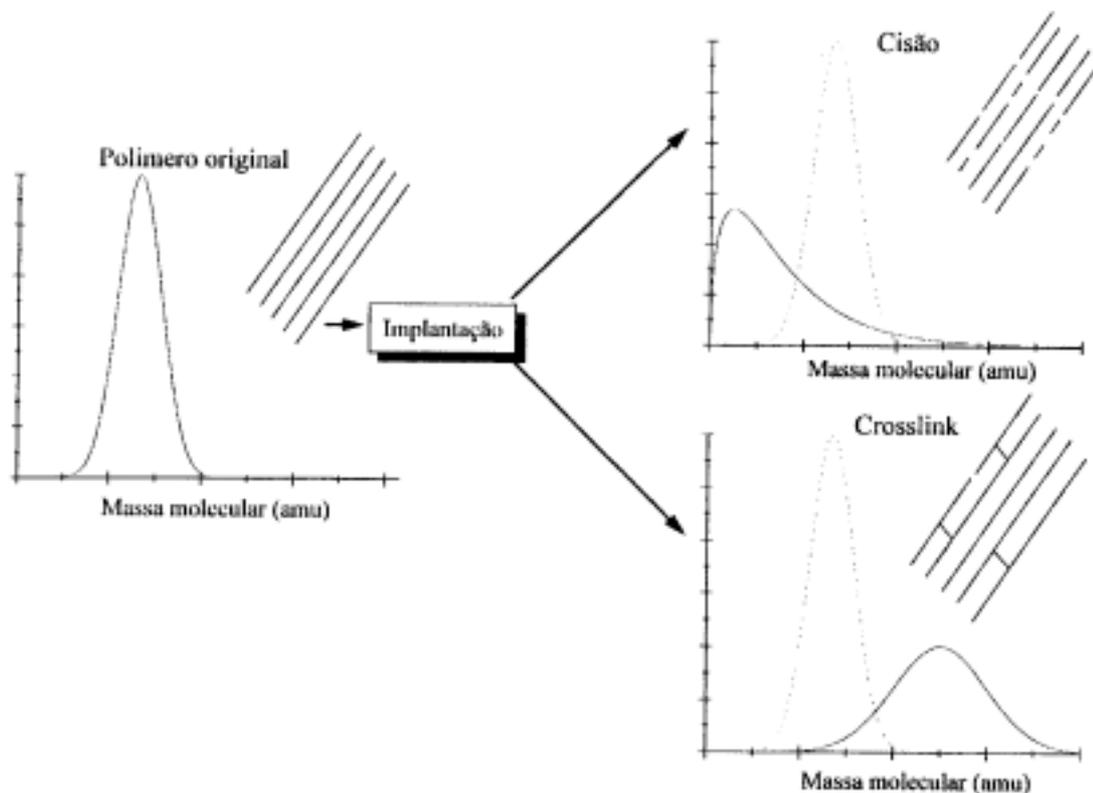


Fig 2.10: Ilustração da modificação na distribuição de peso molecular em polímeros devido aos fenômenos de cisão e crosslink, no processo de bombardeamento iônico.

Os mecanismos de cisão e ligações cruzadas possuem uma influência fundamental na solubilidade do material. O processo de cisão em geral aumenta a solubilidade do polímero ao

passo que a formação de ligações cruzadas atua de maneira exatamente oposta. É sabido que em polímeros, ligações cruzadas são causadas pela transferência de energia dos íons ao material, efeito balístico, mais do que efeitos químicos, sendo este o mecanismo dominante responsável pelas mudanças de propriedades observadas [48].

O número de cisões e crosslinks provocados pelo bombardeamento são caracterizados pelo fator de eficiência química. A tabela 2.1 a seguir mostra a dependência destes valores de cisão (G_c) e crosslinks (G_{cl}) para diferentes polímeros irradiados com íons, elétrons ou raios- γ . A dependência de G com a espécie polimérica é devido à estrutura química diferente para cada alvo [35].

Polímero	Irradiação iônica		Irradiação γ ou e^-	
	G_{cl}	G_c	G_{cl}	G_c
PMMA	0,1	1,2	0,04	0,03
PS	0,07-0,55	0,01	0,04	0
PE	1,4	0	1,2	0

Tab. 2.1: Fatores de eficiência química (G_{cl}) e cisão (G_c) para íons e elétrons ou radiação- γ em diferentes polímeros.

Observa-se que em todos os casos os valores de G para íons são maiores, que os correspondentes a elétrons e raios- γ . Tal diferença pode ser explicada considerando que íons produzem uma alta concentração de espécies ativas que podem reagir com estados excitados intermediários. Para radiações menos ionizantes como γ e e^- , reações ocorrem somente entre uma molécula excitada e outra no estado fundamental.

2.5.3 Perda de material e influência do oxigênio

Outro efeito observado diz respeito à perda de material durante a implantação ou irradiação provocado pela ruptura de ligações químicas e a conseqüente formação de

moléculas e radicais livres, que são ejetados da amostra [49]. Experimentalmente verificou-se que a quantidade de material perdido pela amostra, Q , segue uma relação do tipo:

$$Q = Q_0 e^{-\xi \cdot i \cdot \Delta t}, \quad (2.3)$$

onde Q_0 é a taxa de máxima ejeção, i é a corrente do feixe, Δt o tempo decorrido e ξ um coeficiente referente a eficiência do processo para um determinado polímero e massa molecular do material ejetado. O valor de Q_0 varia como função da espessura da amostra e da corrente de feixe [38].

Por exemplo, a figura 2.11 mostra a evolução deste processo para a perda de H_2 , em duas amostras de poliestireno (PS) com espessuras distintas de 1,3 e 0,25 μm , bombardeadas com He a uma energia de 300 keV e corrente de feixe de 150 nA. Observa-se que a emissão cresce rapidamente no início do bombardeio, decrescendo lentamente com o tempo, após passar por um máximo.

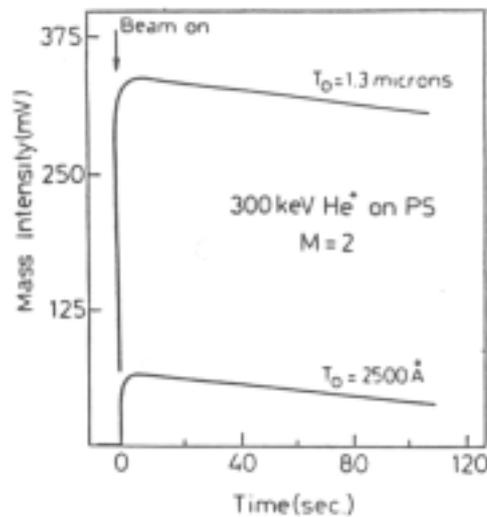


Fig 2.11: Evolução da perda de H_2 por amostras de poliestireno submetidas a um bombardeamento de He a 300 keV [38].

Outro exemplo de alteração de propriedade é visto na figura 2.12, quanto ao comportamento da resistividade em função da fluência de implantação para várias

combinações de íons e polímeros, em diversas energias. Nesta figura, observa-se um decréscimo de até 10^6 vezes no valor da resistividade, a medida em que é aumentada a fluência de implantação. Surge também uma tendência de saturação a partir de uma fluência de implantação da ordem de 10^{16} at./ cm^2 .

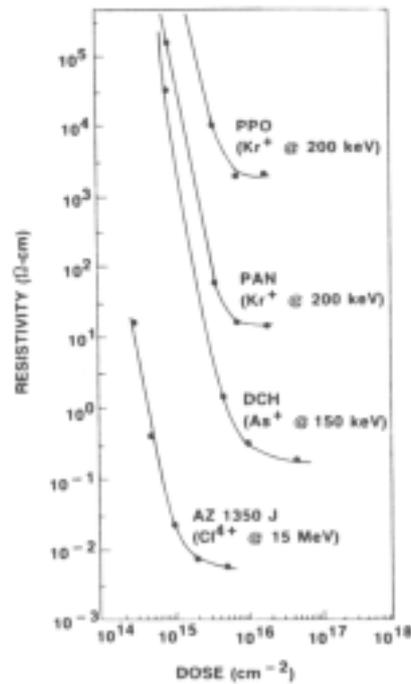


Fig 2.12: gráfico da resistividade em função da fluência de implantação para várias combinações de íons e polímeros [38].

Cabe destacar ainda a influência do oxigênio na irradiação iônica de polímeros. 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 irradiação, podem levar polímeros, que normalmente apresentariam ligações cruzadas como efeito predominante na ausência de oxigênio, a terem cisão de cadeias na presença do mesmo. Por isso um fator relevante para evitar cisão é efetuar tratamentos térmicos de polímeros, bem como o processo de implantação, em boas condições de vácuo.

CAPÍTULO III

Procedimentos experimentais

3.1 Introdução

Neste capítulo iremos descrever brevemente os procedimentos experimentais adotados neste trabalho, caracterizando as técnicas experimentais utilizadas, a preparação de amostras e os desenvolvimentos realizados no laboratório.

Em geral, a escolha de um determinado método de análise usado nos polímeros neste trabalho, depende do intervalo de profundidade a ser investigado, do nível de concentração do elemento de interesse, como também do tipo de amostra. As técnicas aqui utilizadas (quase não destrutivas) são de análise de superfície realizadas por meio de feixe de partículas, com o objetivo de determinar a concentração dos elementos presentes nas amostras em função de sua profundidade.

3.2 Técnica de análise por retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de retroespalhamento Rutherford (RBS), é particularmente útil na caracterização de regiões próximas à superfície (da ordem de 1,0 μm), dependendo da energia e do tipo de feixe utilizado. Esta técnica é também capaz de fornecer informações a respeito do perfil de concentração do elemento implantado.

A idéia conceitual da técnica é bastante simples. Suponha um feixe de partículas monoenergético e colimado que incida sobre uma amostra alvo. A probabilidade que ocorra um evento de colisão frontal de partículas do feixe com os átomos da amostra é muito baixa, devido à reduzida dimensão dos núcleos atômicos. A probabilidade de que, dada uma

interação do íon incidente com o alvo, produzir uma deflexão mais de 90° é de 10^{-4} . Dito de outra maneira de cada 10^4 partículas só uma é retroespalhada. As demais ou atravessam o alvo ou são desviadas em ângulos menores que 90° .

3.2.1 Conceitos fundamentais

Descreveremos a seguir os quatro conceitos físicos fundamentais que regem a técnica de RBS, cada qual com sua origem, sua capacidade particular ou limitação da técnica, correspondendo a um fenômeno físico específico [50]. São eles:

1) A energia transferida por projétil a um núcleo alvo na colisão elástica dos dois corpos, processo este que nos leva ao conceito de *fator cinemático* e conseqüentemente à capacidade de diferenciação de massas;

2) A probabilidade de ocorrência de uma colisão, que nos leva ao conceito da *seção de choque de espalhamento* e à capacidade de uma análise quantitativa da composição atômica;

3) A perda média de energia de um íon movendo-se em um meio denso, que nos leva ao conceito de *seção de choque de freamento* e como conseqüência à capacidade de análise em profundidade;

4) Flutuações estatísticas na perda de energia, que nos leva ao conceito de *dispersão em energia*, também chamado “straggling” e, em função disto, à limitação na resolução em profundidade.

3.2.1.1 Fator cinemático

Quando uma partícula de massa M_1 e energia E_0 , movendo-se a uma velocidade constante, colide com uma outra partícula de massa M_2 em repouso, parte da energia da partícula em movimento é transferida à partícula em repouso, de tal forma que o momentum e a energia do sistema se conservam após a colisão.

A figura 3.1 ilustra esquematicamente o arranjo geométrico geralmente utilizado em RBS, onde θ_1 e θ_2 são os ângulos formado entre o feixe incidente e o retroespalhado com a normal da amostra, respectivamente, e $\theta = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$ o ângulo entre o feixe incidente e o feixe retroespalhado.

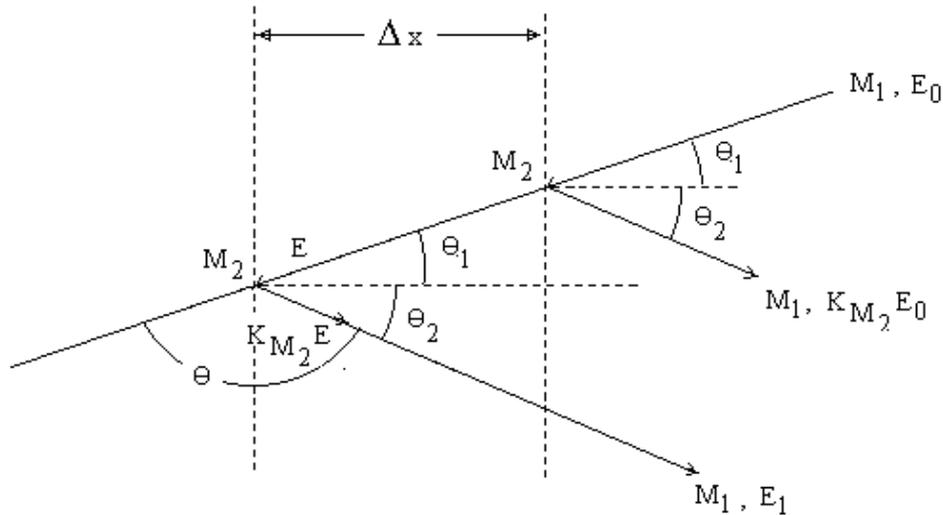


Fig 3.1: Ilustração mostrando o processo de perda de energia durante a passagem do íon incidente de massa M_1 e energia E_0 , antes e após o retroespalhamento pelo átomo de massa M_2 , localizado na superfície e a uma profundidade Δx no alvo.

Para que a interação entre dois átomos seja corretamente descrita por uma colisão elástica de duas partículas isoladas devemos fixar as seguintes condições:

- i. A energia inicial do projétil E_0 , deve ser muito maior que a energia de ligação dos átomos do material alvo. ($E_0 \gg 20$ eV).
- ii. Não deve haver reações nucleares, ressonantes ou não. Isto impõe um limite superior para a energia do feixe.

Define-se então o *fator cinemático* K , como a razão entre a energia do projétil após a colisão E_1 , e aquela antes da colisão E_0 :

$$K = E_1/E_0, \quad (3.1)$$

De acordo com os conceitos de conservação de momentum e energia [50], podemos mostrar que K no referencial de laboratório é dado por:

$$K(M_1, M_2, \theta) = \left[\frac{M_1 \cos\theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2. \quad (3.2)$$

Na prática, é conveniente que quando uma amostra contenha dois tipos de átomos distintos diferindo por uma quantidade ΔM entre suas massas, se produza uma variação de energia ΔE_1 para um ângulo θ fixo. Em termos quantitativos ΔE_1 e ΔM estão relacionados um com o outro através da relação [51]:

$$\Delta E_1 = E_0 \frac{dK}{dM} \Delta M, \quad (3.3)$$

e para os casos mais comuns se pode mostrar que para $M_2 \gg M_1$ tem-se,

$$\Delta E_1 = E_0 \left\{ \left[4 - (\pi - \theta)^2 \right] \frac{M_1}{M_2^2} \right\} \Delta M. \quad (3.4)$$

Esta relação nos indica que para termos uma melhor resolução em massa (ΔM), ou aumenta-se a energia do feixe E_0 , ou usa-se um projétil de massa M_1 maior, ou meça-se à grandes ângulos de espalhamento θ (próximos a π). Tipicamente se trabalha com feixes de partículas α e $\theta \cong 160 - 170^\circ$.

3.2.1.2 Seção de choque de espalhamento

Como mencionamos anteriormente, a sensibilidade da técnica e a análise quantitativa da composição atômica em RBS, é determinada pela *seção de choque de espalhamento*. Ela é calculada supondo um potencial coulombiano $V(r) = Z_1 Z_2 e^2 / r$, onde Z_1 e Z_2 são as cargas do projétil e do átomo alvo, respectivamente. Nessas condições a seção de choque diferencial, no sistema de referência do centro de massa, é definida como [52, 53]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{CM} \sin^2(\theta/2)} \right]^2, \quad (3.5)$$

onde E_{CM} é a energia no sistema de referência do centro de massa, $d\Omega$ é o diferencial de ângulo sólido do detector. Já no sistema de referência de laboratório, temos que:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right]^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left[\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2} + \cos \theta \right]^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2}}, \quad (3.6)$$

onde E é a energia no sistema de referência de laboratório e $M_1 \leq M_2$.

De acordo com as expressões anteriores, vale a pena salientar que a seção de choque de espalhamento é proporcional ao inverso da energia do projétil ao quadrado, ou seja, quanto mais alta é a energia E , menor será a seção de choque, o que implica em uma menor eficiência do processo. Já o aumento do número atômico Z_2 implica em uma maior sensibilidade de detecção, o mesmo para Z_1 .

A partir destas definições podemos determinar a altura H , proporcional ao número de contagens de um espectro RBS – ver figura 3.2, e que depende do número de colisões na espessura Δx da amostra, possuindo a seguinte expressão:

$$H_{M_2} = Q\Omega N_{M_2} \sigma \Delta x, \quad (3.7)$$

onde Q é o número de íons incidentes, Ω o ângulo sólido do detector, N_{M_2} a densidade volumétrica de átomos no alvo e σ a seção de choque diferencial de espalhamento no referencial de laboratório. Esta equação nos permite, se conhecidos Ω , σ e a dose total Q , conhecer o número de átomos por unidade de área $N_{M_2} \Delta x$.

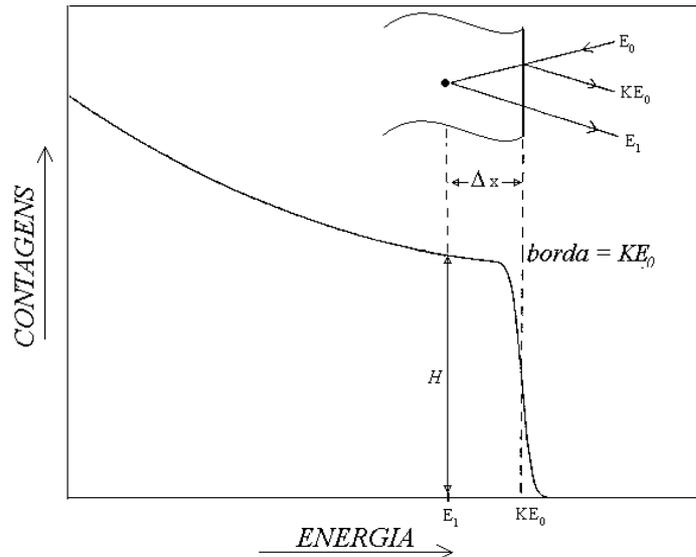


Fig. 3.2: Exemplo de um espectro de RBS típico de uma substância monoisotópica.

Por outro lado, também podemos explicar o aumento no número de contagens de partículas retroespalhadas, na região de energias mais baixas a uma energia E_0 fixa, a probabilidade de espalhamento aumenta com a redução da energia do projétil.

3.2.1.3 Seção de choque de freamento

A conversão de energia em profundidade é obtida em termos da análise dos mecanismos de perda de energia discutidos no capítulo I. Lembrando a relação (1.20), a *seção de choque de freamento* total, também chamada de poder de freamento, é dada por:

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}, \quad (3.8)$$

onde N é a densidade, número de átomos por cm^3 , do alvo.

Nesta forma ε é independente da densidade atômica do material. Valores precisos de resultados semi-empíricos de seções de choque de freamento, tabelados para o caso de íons de H e He de 0,4 a 4 MeV, em todos os elementos, podem ser encontrados nas referências [54, 55].

Imediatamente após entrar na matéria, a energia E do íon incidente, de acordo com a figura 3.2, é inferior a E_0 e igual a perda de energia através do caminho de entrada. Ao colidir

com o material as partículas retroespalhadas voltam a perder energia no caminho de saída. Logo a energia com que a partícula é detectada depende da profundidade e do elemento M_2 com o qual ocorre a colisão. Ou seja, se a energia da partícula incidente é E_0 , então $K_{M_2} E_0$ corresponde à energia da partícula espalhada de um átomo M_2 na superfície. A energia E_1 é o valor medido para uma partícula espalhada a uma profundidade Δx no alvo. Simbolizando por ΔE a diferença entre E_1 e $K_{M_2} E_0$:

$$\Delta E = K_{M_2} E_0 - E_1 , \quad (3.9)$$

Considerando a figura 3.2 anterior, a projeção do deslocamento da partícula, na sua trajetória de entrada, será dado por:

$$x/\cos\theta_1 = \int_E^{E_0} (dE/dx)^{-1} dE , \quad (3.10)$$

e para a trajetória de saída:

$$x/\cos\theta_2 = \int_E^{KE} (dE/dx)^{-1} dE . \quad (3.11)$$

Se dE/dx assume um valor constante em cada trajetória, suposição válida para espessuras menores que 200 nm (*aproximação de superfície*), as equações (3.10) e (3.11) se reduzem a:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{entrada} , \quad (3.12)$$

$$E_1 = K_{M_2} E - \frac{x}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{saida} . \quad (3.13)$$

Eliminando E de ambas as equações, temos:

$$K_{M_2} E_0 - E_1 = \left[\frac{K_{M_2}}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{entrada} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{saida} \right] x . \quad (3.14)$$

Chamando de ΔE a diferença de energia entre E_1 e KE_0 , reescrevemos:

$$\Delta E = [S]x = N[\varepsilon]x , \quad (3.15)$$

onde:

$$[S] = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{entrada} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{saida} \right], \quad (3.16)$$

é chamado de *fator de perda de energia* ou *fator S* e

$$[\varepsilon] = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon_{entrada} + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon_{saida} \right], \quad (3.17)$$

é chamado de *fator de seção de choque de freamento* ou *fator ε* .

Usualmente, para regiões próximas à superfície (até ≈ 200 nm), a variação relativa da energia ao longo da trajetória de entrada é pequena, o mesmo para a de saída, portanto:

$$[S_0] = \frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \quad (3.18)$$

ou

$$[\varepsilon_0] = \frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon(KE_0). \quad (3.19)$$

Para grandes comprimentos percorridos, a aproximação de superfície não serve mais e uma melhor aproximação pode obter-se selecionando um valor constante de dE/dx ou ε a uma energia intermediária \bar{E} :

$$[\bar{S}] = \frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\bar{E}_{entrada}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\bar{E}_{saida}} \quad (3.20)$$

ou

$$[\bar{\varepsilon}] = \frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon(\bar{E}_{entrada}) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon(K\bar{E}_{saida}), \quad (3.21)$$

onde $\bar{E}_{entrada} = (E + E_0)/2$ e $\bar{E}_{saida} = (E_1 + KE)/2$.

O valor de E em ambas as equações é desconhecido, mas pode ser estimado de várias formas. Para estimativas rápidas pode-se pensar que a perda ΔE está subdividida simetricamente entre o caminho de entrada e o de saída. Assim, E é aproximadamente $E_0 - \Delta E/2$. Quando este é usado, o método é chamado *aproximação de energia média* [50].

3.2.1.4 Seção de choque de freamento em alvos compostos

Consideremos agora uma amostra constituída de uma mistura homogênea de vários elementos que chamaremos de amostra composta, não interessando se ela é apenas uma mistura ou um composto químico. Por simplicidade vamos supor apenas dois átomos constituintes, A e B , onde um espectro típico pode ser visto na figura 3.3. Denotaremos a fórmula mínima do composto por A_mB_n , onde m/n é a razão entre as concentrações dos elementos A e B na amostra. Para um composto propriamente dito, m e n são inteiros (nesse caso geralmente $m + n = 1$). Denotaremos a densidade volumétrica das unidades A_mB_n no composto por $N_{A_mB_n}$. A seção de choque de freamento nesse alvo composto será denotada por $\varepsilon^{A_mB_n}$ e o seu cálculo se baseia na regra de Bragg, descrita no capítulo I.

Como o projétil pode ser espalhado tanto por átomos A , como por átomos B , existem duas relações do tipo (3.9). Assim, se os projéteis são espalhados por átomos A , a diferença entre as energias de partículas espalhadas por átomos A da superfície, e por A em uma profundidade Δx é dada por:

$$\Delta E_A = K_A E_0 - E_1^A \quad (3.22)$$

No caso dos projéteis serem retroespalhados por B , esta mesma diferença de energia é a seguinte:

$$\Delta E_B = K_B E_0 - E_1^B, \quad (3.23)$$

onde K_A e K_B denotam os fatores cinemáticos correspondentes às massas dos átomos A e B respectivamente. A figura 3.3 esboça um espectro típico correspondente a uma situação onde $M_A > M_B$ ($K_A > K_B$).

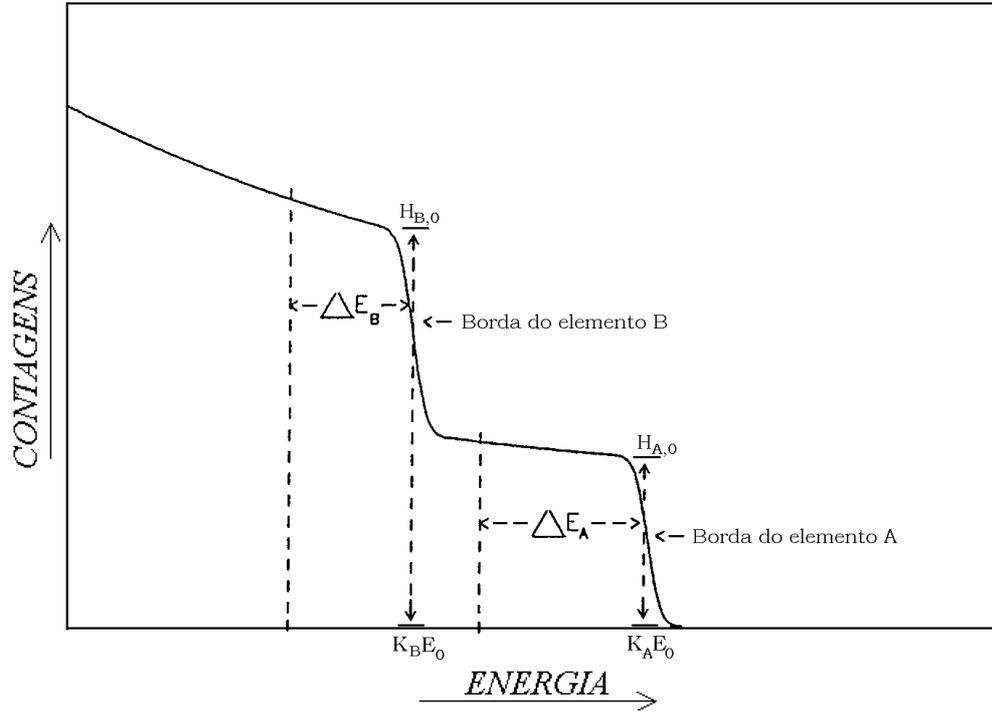


Fig. 3.3: Exemplo de um espectro de RBS para uma amostra composta constituída pelos elementos A e B, onde $M_A > M_B$ ($K_A > K_B$).

As extensões da equação (3.15) para o presente caso são:

$$\Delta E_A = [\varepsilon]_A^{AB} N_{A_m B_n} \Delta x \quad \text{e} \quad \Delta E_B = [\varepsilon]_B^{AB} N_{A_m B_n} \Delta x, \quad (3.24)$$

onde os correspondentes fatores $[\varepsilon]$ são (utilizando a aproximação de superfície):

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos \theta_1} \varepsilon^{A_m B_n}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon^{A_m B_n}(K_A E_0) \quad (3.25)$$

$$[\varepsilon]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos \theta_1} \varepsilon^{A_m B_n}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon^{A_m B_n}(K_B E_0) \quad (3.26)$$

A generalização para alvos compostos com mais de dois elementos é direta.

3.2.1.5 Flutuações estatísticas na perda de energia – “straggling”

Devido a flutuações estatísticas no processo de perda de energia, caracterizadas pelo número de colisões individuais, íons incidentes idênticos com a mesma velocidade não possuem a mesma energia após atravessarem uma mesma espessura Δx de um alvo uniforme. Este fenômeno, chamado na literatura de “straggling” ou *dispersão em energia*, dá limites físicos para a precisão com a qual profundidades podem ser determinadas.

O mecanismo dominante de perda de energia em uma análise de RBS, que normalmente utiliza partículas α com energias da ordem de MeV, é o processo eletrônico, conforme descrito no capítulo I. Bohr calculou estas flutuações estatísticas para a perda de energia eletrônica como uma função do número dos átomos do alvo e encontrou que para um alvo de espessura Δx esta distribuição de energia tem a forma [50] :

$$\Omega_B^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 N Z_2 \Delta x \quad (3.27)$$

onde N é a densidade atômica do alvo, Z_1 e Z_2 são os números atômicos do íon incidente e alvo.

A resolução em profundidade para uma dada energia do projétil fica limitada pela resolução em energia do sistema de detecção e pelo “straggling” que cresce com a profundidade Δx , conforme a equação (3.27). A geometria normalmente utilizada em RBS é $\theta_1 = 0^\circ$ e $\theta_2 = 15^\circ$, sendo que o feixe incidente, a direção de detecção e a normal à amostra são co-planares. É possível melhorar consideravelmente a resolução em profundidade aumentando a trajetória de entrada e/ou saída do feixe no alvo, isto é conseguido inclinando a amostra em relação ao feixe incidente, aumentando θ_1 e/ou θ_2 . Este procedimento é limitado a amostras superficialmente pouco rugosas. Estas duas situações estão representadas na figura 3.4. Uma situação mais geral consiste em combinar as duas situações mostradas, ou seja, inclinar a amostra e ao mesmo tempo medir em ângulos rasantes com a superfície.

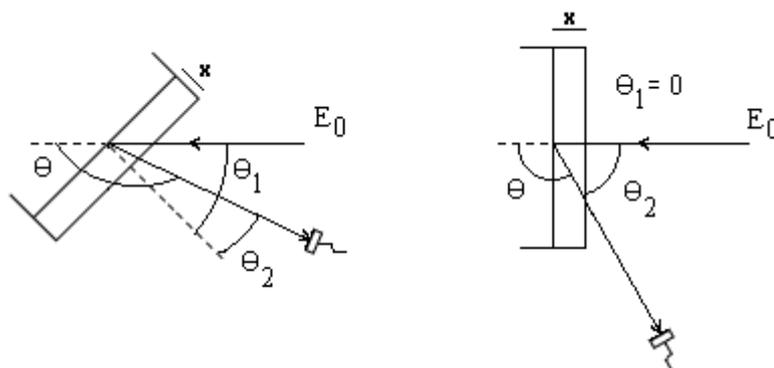


Fig. 3.4: *Dois modos diferentes de aumentar a trajetória total que uma partícula com energia inicial E_0 percorre dentro de uma amostra até alcançar o detector, após ser retroespalhada na mesma profundidade x a partir da superfície. a) A amostra é girada por um ângulo θ_1 em relação ao feixe incidente; em b) O detector é girado para um ângulo θ_2 maior, mais próximo a 90° (ângulo rasante).*

Inclinar a amostra ou medir em ângulo rasante não apenas aumenta a escala em profundidade, mas também afeta a altura de um espectro e o número total de contagens de um sinal, como, por exemplo, o sinal produzido por impurezas na superfície da amostra. Isso ocorre porque tanto a altura do espectro quanto o número total de contagens de um sinal são proporcionais à $(1/\cos\theta_1)$, que aumenta para θ_1 maior. Por outro lado, a *seção de choque*, o fator S e o fator ε também aumentam com o aumento dos ângulos θ_1 e θ_2 .

3.1.2.6 Altura de um sinal para uma amostra composta

A altura da borda de um sinal de RBS para o caso de uma amostra composta, é feito dentro da aproximação de superfície, onde definiremos $H_{A,0}$, a altura do sinal proveniente do espalhamento com os átomos A do alvo presentes na região superficial da amostra, altura do primeiro degrau na figura 3.3 e similarmente, $H_{B,0}$, a altura do sinal do espalhamento com os átomos B , também na região superficial. Mostra-se que [50]:

$$H_{A,0} = \frac{\sigma_A(E_0)\Omega Q\zeta m}{[\varepsilon]_A^{AB}} \frac{1}{\cos\theta_1} \quad \text{e} \quad H_{B,0} = \frac{\sigma_B(E_0)\Omega Q\zeta n}{[\varepsilon]_B^{AB}} \frac{1}{\cos\theta_1} \quad (3.28)$$

onde σ_i é a seção de choque diferencial entre o projétil e os átomos i , Q o número total de projéteis incidentes, Ω o ângulo sólido compreendido pela abertura do detector e ζ a largura em energia de um canal do multicanal usado no sistema de detecção.

A razão entre as alturas é, então:

$$\frac{H_{A,0}}{H_{B,0}} = \frac{\sigma_A m[\varepsilon]_B^{AB}}{\sigma_B n[\varepsilon]_A^{AB}} \quad (3.29)$$

Desta relação podemos obter a razão dos elementos A e B na amostra. A variação na composição atômica de um mesmo elemento também pode ser obtida pela comparação de diferentes espectros, desde que normalizados, com auxílio das equações (3.28). Códigos de simulação como o RUMP [56], por exemplo, utilizam aproximações ainda melhores, que permitem determinar a composição de um dado elemento em função da profundidade na amostra.

Observe que a altura H_0 não depende da densidade atômica N de átomos na amostra.

3.2.2 Instrumentação eletrônica

No processo de análise por RBS, tipicamente são utilizados detectores de estado sólido do tipo barreira de superfície que produzem um sinal de tensão analógica proporcional à energia da partícula detectada - figura 3.5. Nessa figura, D é o detector que coleta os íons retroespalhados, AT é a fonte de alta tensão utilizada para a polarização do detector, PA é o pré-amplificador que desacopla a alta tensão e adapta a impedância entre o detector e o amplificador, GP é um gerador de pulsos para a verificação da estabilidade do sistema eletrônico, A é o amplificador que conforma e dá ganho ao sinal, e MCA o analisador de multicanal. O MCA , por sua vez, tem a função de processar e armazenar a informação gerada pelo detector feita através da discretização das medidas em intervalos denominados canais.

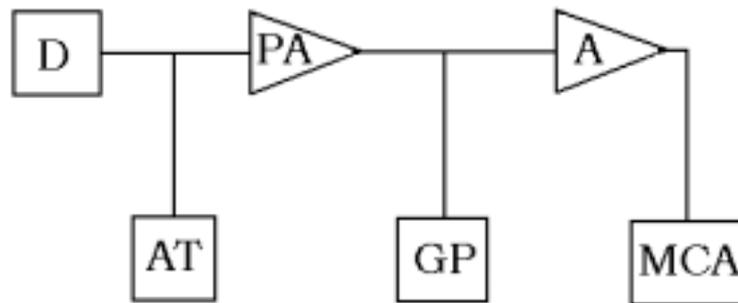


Fig. 3.5: Diagrama em blocos do sistema analisador de um experimento de RBS, onde D é o detector de partículas retroespalhadas, AT é a fonte de alta tensão, PA o pré-amplificador, GP um gerador de pulsos para a verificação da estabilidade do sistema eletrônico, A o amplificador e MCA é o analisador multicanal que armazena contagens nos seus respectivos canais, seguindo uma relação linear com a energia da partícula coletada.

O que se obtém é um espectro de contagens em função de canais, que por sua vez, estão linearmente e diretamente relacionados à energia das partículas retroespalhadas. Portanto, conhecendo-se a massa do íon e energia do feixe incidente, bem como a geometria de espalhamento, é possível determinar não só os elementos que constituem o alvo, como as suas correspondentes concentrações em função da profundidade na matriz. Na figura 3.6, vemos, por exemplo, um espectro típico para o fotoresiste AZ1350.

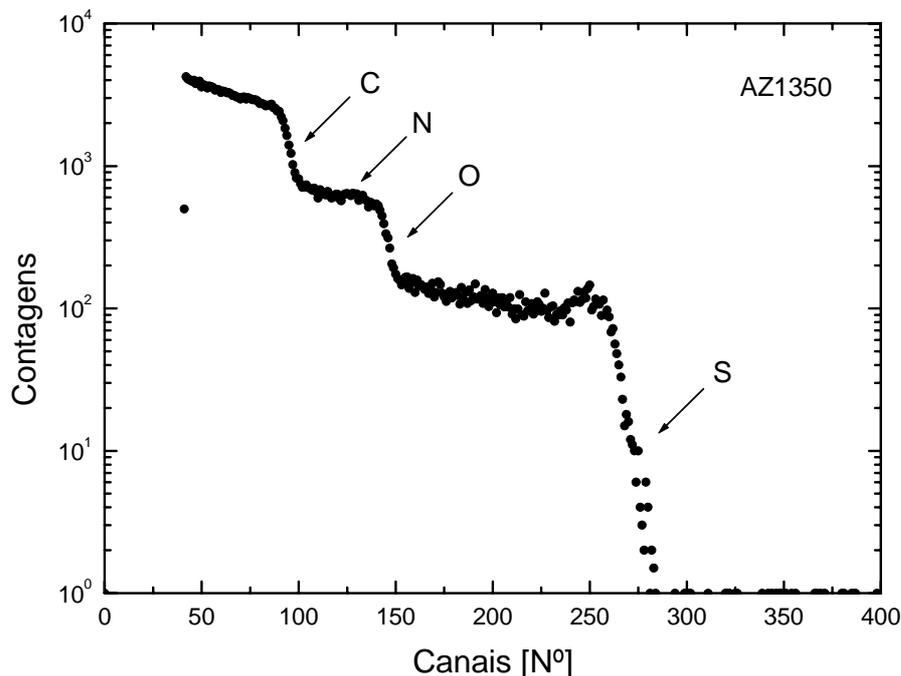


Fig. 3.6: Espectro RBS obtido para uma amostra de AZ1350.

3.3 Técnica de análise por perfil de profundidade por nêutrons (NDP)

A técnica de análise por perfil de profundidade por nêutrons conhecida como “neutron depth profiling” (NDP) é uma técnica de análise de superfície não destrutiva usada para medir perfis de concentração em função da distribuição em profundidade de diversos isótopos de elementos de baixo número atômico.

A NDP originalmente desenvolvida por Ziegler et al. [57] em 1972, é uma técnica de análise por reação nuclear onde se explora reações utilizando nêutrons como feixe. A irradiação das amostras com nêutrons frios ou térmicos, leva a produção de partículas carregadas devido à indução por nêutrons de reações exo-energéticas nestes elementos. Esta técnica é particularmente sensível e útil para a detecção de elementos leves como, ^3He , ^6Li , ^7Be , ^{10}B e ^{22}Na etc.

3.3.1 Conceitos Fundamentais

Os nêutrons interagem com os núcleos de isótopos de interesse e produzem reações nucleares do tipo $X(n,\alpha)Y$ ou $X(n,p)Y$, onde X é o elemento alvo, Y é o elemento resultante e α , p são os produtos da reação. As partículas geradas pela reação atravessam o alvo e perdem energia por interações elásticas e inelásticas. Medindo a energia residual das partículas e conhecendo o poder de freamento de acordo com o material, determina-se o perfil em profundidade do isótopo de interesse no material, exatamente como na técnica RBS descrita anteriormente.

Uma descrição mais detalhada deste processo pode ser vista nas referências [58, 59], e as possíveis reações usuais em NDP são mostradas na tabela 3.1, abaixo.

Elementos	Reação	Meia vida alvo	Abundância %	Energia da Partícula emitida (keV)			Limite de detecção (at./cm ²)	
He	$^3\text{He}(n,p)^3\text{H}$	estável	$1,4 \times 10^{-4}$	572	-p	191	-H	$1,3 \times 10^{14}$
Li	$^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$	estável	7,5	2055	$-\alpha$	2727	-H	$7,5 \times 10^{14}$
Be	$^7\text{Be}(n,p)^7\text{Li}$	53 dias	$2,5 \times 10^{14}$	1438	-p	207	-Li	$1,5 \times 10^{13}$
B	$^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$	estável	19,9	1472	$-\alpha$	840	-Li	$1,8 \times 10^{14}$
N	$^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$	estável	99,6	584	-p	42	-C	$3,9 \times 10^{17}$
O	$^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$	estável	$3,8 \times 10^{-2}$	1413	$-\alpha$	404	-C	$2,9 \times 10^{18}$
Na	$^{22}\text{Na}(n,p)^{22}\text{Ne}$	2,6 anos	$4,4 \times 10^{15}$	2247	-p	103	-Ne	$2,3 \times 10^{13}$
S	$^{33}\text{S}(n,\alpha)^{30}\text{Si}$	estável	$7,5 \times 10^{-1}$	3081	$-\alpha$	411	-Si	$3,7 \times 10^{18}$
Cl	$^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$	estável	75,8	598	-p	17	-S	$1,4 \times 10^{18}$
K	$^{40}\text{K}(n,p)^{40}\text{Ar}$	estável	$1,2 \times 10^{-2}$	2231	-p	56	-Ar	$1,6 \times 10^{17}$
Ni	$^{59}\text{Ni}(n,\alpha)^{56}\text{Fe}$	$8,0 \times 10^4$ anos	$1,3 \times 10^{20}$	4757	$-\alpha$	340	-Fe	$5,7 \times 10^{16}$

Tab. 3.1: Reações possíveis usando a técnica de NDP.

Como podemos observar na tabela 3.1, o limite de detecção é extremamente baixo, fazendo a técnica altamente sensível para isótopos leves de como ^3He , ^6Li , ^7Be , ^{10}B e ^{22}Na .

3.3.2 Instrumentação eletrônica

No processo de análise por NDP, tipicamente são utilizados detectores de estado sólido que produzem um sinal de tensão analógica proporcional a energia da partícula detectada, semelhante à instrumentação da técnica de RBS.

3.4 Preparação das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho são filmes de fotoresiste positivo como o AZ1350 e o S1813, e também filmes do termoplástico Poliestireno (PS), todos depositados sobre substratos de silício polido.

Os fotoresistes, em geral, apresentam-se na forma de uma resina líquida, e são materiais formados em geral por um polímero ao qual é adicionado um composto fotossensível que se dissocia quando exposto à luz ultravioleta. Esta dissociação provoca uma mudança de solubilidade do material, possibilitando, após a etapa de revelação, a obtenção de uma imagem litográfica. Esta será uma cópia fiel de uma imagem matriz, previamente desenhada em uma máscara, que faz parte do processo industrial de fabricação de dispositivos semicondutores [43, 60-62]. Ou seja, este processo de litografia consiste basicamente em fazer uma imagem em relevo, de alto contraste, sobre um substrato. Tal procedimento é baseado na interação de fótons ou íons com materiais que sofrem mudanças nas suas propriedades físicas e químicas, tais como os polímeros, usualmente chamados de resistes [43].

Os polímeros podem ser classificados em duas classes, de acordo com sua solubilidade, após exposição em revelador apropriado: Resistes negativos, para os quais a solubilidade da área exposta diminui, e resistes positivos, para os quais a solubilidade aumenta. Portanto, resistes positivos fornecem uma cópia idêntica à máscara utilizada e resistes negativos, uma cópia em negativo – ver figura 3.7.

A diferença de solubilidade entre as partes expostas e não expostas torna possível projetar processos litográficos de altíssima resolução, figura 3.7. Estes processos podem ser usados para criar estruturas com dimensões características inferiores a $0,5 \mu\text{m}$ [63].

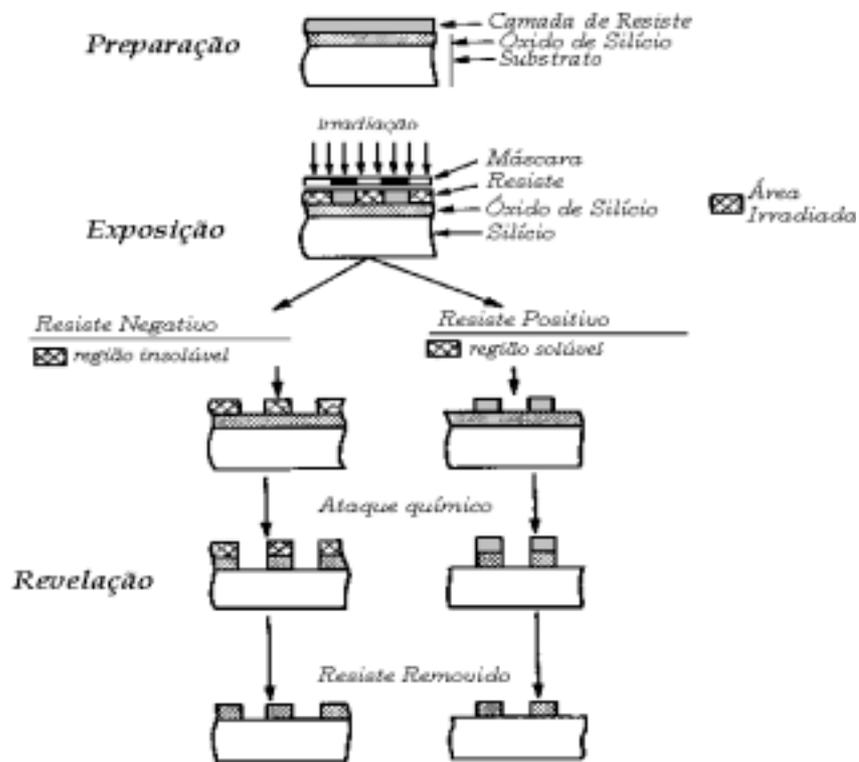


Fig. 3.7: Ilustração do processo de microlitografia utilizado industrialmente, com resistes positivos e negativos.

Quanto aos termoplásticos são materiais bastante flexíveis quando aquecidos acima de uma dada temperatura crítica, tornando-se rígidos ou maleáveis quando resfriados, não sofrendo alterações na sua estrutura química durante o aquecimento. Entretanto, quando aquecidos novamente recuperam a flexibilidade podendo ser fundido diversas vezes. Isto se deve ao fato de existir energia térmica suficiente para que as macromoléculas possam mudar facilmente sua conformação [24].

Dependendo do tipo do termoplástico, também podem dissolver-se em vários solventes. Logo, sua reciclagem é possível, uma característica bastante desejável nos dias atuais, constituindo a maior parte dos polímeros comerciais.

Estes polímeros em geral são apresentados na forma sólida, e sua estrutura molecular é disposta de moléculas lineares na forma de cordões soltos, mas agregados, como num *novelo de lã*. O poliestireno (PS) é um exemplo típico de termoplástico.

A preparação das amostras é subdividida em duas etapas executadas em seqüência, onde se inicia pela limpeza do substrato, seguida pela deposição do filme polimérico. Foram utilizadas como substrato, discos de Si monocristalino (“wafers”), apresentando a forma de um disco circular de três polegadas de diâmetro e 0,3 milímetros de espessura, possuindo uma das faces polidas.

A limpeza destes “wafers” tem como objetivo a remoção de contaminantes presentes na superfície do substrato, promovendo deste modo uma boa aderência da camada depositada.

No procedimento de limpeza são usualmente adotados os seguintes passos:

- i. Banho com acetona técnica para remover possíveis gorduras e resinas presentes;
- ii. Ataque químico com uma solução 4:1 de H_2SO_4 e H_2O_2 à quente (90 - 100°C por 20 min.), para eliminar possíveis contaminantes metálicos;
- iii. Lavagem com água deionizada por 5 minutos à temperatura ambiente;
- iv. Ataque químico com solução 40% de HF por 5 minutos à temperatura ambiente, para remover óxidos da superfície;
- v. Novamente a etapa iii.;
- vi. Secagem dos discos com jato de N_2 gasoso livre de contaminantes;

Logo após os “wafers” são aquecidos a uma temperatura de 200°C por ≈ 30 minutos em uma chapa quente, para a redução de umidade. Após isto o substrato é esfriado a temperatura ambiente e armazenado até ser executada a próxima fase de preparação.

A deposição da camada polimérica é através da técnica de deposição por centrifugação chamada de “spin-coating”. Esta técnica é muito utilizada em vários processos industriais [64, 65] e consiste basicamente na dispersão homogênea da solução sobre a face polida do “wafer”. Imediatamente após, a mesma é girada em alta rotação tipicamente num intervalo de 2500 e 5000 rpm, dependendo da solução usada, com o tempo de centrifugação fixo arbitrariamente em 1 min. O objetivo é formar uma camada contínua do material sobre o

substrato. A deposição deve ser feita em um ambiente isento de poeira e luz ultravioleta. As amostras utilizadas neste trabalho foram depositadas através de um centrifugador “spinner”.

Já com os “wafers” cobertos, estas são submetidas a um processo de secamento, com objetivo a eliminação de resíduos de solvente. Este processo é específico para cada solução polimérica utilizada neste trabalho. Para o caso dos fotoresistes, o “wafer” é submetido a um tratamento térmico. Tal tratamento térmico é chamado de “softbake”, com temperatura e tempo de duração dependente do tipo de resiste usado. Para o caso do termoplástico o processo de secagem do solvente pode ser feita pela colocação dos “wafers” em vácuo ($\approx 10^{-7}$ mbar) por ≈ 12 horas.

O filme assim obtido possui uma excelente homogeneidade sendo sua espessura uma função das características da solução polimérica e da velocidade, V_h , utilizada na centrifugação. Esta espessura, t_h , do filme pode ser estimada através da expressão [66].

$$t_h = \frac{kS^2}{\sqrt{V_h}}, \quad (3.30)$$

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

Após a preparação das amostras, os “wafers” são implantadas com energias típicas que variaram entre 20 e 80 keV e fluências entre 10^{12} a 10^{16} at./cm².

As amostras foram implantadas usando o Implantador de íons de 500 kV, com corrente do feixe iônico sempre mantida em torno de 10 nA/cm² de modo a evitar maiores danos estruturais ao polímero. As amostras foram analisadas utilizando o mesmo Implantador ou o acelerador tipo Tandem de 3 MV, ambos do Instituto de Física da UFRGS e o reator nuclear de pesquisa de 10 MW do HMI, em Berlim na Alemanha. Tanto as implantações como algumas análises foram feitas à temperatura ambiente e em vácuo melhor que 10^{-6} mbar. Para as implantações e análises feitas à baixa temperatura entre 80 e 300 K, foram em vácuo melhor que 2×10^{-7} mbar.

A seguir serão descritas as características básicas de cada um dos polímeros utilizados.

3.4.1 Fotoresiste AZ1350 e S1813

O fotoresiste positivo AZ1350 é basicamente composto por aproximadamente 70% de um polímero do tipo fenolformaldeído (novolac) - figura 3.8a, e cerca de 30% de um composto foto-ativo (inibidor). A composição química média do fotoresiste é $C_{6,167} H_6 O_1 N_{0,143} S_{0,0625}$, sua densidade $\rho = 1,3 \text{ g/cm}^3$ e grau de polimerização de 2 a 3, segundo o fabricante¹.

Esta resina, solúvel em álcalis como KOH e NaOH, torna-se insolúvel pela adição de um inibidor do grupo das diazonaftoquinonas (DNQ) - figura 3.8b. A incidência de luz UV, irradiação com elétrons ou com íons, transforma as DNQ em ácido carboxílico indonaftênico [62, 63], o qual se torna novamente solúvel em compostos alcalinos. Característica que faz o AZ1350 um fotoresiste positivo², pois a região exposta é rapidamente dissolvida no revelador, enquanto que a região protegida terá uma dissolução lenta.

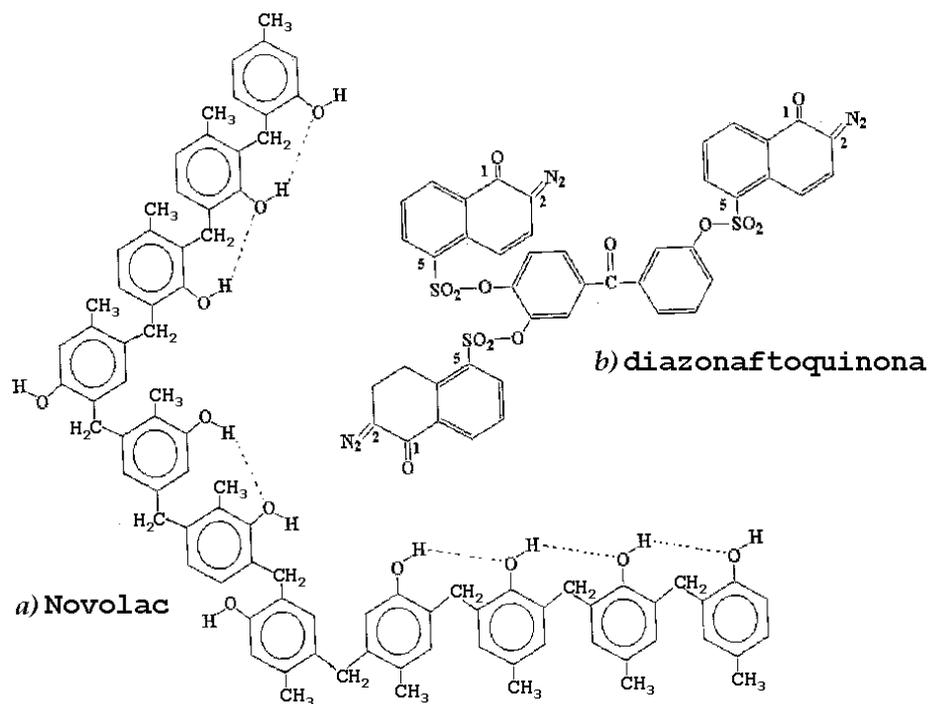


Fig. 3.8: Estrutura básica do fotoresiste positivo AZ1350. a) Polímero do tipo fenolformaldeído (novolac) e b) Inibidor (DNQ).

¹ AZ1300 Series: *positive photoresists for microelectronics*. Newton: SHIPLEY, 1978.

² O fotoresiste positivo AZ1350 também é chamado de AZ1350-J

A mudança de solubilidade está relacionada com a foto-decomposição da diazonoftoquinona, que atua como inibidor de solubilidade do novolak. Entretanto, na literatura não são encontradas informações precisas com relação a este mecanismo [66].

O “softbake” recomendado pelo fabricante deve ser efetuado em 90 ± 5 °C por um período de 25 ± 5 minutos.

Quanto ao fotossistema S1813 é basicamente um composto similar ao AZ1350, sendo usado em substituição a este que saiu de linha, passando a não ser mais fabricado. Segundo o fabricante a composição química média deste fotossistema é a mesma do AZ1350, $C_{6,167} H_{6,01} N_{0,143} S_{0,0625}$ e densidade $\rho = 1,3$ g/cm³, diferindo somente pelo solvente não informado pelo fabricante. O “softbake” neste caso recomendado deve ser efetuado em 115 ± 5 °C por um período de 60 segundos.

3.4.2 Poliestireno (PS)

No seu estado original, o poliestireno é um termoplástico rígido, duro, incolor e transparente, semelhante ao vidro. A sua transparência é devido à baixa cristalinidade e ela permite a transmissão de 90 % da luz visível. O material tem um som tipicamente metálico quando deixado cair sobre uma superfície dura [24].

Possui uma excelente resistência ao ataque químico por ácidos fortes e álcalis. É insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos e nos álcoois inferiores. É, no entanto, solúvel em ésteres, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois superiores e hidrocarbonetos clorados. São fáceis de trabalhar e altamente resistentes ao calor (os tipos mais resistentes ao calor são os de alto peso molecular médio). Na tabela 3.2 citamos algumas de suas propriedades.

O poliestireno é um material que se adapta às condições de produção em massa, é resistente à água, dimensionalmente estável e apresenta reduzida densidade, tornando-o mais facilmente moldável do que os outros termoplásticos. Este produto é a principal matéria-prima para a fabricação de diversos utilitários, como na indústria elétrica e eletrônica devido sua elevada constante dielétrica, na indústria farmacêutica, na confecção de itens recicláveis, e em sua forma expandida um excelente isolante térmico. Sua maior aplicação, entretanto, é

na indústria de embalagens de alimentos, devido à baixa ocorrência de migração de monômeros residuais, influenciadores de gosto e odor.

Propriedades	
Peso Molecular	150.000 - 400.000
Densidade (g/cm ³)	1,05 - 1,07
Índice de Fluidez (g/10min)	1 – 30
Índice de Refração	1,59
Temperatura de Transição Vítrea - T_g (°C)	100
Temperatura de Fusão - T_m (°C)	235
Temperatura de amolecimento (°C)	85 - 95
Tensão de Ruptura (N/mm ²)	28 – 53
Constante Dielétrica	2,45 - 2,70

Tab. 3.2: Algumas propriedades básicas do PS.

Este termoplástico é formado pela polimerização do monômero de estireno. Sua composição química típica por monômero é de C₈ H₈, e densidade média de $\rho = 1,06 \text{ g/cm}^3$, possuindo a seguinte estrutura básica conforme a figura 3.9 abaixo.

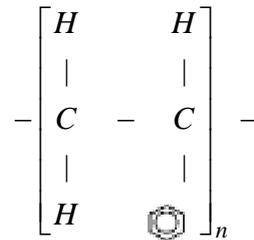


Fig. 3.9: Estrutura básica do poliestireno.

O poliestireno basicamente pode ser classificado em três tipos: PS cristal, um homopolímero amorfo, duro, com brilho e elevado índice de refração podendo receber

aditivos lubrificantes para facilitar seu processamento. PS de alto impacto, no qual contém de 5 a 10% de elastômero, que é incorporado através de mistura mecânica ou diretamente no processo de polimerização, através de enxerto na cadeia polimérica. PS expandido, espuma semi-rígida, polimerizado na presença do agente químico expansor ou então o mesmo pode ser absorvido posteriormente, o material é então aquecido se volatiliza gerando as células no material.

3.5 Desenvolvimento técnico realizado no laboratório

Em estudos de difusão de gases nobres a baixas temperaturas, consistem na implantação de uma amostra polimérica a $T \geq 80$ K, seguida de análises RBS sob temperatura controlada ($80 \leq T \leq 300$ K). Para realizarmos experimentos a temperaturas inferiores a 300 K, foi desenvolvido um criostato que nos permitiu variar a temperatura das amostras neste intervalo. Tais análises RBS devem ser realizadas *in situ*, ou seja, sem que a amostra seja retirada da câmara de implantação. Para que isto ocorra, é necessário um bom condicionamento da câmara de vácuo, devendo a pressão ser pelo menos da ordem de 10^{-7} mbar. Isto é devido ao fato de que em pressões mais elevadas, existe uma alta probabilidade de condensação de vapor de H_2O sobre a amostra, ao qual se encontra resfriada à baixa temperatura, formando uma camada de gelo sobre a mesma.

Nesta situação, o bombeamento da câmara de implantação é efetuado por uma bomba turbo molecular [67], onde se obtém uma pressão final próxima a 10^{-6} mbar. Com o auxílio de uma armadilha criogênica, “trapp”, alimentada com um fluxo de N_2 líquido, a pressão na câmara de vácuo pode atingir valores próximos de 10^{-7} mbar, fornecendo assim, as condições necessárias para a realização do experimento. A melhoria na qualidade do vácuo pode ser observada ao compararmos o gás residual na câmara para um bombeamento com e sem o auxílio da armadilha criogênica – ver figura 3.10. Tal melhoria na pressão é devido ao aprisionamento de hidrocarbonetos como, C_2H_5 , C_3H_5 , etc, e a redução da pressão parcial de vapor de H_2O no interior da câmara cai cerca de duas ordens de grandeza [68]. Além disso, a amostra é submetida, antes da implantação, a ciclos de resfriamento em N_2 líquido. Isto faz com que o vapor de H_2O eventualmente condensado sobre a superfície da amostra migre para

a armadilha criogênica (“trapp”), reduzindo significativamente a probabilidade de condensação sobre a mesma.

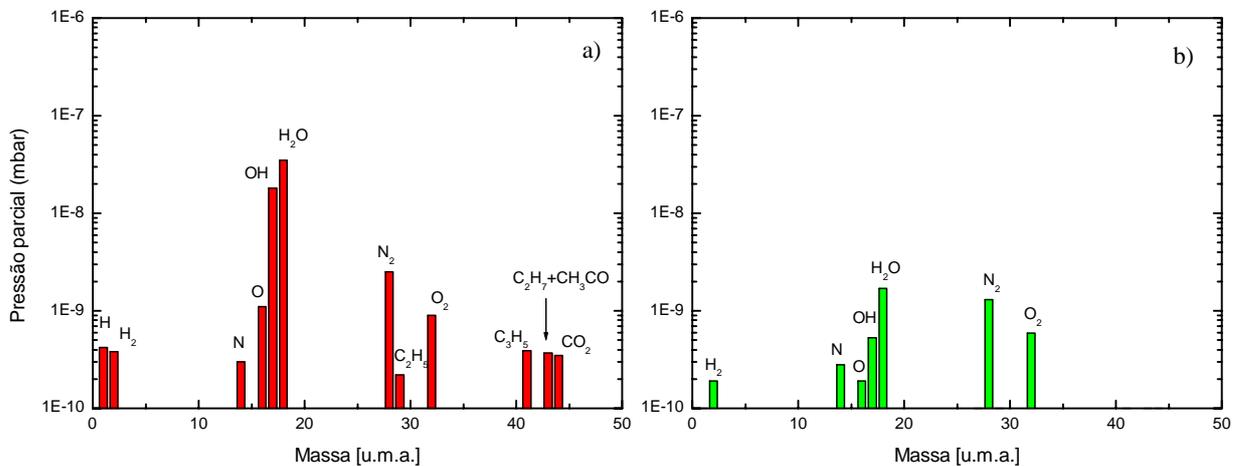
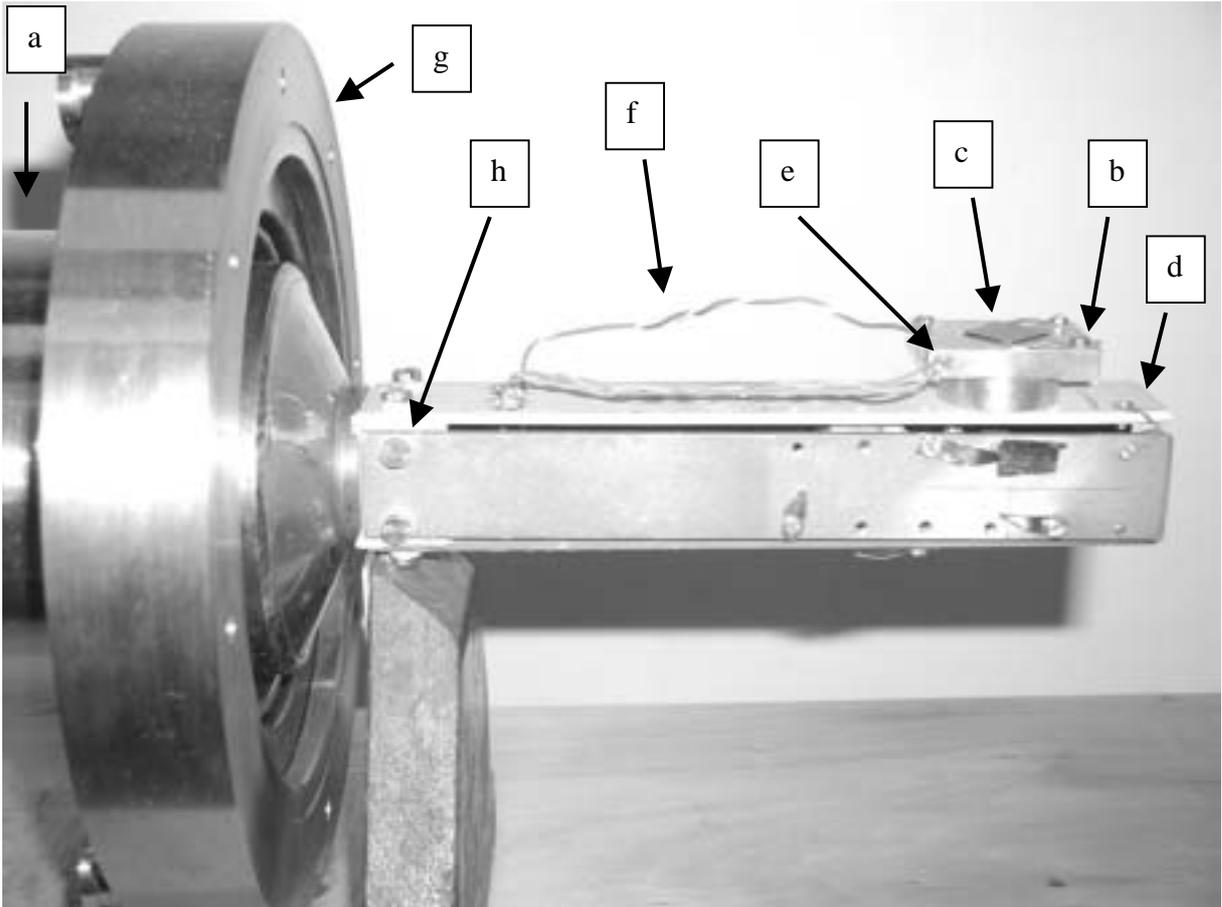


Fig. 3.10: Espectros de massa obtidos a partir da análise do gás residual da câmara de implantação para: a) utilizando uma bomba turbo molecular ($P_{total} 10^{-6}$ mbar), e b) auxiliada por uma armadilha criogênica alimentada com N_2 líquido ($P_{total} 10^{-7}$ mbar).

A fotografia 3.1 a seguir apresenta o porta amostras utilizado nestes experimentos. Ele nos permite a implantação e análise RBS, sob qualquer temperatura no intervalo entre 80 a 300 K conforme mencionamos anteriormente.

O porta amostras consiste basicamente em um reservatório de N_2 líquido (a), que é mantido em contato térmico com o suporte (b), sobre o qual é colocada a amostra (c), através de uma haste (d), ambas de alumínio. Na base deste suporte (b) é acoplada uma resistência elétrica usada como aquecedor da amostra.



Fotografia 3.1: Porta amostras utilizada em experimentos a baixa temperatura. a) reservatório de N₂ líquido; b) suporte/aquecedor da amostra; c) amostra; d) haste; e) PT100; f) contato metálico; g) flange de conexão; h) isolamento.

Para o sistema de controle em baixas temperaturas, usamos um controlador tipo industrial que no nosso caso opera com PT100. Nas experiências de aquecimento a partir das implantações a 80 K, a taxa de aquecimento foi em torno de 4 K/min em potência mínima.

As conexões elétricas do aquecedor são feitas através de fios de cobre metálicos isolados com miçangas de alumina, sendo a temperatura sobre o suporte da amostra lida pelo PT100.

CAPÍTULO IV

Resultados experimentais

4.1 Introdução

A maioria dos íons após serem implantados, exibe um perfil regular com parâmetros de alcance bem reproduzidos pelos cálculos teóricos de Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL) [1]. As exceções são os elementos leves e gases nobres [77], que se distribuem parcialmente seguindo o perfil de danos gerados pelo próprio processo de implantação [76]. Tais perfis de concentração apresentam, além do pico de forma gaussiana, uma cauda que se estende em direção ao interior da amostra. Estudos anteriores indicam que estas irregularidades são devidas a difusão ocorrer simultaneamente ou imediatamente após o processo de implantação [78].

No presente capítulo, descreveremos além dos resultados obtidos, alguns detalhes experimentais e o método de análise dos dados.

4.2 Detalhes experimentais

Todas as amostras usadas foram obtidas de acordo com os procedimentos descritos no capítulo III. A maior parte das implantações foi realizada à temperatura ambiente, com exceção dos experimentos com gases nobres a baixas temperaturas, ($T < 300$ K). Os perfis de concentração, dependendo do sistema analisado, foram obtidos usando as técnicas de análise de RBS e NDP, conforme também descrito no capítulo III.

Para os resultados obtidos por RBS, teve-se o cuidado de alterar a posição sobre a qual o feixe de partículas incide sobre as amostras. Experimentalmente mostrou-se que esta posição deve ser alterada sempre que a fluência seja da ordem de 10^{13} at./cm². Tal prática foi

adotada a fim de evitar qualquer possível influência do feixe de análise, como uma danificação excessiva da amostra e a conseqüente formação de regiões ricas em carbono.

Nas análises RBS, foram usados feixes de He e C a energias entre 340 e 1.000 keV. O objetivo de alterar o tipo de íon utilizado na análise de RBS é aumentar a sensibilidade de detecção e a conseqüente redução do tempo médio de medida, pois para baixas concentrações de impurezas são necessários grandes tempos de análise. O aumento na sensibilidade de detecção utilizando um feixe de C é 3,5 vezes maior que o de He à mesma energia. Em contrapartida a resolução associada ao detector e ao sistema eletrônico é da ordem de 20 keV para C, e de 12 keV para He.

Os tratamentos térmicos efetuados no estudo de difusão em altas temperaturas (100 a 350 °C) foram realizados em alto vácuo, da ordem de 2×10^{-7} mbar. Em ambos os casos, para cada fluência de implantação estudadas, diferentes amostras foram submetidas a diversos tratamentos isotérmicos por diferentes períodos de tempo.

4.3 Aquisição e análise de dados

4.3.1 Difusão regular

No estudo de problemas de difusão, é necessário realizar, a análise da forma do perfil de penetração dos elementos para determinar os coeficientes de difusão correspondentes. Esta análise é geralmente efetuada com base em uma solução analítica para a equação de difusão adequada ao sistema estudado. Por exemplo, a solução para um filme fino ou fonte finita, onde a concentração do soluto introduzida em um determinado meio num ponto x_0 , distante o suficiente de ambos os extremos a fim de que se possa considerar este meio infinito, é dada por funções gaussianas. Outro exemplo, é a solução para um par de sólidos semi-infinitos ou fonte infinita, dada por funções erro, etc [79].

Os perfis de difusão obtidos após os tratamentos térmicos, nos sistemas de mais baixa concentração de impurezas estudadas, indicaram que a difusão segue a lei de Fick. De modo

que, para este caso, o coeficiente de difusão é extraído a partir de funções gaussianas, do tipo:

$$C(x,t) = \frac{\alpha}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right]. \quad (4.1)$$

A expressão (4.1), a menos de um fator 1/2, é também referida como solução para o caso de um filme fino evaporado na superfície de um substrato. Detalhes adicionais sobre este método podem ser encontrados no apêndice A.

4.3.2 Difusão não regular

Entretanto, para mais altas concentrações de impurezas, observamos resultados onde este procedimento revela-se inadequado. Tal fato, é devido fundamentalmente ao processo de implantação provocar uma significativa danificação no polímero após uma determinada concentração. Como discutido no capítulo II, sabe-se que os danos produzidos nos polímeros não são recuperados termicamente, pois consistem na ruptura de ligações químicas que não podem ser mais refeitas. Portanto, na região danificada, os íons implantados podem ser imobilizados pelos danos. Por outro lado, na região mais profunda além de 60 nanômetros, a probabilidade de aprisionamento será nula devido à ausência de danos e, portanto, o processo de difusão será regular e comparativamente mais rápido.

Nesta situação para efetuar a análise dos dados experimentais, assumimos que o processo de difusão na região danificada ocorre via um processo de *aprisionamento* e *liberação* (“trapping” e “detrapping”). Supomos a existência de um único tipo de centro de aprisionamento homogeneamente distribuído, e cuja concentração é proporcional ao perfil de danos calculado pelo programa TRIM [1, 81].

Definindo A como a taxa de aprisionamento e B como a taxa de liberação, as equações diferenciais a serem resolvidas são as seguintes:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C_f}{\partial x} \right] - \frac{\partial C_t}{\partial t}, \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = AC_f - BC_t, \quad (4.3)$$

onde $D = D(x)$ é o coeficiente de difusão em cm^2s^{-1} , $C_f = C_f(x, t)$ e $C_t = C_t(x, t)$ as concentrações de átomos difundentes, livres e aprisionados respectivamente, em função da profundidade x e do tempo t . Os parâmetros $A = A(x)$ e $B = B(x)$, desempenham papéis similares às constantes de reação direta e inversa, como em um processo químico reversível de primeira ordem. Sendo a probabilidade de aprisionamento A , relacionada com a concentração de centros de aprisionamento C_t , através da relação [84]:

$$A = 4\pi r_t D C_t, \quad (4.4)$$

onde r_t é o raio do centro de aprisionamento e D o coeficiente de difusão. A probabilidade de liberação B está relacionada com a temperatura T , através da relação:

$$B = B_0 e^{-E_t / kT}, \quad (4.5)$$

onde E_t é a energia de ativação para o processo de liberação e B_0 um fator pré-exponencial.

Adicionalmente temos que a concentração total de átomos difundentes, ou melhor chamado de *soluto*, $C = C(x, t)$ será:

$$C = C_f + C_t. \quad (4.6)$$

Para resolver estas equações diferenciais, foi utilizado o método das diferenças finitas [82]. Este método consiste em dividirmos o perfil inicial de concentração em intervalos de profundidade iguais, Δx , cada um correspondendo, a um canal do espectro RBS. A difusão das partículas de cada um destes intervalos é tratada individualmente, sendo que são somados os resultados de todas as contribuições para a obtenção de um novo perfil de concentração

após ter transcorrido um intervalo de tempo Δt . Este procedimento é repetido iterativamente até se obter um perfil que coincida com o experimental. Detalhes adicionais podem ser encontrados no apêndice B.

4.4 Experimentos com fotoresiste AZ1350 e S1813

Neste conjunto de experimentos foram usados como polímeros os fotoresistes positivos AZ1350 e S1813. Em um primeiro momento usou-se o polímero AZ1350, e após em sua substituição o polímero S1813, o qual possui características semelhantes ao primeiro.

4.4.1 Difusão de Au em AZ1350

Para este sistema, as amostras foram implantadas com feixe íons de Au^+ a uma energia de 20 keV em temperatura ambiente, e com fluências de 1×10^{12} e 5×10^{12} Au/cm^2 . As amostras foram submetidas a tratamentos isotérmicos entre temperaturas de 150 a 300 °C por tempos entre 15 minutos e 4 horas.

Para efetuar as análises das amostras implantadas com 1×10^{12} Au/cm^2 foi usado um feixe de 800 keV de C. Já para a obtenção dos perfis implantados a 5×10^{12} Au/cm^2 foi usado um feixe de He a 500 keV.

Na figura 4.1, é mostrado para a menor fluência (1×10^{12} Au/cm^2) o perfil de implantação, e os perfis obtidos depois do tratamento térmico em diferentes temperaturas. Como podemos observar os tratamentos térmicos levam a um alargamento normal dos perfis de distribuição ao interior do polímero, resultado que é um forte indicativo de um mecanismo de difusão regular. Desta maneira todos os espectros obtidos foram ajustados¹ por funções gaussianas, obtendo os valores de coeficiente de difusão relativo para cada faixa de temperatura observada.

¹ Os ajustes foram realizados utilizando MathCad 6.0.

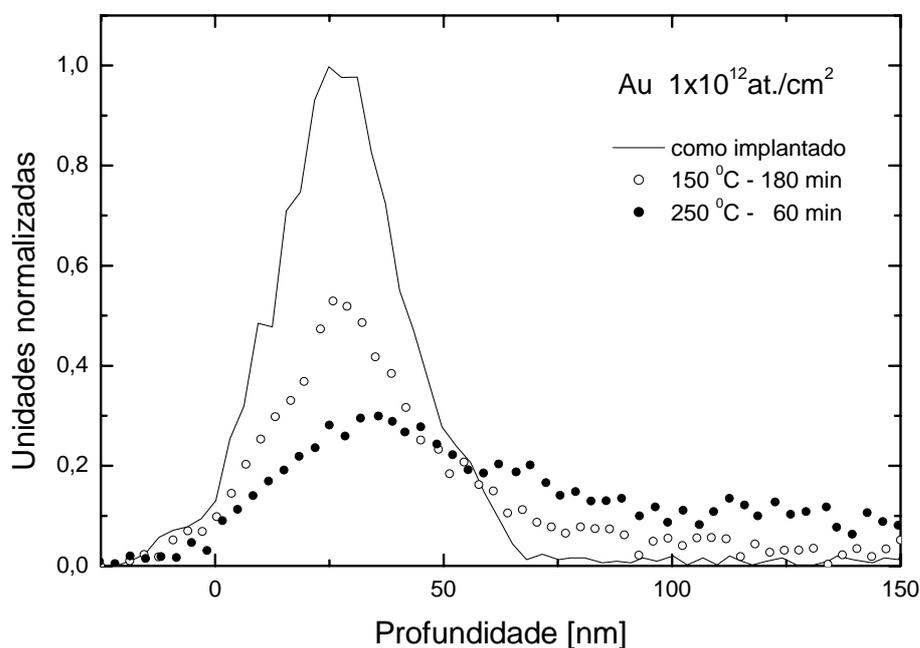


Fig. 4.1: Perfis em profundidade de Au para fluência 1×10^{12} Au/cm².

Na figura 4.2 estão representados os perfis de implantação e os correspondentes aos diversos tratamentos térmicos obtidos para uma fluência de 5×10^{12} Au/cm². Observa-se que os espectros após as amostras passarem por tratamentos térmicos apresentam a mesma forma original do perfil implantado decrescido em altura, bem como simultaneamente uma longa cauda em direção ao interior do polímero. Tal comportamento indica a presença de um mecanismo difusional não regular, afetado pelo dano causado pelo processo de implantação.

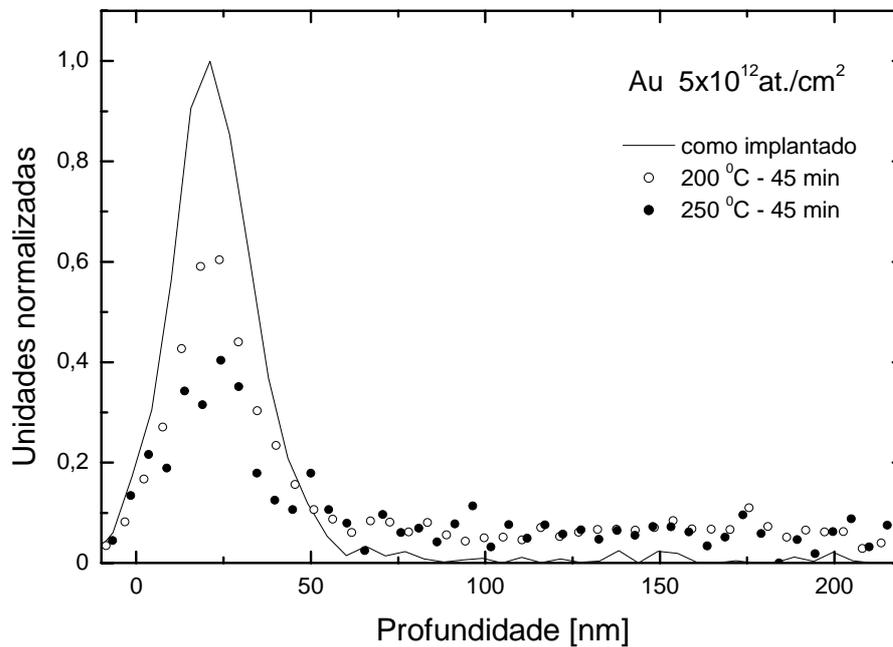


Fig. 4.2: *Perfis em profundidade de Au para fluência 5×10^{12} Au/cm².*

Para ajustarmos estes perfis de difusão obtidos usamos o programa de simulação numérica Diffuse [63, 77], baseado nas equações matemáticas anteriormente descritas. Neste caso usamos como parâmetros na análise numérica, uma probabilidade de liberação $B(x)$ constante, uma probabilidade de aprisionamento $A(x)$ escolhida seguindo o perfil de danos calculado pelo programa TRIM, e consideramos o coeficiente de difusão D ser independente da profundidade. Na figura 4.3, vemos um resultado típico obtido pelo método de simulação mencionado.

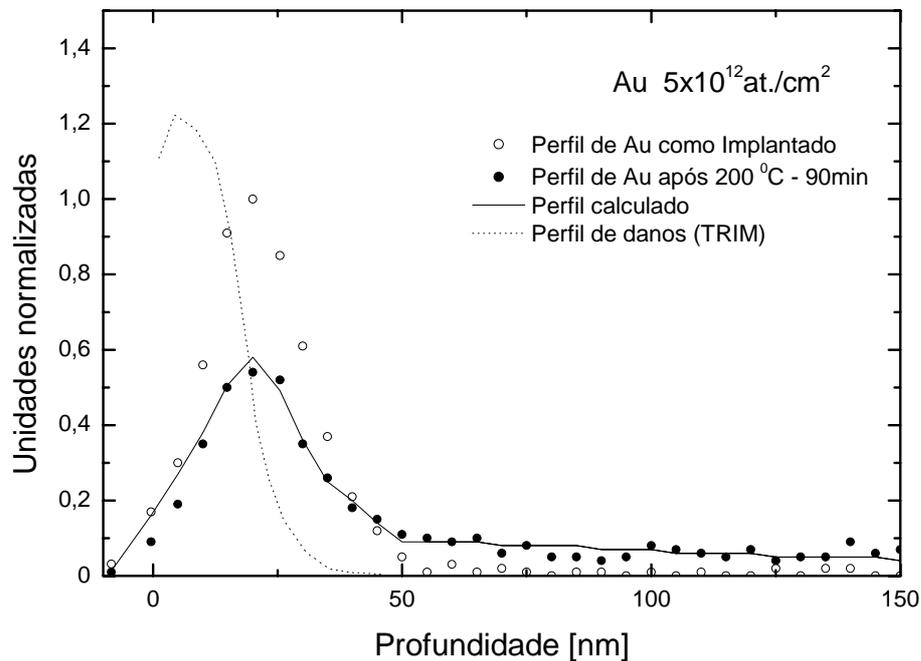


Fig. 4.3: Perfis em profundidade de Au para fluência $5 \times 10^{12} \text{ Au/cm}^2$, e respectiva simulação.

Os círculos abertos representam o perfil como implantado, os cheios representam a distribuição em profundidade após 90 minutos de tratamento térmico à temperatura de 200 °C. A linha tracejada representa o perfil de aprisionamento baseado no programa TRIM, e a linha cheia o resultado obtido pela simulação usando o programa Diffuse. O que se pode observar é uma boa concordância entre os perfis experimental e o calculado numericamente. Neste exemplo o coeficiente de difusão obtido foi de $D = 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Os resultados obtidos para o sistema Au-AZ1350 estão resumidos na tabela 4.1, onde listamos os coeficientes de difusão D para cada fluência, temperatura de tratamento térmico e o tempo do tratamento correspondente. Além disso mostramos nesta tabela o coeficiente de difusão médio \bar{D} , que correspondente ao cálculo médio dos valores de D individuais, a cada temperatura.

Fluência Au/cm ²	Temperatura T(°C)	Tempo (h)	D_i (cm ² /s)	\bar{D} (cm ² /s)	D_0 (cm ² /s)	E_a (meV)
1×10^{12}	150	1,5	$4,5 \times 10^{-17}$	$4,7 \times 10^{-17}$	$(2,0 \pm 1,0) \times 10^{-9}$	640 ± 20
		3,0	$4,9 \times 10^{-17}$			
	200	0,25	5×10^{-16}	$5,0 \times 10^{-16}$		
		0,5	7×10^{-16}			
		1,5	3×10^{-16}			
	250	0,25	$7,3 \times 10^{-16}$	$7,1 \times 10^{-16}$		
		1	$6,9 \times 10^{-16}$			
	300	0,25	$6,9 \times 10^{-15}$	$6,6 \times 10^{-15}$		
0,33		$6,3 \times 10^{-15}$				
5×10^{12}	150	0,25	4×10^{-15}	$5,0 \times 10^{-15}$	$(1,4 \pm 0,5) \times 10^{-7}$	630 ± 20
		0,75	6×10^{-15}			
		1,5	5×10^{-15}			
	200	0,25	1×10^{-14}	$1,5 \times 10^{-14}$		
		0,75	1×10^{-14}			
		1,5	2×10^{-14}			
	250	0,75	$1,5 \times 10^{-13}$	$1,0 \times 10^{-13}$		
		1,5	$0,5 \times 10^{-13}$			
	300	0,25	5×10^{-13}	$5,0 \times 10^{-13}$		

Tab. 4.1: Resumo dos dados de difusão obtidos para o sistema Au-AZ1350.

A representação de Arrhenius correspondente para as fluências 1×10^{12} Au/cm² e 5×10^{12} Au/cm² é mostrada a seguir na figura 4.4, onde pode ser observado o ajuste dos valores experimentais de \bar{D} por uma linha reta, o que indicam que eles seguem uma lei de Arrhenius do tipo $D = D_0 e^{-E_a / kT}$. Os parâmetros de difusão D_0 e E_a obtidos para cada fluência de implantação estão também representados na tabela 4.1.

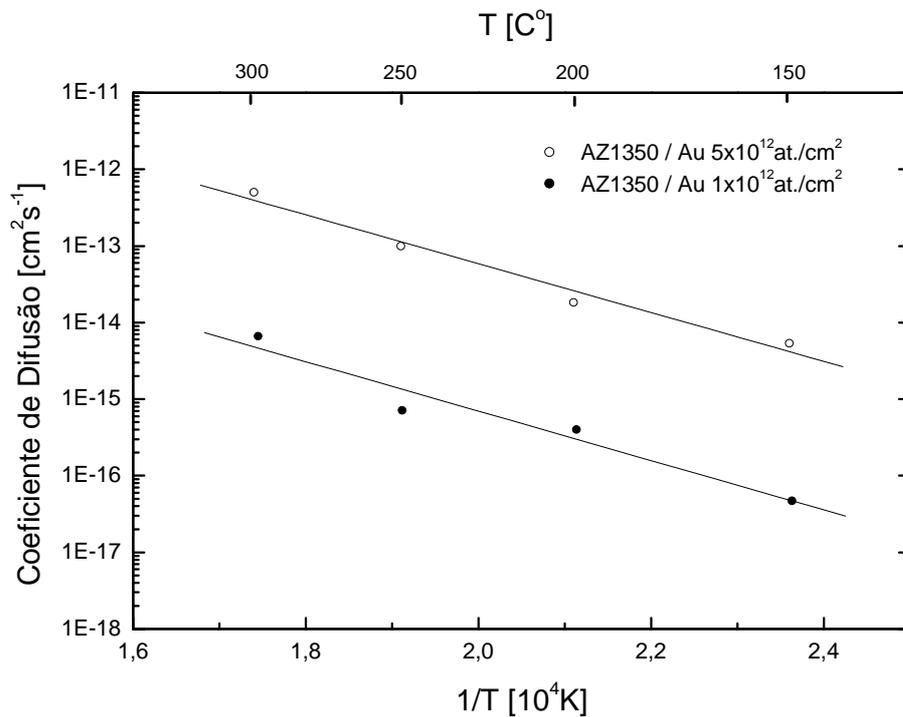


Fig. 4.4: Representação de Arrhenius para o sistema Au-AZ1350.

4.4.2 Difusão de Ag em AZ1350

Para este sistema, as amostras foram implantadas a temperatura ambiente com íons de Ag^+ de 30 keV de energia, e em fluências de 1×10^{12} e 5×10^{13} Ag/cm^2 . Tais amostras foram submetidas a tratamentos isotérmicos entre temperaturas de 150 a 270 °C por tempos entre 30 minutos e 2 horas. Para as medidas das amostras implantadas com a menor fluência, 1×10^{12} Ag/cm^2 , foi usado, na análise, um feixe 1 MeV de C. Já para a fluência de implantação 5×10^{13} Ag/cm^2 , foi usado um feixe He à 700 keV.

Na figura 4.5, é mostrado a distribuição em profundidade para a menor fluência de implantação 1×10^{12} Ag/cm^2 , o perfil de implantação e os perfis obtidos após os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. Observa-se que os tratamentos térmicos nos levam a um alargamento normal dos perfis de distribuição ao interior do polímero, como no sistema

Au-AZ1350, indicativo de um mecanismo de difusão regular. Assim, todos os espectros obtidos foram ajustados por funções gaussianas.

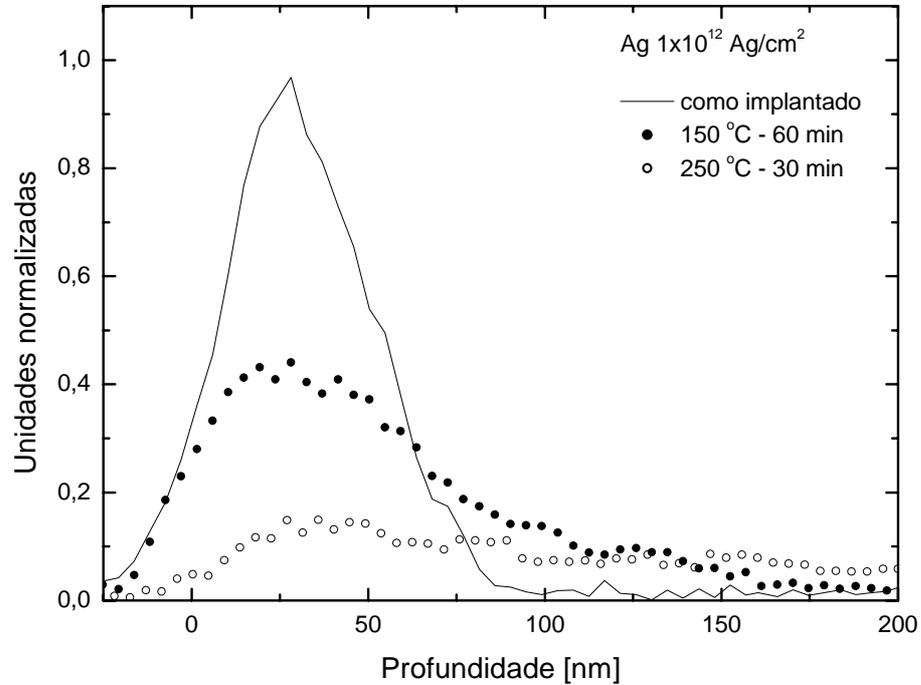


Fig. 4.5: Perfis em profundidade de Ag para fluência $1 \times 10^{12} \text{ Ag/cm}^2$.

Os perfis de implantação e os correspondentes a diferentes tratamentos térmicos obtidos para a fluência de $5 \times 10^{13} \text{ Ag/cm}^2$, estão representados na figura 4.6. Após diferentes tratamentos térmicos, os perfis apresentam a mesma forma original do perfil implantado, decrescido em altura e simultaneamente uma longa cauda em direção ao interior do polímero. Como vimos anteriormente este é um comportamento indicativo da presença de um mecanismo difusional de aprisionamento e liberação, afetado pela presença do dano causado pelo processo de implantação.

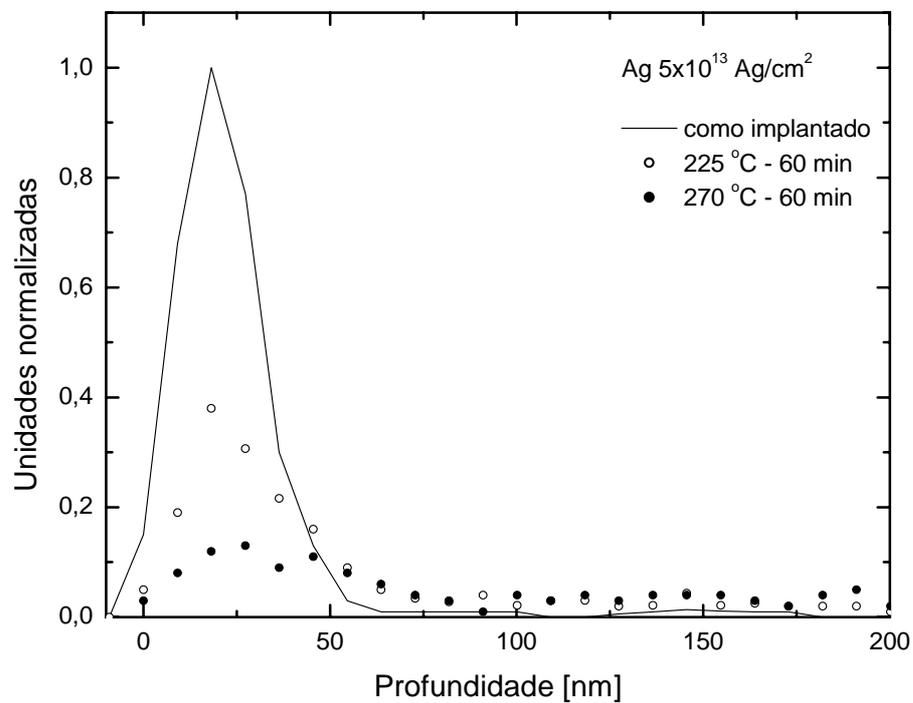


Fig. 4.6: Perfis em profundidade de Ag para fluência $5 \times 10^{13} \text{ Ag/cm}^2$.

Seguindo o mesmo procedimento de análise como no caso do Au, obtivemos para as fluências implantadas os coeficientes de difusão médios \bar{D} correspondentes a cada temperatura de recozimento. Os resultados obtidos estão na figura 4.7 em uma representação de Arrhenius.

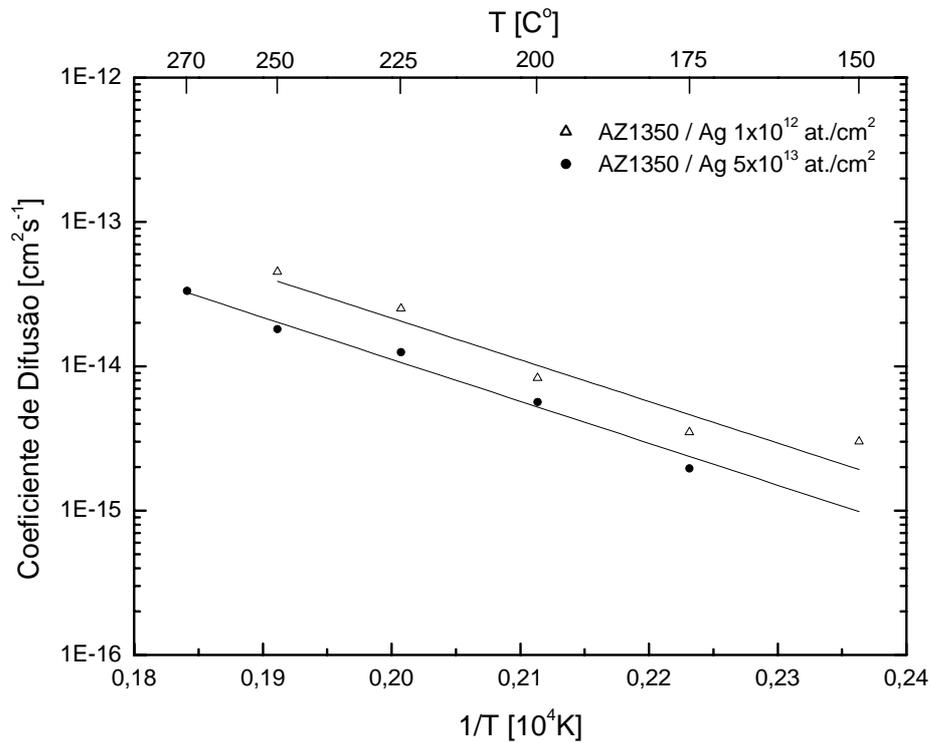


Fig. 4.7: Representação de Arrhenius para o sistema Ag-AZ1350.

Como pode observar-se em cada caso, os coeficientes de difusão seguem um comportamento linear, sendo os valores de D_0 e E_a obtidos resumidos na tabela 4.2, juntamente aos demais dados deste experimento.

Fluência Ag/cm ²	Temperatura T (°C)	Tempo (h)	D_i (cm ² /s)	\bar{D} (cm ² /s)	D_0 (cm ² /s)	E_a (meV)			
1×10^{12}	150	0,5	$2,6 \times 10^{-15}$	$3,0 \times 10^{-15}$	$(9,0 \pm 4,5) \times 10^{-8}$	650 ± 20			
		1,0	$3,4 \times 10^{-15}$						
	175	0,5	$3,0 \times 10^{-15}$	$3,5 \times 10^{-15}$					
		1,0	$3,5 \times 10^{-15}$						
	200	0,5	$8,6 \times 10^{-15}$	$8,3 \times 10^{-15}$					
		1,0	$8,0 \times 10^{-15}$						
	225	0,5	$2,3 \times 10^{-14}$	$2,5 \times 10^{-14}$					
		1,0	$2,7 \times 10^{-14}$						
	250	0,5	$4,5 \times 10^{-14}$	$4,5 \times 10^{-14}$					
	5×10^{13}	175	1,0	$2,2 \times 10^{-15}$			$2,1 \times 10^{-15}$	$(7,0 \pm 2,5) \times 10^{-9}$	580 ± 30
			2,0	$2,2 \times 10^{-15}$					
200		1,0	$5,4 \times 10^{-15}$	$5,6 \times 10^{-15}$					
		2,0	$5,7 \times 10^{-15}$						
225		1,0	$1,2 \times 10^{-14}$	$1,3 \times 10^{-14}$					
		2,0	$1,3 \times 10^{-14}$						
250		1,0	$1,8 \times 10^{-14}$	$1,8 \times 10^{-14}$					
270		1,0	$3,3 \times 10^{-14}$	$3,3 \times 10^{-14}$					

Tab. 4.2: Resumo dos dados de difusão obtidos para o sistema Ag-AZ1350.

4.4.3 Difusão de Bi, Er e Eu em S1813

Os estudos de difusão de Bi, Er e Eu foram realizados no fotoresiste S1813. A razão pelo qual se mudou de fotoresiste, é que a produção do fotoresiste AZ1350 foi descontinuada pelo fabricante e substituída pelo S1813, que apresenta, segundo as especificações do fabricante, os mesmos componentes e características de seu predecessor o AZ1350.

A implantação de Bi^+ foi realizada a temperatura ambiente com 20 keV de energia, e fluências de 1×10^{12} e 5×10^{12} Bi/cm^2 . Para análise das amostras com menor fluência, 1×10^{12} Bi/cm^2 , foi usado um feixe de 1 MeV de C. Já para a fluência de 5×10^{12} Bi/cm^2 a obtenção dos perfis implantados foi determinada usando um feixe de He de 800 keV.

Para o Eu, a implantação também foi realizada à temperatura ambiente, energia de 20 keV, e fluência de 5×10^{12} Eu/cm^2 , usando-se um feixe de análise de 600 keV de He. Já para o caso do Er, a energia de implantação foi de 50 keV e uma fluência de 1×10^{13} Er/cm^2 , usando-se um feixe de análise de 800 keV de He. Um resumo das energias, fluências de implantação e características dos feixes de análises vemos abaixo na tabela 4.3.

Sistema	Fluência ($\text{at.}/\text{cm}^2$)	Energia de implantação (keV)	Energia de feixe de análise (keV)	Feixe
Bi-S1813	1×10^{12}	20	1.000	C
Bi-S1813	5×10^{12}	20	800	He
Eu-S1813	5×10^{12}	20	600	He
Er-S1813	1×10^{13}	50	800	He

Tab. 4.3: Resumo parâmetros de implantação para Bi, Eu, Er-S1813.

Para estes sistemas, os tratamentos isotérmicos foram realizados a temperaturas que variam entre de 100 e 300 °C por tempos entre 15 minutos e 18 horas. Na figura 4.8, é mostrado a distribuição em profundidade de Bi implantado em S1813 para a fluência de implantação 1×10^{12} Bi/cm^2 , assim como os perfis de concentração após os tratamentos

térmicos realizados em diferentes temperaturas. Observa-se que os tratamentos térmicos nos levam a um alargamento normal dos perfis de distribuição ao interior do polímero, assim como nos sistemas anteriores de Au e Ag em AZ1350 na mais baixas fluências, indicativo de um mecanismo de difusão regular. Todos os espectros obtidos foram ajustados por funções gaussianas.

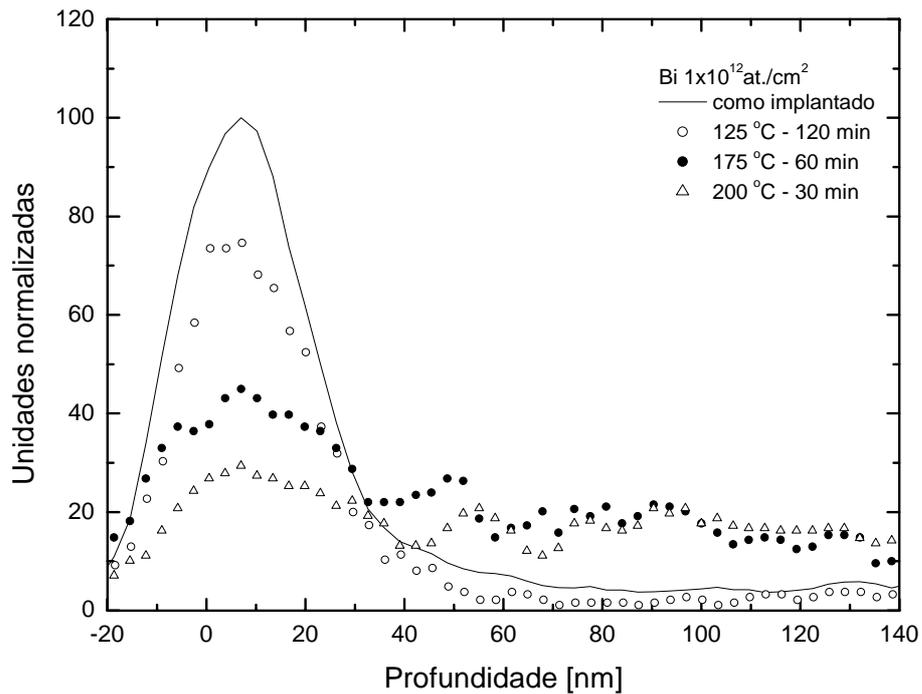


Fig. 4.8: Perfis em profundidade de Bi para fluência $1 \times 10^{12} \text{ Bi/cm}^2$.

Os valores de coeficientes de difusão correspondentes a cada temperatura e fluência estão representados na tabela 4.4 a seguir, e também na figura 4.11 adiante em uma representação de Arrhenius.

Ion	Fluência at./cm ²	Temperatura T (°C)	Tempo (h)	D_i (cm ² /s)	\bar{D} (cm ² /s)	D_0 (cm ² /s)	E_a (meV)
Bi	1×10^{12}	100	18	$5,4 \times 10^{-17}$	$5,4 \times 10^{-17}$	$(5,1 \pm 0,5) \times 10^{-8}$	680 ± 50
		125	1	$9,6 \times 10^{-17}$	$7,2 \times 10^{-17}$		
			2	$4,8 \times 10^{-17}$			
		150	0,75	$5,6 \times 10^{-16}$	$3,6 \times 10^{-16}$		
			1	$2,0 \times 10^{-16}$			
			2	$3,2 \times 10^{-16}$			
		175	0,5	$2,4 \times 10^{-15}$	$2,3 \times 10^{-15}$		
			1	$1,9 \times 10^{-15}$			
200	0,5	$3,0 \times 10^{-15}$	$3,0 \times 10^{-15}$				
215	0,25	$5,2 \times 10^{-15}$	$5,2 \times 10^{-15}$				
Bi	5×10^{12}	110	0,75	$7,0 \times 10^{-15}$	$6,0 \times 10^{-15}$	$(1,1 \pm 0,5) \times 10^{-6}$	650 ± 50
			2	$5,0 \times 10^{-15}$			
		150	0,5	$2,2 \times 10^{-14}$	$2,0 \times 10^{-14}$		
			1	$1,8 \times 10^{-14}$			
		180	0,25	$7,2 \times 10^{-14}$	$7,0 \times 10^{-14}$		
			0,5	$6,7 \times 10^{-14}$			
		200	0,25	$1,1 \times 10^{-13}$	$1,0 \times 10^{-13}$		
			0,5	$0,9 \times 10^{-13}$			
210	0,25	$2,3 \times 10^{-13}$	$2,4 \times 10^{-13}$				
	0,5	$2,4 \times 10^{-13}$					

Tab. 4.4: Resumo dos dados de difusão obtidos para o sistema Bi-S1813

A figura 4.9 mostra os perfis em profundidade para a maior fluência implantada de Bi $5 \times 10^{12} \text{ Bi/cm}^2$ e os resultantes de diferentes tratamentos térmicos.

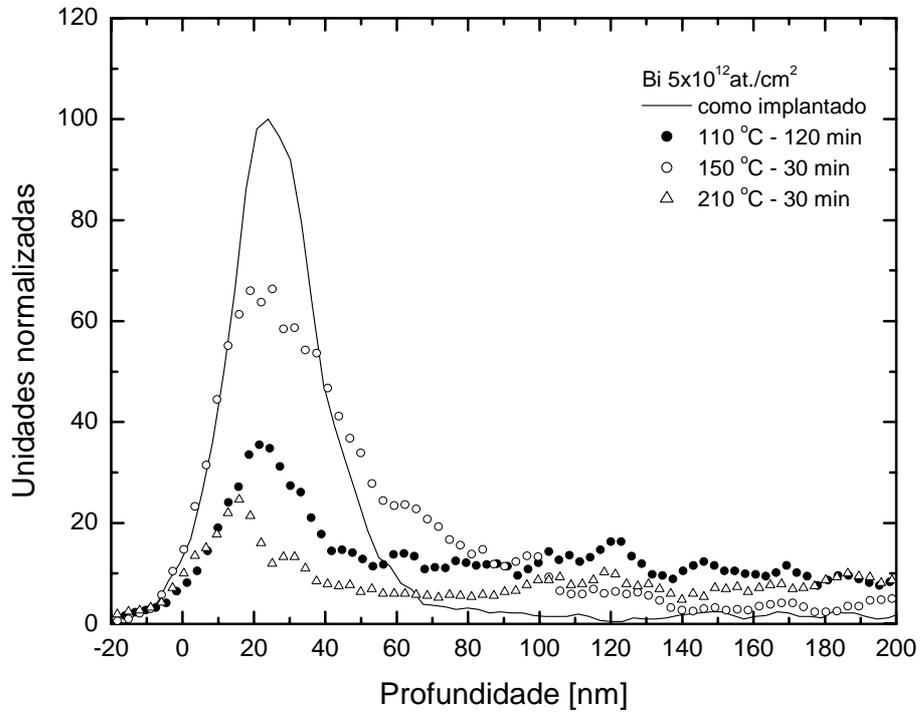
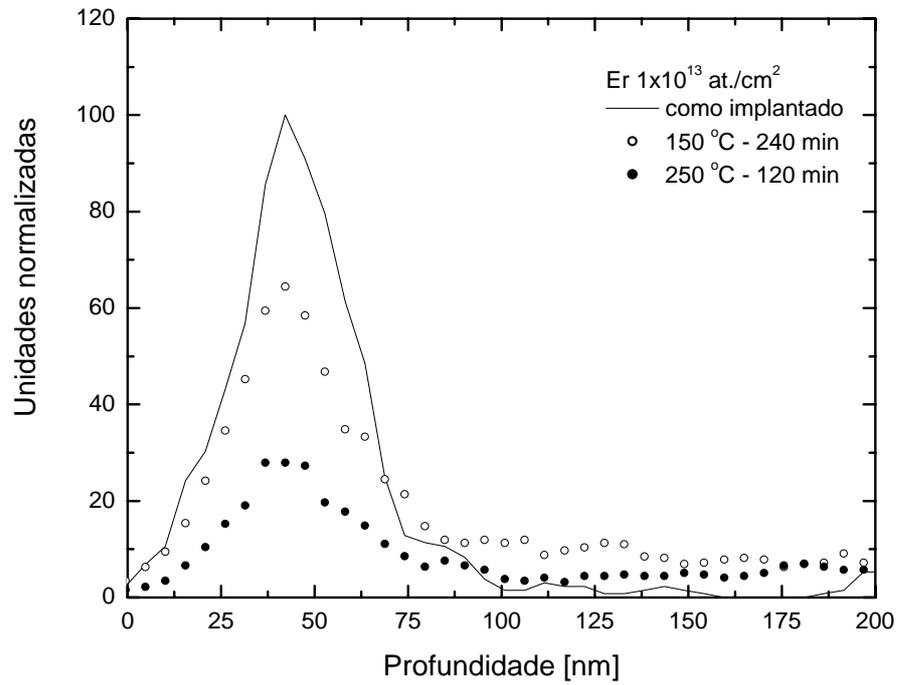


Fig. 4.9: Perfis em profundidade de Bi para fluência $5 \times 10^{12} \text{ Bi/cm}^2$.

Os perfis apresentam a mesma forma original do perfil implantado decrescido em altura, como, simultaneamente, uma longa cauda em direção ao interior do polímero. Este comportamento também é semelhante ao observado nos experimentos realizados com Er e Eu, como podemos verificar nas figuras 4.10a e 4.10b a seguir.

a)



b)

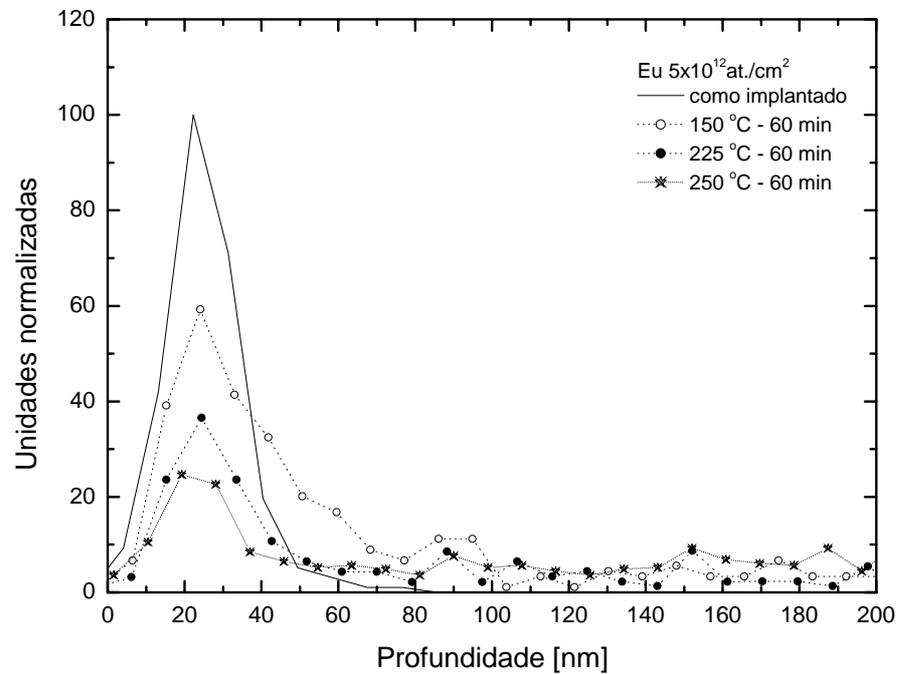


Fig. 4.10: Perfis em profundidade de Er e Eu para fluência, a) 1×10^{13} Er/cm² e b) 5×10^{12} Eu/cm², respectivamente.

Em todos estes casos, Bi 5×10^{12} Bi/cm², Er 1×10^{13} Er/cm² e Eu 5×10^{12} Eu/cm², utilizamos o programa Diffuse para extrair os coeficientes de difusão correspondentes a cada temperatura, valores estes, representados para Er e Eu estão na tabela 4.5. Os valores dos coeficientes médios de difusão \bar{D} estão representados em um gráfico de Arrhenius na figura 4.11.

Ion	Fluência at./cm ²	Temperatura T (°C)	Tempo (h)	D_i (cm ² /s)	\bar{D} (cm ² /s)	D_0 (cm ² /s)	E_a (meV)				
Eu	5×10^{12}	150	1	$1,8 \times 10^{-15}$ $1,4 \times 10^{-15}$	$1,6 \times 10^{-15}$	$(4,1 \pm 0,5) \times 10^{-8}$	525 ± 50				
			200	1	$8,0 \times 10^{-15}$			$7,8 \times 10^{-15}$			
		2		$7,8 \times 10^{-15}$ $7,6 \times 10^{-15}$							
		225	1	$2,6 \times 10^{-14}$ $2,0 \times 10^{-14}$	$2,3 \times 10^{-14}$						
			250	0,5	$4,2 \times 10^{-14}$ $3,8 \times 10^{-14}$			$4,0 \times 10^{-14}$			
		Er			1×10^{13}			150	4	$1,0 \times 10^{-15}$	$1,0 \times 10^{-15}$
			8	$1,1 \times 10^{-15}$							
			200	2				$3,3 \times 10^{-15}$ $7,7 \times 10^{-15}$	$5,5 \times 10^{-15}$		
250	0,75			$9,9 \times 10^{-13}$		$1,8 \times 10^{-14}$					
	2		$2,7 \times 10^{-14}$								
300	0,75		$5,1 \times 10^{-14}$	$5,1 \times 10^{-14}$							

Tab. 4.5: Resumo dos dados de difusão obtidos para os sistemas Eu, Er-S1813.

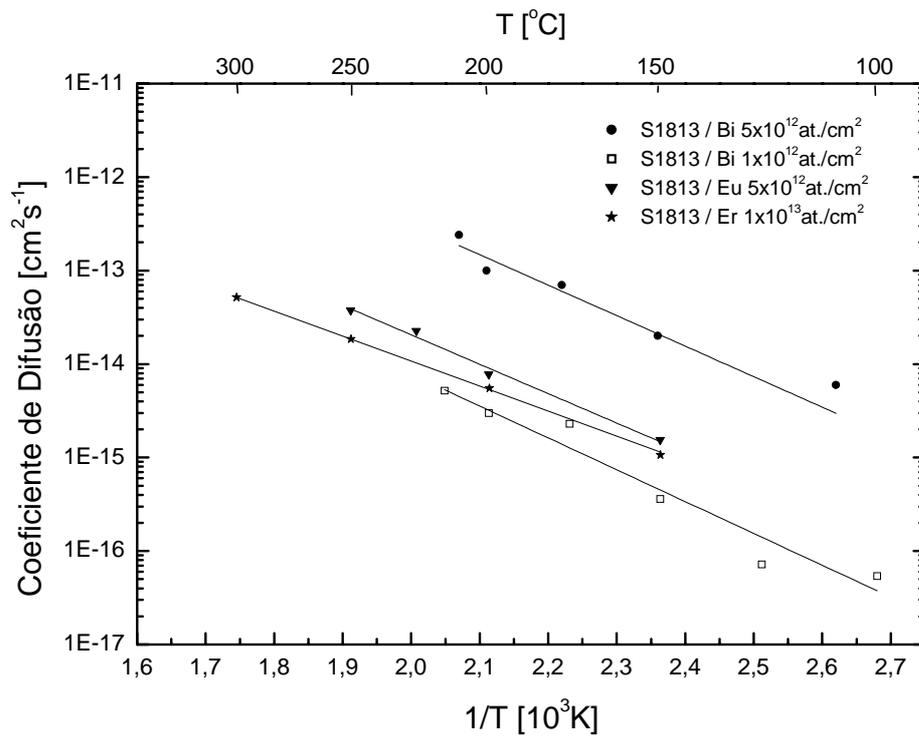


Fig. 4.11: Representação de Arrhenius para os sistemas Bi, Eu e Er-S1813.

Como se pode observar uma vez mais, os coeficientes de difusão seguem uma lei de Arrhenius. Os valores de D_0 e E_a para os sistemas Bi-S1813 e Er, Eu-S1813 se encontram resumidos anteriormente na tabela 4.4 e 4.5 respectivamente.

4.4.4 Difusão de B em S1813

Neste sistema, os íons de B foram implantados no fotoresiste S1813 a temperatura ambiente com energia de 100 keV e fluência² de 1×10^{14} Bcm⁻²/cos(θ), onde θ é a direção de impacto do íon incidente definida em relação a normal à superfície (valores de θ iguais a 7°, 30°, 45°, e 60°, respectivamente). As amostras foram termicamente recozidas em vácuo por 1h para as temperaturas entre 100 a 250 °C.

Subseqüentemente, as distribuições em profundidade de B de todas as amostras foram obtidas utilizando a técnica de NDP mediante a reação nuclear $^{10}\text{B}(n,\gamma\alpha)^7\text{Li}$, sendo o feixe, nêutrons térmicos com um fluxo da ordem de 10^9 cm²/s. Devido à radiação γ de fundo existente na câmara de análise ser relativamente alta, não foi possível obter resoluções de energia melhores que 17 keV, mesmo com detectores e eletrônica associada com resoluções melhores que 12 keV. Da reação nuclear $^{10}\text{B}(n,\gamma\alpha)^7\text{Li}$, é possível obter dois espectros em energia para o B, um para partículas α de 1,471 MeV de energia, e outro para partículas de ^7Li de 839 keV de energia.

Ambos os espectros, obtidos a partir das partículas α e ^7Li , foram convertidos em profundidade utilizando os poderes de freamento dados pelo programa TRIM. É de ressaltar que os espectros de ^7Li exibem aproximadamente uma resolução em profundidade duas vezes melhor que os espectros α . Por outro lado, os espectros α têm uma maior sensibilidade em concentração devido à energia da radiação de fundo ser relativamente menor que a das partículas α emitidas. Com isso podem ser determinados espectros a maiores profundidades.

A figura 4.12 mostra os perfis em profundidade do B para as diferentes direções de implantação no fotoresiste S1813.

² O fator de co-seno na fluência é introduzido para compensar a redução geométrica da concentração total de B implantada, de forma que se obtenha a mesma concentração de B em todas as amostras, independentemente da direção de implantação. Isto também significa que a densidade de energia depositada é a mesma em todos os casos, o que tornam uma comparação de efeitos de irradiação e uma reconstrução tomográfica possível para todos.

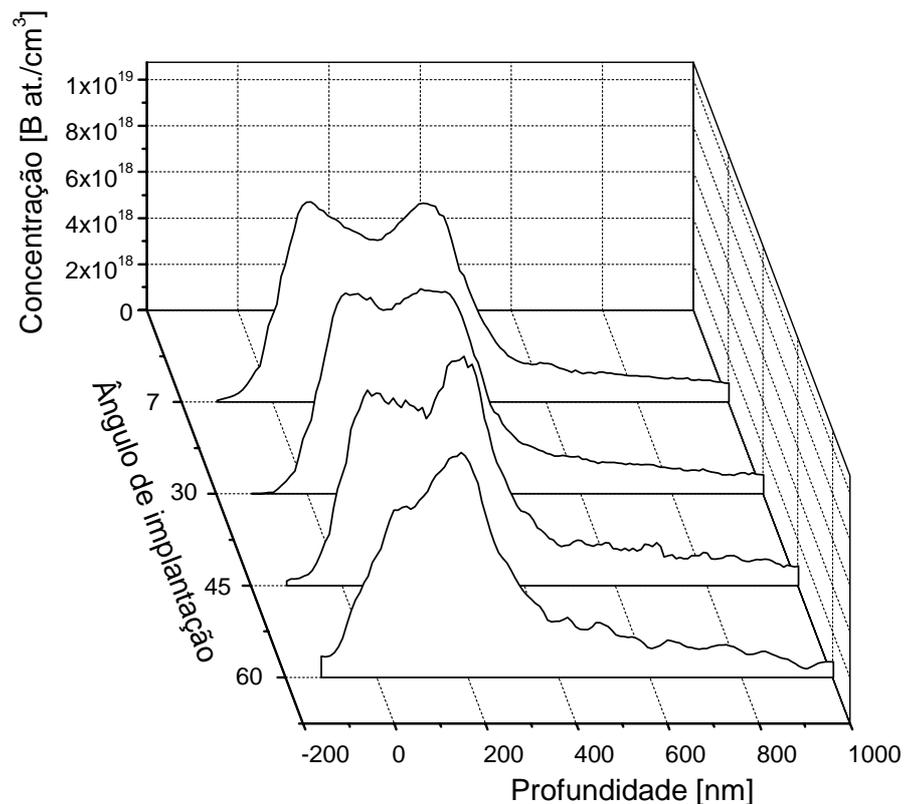


Fig. 4.12: Perfis em profundidade de B para fluência 1×10^{14} B/cm² em diferentes ângulos de implantação em S1813.

Em primeiro lugar pode-se observar que as distribuições em profundidade não correspondem às predições teóricas do TRIM. Isto é um forte indicativo de que após a implantação os íons não ficam confinados na região esperada, e sim são capazes de moverem-se até que eles sejam imobilizados em centros de aprisionamento. A predição do TRIM para esta situação prevê uma distribuição gaussiana centrada ao redor de um alcance projetado R_p de aproximadamente 430 nm.

Observa-se que todos os perfis apresentam três regiões distintas, uma estrutura de pico próxima a superfície, outra estrutura de pico em maior profundidade, e uma cauda que se estende em grandes profundidades. Observa-se também, que quanto maior o ângulo de implantação mais as duas estruturas de pico se sobrepõem.

As posições em profundidade dos picos mais internos mostram uma mais pronunciada dependência angular. As larguras dos perfis se tornam ligeiramente mais estreitas de acordo com o aumento do ângulo de implantação.

4.4.4.1 Distribuições provenientes diretamente da implantação

Com a finalidade de analisar as distribuições como implantada, nós utilizamos o programa Diffuse, com uma série de suposições de modo a obter o resultado de simulação. As suposições básicas são as seguintes:

- i. Parte-se da distribuição inicial do B que corresponde às predições do TRIM.
- ii. A perda de energia nuclear assim como a eletrônica cria danos que podem atuar como centros de aprisionamento do B.
- iii. Cada defeito pode aprisionar somente um átomo de B.
- iv. As distribuições de danos nucleares e eletrônicos são tomados das predições do programa TRIM.
- v. A relação entre a densidade de defeitos nucleares e eletrônicos é o único parâmetro livre usado nas simulações.
- vi. O coeficiente de difusão é independente da profundidade.

De acordo com as previsões do programa TRIM para o perfil de danos, o pico próximo à superfície, em princípio pode ser identificado com a distribuição de dano eletrônica, e o pico mais interno com a distribuição de dano nuclear, respectivamente. A cauda corresponderia a uma difusão livre do B.

Os resultados simulados pelo programa Diffuse mostraram que os coeficientes de difusão para o menor e maior ângulo de implantação obtidos são, $D(7^\circ) = 3,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, e $D(60^\circ) = 1,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. No entanto, enquanto a probabilidade de aprisionamento em defeitos nucleares é a mesma para a implantação normal e a rasante a 60° , no caso eletrônico foi observado ser duas vezes maior.

O que se pode evidenciar a partir destes resultados é que a distribuição em 3D da perda de energia eletrônica para o polímero é mais pronunciada ao longo da direção do feixe, tornando-se menor na direção transversal. A perda de energia eletrônica dá lugar a formação de centros de aprisionamento eletrônicos. Portanto a medida de distribuição em profundidade dos íons de B obtida depois de implantações rasantes (60°), indica a existência de menor mobilidade lateral, e portanto menor quantidade de centros de aprisionamento eletrônico. Este comportamento é oposto ao observado com os centros de aprisionamento nuclear, que mostra uma isotropia espacial remanescente. Portanto esta anisotropia na perda de energia eletrônica traz como conseqüência a perda de isotropia na difusão induzida pela radiação.

4.4.4.2 Difusão térmica

Na figura 4.13, são apresentados os resultados após tratamentos térmicos para a amostra implantada a 7° . Pode-se observar que as estruturas de pico mantêm suas posições iniciais, mas reduzindo gradualmente as suas concentrações com taxas diferentes em temperaturas diferentes, o mesmo ocorrendo com suas caudas. Existe também uma tendência do pico mais distante deslocar-se em direção a superfície.

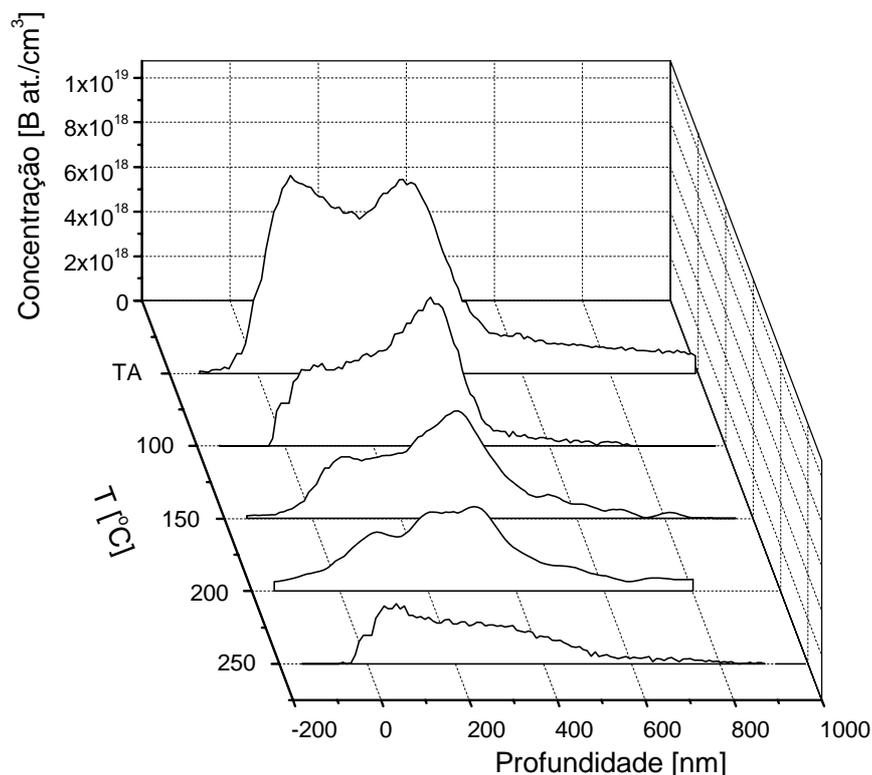


Fig. 4.13: Perfis em profundidade de B para fluência 1×10^{14} B/cm² em diferentes temperaturas de recozimento para a amostra implantada a 7°.

A concentração total de B, para as ambas estruturas de picos, é independente do ângulo de implantação. Até 150 °C a estrutura de superfície diminui ligeiramente mais rápida que a correspondente do pico mais interno, mas acima desta temperatura este pico mais interno decresce significativamente. A concentração de B nas caudas é independente da direção de implantação e decresce suavemente com o aumento da temperatura.

Depois do tratamento térmico os íons de B livres retomam seu movimento difusivo regular, e uma fração dos íons aprisionados é liberada. Todas estas partículas liberadas difundem até que novamente são aprisionadas, ou difundem profundamente dentro do material até que eventualmente não mais ou possam ser mais detectadas.

Um bom acordo entre os espectros experimentais e as simulações se obtém com coeficientes de difusão da ordem de $D \approx 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Um exemplo típico é ilustrado na figura 4.14, onde são mostrados: a) o espectro correspondente ao B como implantado, b) a distribuição depois do tratamento térmico e c) o resultado da simulação.

Uma compilação de todos os coeficientes térmicos de difusão é mostrado na tabela 4.6, e na figura 4.15 uma representação de Arrhenius. Daqui achamos uma energia de ativação de $E_a = (100 \pm 50) \text{ meV}$ e $D_0 = (1,3 \pm 0,7) \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Como pode-se observar os valores de E_a são muito menores que os correspondentes aos elementos mais pesados estudados no fotoresiste AZ1350 e no S1813.

Sistema	Temperatura (°C)	Tempo (h)	D (cm ² /s)	D_0 (cm ² /s)	E_a (meV)
B-S1813	100	60	$6,51 \times 10^{-14}$	$(1,3 \pm 0,7) \times 10^{-12}$	100 ± 50
	150	60	$9,1 \times 10^{-14}$		
	200	60	$1,17 \times 10^{-13}$		
	250	60	$1,54 \times 10^{-13}$		

Tab. 4.6: Resumo dos dados de difusão obtidos para o sistema B-S1813.

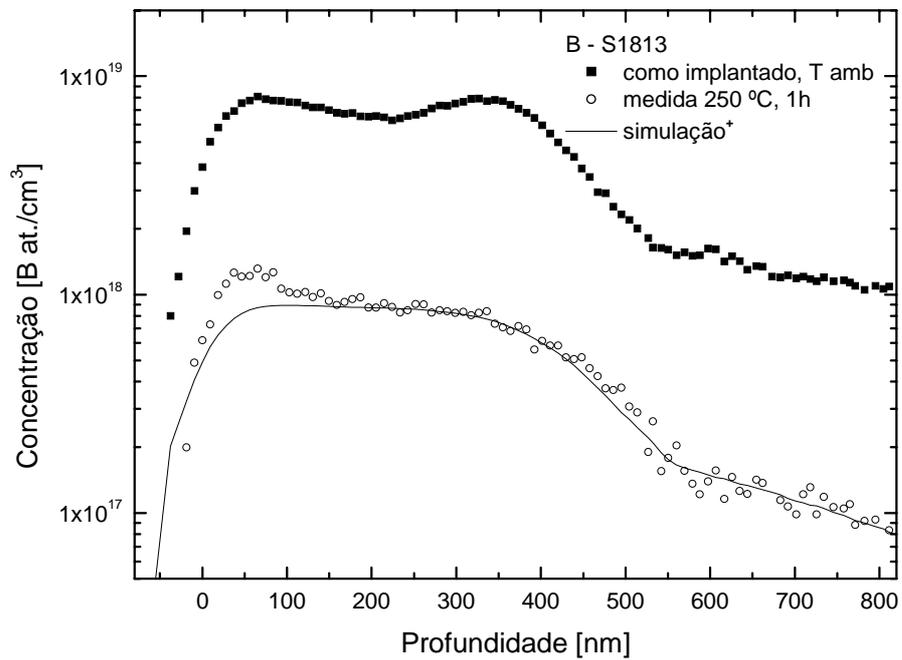


Fig. 4.14: Perfis em profundidade de B para fluência 1×10^{14} B/cm² em diferentes tempos de recozimento. (+ a simulação foi feita a partir da concentração à temperatura ambiente para 250 °C).

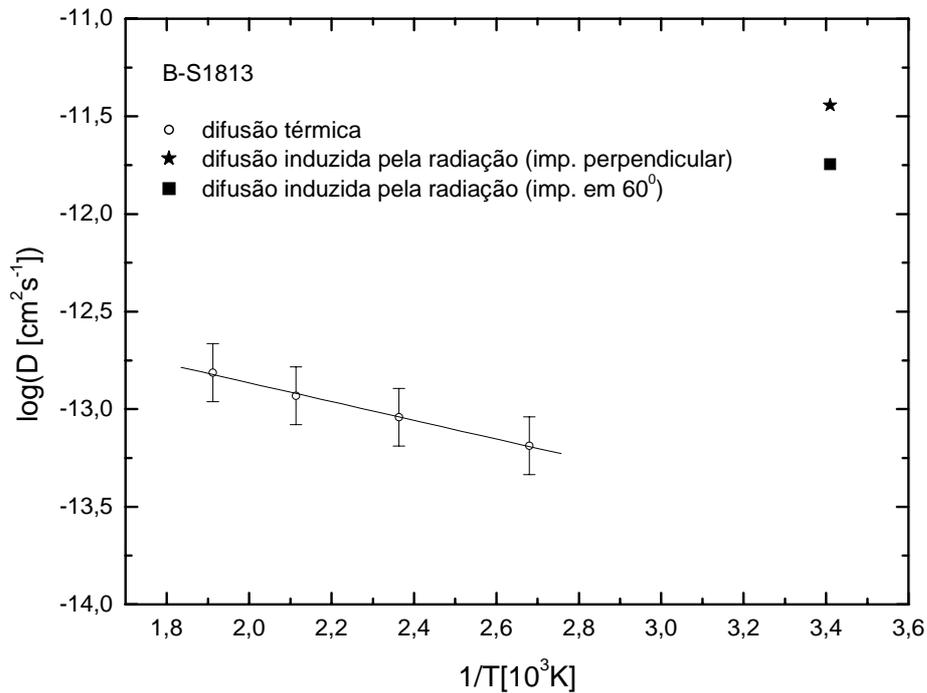


Fig. 4.15: Representação de Arrhenius para o sistema B-S1813.

4.4.4.3 Reconstrução tomográfica

A mobilidade do B implantado não é isotrópica, e pode ser atribuída à anisotropia na distribuição do dano causado pela irradiação. Este fato nos levou a estudar a distribuição tridimensional do B depois da difusão induzida pela radiação e/ou redistribuição térmica. Com este fim, utilizamos uma técnica de reconstrução tomográfica modificada, referenciada no que se segue pela sigla MOTOR [85]. Na realidade é um conjunto de distribuições em profundidade unidimensionais de partículas implantadas em condições idênticas de fluência e energia, variando-se as direções, que alimenta um algoritmo que calcula as distribuições tridimensionais.

A única exigência básica deste método, é que as distribuições em profundidade não devem ser cortadas por uma superfície ou uma interface, que causariam uma divergência no algoritmo. Tal fato nos faz restringir o estudo para o exame das distribuições de dano

nucleares decoradas pelos íons de B aprisionados neste tipo de dano. Como os danos eletrônicos podem atingir à superfície, opta-se por subtrair as distribuições dos mesmos. Os perfis de danos nucleares assim obtidos estão representados na figura 4.16.

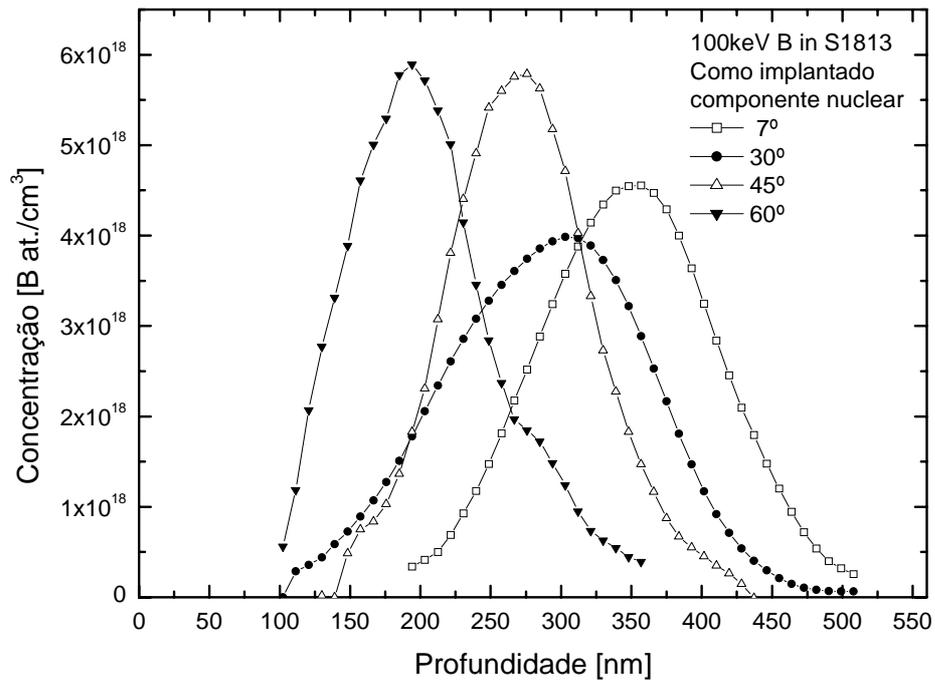


Fig. 4.16: Representação de perfis como-implantado, utilizados na reconstrução tomográfica para o sistema B-S1813.

Partindo-se destas distribuições, o código MOTOR, produz a reconstrução tomográfica mostradas na figura 4.17a para 100 °C e 4.17b para 150 °C, respectivamente.

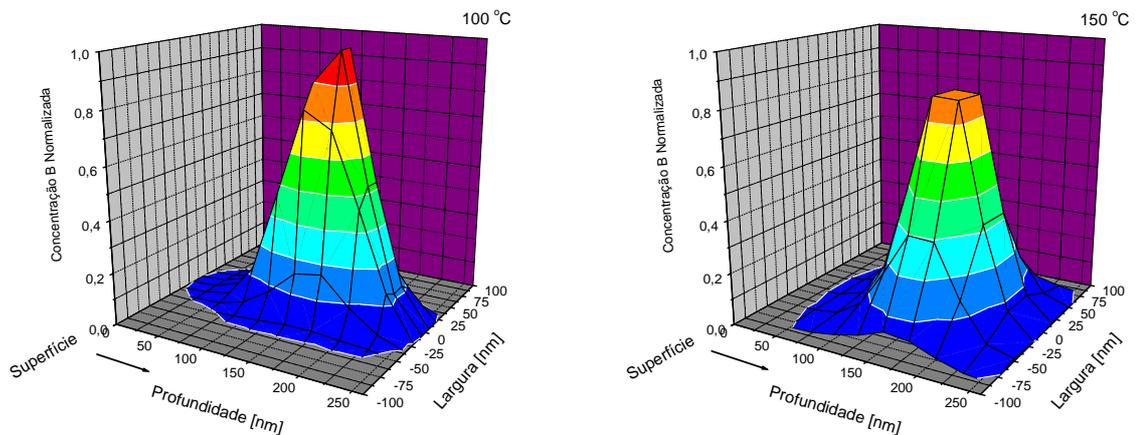


Fig. 4.17: Representação tomográfica de perfis B-Si81, para as temperaturas, a) 100 °C e b) 150 °C.

A distribuição tridimensional da amostra como implantada, mostra que o B redistribui-se preferencialmente ao longo da direção de implantação. Conseqüentemente, o B é apanhado por dano nuclear nesta região distribuindo-se preferencialmente como uma forma alongada.

Para recozimento entre 100 e 150 °C, nota-se que a largura longitudinal diminui, enquanto a largura transversal cresce ligeiramente. Para temperaturas maiores que 150 °C esta tendência se inverte. Esta inversão está relacionada com o espaço disponível para a liberação dos átomos de B e a processos difusionais que serão discutidos mais adiante.

4.5 Estudo de retenção e difusão de gases nobres em poliestireno – PS

Utilizando agora o termoplástico PS como substrato, optou-se pela investigação da difusão de materiais conhecidos não reativos, como é o caso dos gases nobres.

Visto que no PS os gases nobres difundem-se a temperatura ambiente, estudamos em primeiro lugar a retenção de Kr e Xe implantados a energia de 50 keV em função da fluência. Em uma segunda etapa, realizamos o estudo da difusão destes mesmos gases, implantados a

temperatura de 80 K, também com energia de 50 keV. A difusão, então, foi estudada no intervalo ($80 \leq T \leq 300$ K).

Devemos destacar que nos experimentos a baixas temperaturas, as implantações e respectivas análises RBS foram realizadas *in situ*. Isto quer dizer que, a amostra após a implantação permanece em um vácuo da ordem de 1×10^{-7} mbar, a fim de evitar a formação de uma camada de gelo sobre a mesma. Esta camada de gelo ocorre sempre que a pressão no interior da câmara é maior que 1×10^{-6} mbar.

4.5.1 Retenção de Xe e Kr à temperatura ambiente

Em todos os casos as amostras (filmes de PS com $\approx 1 \mu\text{m}$) foram implantadas sob as mesmas condições, $T = 80$ K, energia de implantação 50 keV, e correntes de feixe da ordem de 70 nA. As medidas de retenção dos íons implantados foram realizadas utilizando a técnica de RBS, com feixes de He com energia de 500 keV.

Para comparação amostras de PS foram implantadas com Xe e Kr em diversas fluências na faixa de 1×10^{14} a 1×10^{16} at./cm², mantendo-se constante, a energia de implantação em 50 keV, a temperatura de 80 K e corrente de feixe a 70 nA.

Para obter-se a retenção à temperatura ambiente compara-se o perfil com aquele de implantação a baixa temperatura.

Assim a retenção, R , pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$R = \left(\frac{A_{amb}}{A_{80K}} \right) 100\% \quad (4.1)$$

onde A_{80K} e A_{amb} são as áreas sob o pico do perfil de concentração a temperatura de 80 K e ambiente, respectivamente. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 4.7 e nas figuras 4.18 a seguir.

Sistema	Fluência (at./cm ²)	Retenção (%)
Xe-PS	1×10^{14}	0
	3×10^{14}	18
	5×10^{14}	29
	1×10^{15}	40
	2×10^{15}	50
Kr-PS	1×10^{14}	0
	5×10^{14}	7
	1×10^{15}	13
	$2,5 \times 10^{15}$	30
	5×10^{15}	50

Tab. 4.7: Resumo dos dados retenção Xe, Kr-PS.

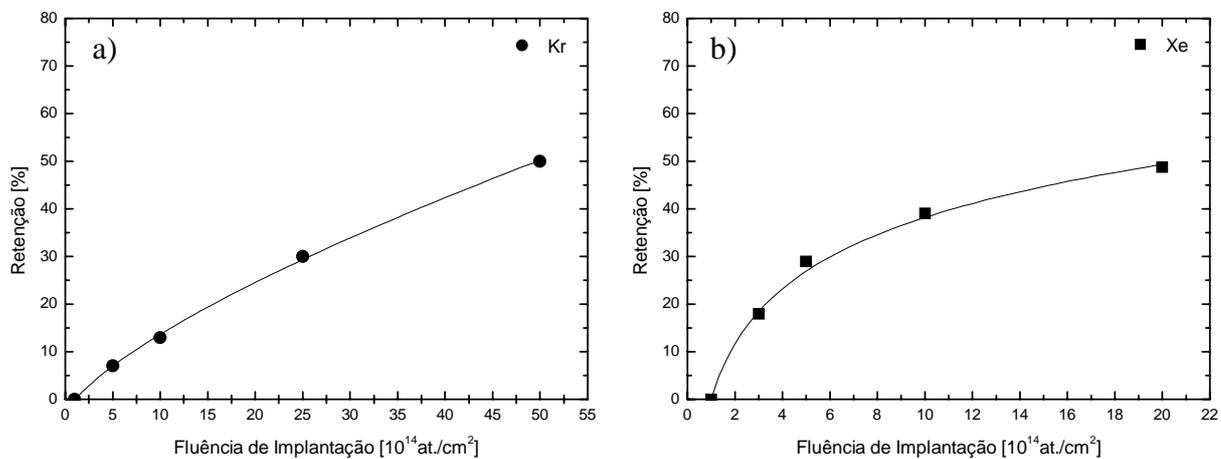


Fig. 4.18: Gráficos da retenção percentual, a) Kr e b) Xe implantado em PS em função da fluência de implantação.

Observa-se nestes resultados, que quanto maior a fluência de implantação maior será o perfil do gás nobre retido. Entretanto nestes casos, tal percentual nunca chega a 100%. Para uma dada fluência observa-se que o Xe é o que retém mais do que o Kr no PS, indicando que o Xe satura em torno de 50%.

4.5.2 Difusão de Xe e Kr em PS

Quanto ao estudo da difusão para o sistema Xe-PS, a fluência de implantação foi de 1×10^{14} Xe/cm², usando um feixe de análise de He de 340 keV. Já para o sistema Kr-Ps, a fluência de implantação foi de 1×10^{15} Kr/cm², usando um feixe de análise de He de 800 keV.

As amostras foram implantadas sob as mesmas condições que no estudo de retenção com posteriores recozimentos isotérmicos *in situ* entre (140 a 300 K), determinando-se em cada caso o perfil de distribuição de Xe e Kr.

Na figura 4.19, é mostrado a distribuição em profundidade de Xe implantado em PS a 80 K para a fluência de implantação 1×10^{14} Xe/cm², assim como os perfis de concentração após os tratamentos térmicos realizados a 143, 213 e 233 K, respectivamente.

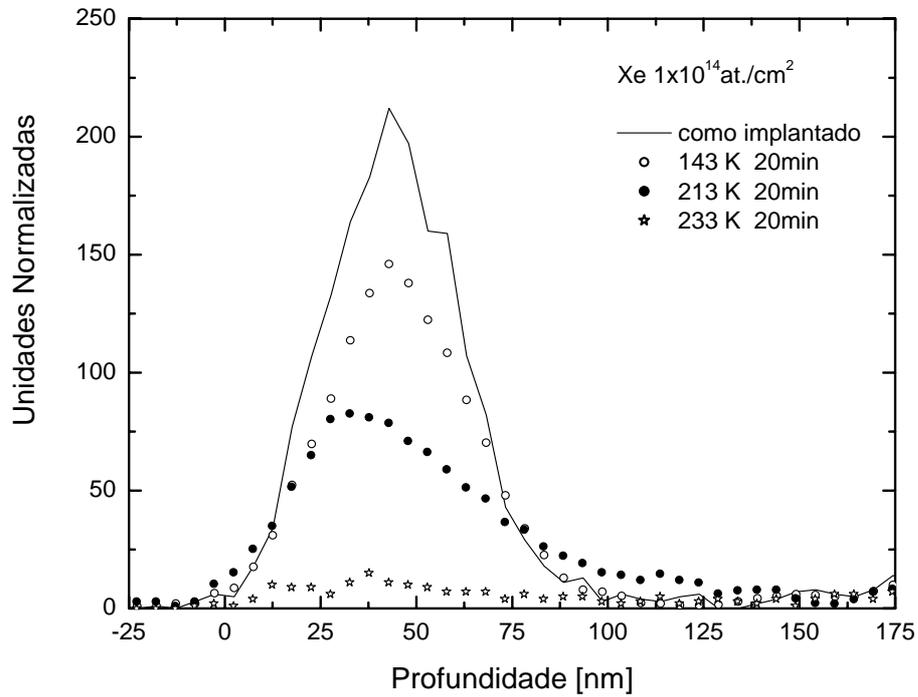


Fig. 4.19: *Perfis em profundidade de Xe em PS para fluência 1×10^{14} Xe/cm².*

Os perfis de concentração após tratamento apresentam a mesma forma original do perfil implantado decrescido em altura, bem como simultaneamente uma longa cauda em direção ao interior do polímero. Este comportamento é semelhante ao observado nos experimentos realizados com Kr, como podemos verificar na figura 4.20.

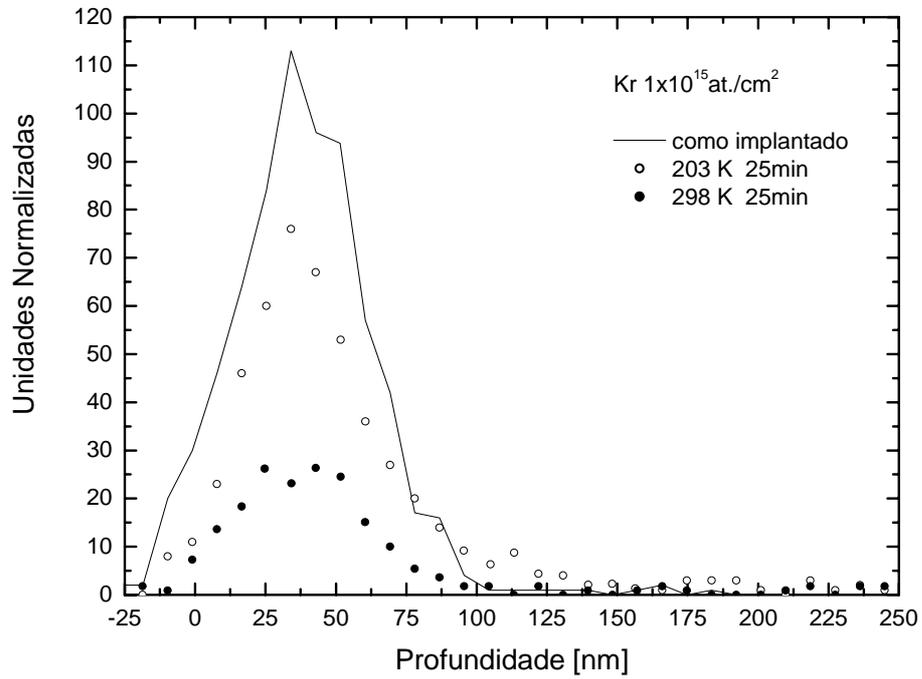


Fig. 4.20: Perfis em profundidade de Kr em PS para fluência $1 \times 10^{15} \text{ Kr/cm}^2$.

Em ambos os casos investigados, nós utilizamos o programa Diffuse para extrair os coeficientes de difusão correspondentes para cada temperatura. As fluências utilizadas para cada íon, temperaturas e tempos de recozimentos, estão resumidas na tabela 4.8 adiante. Na figura 4.21 vemos um resultado típico obtido pelo programa de simulação Diffuse.

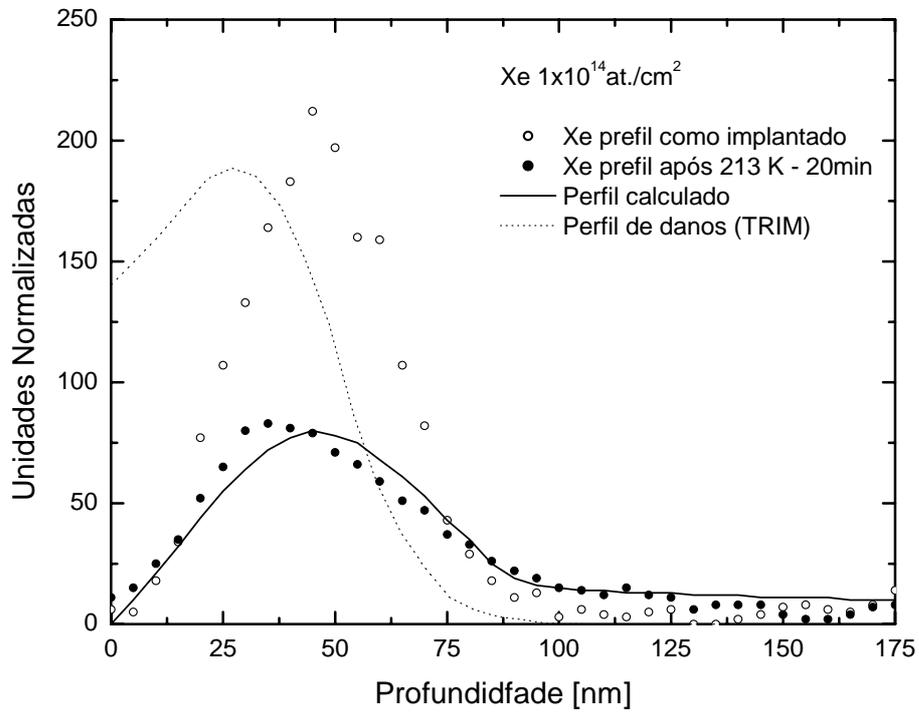


Fig. 4.21: Perfis em profundidade de Xe em PS para fluência 1×10^{14} Xe/cm² em diferentes tempos de recozimento

Os valores dos coeficientes de difusão D são mostrados em uma representação de Arrhenius na figura 4.22. Como se pode observar uma vez mais, os coeficientes de difusão seguem uma lei de Arrhenius, sendo que os valores de D_0 e E_a correspondentes apresentados na tabela 4.8.

Ion	Fluência at./cm ²	Temperatura T (K)	Tempo (s)	D (cm ² /s)	D_0 (cm ² /s)	E_a (meV)
Xe	1×10^{14}	139	975	$1,4 \times 10^{-14}$	$(3,0 \pm 10,0) \times 10^{-13}$	40 ± 10
		143	1200	$1,5 \times 10^{-14}$		
		183	1200	$3,2 \times 10^{-14}$		
		213	1200	$5,0 \times 10^{-14}$		
		233	975	$4,9 \times 10^{-14}$		
		270	975	$5,6 \times 10^{-14}$		
		295	975	$8,4 \times 10^{-14}$		
Kr	1×10^{15}	153	1500	$7,6 \times 10^{-15}$	$(1,2 \pm 5,0) \times 10^{-12}$	67 ± 20
		203	1500	$2,8 \times 10^{-14}$		
		233	1500	$4,3 \times 10^{-14}$		
		253	1500	$5,6 \times 10^{-14}$		
		273	1500	$6,5 \times 10^{-14}$		
		298	2000	$9,1 \times 10^{-14}$		

Tab. 4.8: Resumo dos dados de difusão obtidos para o sistema Xe e Kr-PS.

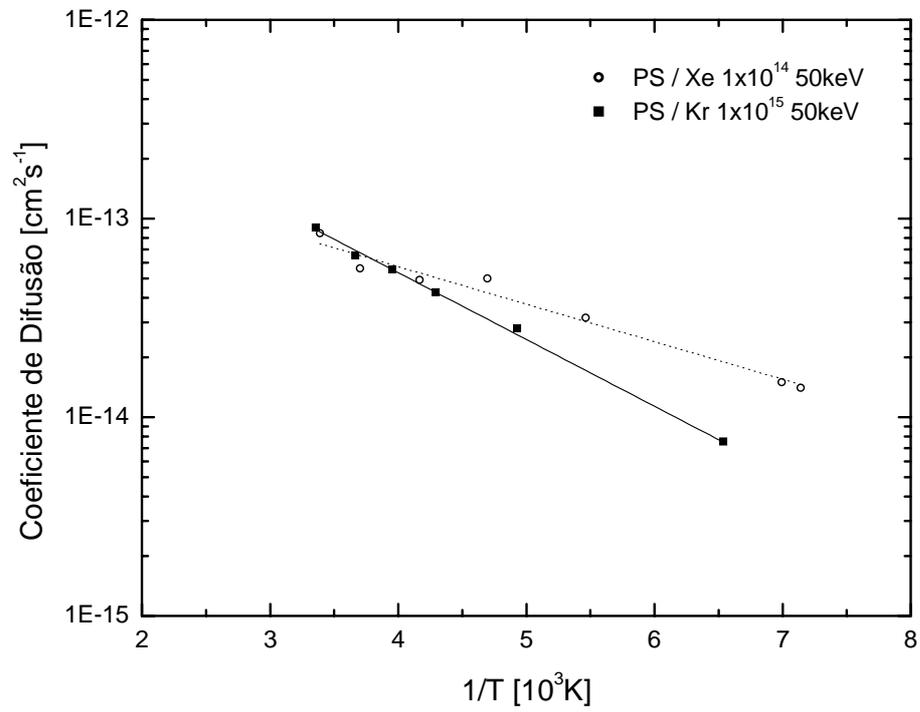


Fig. 4.22: Representação de Arrhenius para os sistemas Xe Kr-PS.

CAPÍTULO V

Discussões e conclusões

5.1 Introdução

Os experimentos descritos no capítulo anterior mostram uma série de resultados interessantes e que dizem respeito ao processo de difusão de impurezas implantadas sob condições muito controladas nos polímeros fotoresistes AZ1350/S1813 e Poliestireno. Foram sistematicamente investigados os diversos parâmetros que podem influenciar este processo, sendo determinado, em cada caso, o respectivo coeficiente de difusão.

Há vários relatos na literatura com respeito à difusão de metais em polímeros. Por exemplo, um grande número de trabalhos estuda a difusão de Cu sob diferentes condições experimentais [70-75]. As energias de ativação obtidas variam entre 0,4 e 2,0 eV, mas em todos estes casos os resultados estão relacionados com difusão de “clusters” [70-75]. Faupel et al. [69] informou resultados de difusão de Au usando a técnica de radio-traçadores em policarbonados BPA-PC e TMC-PC. As energias de ativação obtidas são da ordem de 1 eV, porém os autores não discutiram se a difusão é de caráter atômico ou por “cluster”. Cole et al. [86] também informaram resultados com a difusão de nanoclusters de Au em poly(t-butyl acrylate), porém esta difusão segue o mecanismo difusivo descrito pela lei de Stokes-Einstein.

Assim, a fim de aprofundar o conhecimento dos mecanismos de difusão de metais e outras impurezas em polímeros, o objetivo básico deste trabalho é estudar a difusão de impurezas implantadas em polímeros. Como mencionado esta técnica apresenta a grande vantagem de introduzir as impurezas muito controladamente. Igualmente, a análise por feixe de íons possibilita verificar muito bem a concentração (fluência) da impureza estudada e o dano por ela produzido no material. Os resultados assim obtidos permitem estudar detalhadamente se a difusão segue as leis de Fick, na presença ou não de uma difusão atômica regular. Ou seja, a introdução finamente controlada de impurezas e a análise detalhada, que

são associadas ao feixe de íons, permitem um estudo de modo sistemático. Os efeitos da presença de danos nos mecanismos de difusão, bem como os efeitos de massa atômica e da influência de possíveis ligações químicas. Neste trabalho usamos diferentes espécies atômicas como Au (metal nobre), Ag, Bi, Eu e Er, gases nobres como Xe e Kr, e um elemento leve B, cujos resultados passamos a discutir.

5.2 Discussões

5.2.1 Difusão de impurezas em AZ1350 e S1813

Iniciamos primeiramente implantando Au a energias de 20 e 50 keV e fluências da ordem de 1×10^{12} e 5×10^{12} at./cm² no fotoresiste AZ1350, devido ao Au ser um metal de baixíssima reatividade. Para a mais baixa fluência de implantação, a concentração de pico para o Au é menor que 10^{-2} at.% e o total de energia depositada (ρ) da ordem de 10^{-2} eV/Å³. Sob estas condições temos: a) a minimização do dano causado pela radiação durante o processo de implantação e b) a não formação de aglomerados ou clusters de Au induzido por posteriores tratamentos térmicos das amostras. De fato, a difusão de Au mostrou ser regular com parâmetros de difusão iguais a ($E_a = 640$ meV, $D_0 = 2 \times 10^{-9}$ cm²/s). Estes valores podem ser tomados como representativos de um mecanismo de difusão verdadeiramente atômico.

A implantação de Ag no fotoresiste AZ1350, que assim como Au é um metal de baixa reatividade e pertencente também a coluna 11 da tabela periódica, deve ter comportamento semelhante. Com isto espera-se verificar prováveis efeitos de massa atômica, pois a Ag tem quase a metade do valor Au. Foi também observada uma difusão regular para a mais baixa fluência de implantação (1×10^{12} at./cm², $\rho = 10^{-2}$ eV/Å³) com parâmetros de difusão ($E_a = 650$ meV, $D_0 = 9 \times 10^{-8}$ cm²/s). Estes valores são da mesma ordem que o Au, ou seja, também para a Ag o dano induzido pela radiação durante o processo de implantação foi minimizado e não influencia o mecanismo de difusão.

Com o aumento da fluência (5×10^{12} at./cm²) e conseqüentemente maior energia depositada ($\rho = 5 \times 10^{-2}$ eV/Å³) (em ambos os sistemas de Au e Ag), é possível observar os efeitos dos danos causados pela implantação iônica. Ou seja, o processo difusivo começa a ser influenciado pelo mecanismo de aprisionamento e liberação (“trapping and detrapping”). Como conseqüência, os espectros de difusão mostram que, em temperaturas intermediárias e diferentes tempos de recozimento, ocorrem à existência de átomos aprisionados na região implantada da amostra. Porém, para altas temperatura ou grandes tempos de tratamento térmico, todos os íons são liberados, e passando a zona não danificada voltam a apresentar uma difusão regular.

A análise dos espectros de difusão e a obtenção das correspondentes representações de Arrhenius mostram que a energia de ativação obtida para fluência de Au igual a 5×10^{12} at./cm² ($E_a = 630$ meV) é igual - dentro dos erros experimentais - para a obtida para a mais baixa fluência de implantação ($E_a = 640$ meV). Mesmo fato ocorre para o sistema Ag-AZ1350 – tabela 4.2, capítulo IV. Estes resultados também indicam que, apesar do grande aumento no pico de concentração destas impurezas, o processo de difusão ainda é de caráter atômico. Porém, os coeficientes de difusão mudam como conseqüência do surgimento do mecanismo de aprisionamento e liberação.

Fink et al. [83] mostraram que para o estudo de difusão de Pd em PMMA, a energia de ativação é $E_a = 670$ meV quase igual à encontrada para Ag em AZ1350 ($E_a = 650$ meV) e Au em AZ1350 ($E_a = 640$ meV), mas com um menor valor de D_0 .

Desta forma podemos desenhar duas conclusões principais: a) os estudos de Au, Ag e Pd mostram um mecanismo de difusão atômico semelhante e (b) a comparação dos resultados dos coeficientes de difusão para os sistemas de Au e Ag em AZ1350, medidos a uma mesma fluência de implantação e temperatura de recozimento, mostram que $D(200^\circ\text{C})_{\text{Au}} = 5,0 \times 10^{-16}$ e $D(200^\circ\text{C})_{\text{Ag}} = 8,3 \times 10^{-15}$ cm²/s, ou seja $[D(T)_{\text{Au}} < D(T)_{\text{Ag}}]$. O que indica a presença de um efeito de massa do íon, pois a Ag de menor massa atômica, quase a metade de Au, difunde uma ordem de grandeza mais rápido que o Au.

Com o objetivo de estudar a difusão em presença de possíveis ligações químicas, utilizamos o polímero fotoresiste S1813, em substituição ao AZ1350, implantado com Bi, um

elemento quimicamente mais ativo e de massa atômica comparável ao Au. Assim, como nos casos de Au e Ag em AZ1350, para a mais baixa fluência de implantação (1×10^{12} at./cm²) o pico de concentração de Bi foi menor que 10⁻² at.% e a densidade total de energia depositada (ρ) foi da ordem de 10⁻² eV/A³. Desta forma, procuramos também para o Bi minimizar o dano produzido e evitar a formação de aglomerados metálicos durante o tratamento térmico. Observamos uma difusão regular com uma energia de ativação característica de $E_a = 680$ meV. Para a maior fluência de implantação obtivemos $E_a = 650$ meV, indicando assim que apesar do aumento da concentração de Bi, os processos de difusão são semelhantes. Isto significa que aparentemente a interação química dos íons de Bi com o polímero, é pequena ou nula, de forma que a difusão praticamente não é afetada pela interação de metal-polímero.

Impurezas em polímeros podem migrar através de três mecanismos diferentes: a) para $T < T_g$ (T_g = temperatura de transição vítrea), quando a matriz polimérica é rígida, elas podem saltar de um sítio local de volume livre (congelado) para outro entre a cadeia polimérica; b) para $T > T_g$, com a mobilidade das cadeias poliméricas criam-se flutuações passageiras de distribuição de volume livre, o que permite o movimento de impurezas; e c) ambos os casos a) e b) podem influenciar na mobilidade de impureza simultaneamente. Reações químicas que ligam a impureza ao polímero podem imobilizá-la para $T < T_g$, mas igualaria a difusão da impureza e a autodifusão do polímero para $T > T_g$. Os resultados da Figura 5.1 mostram que isto não é observado para Bi em S1813, até mesmo na mais baixa temperatura de implantação (100 °C), ou seja, a mobilidade do metal implantado definitivamente não é zero. Isto indica novamente que este elemento não está ligado ao polímero, mas migra como átomo individual. A altas fluências, efeitos adicionais de implantação aparecem. Isto já pode ser visto para a energia total depositada que varia de $\rho = 5 \times 10^{-2}$ a 1×10^{-1} eV/A³.

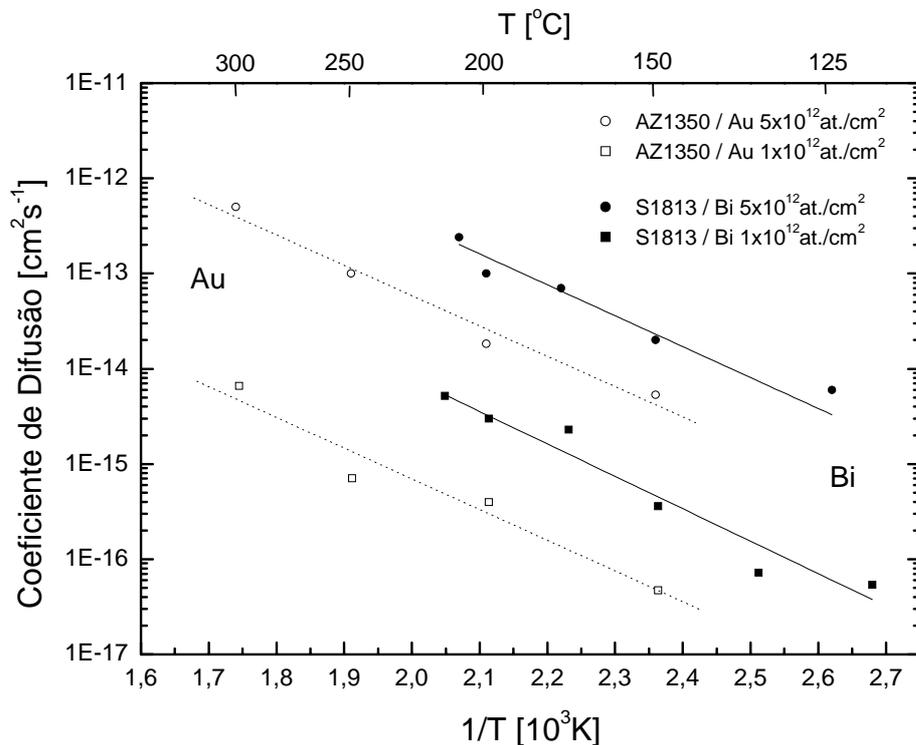


Fig. 5.1: Representação de Arrhenius para os sistemas Au-AZ1350 e Bi-S1813.

Neste ponto da discussão é importante retomar a correlação entre a perda de energia do íon projétil para o polímero e a construção de centros de aprisionamento. Em polímeros, pode-se: a) deslocar um átomo de seu sítio original (através de colisões nucleares via colisão direta de átomos, ou por perda de energia eletrônica por meio de quebra de ligações); b) somente excitar aquele átomo sem quebra de ligações; ou c) criar excesso de volume livre (i.e. através de perda de fragmentos voláteis após o seccionamento da cadeia polimérica). Ambos os radicais assim criados e o excesso de volume livre são capazes de incorporar impurezas móveis e aprisioná-las temporariamente ou permanentemente. Uma vez que um volume livre (V) incorporou uma impureza (I), o complexo (I-V) é saturado (armadilha saturável).

A migração de impureza é promovida pela existência de vazios que provêm um caminho fácil para elas. Também, o complexo (I-V) pode-se difundir como uma entidade

inteira. A difusão térmica de impurezas é determinada pela ajuda de (V_{int}) e (V_{t}), onde (V_{int}) é volume livre intrínseco e (V_{t}) são os volumes livres criados termicamente. O excesso de volume livre (V_{rad}) induzido pela radiação dá lugar a um mecanismo adicional de difusão, que nós chamamos de *difusão induzida pela radiação*, por meio de caminhos adicionais através de (V_{rad}) e/ou pela migração de complexos ($I-V_{\text{rad}}$). Em consequência disso, a irradiação conduz a dois efeitos contrapostos da migração de impurezas em polímeros. De um lado as impurezas podem ser aprisionadas temporariamente pelos defeitos o que retarda a mobilidade delas e, de outro, esta mobilidade pode ser aumentada devido ao excesso de volume livre (V_{rad}) induzido pela radiação.

Finalmente, com o crescente grau de carbonização, a amostra é compactada de tipicamente $\rho \approx 1,3 \text{ gcm}^{-3}$ para $\rho \approx 2,0$ a $2,2 \text{ gcm}^{-3}$, o que significa o desaparecimento da difusão induzida pela radiação. Simultaneamente, a saturação da produção de radicais, e os coeficientes de difusão globais se tornam independentes da fluência. Todos estes efeitos influenciam somente na magnitude da difusão, mas não o mecanismo de migração atômica. Por conseguinte, o fator D_0 depende da fluência, mas nenhuma mudança significativa ocorre nas energias de ativação E_a .

Tais observações tinham sido feitas de fato para Au no fotoresiste AZ1350, e também foram reconfirmadas para Bi no resiste S1813. Em ambos os casos as magnitudes dos coeficientes de difusão crescem com o aumento da fluência, entretanto as energias de ativação permanecem constantes. (Figura. 5.1). Para fluências adicionais a $5 \times 10^{12} \text{ at./cm}^2$, o comportamento do fator pré-exponencial (D_0) aumenta passando por um máximo e diminui até alcançar um valor ligeiramente abaixo daquele observado para a mais baixa fluência ($1 \times 10^{12} \text{ at./cm}^2$). Também os resultados de implantação de Er e Eu no resiste S1813 parecem apresentar este comportamento. Embora as energias de ativação sejam ligeiramente diferentes (tabela 4.5, capítulo IV), os valores absolutos mantêm-se aproximadamente na mesma região encontrada para a alta fluência de implantação de Au em AZ1350.

De acordo com Faupel et al. [69] uma mobilidade desprezível foi observada para metais reativos como Cr e Ti. Devemos concluir que surpreendentemente Bi, Er e Eu não entram na sistemática descrita nesta referência [69] apesar da reatividade química esperada para estes elementos. De fato o comportamento assemelha-se ao caso de Au em AZ1350.

Para os experimentos realizados com implantações de B no fotoresiste S1813, mostrou-se que os íons implantados difundem durante ou imediatamente após a implantação. A partir destes resultados implantamos íons de B de energia relativamente baixa (100 keV) no fotoresiste S1813, e com uma fluência para qual o dano de radiação já não é mais desprezível.

Foi possível simular a redistribuição dos átomos difundentes de B, e assim determinar os parâmetros básicos que descrevem estes processos. A simulação mostra que existe uma difusão induzida por radiação na presença de armadilhas saturáveis, sendo que os íons são aprisionados tanto por danos de origem nuclear como eletrônico. Na área irradiada, a difusão é fortemente orientada ao longo da direção do feixe e além desta região com uma longa cauda de difusão. Tal difusão induzida por radiação ($10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) é maior por uma ordem de grandeza que aquela devida à difusão térmica ($10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). Esta diferença indica também, que ao menos neste caso, a mobilidade da partícula é igualmente determinada pela difusão induzida pela radiação.

Os tratamentos térmicos dão lugar a uma difusão que se caracteriza por uma representação de Arrhenius com uma energia de ativação ($E_a = 100 \text{ meV}$) muito baixa, característica de elementos leves.

Realizamos alguns estudos tomográficos, para entender como a irradiação iônica afeta a mobilidade de impurezas em polímeros. Para amostras com implantada os resultados mostram que a fração de B retida nos centros de aprisionamento de origem nuclear apresentam uma distribuição tridimensional alongada.

Este resultado é contrário à previsão do TRIM, que descreve uma distribuição alargada. Os subseqüentes tratamentos térmicos alteram a distribuição tornando-as mais alargadas e novamente alongadas nas temperaturas mais elevadas. Estes comportamentos são mostrados nas Figuras 5.2a, 5.2b, 5.2c e 5.2d.

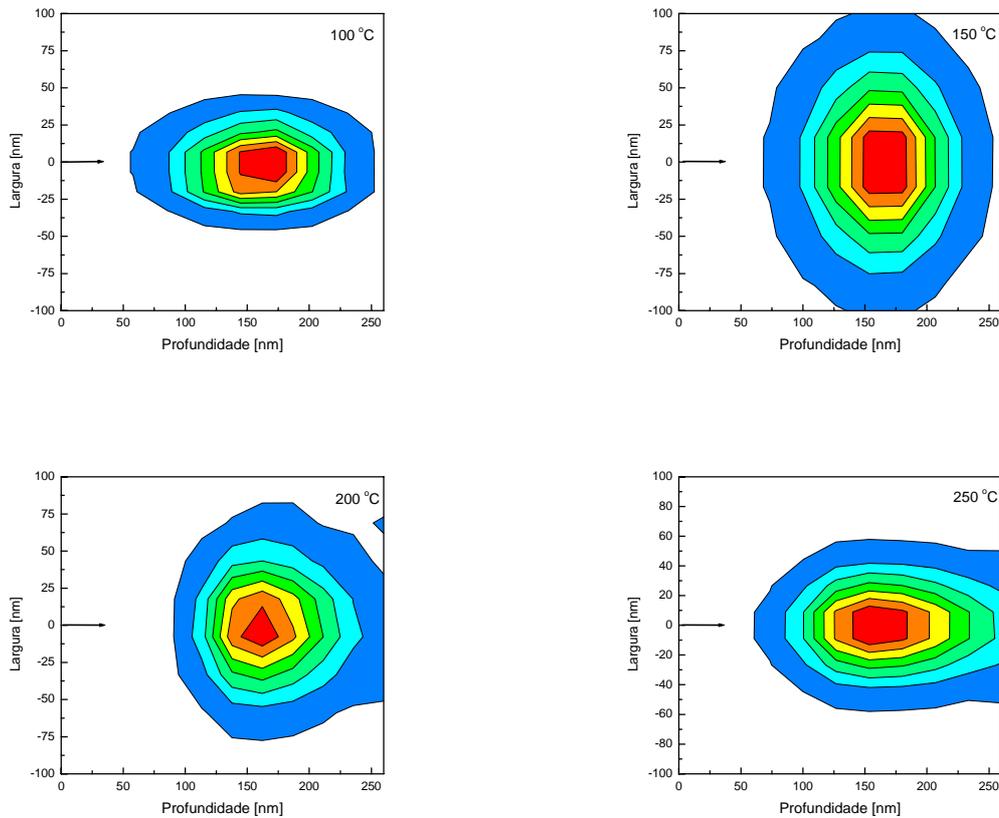


Fig. 5.2: Representações tomográficas projetadas no plano XY de B-S1813, para as temperaturas, a) 100 °C, b) 150 °C, c) 200 °C e d) 250 °C.

Até o presente não temos uma explicação satisfatória para este efeito, ao menos que se admita que o B difunde preferencialmente na região de menor dano nuclear. Isto é, na direção de implantação. Esta tendência se reverte a 150 °C, mais volta a forma original depois de um tratamento térmico a 250 °C. Este comportamento poderá estar associado com o processo de liberação e difusão que ocorre preferencialmente perto da superfície e no final da região de dano, até que a altas temperaturas acontece uma forte liberação e uma difusão em direção longitudinal.

5.2.2 Difusão de impurezas em PS

A escolha do termoplástico PS, veio da necessidade de ampliarmos nossa sistemática de estudo da difusão de impurezas em outros polímeros. Assim como nos fotoresistes, iniciamos nossos estudos de difusão pela escolha de impurezas metálicas como Au e Bi. Os resultados mostraram que não foi possível observarmos uma difusão efetiva destas impurezas em PS até temperaturas da ordem de 300 °C. Desta forma, partimos para investigação da difusão de materiais ainda menos reativos, como os gases nobres Xe e Kr. Os resultados mostraram que Xe e Kr, implantados a temperatura ambiente em PS, apresentam adicionalmente ao pico gaussiano, uma cauda que se estende ao interior da amostra sendo a área sob este pico significativamente menor que a prevista pelo programa TRIM. Visto então que estes gases difundem no PS a temperatura ambiente, o estudo de difusão foi realizado para implantação a baixas temperaturas ($80 \leq T \leq 300$ K).

Os perfis de Kr e Xe, implantados a uma temperatura de 80 K no PS, apresentam um perfil regular, com parâmetros de alcance bem reproduzidos pelos cálculos teóricos ZBL. Na medida que aumentamos a temperatura, dois processos difusivos passam a ocorrer: Um processo lento, que ocorre na região danificada pela implantação via um mecanismo de aprisionamento e liberação, e outro rápido, que ocorre na região mais profunda e não danificada, o qual é responsável pelo aparecimento de uma cauda que se estende ao interior da amostra.

Estes fatos indicam que uma certa fração do gás nobre implantado difunde rapidamente durante ou imediatamente após a implantação, são aqueles que ficam situados em uma região não suficientemente danificada para inibir a difusão. Vimos que a fração de gás nobre retida no pico cresce gradativamente com a fluência de implantação, o que evidencia uma dependência da fração de gás nobre retido no pico com a fluência de implantação.

Adicionalmente observa-se que a fração de Kr retido no pico é muito menor que no caso do Xe, cerca de 3 vezes em alguns casos (i.e. 1×10^{15} at./cm² – tabela 4.7, capítulo IV). Pode-se atribuir isto à danificação produzida pela implantação de Kr para uma mesma fluência ($\rho = 9$ eV/Å³), que é menor que a produzida pelo Xe ($\rho = 12$ eV/Å³), e ao fato dos átomos de Kr serem menores. Cabe também salientar que para fluências de implantação

menores que 1×10^{14} at./cm² não é observada retenção tanto de Kr como de Xe, um indicativo que a danificação provocada não é suficiente para inibir o processo de difusão.

A comparação dos resultados de difusão obtidos para Kr e Xe, mesmo que em fluências diferentes, mostra que as curvas de Arrhenius são muito próximas, com energias de ativação de $E_a(\text{Xe}) = (40 \pm 10)$ meV e $E_a(\text{Kr}) = (67 \pm 20)$ meV. Esta informação nos indica que os mecanismos de difusão de Xe e Kr são similares.

Em síntese, o conjunto de diferentes sistemas aqui estudado mostrou o seguinte quadro: i) para os metais Au, Ag e Bi apresentam valores de E_a entre 580 e 680 meV; ii) para os lantanídeos Er e Eu valores entre 525 a 530 meV; iii) para o semi-metal B, 100 meV; e finalmente iv) para os gases nobres Kr e Xe entre 40 e 67 meV. É evidente que, como esperado, os gases nobres são os que apresentam os menores valores, pois não devem ter nenhum tipo de interação com o material.

5.3 Conclusões

O presente trabalho teve por objetivo básico a análise experimental da difusão de impurezas em polímeros usando as técnicas de implantação iônica e análise por feixe de íons, RBS e NDP, que são adequadas para o estudo de baixas difusividades (inferiores a 10^{-14} cm²/s). Medidas sistemáticas foram realizadas em diferentes intervalos de temperatura para diferentes sistemas distintos como: (Au, Ag) no fotoresiste AZ1350, (Bi, Eu, Er, B) no fotoresiste S1813 e (Xe, Kr) no termoplástico Poliestireno. Podemos resumir os resultados obtidos da seguinte forma:

Para os casos de Au e Ag em AZ1350, em baixas energias e concentrações, observa-se que estes dois materiais seguem uma difusão regular com parâmetros de difusão, E_a semelhantes, representativos de um mecanismo de difusão verdadeiramente atômico. Este comportamento é devido à pequena presença de defeitos e a baixa reatividade destes materiais. Com o aumento da fluência de implantação, ambos os sistemas, apresentam a presença de átomos aprisionados na região implantada, o processo denominado de aprisionamento e liberação. Contudo, a análise dos espectros de difusão e das representações de Arrhenius correspondentes, tanto para Au e Ag, mostra que a energia de ativação obtida é igual para aquela correspondente a mais baixa fluência de implantação. Característica esta que indica que o processo de difusão ainda é de caráter atômico. Da comparação dos resultados dos coeficientes de difusão para os sistemas de Au e Ag em AZ1350, observamos que $[D(T)_{Au} < D(T)_{Ag}]$, o que está associado a um efeito de massa do íon. Ou seja, a massa de Ag que é quase duas vezes menor que Au, difunde uma ordem de grandeza mais rápido que Au.

Para os casos de Bi, Er e Eu em S1813 considerados como elementos quimicamente mais ativos que Au, não observamos efeitos de possíveis ligações químicas nestes sistemas. Neste caso, os valores de energia de ativação de Bi revelaram ser próximos aos de Au para as fluências de implantação aplicadas. Isto significa, que a interação química de íons de Bi com o polímero é bastante pequena, de forma que a difusão praticamente não é afetada pela interação de metal-polímero. Assim como a difusão de Bi, Er e Eu também seguem o comportamento observado para Au em AZ1350.

Diferentemente dos elementos mais pesados os perfis de B em S1813 mostram que os íons implantados difundem durante ou imediatamente após a implantação. Tal efeito nos mostrou que lidamos aqui com uma difusão induzida por radiação na presença de armadilhas

saturáveis induzidas por radiação, sendo aprisionados tanto por danos de origem nucleares como eletrônicos. Tal difusão induzida vai além da difusão térmica por uma ordem de magnitude de $\approx 10^{-12}$, contra $\approx 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente. Os tratamentos térmicos dão lugar a uma difusão com uma energia de ativação igual a 100 meV, muito baixa, característica de elementos leves, diferente dos elementos mais pesados que apresentaram valores entre 580 e 680 meV.

Resultados tomográficos realizados para evidenciar como a irradiação iônica afeta a mobilidade de impurezas em polímeros, mostram que a forma da distribuição de B retida em centros de aprisionamento de origem nuclear muda durante os passos subsequentes dos tratamentos térmicos indicando uma distribuição preferencial ao longo da direção longitudinal (direção de implantação).

Os perfis de Kr e Xe, quando implantados a uma temperatura de 80 K no Poliestireno, apresentam um perfil regular, com parâmetros de alcance bem reproduzidos pelos cálculos teóricos ZBL. Com o aumento da temperatura dois processos difusivos passam a ocorrer: Um processo lento, que ocorre na região danificada pela implantação via um mecanismo de aprisionamento e liberação, e outro rápido, que ocorre na região mais profunda e não danificada, o qual é responsável pelo aparecimento de uma cauda que se estende ao interior da amostra, da mesma forma como no estudo dos fotoresistes em altas temperaturas e fluências de implantação.

A comparação dos resultados de difusão obtidos para Kr e Xe, mesmo que em fluências diferentes, mostram que os valores para as energias de ativação estão próximos de um mesmo valor, ou seja, que o mecanismo de difusão de Xe e Kr são similares, contudo devemos ter em mente que a relação entre as fluências implantadas ser para o Kr dez vezes maior que o Xe.

Cabe salientar, que em todos os casos analisados verificamos que para as impurezas implantadas em baixas energias e concentrações, houve uma considerável redução do dano causado pela radiação produzida pelo processo de implantação evitando a formação de aglomerados ou “clusters”.

APÊNDICE A

Leis de Fick

A.1 Primeira lei de Fick

Existe uma relação empírica e fenomenológica entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração que é denominada *primeira lei de Fick*. Toda a informação de interesse físico do problema pode ser concentrada numa constante de proporcionalidade D , que é chamada de coeficiente de difusão ou difusividade. Por exemplo, para o caso de um sistema onde o eixo x pode ser tomado como sendo paralelo ao gradiente de concentração, a relação entre a densidade de fluxo (J) ao longo daquela direção e o gradiente de concentração pode ser escrita como

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (\text{A.1})$$

A relação acima, conhecida como primeira lei de Fick, se justifica plenamente com base no conhecimento empírico, onde se obtém que o coeficiente de difusão independe do gradiente de concentração, sendo o sinal negativo na equação (A.1) original do fato de que o fluxo de matéria é no sentido oposto ao do gradiente de concentração.

Em uma rede cristalina de simetria cúbica, o coeficiente de difusão terá o mesmo valor em todas as direções, isto é, a estrutura é dita ser isotrópica em D . Em geral, dispensando qualquer simetria de rede cristalina, o coeficiente de difusão é mais bem descrito por um tensor. Com isso, a equação (A.1) torna-se uma expressão matemática mais geral da primeira lei de Fick:

$$J = -\vec{D}\nabla C. \quad (\text{A.2})$$

A.2 Segunda lei de Fick

Quando o transporte de matéria não se encontra em um estado estacionário, isto é, se a concentração varia com o tempo, a equação (A.1) embora válida, não é uma forma conveniente para análise experimental, pois medidas de fluxo são difíceis de serem feitas. Para relacionarmos parâmetros experimentais que sejam mais facilmente mensuráveis é necessário considerarmos a condição de conservação de matéria, que pode ser escrita em termos da equação diferencial

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C}{\partial t}. \quad (\text{A.3})$$

Assim, combinando as equações (A.1) e (A.3), obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (\text{A.4})$$

Esta relação pode ser generalizada para três dimensões, como

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (\vec{D} \nabla C). \quad (\text{A.5})$$

A equação (A.5), é conhecida como *segunda lei de Fick*. Para o caso particular em que o coeficiente de difusão independa da posição, esta equação reduz a

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (\text{A.6})$$

ou, considerada unidimensionalmente, como

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (\text{A.7})$$

A solução da equação de Fick depende das condições de contorno. Veremos a seguir, uma das soluções típicas da lei de Fick.

A.3 Solução para um filme fino. (D constante)

Abordaremos uma das soluções mais comuns da segunda lei de Fick, que será usada no presente trabalho. Desejamos determinar a concentração como função de posição e tempo, isto é, $C(x,t)$. Nos limitamos a casos unidimensionais onde a distância de difusão é suficientemente curta. A expressão a resolver será a equação (A.7).

Considere uma certa quantidade α de soluto por unidade de área introduzida em um certo ponto x_0 de um dado meio, distante o suficiente de ambos os extremos a fim de que se possa considerar o meio infinito. Usamos como exemplo, um filme fino prensado entre duas amostras idênticas, ver figura A.1a.

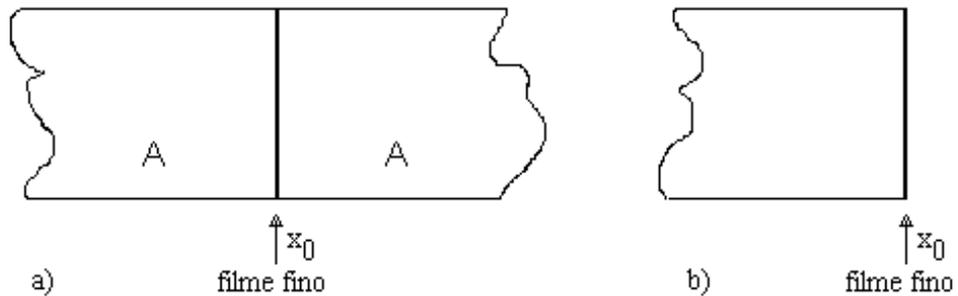


Fig. 1.1: Ilustração mostrando a geometria de filme fino: a) filme prensado entre dois substratos; b) superfície evaporada.

Matematicamente, a evolução temporal do perfil de concentração requer a especificação de condições de contorno apropriadas. Para o sistema em questão, as condições de contorno podem ser equacionadas como

$$\begin{aligned}
 C(x,0) &= \alpha \delta(x - x_0) \\
 \text{qualquer } t, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} C dx &= \alpha \quad \text{ou} \quad \int_0^{+\infty} C dx = \alpha, \\
 \lim_{x \rightarrow \infty} C(x,t) &= \lim_{x \rightarrow -\infty} C(x,t) = 0
 \end{aligned}
 \tag{A.8}$$

onde $\delta(x)$ é a Distribuição de Dirac, centrada em x_0 .

A solução analítica para essa geometria, é uma gaussiana definida por [79]:

$$C(x,t) = \frac{\alpha}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right]. \quad (\text{A.9})$$

A expressão (A.9), a menos de um fator 1/2, é também referida como solução para um filme fino evaporado na superfície de um substrato, de acordo com a figura A.1b. Como ilustração da situação representada na figura A.1a, a solução da equação (A.9) é representada graficamente na figura A.2 abaixo a diferentes instantes tempo.

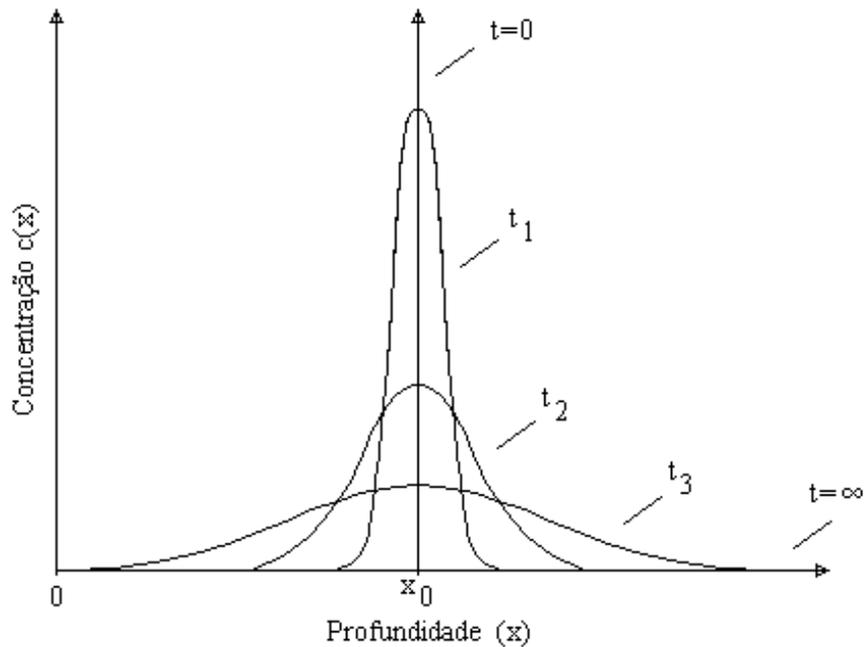


Fig. A.2: Solução para um filme fino a diversos tempos.

APÊNDICE B

Análise de dados

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

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

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

Assumindo a existência de um único tipo de centros de aprisionamento homogeneamente distribuídos na região danificada, e supondo que o mecanismo de aprisionamento e liberação segue um comportamento análogo ao de uma reação química

homogênea de primeira ordem, temos que o processo difusivo pode ser descrito pelas equações:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C_f}{\partial x} \right] - \frac{\partial C_t}{\partial t}, \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = AC_f - BC_t, \quad (\text{B.2})$$

onde $D = D(x)$ é o coeficiente de difusão em cm^2s^{-1} , $C_f = C_f(x,t)$ e $C_t = C_t(x,t)$ as concentrações de átomos difundentes (soluto), livres e aprisionados respectivamente, em função da profundidade x e do tempo t . Os parâmetros $A = A(x)$ e $B = B(x)$, desempenham papéis similares as constantes de reação direta e inversa tal como no processo químico reversível de primeira ordem, ou seja:



sendo a probabilidade de aprisionamento, A , relacionada com a concentração de centros de aprisionamento, C_t , através da relação [84]:

$$A = 4\pi r_t D C_t, \quad (\text{B.4})$$

onde r_t é o raio do centro de aprisionamento e D o coeficiente de difusão. A probabilidade de liberação, B , está relacionada com a temperatura T , através da relação:

$$B = B_0 e^{-E_t/kT}, \quad (\text{B.5})$$

onde E_t é a energia de ativação para o processo de liberação e B_0 um fator pré-exponencial.

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

$$C = C_f + C_t. \quad (\text{B.6})$$

Para resolver estas equações diferenciais, foi utilizado o método das diferenças finitas [82]. Este método consiste em dividirmos o perfil inicial de concentração em intervalos de profundidade iguais, Δx , cada um correspondendo no presente caso, a um canal do espectro RBS. A difusão das partículas de cada um destes intervalos é tratada individualmente sendo resultado de todas as contribuições somadas para a obtenção de um novo perfil, que corresponderá ao perfil de concentração após ter transcorrido um intervalo de tempo Δt . Este procedimento é repetido iterativamente até se obter um perfil que coincida com o experimental.

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

$$Dt_a = N\Delta x^2 Q \quad (\text{B.7})$$

$$At_a = NW \quad (\text{B.8})$$

$$Bt_a = NS \quad (\text{B.9})$$

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

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

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

Condições de contorno:	
i – Superfície da amostra ($x = 0$):	Evaporação.
ii – Interface filme-substrato:	Reflexão.

Condições iniciais ($t = 0$):	
i – Perfil inicial:	Corresponde ao perfil medido antes de um dado
ii – Condição adicional:	recozimento. Uma fração F_{in} (%) dos átomos implantados estão imobilizados na região danificada pela implantação.

Parâmetros de Ajuste:		
Parâmetro fornecido ao programa	Parâmetro de interesse	Critério adotado
Q	$D = N\Delta x^2 Q / t_a$	Valor constante independente da profundidade ($Q = \text{constante}$)
S	$B = NS / t_a$	Valor constante independente da profundidade ($S = \text{constante}$)
W	$A = NW / t_a$	Valor proporcional ao perfil de danificação calculado pelo programa TRIM (W proporcional aos danos)

Tab. B.1: Relação dos critérios adotados para os ajustes usados na análise dos dados.

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



ELSEVIER

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 166–167 (2000) 615–620



www.elsevier.nl/locate/nimb

Diffusion and solubility of Au implanted into the AZ1350 photoresist

M.R.F. Soares ^a, J.R.A. Kaschny ^a, J.H.R. dos Santos ^a, L. Amaral ^a, M. Behar ^a,
D. Fink ^{b,*}

^a Instituto de Física – UFRGS, Caixa Postal 15051, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

^b Hahn-Meitner Institut, Glienicker Str. 100, D-14109, Berlin, Germany

Abstract

In the present paper we report diffusion and solubility results for Au into the photoresist AZ1350. Au was implanted into AZ1350 films at very low energy ($E = 20$ keV) and fluences ($\Phi = 10^{12}$ and 5×10^{12} Au/cm²). In this way the radiation damage introduced by the implantation process was minimized and cluster formation was avoided. Annealing was performed in the 150–300°C temperature range and the as implanted and thermal treated samples were analyzed using the Rutherford backscattering (RBS) technique. For the lowest implantation fluence the results have shown a regular atomic diffusion process characterized by an activation energy of $E_a = 640$ meV. Instead, for $\Phi = 5 \times 10^{12}$ Au/cm² the diffusional mechanism has revealed the effects of the radiation damage. In addition solubility measurements indicate that the solubility limit at 250°C is of the order 0.3 at.%. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 85.40.H; 61.82.P; 68.60.D

Keywords: Photoresist; Au-solubility; Au-diffusion; Ion implantation

1. Introduction

The diffusion behavior of metals in polymers is of interest – among other applications – for electronic interconnections on plastic substrates, in the electronics packaging field, and for the protective coating of plastic tools. In addition, the attraction on the diffusion and interface formation of metal-polymer system lies in the combination of so dis-

similar materials as metals and polymers. While metals are densely packed, highly cohesive crystalline materials, polymers are held together by weak Van der Waals interactions in very open structures.

First information on metal diffusion in polymers has shown that reactive metals do not have long-range mobility and act as effective diffusion barriers [1]. On the other hand isolated atoms of less reactive metals diffuse deep into the polymer at elevated temperatures. However, the very pronounced aggregation tendency inhibits – in most of the cases – the atomic diffusion, giving place instead to a complicated cluster diffusion mechanism [2–7].

* Corresponding author. Tel.: +49-30-8062-3029; fax: +49-30-8062-2293.

E-mail address: fink@hmi.de (D. Fink).

Therefore, in the present work, we decided to perform a well characterized atomic Au in polymer diffusion study, with its emphasis being put on clear-cut experimental conditions such as (a) avoiding the clustering formation and (b) minimizing the radiation damage.

With this aim we have implanted Au into a polymer. First at a fluence as low as experimentally detectable by our technique. This was done in order to minimize both (a) the metal concentration (thus avoiding the metal clustering) and (b) the deposited energy density (reducing the polymer damage). In this way, we intended to obtain characteristic diffusion coefficients for a metal atomic diffusion in a nearly undamaged polymer. Thereupon the implantation fluence was increased in order to study the influence of the Au concentration and the radiation damage on the diffusion process.

The polymeric samples employed in the present work were AZ1350-J photoresist films. The Rutherford backscattering technique (RBS) was used in order to determine the Au depth distribution of the as implanted as well as the thermal treated samples.

2. Experimental

The photoresist AZ1350 was chosen as a representative polymer, its composition and density being $C_{6.167}H_6O_1N_{0.143}S_{0.063}$ and 1.3 g/cm^3 , respectively [8]. Approximately 500 nm thick layers of AZ1350 have been prepared by spin coating onto 100 μm thick $\langle 100 \rangle$ oriented cleaned Si wafers and subsequent baking at 150°C for 1 h. These samples were then implanted with 20 keV Au^+ ions at room temperature and at fluences of 1×10^{12} or $5 \times 10^{12} \text{ Au/cm}^{-2}$. The samples were implanted at the 500 kV ion implanter of the Institute of Physics of Porto Alegre. Afterwards the photoresist films were annealed in a vacuum better than 10^{-6} torr at temperatures between 150 and 300°C for times ranging between 15 min and 4 h. In addition, the samples were submitted to several isothermal annealings for different and increasing periods of time.

The Rutherford backscattering spectrometry (RBS) was employed to determine the Au depth distributions. For the measurement of the samples implanted at $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ at./cm}^2$ we used a 500 keV He^+ beam. The backscattered α particles were detected by a Si(Li) surface detector placed at 170° with respect to the beam direction the overall system resolution being better than 12 keV. As this arrangement does not allow (in a reasonable period of time) the determination of the Au profiles for the $\Phi = 10^{12} \text{ at./cm}^2$ implanted samples then we used a 800 keV C^+ beam for the RBS analysis. Thus, we were able to increase the RBS detection sensitivity, by a factor of 3.5, the resolution of the associated detector and electronic system being better than 16 keV. In order to avoid any possible influence of the analyzing ion beam on the RBS results, the beam spot on the target was changed whenever the ion fluence reached some 10^{13} at./cm^2 . In addition, we have used one sample for each RBS analysis. The energy to depth conversion of the RBS spectra was done using the α and C stopping power values taken from the subroutine RSTOP of the Monte-Carlo Code TRIM, version 1991 [9].

3. Experimental results

In Fig. 1 are shown the Au depth profiles for the lowest implanted fluence ($1 \times 10^{12} \text{ Au/cm}^{-2}$) corresponding to the as implanted and some after-annealed samples. As can be observed the thermal treatment induces a normal broadening of the distribution profiles indicating a regular diffusion mechanism. Therefore all the spectra were evaluated by fitting appropriate Gaussian functions. The results are summarized in Table 1 where are displayed the diffusivities D corresponding to each annealing temperature and each annealing time. In addition, we quote the mean diffusion coefficient \bar{D} corresponding to each temperature as calculated from the individual D values.

In Fig. 2 is shown the Arrhenius plot corresponding to the $\Phi = 10^{12} \text{ Au/cm}^2$ data. As can be observed a straight line fits quite well with the experimental data indicating that they follow an Arrhenius law.

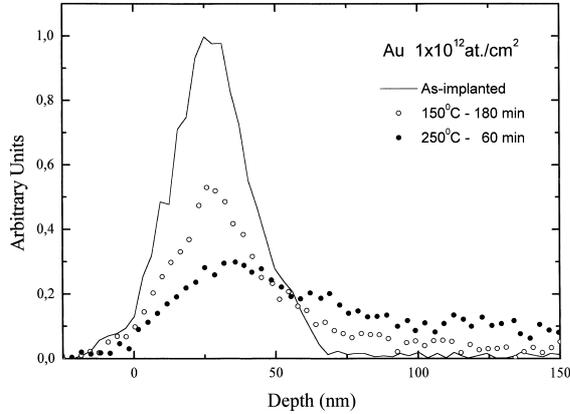


Fig. 1. Depth distributions corresponding to as implanted and thermal annealed Au 20 keV, $\Phi = 10^{12}$ at./cm² into AZ1350J samples. The depth distributions exhibit regular Fickian diffusion behavior after the corresponding thermal annealing.

$$D = D_0 e^{-E_a/kT},$$

with the following diffusion parameters; $D_0 = (2 \pm 1) \times 10^{-9}$ cm²/s, and $E_a = 640 \pm 20$ meV.

In Fig. 3 are shown the Au depth distributions corresponding to the as implanted and some annealed $\Phi = 5 \times 10^{12}$ at./cm² Au implanted sam-

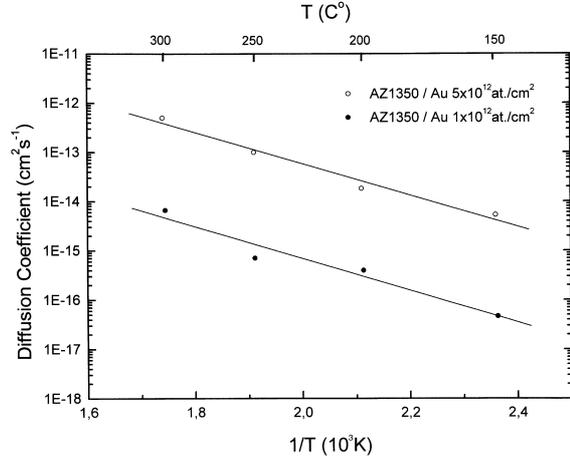


Fig. 2. Arrhenius plots of the diffusion coefficients obtained for the implanted Au fluences of $\Phi = 10^{12}$ cm⁻² and 5×10^{12} cm⁻², respectively.

ples. As can be seen the spectra largely maintain their original shapes but decrease in absolute height upon annealing, while simultaneously building-up a long tail directed towards the bulk. Only the annealing performed at 300°C for 900 s was able to completely diffuse the as implanted

Table 1
Summary of the results obtained in the present work

Fluence (Au/cm ²)	Annealing temperature T (°C)	Annealing time (h)	D_i (cm ² /s)	\bar{D} (cm ² /s)	D_0 (cm ² /s)	E_a (meV)
10^{12}	150	5.4	4.5×10^{-17}	4.7×10^{-17}	2×10^{-9}	640
		10.8	4.9×10^{-17}			
	200	0.9	5×10^{-16}	5×10^{-16}		
		1.8	7×10^{-16}			
	250	5.4	3×10^{-16}	7.1×10^{-16}		
		0.9	7.3×10^{-16}			
	300	3.6	6.9×10^{-16}	6.6×10^{-15}		
		0.9	6.9×10^{-15}			
5×10^{12}	150	1.2	6.3×10^{-15}	1.4×10^{-7}	630	
		0.9	4×10^{-15}			
		2.7	6×10^{-15}			
	200	5.4	5×10^{-15}			1.5×10^{-14}
		0.9	10^{-14}			
		2.7	1×10^{-14}			
	250	5.4	2×10^{-14}			1×10^{-13}
		2.7	1.5×10^{-13}			
		5.4	0.5×10^{-13}			
	300	0.9	5×10^{-13}			5×10^{-13}

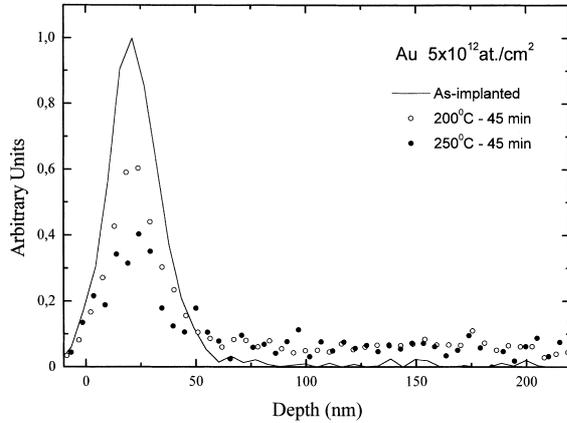


Fig. 3. Depth distributions of 20 keV Au implanted into AZ1350 a fluence of $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. The full line indicate the as implanted profile. The open and full circles correspond to depths profiles obtained after thermal treatments of the sample.

profile. This behavior indicates a non-regular diffusional mechanism very likely affected by the implantation damage.

In order to analyze these data we have used our numerical diffusional simulation code *Diffuse* based on the mathematical method of finite differences [10]. This code has been described in detail in previous publications [11,12]. It solves the set of rate equations:

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

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

where C_f and C_t represent the concentrations of the free and the trapped particles, respectively. $C = C_f + C_t$ is the total atom concentration, A the probability for trapping, and B is the probability for detrapping from the defects.

Specifically for our case we selected a depth independent diffusion coefficient D and a non-zero constant detrapping probability B as being most appropriate. We restricted the calculation to the simulation of unsaturable traps. Their depth dependent trapping probability $A(x)$ was chosen following the TRIM damage calculations. In Fig. 4, the results of the afore-mentioned method

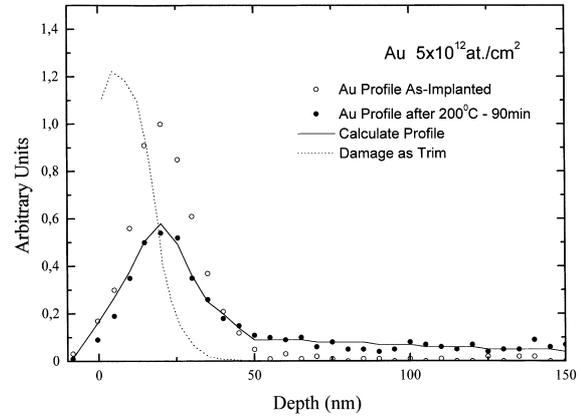


Fig. 4. The open circles show the as implanted $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ Au/cm}^2$ profile. The full ones represent the depth profile after 200°C, 90 m annealed. The full line represents the calculated profile, and the dashed line the TRIM calculated damage profile.

for one typical case are shown. The full circles represent the as implanted profile, the open ones the ion distribution after 5400 s annealing at 200°C, the dashed line the trapping profile and the full line the results of the calculations. As can be observed the agreement between the calculated and experimental profile is quite satisfactory. The extracted diffusion coefficient is $D = 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. The diffusion coefficients quoted in Table 1, together with the annealing temperatures and times and the final mean values of \bar{D} corresponding to each temperature, were all obtained by the same procedure.

In Fig. 2 is also displayed the Arrhenius plot corresponding to the $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ at./cm}^2$ data. A least square fit of the obtained diffusion coefficients indicates that the corresponding diffusional parameters are: $D_0 = (1.4 \pm 0.5) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $E_a = 630 \pm 20 \text{ meV}$.

In order to determine the solubility of Au in AZ1350 we have implanted several samples at different peak concentrations ranging from $C_p = 10^{-4}$ up to $5 \times 10^{-2} \text{ at./cm}^3$. After the Au implantation, we have annealed the samples at different temperatures from 150 up to 300°C. Afterward we have analyzed the resulting Au depth profiles by using the RBS technique. In Fig. 5 is depicted the result of the 250°C annealing performed on the $C_p = 5 \times 10^{-2} \text{ at./cm}^3$ implanted

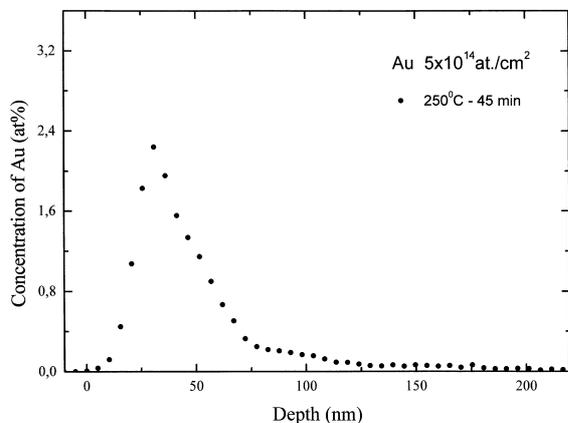


Fig. 5. Depth profile of Au into AZ1350 for an initial peak concentration of 10^{-2} Au/cm³ after annealing at 250°C for 2700 s. Note the discontinuity of the slope of the curve which denotes the solubility limit.

sample. It can be seen that the Au profile shows a clear change in the slope of the concentration curve at a 0.3 at.% level. Then, we can take this number as an upper limit for the solubility of Au into AZ1350 at 250°C.

4. Discussion and conclusions

The basic aim of this work was to deepen the knowledge of the diffusion mechanism of noble metals in polymers under very controlled conditions. For this sake we have implanted Au into AZ1350 photoresist at very low energy and fluences. For the lowest implantation fluence the Au peak concentration was less than 10^{-2} at.% and the total mean deposited energy ρ of the order of 10^{-2} eV/Å³. Under these conditions we have (a) minimized the radiation damage produced by the implantation process and (b) certainly avoided the Au cluster formation induced by the thermal treatment of the samples. Consequently, the Au diffusion has shown to be regular with diffusion parameters that can be taken as representative of truly atomic diffusion mechanism.

With increasing implantation fluence it is possible to observe the effects of the ion implantation damage. In this case the total mean deposited en-

ergy is already $\rho = 5 \times 10^{-2}$ eV/cm³. Consequently, the diffusional spectra show, at intermediate temperatures and annealing times the existence of Au atoms trapped at the implanted region of the sample. However, for high enough temperature or large annealing times all the Au ions are de-trapped. The analysis of the diffusional spectra show that the activation energy obtained in this case ($E_a = 630$ meV) is equal – within the experimental errors – to the one deduced for the lowest implantation fluence ($E_a = 640$ meV). This feature indicates that also in this case, despite the large increase in Au peak concentration, the diffusional process is still of atomic character.

As mentioned in the introduction there are several reports in the literature concerning the diffusion of noble metals in polymers. Most of them deal with Cu under different experimental conditions [2–7]. The reported activation energies range between 0.4 and 2 eV but in all these cases the results are related with cluster diffusion [2–7]. Concerning Au diffusion Faupel et al. [1] reported diffusion results using the radiotracer technique on polycarbonites BPA-PC and TMC-PC. The obtained activation energies are of the order 1 eV, however it is not clear yet, whether the diffusion is of atomic or cluster character. Finally it should be mentioned in the work of Cole et al. [13] dealing with Au nanocluster diffusion in poly(*t*-butyl acrylate). Nevertheless, it is not possible to perform a direct comparison with the present results since the nanocluster diffusion follows a Stokes–Einstein diffusion mechanism, which is quite different from the present one.

In summary, in the present work we have studied the Au diffusion into the AZ1350-J photoresist film. The samples were implanted under very stringent conditions in order to avoid both (a) the clustering formation and (b) minimize the radiation damage introduced by the implantation process. For the lowest implantation fluence we have observed a regular diffusion with a characteristic activation energy of $E_a = 630$ meV. Since the Au peak concentration was of the order of 0.01 at.%, then the present Au in polymer diffusion mechanism can be characterized as a truly atomic one.

Acknowledgements

One of the authors (D.F.) is indebted to the CAPES (Brasilia) and DAAD (Bonn) for financial support.

References

- [1] F. Faupel, R. Willecke, A. Thran, *Mat. Sci. Eng. R* 22 (1998) 1.
- [2] R.M. Tromp, F. Legoues, P.S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985) 782.
- [3] J.H. Das, J.E. Morris, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 5816.
- [4] M. Fontaine, J. Layet, C. Gregoire, J.J. Poireaux, A. Cros, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2938.
- [5] N. Marin, Y. Serruys, *Nucl. Instr. and Meth. B* 105 (1995) 175.
- [6] N. Marin, Y. Serruys, P. Calmon, *Nucl. Instr. and Meth. B* 108 (1996) 179.
- [7] R.G. Mack, E. Grossman, W.N. Unertl, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) 3827.
- [8] W. Hertlein, Yield Management Consult, CH8640 Rapperswil, Switzerland, Private communication.
- [9] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, J.F. Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon, New York, 1955.
- [10] G.D. Smith, *Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*, second ed., Clarendon, Oxford, 1978.
- [11] D. Fink, R. Klett, M. Behar, G. Sanchez, J.R. Kaschny, W.G. Hertlein, *Nucl. Instr. and Meth. B* 132 (1997) 660.
- [12] J.R. Kaschny, M. Behar, *Nucl. Instr. and Meth. B* 111 (1996) 51.
- [13] D.C. Cole, K.R. Shull, L.E. Rehn, P. Baldo, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 5006.



ELSEVIER

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 191 (2002) 690–694

NIM B
Beam Interactions
with Materials & Atoms

www.elsevier.com/locate/nimb

Diffusion of Ag implanted into the AZ1350 photoresist

M.R.F. Soares ^a, L. Amaral ^a, M. Behar ^a, D. Fink ^{b,*}^a Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, Brazil^b Hahn–Meitner Institut, Glienicke Strasse 100, D-14109 Berlin, Germany

Abstract

In the present work we report Ag diffusion results in the photoresist AZ1350. We have implanted Ag into AZ1350 films at very low energy ($E = 30$ keV) and increasing fluences, $\Phi = 10^{12}$ at/cm², 5×10^{12} and 5×10^{13} Ag/cm². Annealing was performed in the 150–270 °C temperature range and the as-implanted and diffused depth profiles were analyzed using the Rutherford backscattering technique. For the lowest implantation fluence the results show a regular atomic diffusion characterized by an activation energy of $E_a = 650$ meV. This feature shows that in this particular case we have minimized the radiation damage introduced by the implantation process and avoided the cluster formation. Instead for $\Phi = 5 \times 10^{12}$ Au/cm² it is already possible to observe the effects of the radiation damage on the diffusion process. However even for the highest implanted fluence no evidence of cluster formation and diffusion is observed. © 2002 Published by Elsevier Science B.V.

PACS: 85.40.H; 61.82.P; 68.60.D

Keywords: Photoresist; Ag diffusion; Ion implantation

1. Introduction

Metal diffusion in polymers has a growing importance from both: applied as well as a basic point of view. In the first case applications can be found in microelectronics where, for example, polyimides are used as interlayer dielectrics in very large integrated circuits. In other fields, metallized plastics are nowadays used for compact discs and more recently considerable interest have raised for composites that consist in finely dispersed metal clusters in polymers.

On the other hand the attraction of basic research on diffusion of metals in polymers lies in the combination of so different materials. While the metals are very dense crystalline materials the polymers are very open structures bonded by weak van der Waals forces.

Former studies on metal diffusion in polymers has shown that reactive metals act as effective diffusion barriers [1]. On the other hand isolated atoms of less reactive metals diffuse deep into the polymer at elevated temperatures. However, the very pronounced aggregation tendency effectively inhibits, in most of the cases, the atomic diffusion, giving place to a cluster formation and a complex diffusion mechanism [2–7].

By using the ion implantation technique it is possible to control in a very accurate way the depth concentration and consequently avoid metal

* Corresponding author. Tel.: +49-30-8062-3029; fax: +49-30-8062-2293.

E-mail address: fink@hmi.de (D. Fink).

aggregation. Furthermore, very low implantation fluence can minimize the unavoidable radiation damage and hence minimize its influence on the diffusion process.

Then, we have used the above technique in order to study the Ag atomic diffusion into a polymer under well-defined experimental conditions, namely: (i) a very low implantation fluence and (ii) a very low implantation energy. First we have performed the experiments at a fluence as low as experimentally detectable by the present analyzing technique. This was done in order to obtain the true diffusion coefficients for a metal atomic diffusion in a nearly undamaged polymer. Thereupon the implantation fluence was increased in order to study the influence of the Ag concentration and the radiation damage on the diffusion process.

The polymeric samples employed in the present work were AZ1350-J photoresist films. The Rutherford backscattering (RBS) technique was used in order to determine the Ag depth distribution of the as-implanted as well as the thermal treated samples.

2. Experimental

For the present experiments we have used the AZ1350-J photoresist from Shipley Europe. Its typical composition is $C_{6.17}H_6O_1N_{0.14}S_{0.063}$ and the density $\rho = 1.3 \text{ g/cm}^3$. The samples were obtained by spin coating the resin onto clean Si wafers obtaining films of $\approx 1 \mu\text{m}$ thick. A detailed description of the sample preparation is given in Ref. [8].

The samples were then, room temperature implanted with 30 keV Ag^+ ions at fluences of 1×10^{12} , 5×10^{12} and $5 \times 10^{13} \text{ Ag/cm}^2$. Afterwards they were annealed in a vacuum better than 10^{-6} Torr at temperatures between 150 and 270 °C for times ranging between 30 min and 2 h. For each temperature, in most cases, different samples were submitted to several isothermal annealings for increasing periods of time.

Ag depth profiles were obtained via RBS. For the higher implanted fluences we have used a 700 keV He beam, the backscattered α particles were detected by a Si surface barrier detector placed at 170° with respect to the beam direction

being the resolution of the system better than 12 keV. For the lowest implantation fluence, in order to increase the sensitivity, we have used a 1 MeV C^+ beam for the RBS experiments. In this case, the overall resolution of the system was better than 20 keV. In order to avoid any possible influence of the analyzing ion beam on the RBS results, the analyzing beam spot on the target was changed whenever the ion fluence reached some 10^{13} at/cm^2 . The energy to depth conversion of the RBS spectra was done using the stopping power data taken from the subroutine RSTOP of the Monte-Carlo Code TRIM, version 1991 [9].

3. Experimental results

In Fig. 1 the depth distributions corresponding to the as implanted and typical post-annealed samples corresponding to the lowest implanted fluence ($1 \times 10^{12} \text{ Ag/cm}^2$) are shown. As can be observed the thermal treatment induces a normal broadening indicating a regular diffusion mechanism. Therefore all the spectra were evaluated by fitting appropriate Gaussians. The results are summarized in Table 1 where the diffusivities D corresponding to each annealing temperature and for each annealing time are displayed. In addition we quote the mean diffusion coefficient \bar{D} corresponding to each temperature calculated from the individual D values.

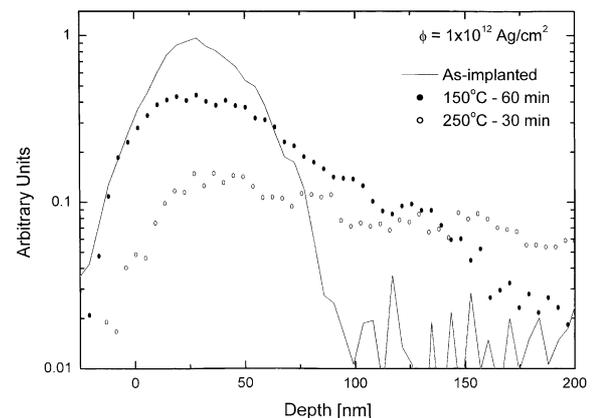


Fig. 1. As-implanted and annealed depth distributions of 30 keV Ag implanted into AZ1350 at a fluence of $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Table 1
Summary of the results obtained in the present work

Fluence (Ag/cm ²)	Annealing temperature T (°C)	Annealing time (h)	D_1 (cm ² /s)	\bar{D} (cm ² /s)	D_0 (cm ² /s)	E_a (meV)
10 ¹²	150	0.5	2.6×10^{-15}	3×10^{-15}	9.0×10^{-8}	650
		1.0	3.4×10^{-15}			
	175	0.5	3.0×10^{-15}	3.5×10^{-15}		
		1.0	3.9×10^{-15}			
	200	0.5	8.6×10^{-15}	8.3×10^{-15}		
		1.0	8.0×10^{-15}			
	225	0.5	2.3×10^{-14}	2.5×10^{-14}		
		1.0	2.7×10^{-14}			
	250	0.5	4.5×10^{-14}	4.5×10^{-14}		
5 × 10 ¹²	175	1.0	4.3×10^{-15}	4.7×10^{-15}	1.3×10^{-8}	580
		1.5	5.1×10^{-15}			
	200	1.0	1.2×10^{-14}	1.0×10^{-14}		
		1.5	0.8×10^{-14}			
	250	1.0	3.9×10^{-14}	3.9×10^{-14}		
5 × 10 ¹³	175	1.0	2.0×10^{-15}	2.1×10^{-15}	7.0×10^{-9}	580
		2.0	2.2×10^{-15}			
	200	1.0	5.4×10^{-15}	5.55×10^{-15}		
		2.0	5.7×10^{-15}			
	225	1.0	1.2×10^{-14}	1.25×10^{-14}		
		2.0	1.3×10^{-14}			
	250	1.0	1.8×10^{-14}	1.8×10^{-14}		
	270	1.0	3.3×10^{-14}	3.3×10^{-14}		

In Fig. 2 we show the Arrhenius plot corresponding to the $\Phi = 1 \times 10^{12}$ Ag/cm² data. As can be observed a straight line fits quite well the experimental data indicating an Arrhenius kind of behavior,

$$D = D_0 e^{-E_a/kT}, \quad (1)$$

with $D_0 = 9 \times 10^8$ cm²/s and $E_a = 650$ meV.

In Fig. 3 are shown the Ag depth distributions corresponding to the as implanted and annealed at 175 and 200 °C, $\Phi = 5 \times 10^{12}$ at/cm² samples. As can be seen the spectrum corresponding to the annealed samples basically maintain the original shape but it became narrower and decreases in absolute height, while simultaneously build up a long tail directed towards the bulk. This behavior indicates a non-regular diffusional mechanism affected very likely by the implantation damage. In fact, when Ag was implanted into the photoresist film it produce a damage that goes (according to the TRIM predictions) up to ≈ 20 nm. In this

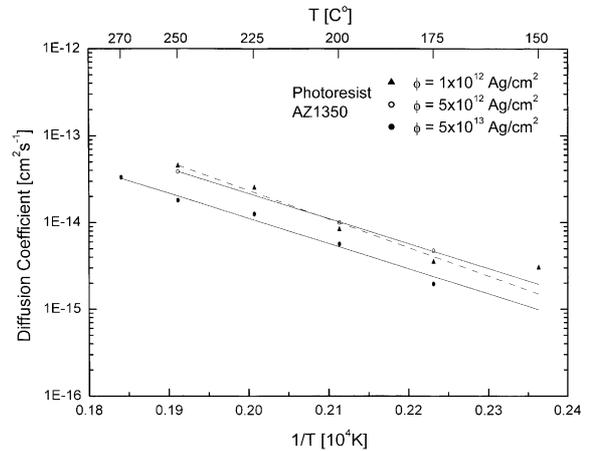


Fig. 2. Arrhenius plots of the diffusion coefficients obtained for implanted Ag fluences of: (a) 10^{12} cm⁻², (b) 5×10^{12} cm⁻² and (c) 5×10^{13} cm⁻².

region the atoms can be trapped at the damage centers so, the diffusion is slow and proceeds via trapping–detrapping mechanism. On the other

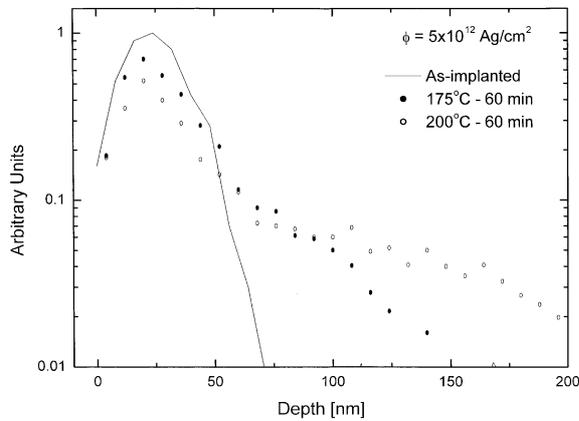


Fig. 3. Depth distributions of 30 keV Ag implanted into AZ1350 at a fluence of $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

side, the deeper zone is damage free and then the diffusion process is a regular one.

In order to analyze these data we have used our numerical diffusional simulation code *Diffuse* which is based on the mathematical method of finite differences [10]. This code has been described in detail in previous publications and it solves a set of rate equations which describe a diffusion process via trapping and detrapping mechanism, see Refs. [8,11].

Specifically for our case we selected a depth independent diffusion coefficient D and a non-zero constant detrapping probability as being most appropriate. We restricted the calculation to the simulation of unsaturable traps. Their depth dependent trapping probability was chosen following approximately the TRIM calculations. In Fig. 4 the results of the aforementioned method for one typical case are shown. The open circles represent the as implanted profile, the full ones the ion distribution after 1 h annealing at 250 °C, the dashed line the trapping profile and the full line the results of the calculations. As can be observed the agreement between the calculated and experimental profiles is quite satisfactory. The extracted diffusion coefficient is $D = 3.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. By following this procedure we were able to obtain all the diffusion coefficients. They are quoted in Table 1, together with the annealing temperatures and times and the final mean values \bar{D} corresponding to each temperature.

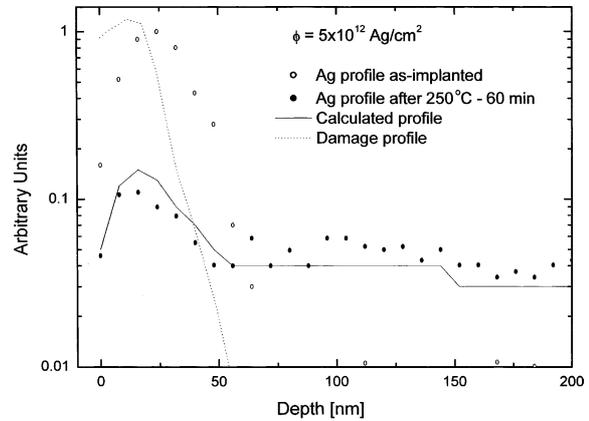


Fig. 4. Depth distribution of $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ Ag/cm}^2$: (a) open circles, as implanted profile, (b) full circles, Ag profile after annealing at 250 °C for 1 h, (c) dashed line, damage profile following the TRIM calculations and (d) full line, calculated profile.

In Fig. 2 is displayed the Arrhenius plot corresponding to the $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ at/cm}^2$ data. A least square fit of the obtained diffusion coefficients indicates that the corresponding diffusional parameters are: $D_0 = 1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $E_a = 580 \text{ meV}$.

The experiments performed with the sample implanted at $\Phi = 5 \times 10^{13} \text{ at/cm}^2$ gave similar results as the ones corresponding to $\Phi = 5 \times 10^{12}$, that is: a non-regular diffusion characterized in the implanted region by a trapping–detrapping mechanism. The data was analyzed following the description given above and the obtained diffusion coefficients D are quoted in Table 1. The corresponding Arrhenius plot is given in Fig. 2 and the extracted diffusion parameters are: $D_0 = 7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $E_a = 580 \text{ meV}$. Typical errors in the D_0 and E_a coefficients are of the order of 50% and 10% respectively for all the studied cases.

4. Discussion and conclusions

In the present work we have studied the diffusion of Ag in the photoresist AZ1350-J under very stringent conditions of Ag concentration and deposited energy. Then, for the lowest implantation fluence the Ag peak concentration was less than

10^{-4} at% and the deposited energy ρ of the order of 10^2 eV/A³. Under these conditions we have observed: (i) a regular diffusion with diffusion parameters values that can be taken as representative of truly atomic character and (ii) that the radiation damage induced by the implantation process was minimized not having a sizeable influence on the diffusion mechanism.

With increasing implantation fluence we observed that the radiation damage starts to influence the diffusion process through a trapping–detrapping process. For increasing implantation fluence the amount of retained Ag atoms at the implanted region also increases. However for high enough temperatures and large annealing times it is possible to obtain the detrapping of all the Ag atoms. Though, even for these last two cases we have obtained regular Arrhenius plots with activation energies similar to the one obtained for the lowest implantation fluence. This feature indicates that despite of the large increase in the Ag peak concentration the diffusional process still is of atomic character.

Concerning Ag diffusion, Faupel et al. [1] reported diffusion results using the radiotracer technique on the polycarbonate BPA-PC. The obtained activation energies were of the order of 1 eV. On the other hand Fink et al. [11] in a recent Pd in PMMA diffusion study reported an activation energy ($E_a = 670$ meV) almost equal to the one found in the present work. Finally it should be mentioned that in our previous Au in AZ1350-J diffusion experiment [12] we have obtained an activation energy very similar ($E_a = 640$ meV) to the present one, but with a smaller prefactor D_0 and consequently smaller diffusion coefficients for the corresponding temperatures [$D(T)_{Au} < D(T)_{Ag}$].

Then, from the above results we can draw two main conclusions: (a) the Au, Ag and Pd studies

point out to similar atomic diffusion mechanism and (b) comparison of Au and Ag diffusion results performed in the same system indicates the presence of an ion mass effect, since the atomic mass of the Ag is almost half of the Au one.

Acknowledgements

One of the authors (D.F.) is indebted to the CAPES (Brasilia) and DAAD (Bonn) for financial support.

References

- [1] F. Faupel, R. Willecke, A. Thran, Mater. Sci. Eng. R 22 (1998) 1.
- [2] R.M. Tromp, F. Legoues, P.S. Ho, J. Vac. Sci. Technol. A 3 (1985) 782.
- [3] J.H. Das, J.E. Morris, J. Appl. Phys. 66 (1989) 5816.
- [4] M. Fontaine, J. Layet, Ch. Gregoire, J.J. Poireaux, A. Cros, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2938.
- [5] N. Marin, Y. Serruys, Nucl. Instr. and Meth. B 105 (1995) 175.
- [6] N. Marin, Y. Serruys, P. Calmon, Nucl. Instr. and Meth. B 108 (1996) 179.
- [7] R.G. Mack, E. Grossman, W.N. Unertl, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 3827.
- [8] J.R.A. Kaschny, M. Behar, Nucl. Instr. and Meth. B 111 (1966) 51.
- [9] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, in: J.F. Ziegler (Ed.), The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, 1955.
- [10] G.D. Smith, Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods, second ed., Clarendon, Oxford, 1978.
- [11] D. Fink, M. Müller, Y. Nakao, K. Hirata, Y. Kobayashi, M. Behar, J.R. Kaschny, J. Vacik, V. Hnatowicz, Nucl. Instr. and Meth. B 166–167 (2000) 610.
- [12] M.R.F. Soares, J.R.A. Kaschny, J.H.R. dos Santos, L. Amaral, M. Behar, D. Fink, Nucl. Instr. and Meth. B 166–167 (2000) 615.

$^{10}\text{B}^+$ Ion Implantation into Photoresist¹

M.R.F. Soares^{1,2}, M. Behar¹, D. Fink², M. Müller², A. Petrov²

¹*Instituto de Física - UFRGS, Caixa Postal 15051 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil*

²*Hahn-Meitner Institut Berlin, Glienicker Str. 100, D-14109 Berlin, Germany*

Abstract

100 keV $^{10}\text{B}^+$ ions were implanted into photoresist in different directions at fluence of $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, and their depth distribution was determined by means of the neutron depth profiling technique.

In no case the projectile ions are found to come to rest according to their predicted implantation profiles. Instead, they are always found to undergo considerable long-range migration. During the irradiation process this motion appears to be enhanced by the radiation damage, and during the subsequent annealing steps one deals with thermal diffusion. The implant redistribution is always found to be governed strongly by the self-created damage, insofar as both electronic and nuclear defects in the polymer act as trapping centers. The implant redistribution shows a pronounced directional dependence, essentially as a consequence of the spatial distribution of the electronic energy loss. The changes of the nuclear defect distribution during thermal annealing are studied by a specially developed tomographic method in three dimensions.

Keywords: ion implantation, polymers, boron, photoresist, neutron depth profiling, modified tomography, diffusion, trapping, electronic damage, nuclear damage.

Short title: Boron in photoresist

¹ Artigo submetido a publicação em revista científica.

Diffusion of Bi, Er, and Eu Implanted into S1813 Photoresist²

M.R.F. Soares^{a,b}, L. Amaral^a, M. Behar^a, and F. Fink^b

^a*Instituto de Física - UFRGS, Caixa Postal 15051 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil*

^b*Hahn-Meitner Institut Berlin, Glienicke Str. 100, D-14109 Berlin, Germany*

Abstract

We report on the diffusion of Bi, Er, and Eu in the photoresist S1813. The implantation of Bi into the resist at low energies ($E = 20$ KeV) and fluences ($\Phi = 10^{12}$ cm⁻²) allowed us to minimize both radiation damage and cluster formation. The impurity redistribution in the samples annealed between 100 and 300°C was determined using the Rutherford Backscattering technique. The results for Bi indicate regular thermal diffusion with an activation energy of $E_a = 680$ meV. At higher fluences, the trappings in radiation-induced defects influence the migration behavior. However, the activation energy is hardly influenced (697 meV for implanted Bi at 5×10^{12} cm⁻²). Both the lanthanides Er and Eu implanted into the resist at fluences of 5×10^{12} and 10^{13} at/cm² show quite a similar behavior as Bi implanted at the highest fluence with similar values for the activation energy $E_a(\text{Eu}) = 525$ meV and $E_a(\text{Er}) = 530$ meV.

Keywords: polymers, metals, implantation, diffusion, trapping/detrapping, radiation enhanced diffusion.

² Artigo submetido a publicação em revista científica.

REFERÊNCIAS

- [1] ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1985. v. 1.
- [2] KUMAKHOV, M. A.; KUMAROV, F. F. *Energy loss and ion ranges in solids*. New York: Gordon and Breach, 1981.
- [3] BIERSACK, J. P.; ZIEGLER, J. F. The stopping and range of ions in solids. In: RYSSEL, H. (Ed.). *Ion implantation techniques*. Berlin: Springer-Verlag, 1982. cap. 10.
- [4] BORG, R. J.; DIENES, G. J. *An introduction to solid state diffusion*. San Diego: Academic Press, 1988.
- [5] DEARNALEY, G.; FREEMAN, J. H.; NELSON, R. S. et al. *Ion implantation*. Amsterdam: North-Holland, 1973.
- [6] LINDHARD, J.; NIELSEN, V.; SHARFF, M. Approximation method in classical scattering by screened Coulomb fields. *Mat. Fys. Medd.*, København, v. 36, n. 10, p. 1-32, mar. 1968.
- [7] BOHR, N. The penetration of atomic particles through matter. *Mat. Fys. Medd.*, København, v. 18, n. 8, p. 1-144, dec. 1948.
- [8] MOLIÈRE, G. Theorie der streuung schneller geladener teilchen I. einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld. *Z. Naturforsch A*, Wiesbaden, v. 2, n. 3, p. 133-145, Mar. 1947.
- [9] DEHMER, J. L.; INOKUTI, M.; SAXON, R. P. Systematics of moments of dipole oscillator-strength distributions for atoms of the first and second row. *Phys. Rev. A*, New York, v. 12, n. 1, p. 102-121, July 1975.
- [10] ZIEGLER, J. F. *Helium stopping powers and ranges in all elements*. New York: Pergamon, 1978.
- [11] BOHR, N. Decrease of speed of electricfield particles on passing trough matter. *Philos. Mag.*, London, v. 25, p. 10-31, Jan. 1913.
- [12] BETHE, H. A. Theory of the passage of fast corpuscular rays through matter *Ann. Phys.*, Leipzig, v. 5, p. 325-400, 1930.
- [13] SCHIWIETZ, G. Coupled-channel calculation of stopping powers for intermediate-energy light ions penetrating atomic H and He targets. *Phys. Rev. A*, Woodbury, v. 42, n. 1, p. 296-306, July 1990.

- [14] GRANDE, P. L.; SCHIWETZ, G. Nonperturbative stopping-power calculation for bare and neutral hydrogen incident on He. *Phys. Rev. A.*, Woodbury, v. 47, n. 2, p. 1119-1122, Feb. 1993.
- [15] GRANDE, P. L.; SCHIWETZ, G. Energy loss of slow ions: one-band calculation for alkaline metals. *Phys. Lett. A*, Amsterdam, v. 163, n. 5/6, p. 439-446, Mar. 1992.
- [16] ANDERSEN, H. H.; ZIEGLER, J. F. *Hydrogen stopping powers and ranges in all elements*. New York: Pergamon, 1977.
- [17] BRANDT, W.; KITAGAWA, M. Effective stopping-power charges of swift ions in condensed matter. *Phys. Rev. B*, New York, v. 25, n. 9, p. 5631-5637, May 1982.
- [18] ZIEGLER, J. F.; MANOYAN, J. M. The stopping of ions in compounds. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 35, n. 3/4, p. 215-228, Dec. 1988.
- [19] LINHARD, J.; SHARFF, M.; SHIØTT, H. E. Range concepts and heavy ion ranges. *Mat. Fys. Medd.*, København, v. 33, n. 14, p.1-42, Okt. 1963.
- [20] BIERSACK, J. P.; HAGGMARK, L. G. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 174, n. 1/2, p. 257-269, Aug. 1980.
- [21] BEHAR, M.; GRANDE, P. L.; ZAWISLAK, F. C.; FICHTNER, P. F. P. Ranges in Si and lighter mono and multi-element targets. *Mat. Sci. Eng. R.*, Amsterdam, v. 15, n. 1/2, p. 1-83, July 1995.
- [22] RUDIN, A. *The elements of polymer science and engineering*. New York: Academic Press, 1998.
- [23] COWIE, J. M. G. *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. London: Intertext Books, 1973.
- [24] MANO, E. B.; MENDES, L.C. *Introdução a polímeros*. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- [25] PEREPECHKO, I. I. *An introduction to polymer physics*. Moscow: Mir, 1981.
- [26] TRELOAR, L. R. G. *The Physics of rubber elasticity*. Oxford: Clarendon, 1960.
- [27] FLORY, P. J. *Statistical mechanics of chain molecules*. New York: Interscience, 1969.
- [28] KREVELEN, van, D. W. *Properties of polymers*. Amsterdam: Elsevier, 1990.

- [29] CHARLESBY, A. The effect of ionising radiation on polymers. In: CLEGG, D. W.; COLLYER, A. A. (Eds.). *Irradiation effects on polymers*. New York: Elsevier, 1991. cap. 2.
- [30] O'DONNELL, J. H. Chemistry of radiation degradation of polymers. In: CLOUGH, R. L.; SHALABY, S. W. (Eds.). *Radiation effects on polymers*, Washington: American Chemical Society, 1991. p. 402-413.
- [31] SCHNABEL, W. Aspects of degradation and stabilization of polymers. In: JELLINEK, H. H. G.; KACHI, H. (Eds.). *Degradation and stabilization of polymers*. Amsterdam: Elsevier, 1989. p. 149.
- [32] HAGIWARA, M.; KAGIYA, T. Degradation and stabilization of polymers. In: JELLINEK, H. H. G.; KACHI, H. (Eds.). *Degradation and stabilization of polymers*. Amsterdam: Elsevier, 1989. p. 358.
- [33] O'DONNELL, J. H. Radiation chemistry of polymers. In: REICHMANIS, E.; O'DONNELL, J. H. (Eds.). *The effects of radiation on high-technology polymers*. Washington: American Chemical Society, 1989. p. 1-13.
- [34] CHAPIRO, A. Chemical modifications in irradiated polymers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 32, n. 1/4, p. 111-114, May 1988.
- [35] CALCAGNO, L. Ion-chains interaction in polymers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 105, n. 1/4, p. 63-70, Nov. 1995.
- [36] MARLETTA, G. Chemical reactions and physical property modifications induced by keV ion beams in polymers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 46, n. 1/4, p. 295-305, Feb. 1990.
- [37] SANGSTER, D.V. Early events in high-energy irradiation of polymers. In: REICHMANIS, E.; O'DONNELL, J. H. (Eds.). *The effects of radiation on high-technology polymers*. Washington: American Chemical Society, 1989. p. 14-26.
- [38] VENKATESAN, T.; CALCAGNO, L.; ELMAN, B. S.; FOTI, G. Ion beam effects in organic molecular solids and polymers. In: MAZZOLDI, P.; ARNOLD, G. W. (Eds.). *Ion beam modifications of insulators*. Amsterdam: North-Holland, 1987. v. 2, p. 301-379.
- [39] ADESIDA, I. Ion bombardment of resists. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, Amsterdam, v. 209/210, p. 79-86, May 1983. pt. 1.
- [40] ELMAN, B. S.; THAKUR, M. K.; SANDMAN, D. J.; NEWKIRK, M. A.; KENNEDY, E. F. Ion implantation studies of polydiacetylene crystals. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 57, n. 11, p. 4996-5005, June 1985.

- [41] DAVENAS, J.; XU, X. L.; BOITEAUX, G.; SAGE, D. Relation between structure and electronic properties of ion irradiated polymers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 39, n. 1/4, p. 754-763, Mar. 1989.
- [42] CALCAGNO, L.; COMPAGNINI, G.; FOTI G. Structural modification of polymer films by ion beam irradiation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 65, n. 1/4, p. 413-422, Mar. 1992.
- [43] NGÔ, C.; ROSILIO, C. Lithography for semiconductor technology. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 131, n. 1/4, p. 22-29, Aug. 1997.
- [44] LOH, I. H.; OLIVER, R. W.; SIOSHANSI, P. Conducting polymers by ion implantation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 34, n. 3, p. 337-346, Sept. 1988.
- [45] KOBETICH, E. J.; KATZ, R. Energy deposition by electron beams and δ rays. *Phys. Rev.*, New York, v. 170, n. 2, p. 391-396, June 1968.
- [46] VENKATESAN, T.; EDELSON, D.; BROWN, W. L. Pulsed ion beam technique for measuring diffusant coefficient of a slow diffusing in polymers. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 43, n. 4, p. 364-366, Aug. 1983.
- [47] LICCIARDELLO, A.; PUGLISI, O.; CALCAGNO, L.; FOTI, G. XPS study of polystyrene gel induced by ion-bombardment and electron-bombardment. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 19, n. 2, p. 903-906, Feb. 1987. pt. 2.
- [48] RAO, G. R.; LEE, E.H. Effects of sequential He⁺ and Ar⁺ implantation on surface properties of polymers. *J. Mater. Res.*, Pittsburgh, v. 11, n. 10, p. 2661-2667, Oct. 1996.
- [49] CALCAGNO, L.; FOTI, G. Density enhancement in ion-implanted polymers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 19, n. 2, p. 895-898, Feb. 1987. pt. 2.
- [50] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [51] LEAVITT, J. A.; McINTYRE Jr., L. C.; WELLER, M. R. Backscattering spectrometry. In: TESMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.). *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. p. 37-81.
- [52] MARION, J. B. *Classical dynamics of particles and systems*. New York: Academic Press, 1970.
- [53] GOLDSTEIN, H. *Classical mechanics*. Reading: Addison-Wesley, 1980.

- [54] ZIEGLER, J. F.; CHU, J. W. Stopping cross sections and backscattering factors for ^4He ions in matter $Z = 1-92$, $E(^4\text{He}) = 400-4000$ keV. *At. Data Nucl. Data Tables*, New York, v. 13, n. 5, p. 463-489, May 1974.
- [55] ZIEGLER, J. F. *The stopping power of ions in matter*. New York: Pergamon Press, 1977. v. 4.
- [56] DOOLITTLE, R. L. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 15, n. 1/6, p. 227-231, Apr. 1986.
- [57] ZIEGLER, J. F.; BAGLIN, J. E. E.; COLE, G. W. Technique for determining concentration profiles of boron impurities in substrates. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 43, n. 9, p. 3809-3813, May 1972.
- [58] FINK, D.; BIRSACK, J. P.; LIEBL, H. Background in (n,p) and (n, α) spectrometry. In: RYSSEL, H.; GLAWISCHNIG, H. (Eds.). *Ion implantation: equipment and techniques*. Berlin: Springer-Verlag, 1983. p. 318-326.
- [59] ÜNLÜ, K.; WEHRING, B.W. Neutron depth profiling at the University of Texas. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, Amsterdam, v. 353, n. 1/3, p. 402-405, Dec. 1994.
- [60] DILL, F. H. Optical lithography. *IEEE Trans. Electron Devices*, New York, v. 22, n. 7, p. 440-444, July 1975.
- [61] GISE, P. E.; BLANCHARD, R. A. *Semiconductor and integrated circuit fabrication techniques*. Reston: Reston Publishing, 1979.
- [62] REICHMANIS, E.; O'DONNELL, J. H. Radiation chemistry of polymers for electronic applications. In: REICHMANIS, E.; O'DONNELL, J. H. (Eds.). *The effects of radiation on high-technology polymers*. Washington: American Chemical Society, 1989. p. 132-154.
- [63] FINK, D.; KLET, R.; BEHAR, M.; SÁNCHEZ, G.; KASCHNY, J. R.; HERTLEIN, W. G. Changes in the photoresist inhibitor distribution after ion irradiation and thermal treatment. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 132, n. 4, p. 660-670, Dec. 1997.
- [64] BORNSIDE, D. E.; MACOSKO, C. W.; SCRIVEN, L. E. Spin coating of a PMMA chlorobenzene solution. *J. Electrochem. Soc.*, Pennington, v. 138, n. 1, p. 317-320, Jan. 1991.
- [65] EMSLIE, A. G.; BONNER, F. T.; PECK, L. G. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 29, n. 5, p. 858-862, May 1958.
- [66] THOMPSON, L. F.; KERVIN, R. E. Polymer resist systems for photolithography and electron lithography. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Palo Alto, v. 6, p. 267-301, 1976.

- [67] PETERSON, J. F.; STEINHERZ, H. A. Vacuum Pump Technology: A short course on theory and operations .1. *Solid State Technol.*, Long Island, v. 24, n. 12, p. 82-86, Dec. 1981.
- [68] KASCHNY, J. R. de A. *Difusão de gases nobres implantados em fotoresistes*. 1995. 98 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.
- [69] FAUPEL, F.; WILLECKE, R.; THRAN, A. Diffusion of metals in polymers. *Mat. Sci. Eng. R. Amsterdam*, v. 22, n. 1, p. 1-55, Mar 1998.
- [70] TROMP, R. M.; LEGOUES, F.; HO, P. S. Interdiffusion at the polyimide-Cu interface. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, Woodbury, v. 3, n. 3, p. 782-785, May/June 1985.
- [71] DAS, J. H.; MORRIS, J. E. Diffusion and self-gettering of ion-implanted copper in polyimide. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 66, n. 12, p. 5816-5820, Dec. 1989.
- [72] FONTAINE, M.; LAYET, J. M.; GRÉGOIRE, Ch.; PIREAUX, J. J.; CROS, A. Thermal processing of a copper-poly(phenyl quinoxaline) interface: diffusion of the metal in the polymer studied by high resolution electron-energy-loss spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 62, n. 23, p. 2938-2940, Jun. 1993.
- [73] MARIN, N.; SERRUYS, Y. Diffusion of metals deposited on a polyimide film (Kapton) under and out of irradiation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 105, n. 1/4, p. 175-180, Nov. 1995.
- [74] MARIN, N.; SERRUYS, Y.; CALMON, P. Extraction of lateral non-uniformity statistics from Rutherford backscattering spectra. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, p. 179-187, Jan. 1996.
- [75] MACK R. G.; GROSSMAN E.; UNERTL W. N. Interaction of copper with a vapor deposited polyimide film. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, Woodbury, v. 8, n. 5, p. 3827-3832, Sept./Oct. 1990.
- [76] GUIMARÃES, R. B.; AMARAL, L.; BEHAR, M.; FICHTNER, P. F. P.; ZAWISLAK, F. C.; FINK, D. Implanted boron depth profiles in the AZ111 photoresist. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 63, n. 6, p. 2083-2085, Mar. 1988.
- [77] KASCHNY J.R.; BEHAR M.; Diffusion study of Kr, Rb and Xe implanted into positive and negative photoresist films. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 111, n. 1/2, p. 51-58, Apr. 1996.
- [78] BEHAR, M.; AMARAL, L.; KASCHNY, J. R.; ZAWISLAK, F. C. Low temperature diffusion study of Xe implanted into a photoresist film. *Phys. Lett. A.*, Amsterdam, v. 148, n. 1/2, p. 104-106, Aug. 1990.

- [79] SHEWMON, P. G. *Diffusion in solids*. New York: McGraw-Hill, 1963.
- [81] BIERSACK J. P; HAGGMARK L. G. A Monte-Carlo computer-program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nucl. Instrum. Methods*, Amsterdam, v. 174, n. 1/2, p. 257-269, 1980.
- [82] SMITH, G. D. *Numerical solution of partial differential equations: finite difference methods*. Oxford: Clarendon Press, 1978.
- [83] FINK D.; MÜLLER M.; NAKAO Y.; HIRATA K.; KOBAYASHI Y.; BEHAR M.; KASCHNY J.R.; VACIK J.; HNATOWICZ V. Ion-induced redistribution of palladium in polymethyl methacrylate. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 166/167, p. 610-614, May 2000.
- [84] BIERSACK J.P. Depth distributions of implanted atoms under the influence of surface erosion and diffusion. *Radiation Effects*, London, v. 19, n. 4, p. 249-256, Dec. 1973.
- [85] FINK, D.; MÜLLER, M.; WANG, L. Reconstruction of three-dimensional range distributions by a modified tomographic technique. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 68, n. 3, p. 958-964, Aug. 1990
- [86] COLE, D. C.; SHULL, K. R.; REHN, L. E.; BALDO, P. Metal-polymer interactions in a polymer/metal nanocomposite. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 78, n. 26, p. 5006-5009, June 1997