

4. Olson W. B., Hunt R. H., Young B. W., Maki A. G., Brault J. W. // *Ibid.* 1988. V.127. P.12.
 5. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C., Carli B. // *J.Chem.Phys.* 1989. V.91. P.1504.
 6. Беломытцева Е. А., Виноградова В. Н., Годнева М. И., Виноградов А. А. // Молекулярная структура. Иваново, 1990. С.72.
 7. Penney W. G., Sutherland G. B. V. M. // *J.Chem.Phys.* 1934. V.2. P.492.
 8. Сивчик В. В., Грушецкий К. М. // *ЖПС.* 1973. Т.19. С.317.

Поступила в редакцию 25.11.96.

УДК 538.21

В.В. ГРИГОРЬЕВ, А.И. ИВАНОВ, Ф.Ф. КОМАРОВ, И.В. КОНЬШИН,
 А.С. КАМЫШАН, А.В. ЛЕОНТЬЕВ, В.А. ЮРЧЕНКО

ПРОФИЛИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ АЗОТА И ФОСФОРА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ В ПММА

Spatial distribution profiles for N^+ and P^+ ions implanted into PMMA have been obtained by the methods of secondary ion mass spectrometry and Rutherford back scattering. Experimental trajectory parameters have been compared to the theoretical calculations carried out by the Monte-Carlo method.

1. Введение

В настоящее время основным методом расчета параметров профилей пространственного распределения (R_p , ΔR_p , γ и β) ускоренных ионов, внедренных в органические материалы, является метод Монте-Карло (МК) [1]. Развитый в работах [2,3] TRIM-алгоритм считается наиболее подходящей процедурой численной реализации метода МК для моделирования ионной имплантации. Вместе с тем в работах [4,5] показано, что в ряде случаев значения R_p^e и ΔR_p^e , определенные из эксперимента, существенно отличаются как от аналитических, так и от численных расчетов. Так, в [4] отмечалось, что в области максимума неупругих потерь энергии $V_{\max} = 3 \cdot V_0 \cdot Z_1^{2/3}$ разница в теоретически рассчитанном и экспериментально определенном сечении торможения $S_f(V)$ может достигать 50%. Для улучшения сходимости предложен так называемый САВ-метод [5]. Второй областью, где расхождения между R_p^e , ΔR_p^e и R_p^T , ΔR_p^T достаточно хорошо изучены, является низкоэнергетичная имплантация тяжелых ионов [6]. Считается, что в данном случае необходимо учитывать зависимость неупругих потерь энергии от прицельного параметра [7]. Улучшение сходимости расчетов достигается путем введения возбужденного потенциала $V_{exc}(r)$ ион-атомного взаимодействия на уходящей части траектории налетающей частицы и соответствующей корректировке угла рассеяния $\theta(\varepsilon, b)$, где ε — приведенная энергия, b — прицельный параметр. Данная проблема существует не только при имплантации тяжелых ионов в органические материалы (ОМ), но и вообще в легкие мишени.

Параметры профилей пространственного распределения (ППР), внедренных в ОМ ускоренных ионов, исследовались в очень ограниченном числе работ [8–13]. Так, в [8–10] методом Резерфордского обратного рассеяния (РОР) определены параметры ППР ионов Bi (20–300 кэВ) и Au (20–200 кэВ) в AZ 1350 [8], ионов благородных газов (Ar, Kr, Xe) в AZ 111 [9–11]. В работах [12,13] указано на аномалии пространственного распределения ионов B^+ (200 кэВ) и ионов F^+ . По мнению авторов [12], аномальные профили распределения имплантированных ионов B^+ (200 кэВ), определенные методом ядерных реакций $^{10}B(n, \alpha)^7Li$, наблюдаются в том случае, если величина $W = [\partial E / \partial x]_e / [\partial E / \partial x]_n > 6$. В [14] представлены результаты анализа методом ВИМС ППР примерно 40 ионов, имплантированных в ПММА и полиимид. Результаты расчетов сравниваются с данными моделирования с использованием программ TRIM 91 и ISPC.

Подводя итоги имеющихся литературных данных по параметрам пространственного распределения ускоренных ионов в ОМ, можно отметить

весьма ограниченное количество экспериментальных данных для определенного сорта ионов в широком диапазоне энергий. Так, в [14] энергия почти всех имплантированных ионов составляла 300 кэВ. Методологически более важно исследовать соответствие расчетов методом МК экспериментальным данным в зависимости от энергии внедряемых ионов, т.е. получение соотношений: $R_p = F(Z_1, E)$, $\Delta R_p = F(Z_1, E)$.

В настоящей работе нами представлены параметры профилей пространственного распределения ионов N^+ и P^+ , имплантированных в ПММА. Теоретический расчет параметров ППР осуществлялся методом МК. Соотношение теоретически рассчитанных и экспериментально определенных значений R_p и ΔR_p в данном случае представляет особый интерес: выбран тот диапазон энергий ионов азота и фосфора, в котором нет теоретических предпосылок для существенных расхождений.

2. Эксперимент

Имплантация ионов N^+ и P^+ проводилась в полиметилметакрилат $[C_5H_8O_2]_n$, синтезированный в лаборатории ФХОС НИИ ПФП. Пленки ПММА толщиной 1–3 мкм наносились методом центрифугирования на очищенные подложки монокристаллического кремния и затем проходили термообработку. Имплантация ионов N^+ (100–300 кэВ) проводилась в лаборатории элионики НИИ ПФП на ускорителе на базе ЭГ-2. Плотность тока пучка ионов $j = 0,3\text{--}0,4$ мкА/см², $D = 5 \cdot 10^{16}$ см⁻². Облучение ионами P^+ выполнялось в Минском НИИ радиоматериалов.

Профили распределения имплантированных ионов N^+ и P^+ получены методом вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) на установке САМЕСА IMS 4F. В качестве первичных частиц использовались ионы O_2^+ с энергией 12,3 кэВ. Скорость травления составляла для образцов, облученных ионами N^+ , 3,3 нм/с. При анализе распределения внедренного фосфора (для всех энергий доза облучения примерно составляла $D = 5 \cdot 10^{15}$ см⁻²) скорость травления была на порядок меньше. Профили распределения ионов P^+ определялись также методом РОР ионов He^+ с энергией 1,0 и 1,5 мэВ в нормальной геометрии. Теоретический расчет параметров пространственного распределения названных ионов проводился с помощью программы TRIM 95 и модифицированной нами версии TRIM 85. В последнем случае для улучшения сходимости расчетных и экспериментальных данных применена процедура расчета угла рассеяния, описанная в [7].

3. Результаты и их обсуждение

Профили пространственного распределения внедренных в ПММА ионов N^+ и P^+ приведены на рис. 1, 2. Теоретически рассчитанные на основе программы TRIM 95 и экспериментально определенные значения R_p и ΔR_p совместно с потерями энергии на упругие $[dE/dx]_n$ и неупругие $[dE/dx]_e$ столкновения даны в табл. 1. Погрешность разрешения по глубине, связанная с каскадным перемешиванием Δx [15], оценивалась по формуле (1) и рассчитывалась на основе метода МК:

$$\Delta x = 2 \cdot R_d \cdot \left[\frac{U_0}{4 \cdot E_d} \cdot \frac{\pi^2 \cdot (1 + A^2)}{3 \cdot A \cdot \alpha} \right]^{1/2} \quad (1)$$

Здесь: $A = M_2/M_1$, U_0 – поверхностная энергия связи (аппроксимируемая энергией сублимации графита, равной 7,41 эВ), α – безразмерная функция отношения M_2/M_1 , E_d – пороговая энергия смещения, $R_d \approx 10 \text{ \AA}$. Формула (1) дает величину $\Delta x \approx 50 \text{ \AA}$, что существенно меньше значения Δx , определенного методом МК – $\Delta x^{МК} = 150 \text{ \AA}$, которое мы будем учитывать при расчете траекторных параметров. В качестве величины R_p мы фактически приводим значение R_m (модальный пробег), но в рамках погрешности проводимого эксперимента эти величины практически совпадают. Траекторные параметры R_p^T , ΔR_p^T , γ , β соответствуют числу историй $N = 10^4$.

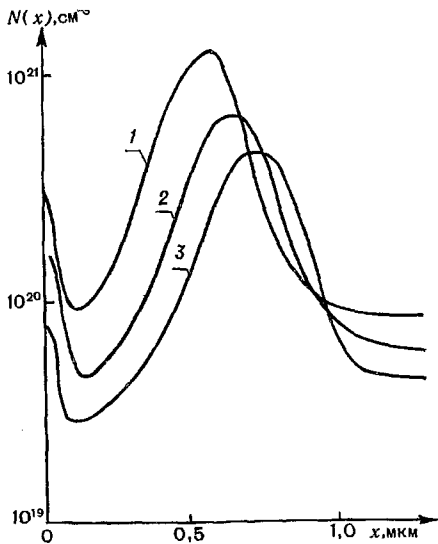


Рис.1 Профили пространственного распределения ионов N^+ , имплантированных в ПММА, полученные методом ВИМС: 1 - $E = 100$ кэВ, 2 - $E = 125$ кэВ, 3 - $E = 150$ кэВ

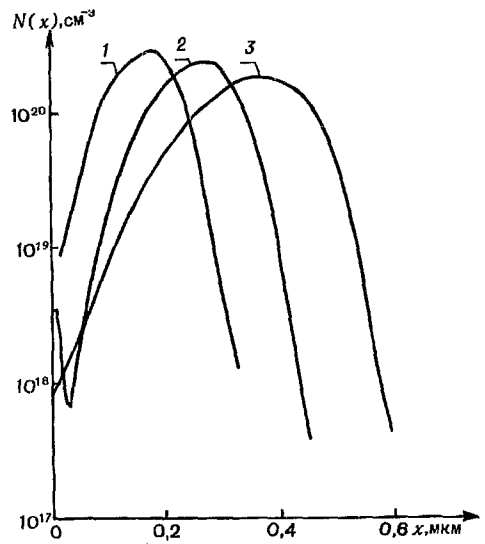


Рис.2 Профили пространственного распределения ионов P^+ , имплантированных в ПММА, полученные методом ВИМС: 1 - $E = 60$ кэВ, 2 - $E = 110$ кэВ, 3 - $E = 145$ кэВ

Обсуждение полученных результатов начнем с формы профилей пространственного распределения ионов N^+ . Из табл.1 видно, что для ионов азота значение $W > 6$ уже при $E = 125$ кэВ и поэтому, согласно [12], можно ожидать появления так называемых "нерегулярных" профилей. Такие профили обнаружены при имплантации легких ионов Li^+ , B^+ , Be^+ . Нерегулярными их называют потому, что при $R < R_m$ профиль распределения ионов соответствует рассчитанному методом МК профилю потерь энергии налетающих частиц на ионизацию. При $R > R_m$ экспериментальные профили, описанные в [12], хорошо аппроксимируются TRIM - распределением внедренных ионов. Отмечается, что процесс образования "нерегулярных" профилей носит пороговый характер, т.е. трансформация гауссовского профиля происходит, начиная с определенного значения энергии $E_{пор}$, зависящей от массы налетающей частицы - $E_{пор} = F(M_1)$. До сих пор не дано точного объяснения природы этого эффекта. Качественно образование "нерегулярных" профилей можно представить следующим образом. Во-первых, "нерегулярные" профили характерны для ионов, не вступающих в химическую связь с атомами мишени. Во-вторых; при внедрении высокоэнергетичных легких ионов в резист в силу его высокой чувствительности к неупругим потерям энергии (радиационно-химический выход деструкции G_e как минимум вдвое [16] выше G_n) в приповерхностной области возникает большое количество подвижных "фрагментов", что облегчает диффузию внедренных атомов в направлении поверхности.

Приведенные на рис.1 профили имплантированных в ПММА ионов N^+ имеют вид распределения гаусса с небольшой асимметрией. В табл.1 приведены рассчитанные по программе TRIM 95 значения γ и β . Видно, что качественно поведение $\gamma(E)$ и $\beta(E)$ правильное. Распределений, подобных описанным в [12], нами не обнаружено. Следовательно, соотношение упругих и неупругих потерь энергии налетающих ионов является необходимым, но недостаточным критерием формирования "нерегулярных" профилей. Кроме того, анализ распределения ионов азота при больших дозах имплантации ($D = 5 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$) показал существование распределений, характерных для образования химических соединений. Поэтому к энергетическому критерию образования "нерегулярных" распределений следует добавить химическую инертность внедряемых ионов по отношению к полимерной матрице.

Обнаружено наличие существенных расхождений между экспериментально определенными и теоретически рассчитанными значениями R_p и ΔR_p . Из табл.1 видно, что для всего диапазона энергий имплантированных ионов N^+ $R_p^3 > R_p^T$, $\Delta R_p^3 > \Delta R_p^T$. Величина расхождений $\Delta = (R_p^3 - R_p^T)/R_p^3$ составляет 40–50 %. Вместе с тем наше экспериментальное значение R_p^3 (N^+ 300 кэВ) хорошо согласуется с аналогичным результатом [14].

Таблица 1

Траекторные параметры R_p , ΔR_p , γ , β , потери энергии на упругие $[dE/dx]_n$ и неупругие $[dE/dx]_e$ столкновения ионов N^+ , имплантированных в ПММА

Энергия, кэВ	R_p^T , нм	ΔR_p^T , нм	R_p^3 , нм	ΔR_p^3 , нм	γ	β	$[dE/dx]_e$ эв/Å	$[dE/dx]_n$ эв/Å	γ'
100	317	56,7	550	167	-1,28	5,6	28,5	4,9	0,051
125	385	53,8	650	185	-1,24	5,4	31,0	4,2	0,042
150	451	56,3	720	181	-1,39	6,0	33,4	3,8	0,034
200	569	64,4	800	—	-1,72	8,0	37,5	3,1	0,030
250	680	67,9	860	—	-1,85	9,0	40,6	2,8	0,025
300	783	71,3	1100	—	2,10	10,7	44,1	2,4	0,020

Таблица 2

Траекторные параметры R_p , ΔR_p , γ , β , потери энергии на упругие $[dE/dx]_n$ и неупругие $[dE/dx]_e$ столкновения ионов P^+ , имплантированных в ПММА

Энергия, кэВ	R_p^T , нм	ΔR_p^T , нм	R_p^3 , нм	ΔR_p^3 , нм	γ	β	$[dE/dx]_e$ эв/Å	$[dE/dx]_n$ эв/Å	γ'
60	90	21,2	180	130	-0,48	3,0	20,3	30,7	0,26
80	119	26,7	230	84	-0,55	3,1	22,8	27,8	0,24
110	162	34,7	257	170	-0,67	3,4	25,3	24,5	0,22
145	211	43,3	365	244	-0,80	3,7	28,5	21,8	0,22

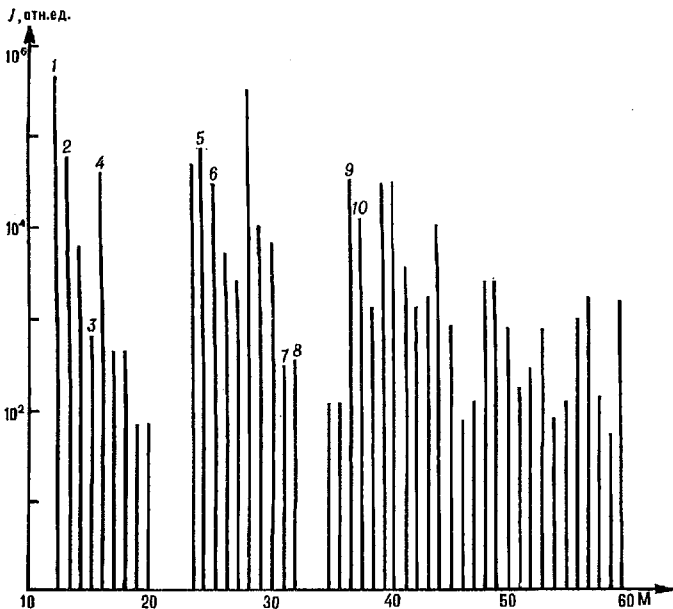


Рис.3 Выход продуктов распыления при травлении ПММА, имплантированного ионами P^+ (145 кэВ), ионами O^{2+} с энергией 12,3 кэВ: 1 – C^+ , 2 – NH^+ , 3 – CH_3^+ , 4 – O^+ , 5 – C_2^+ , 6 – C_2H^+ , 7 – P^+ , 8 – O_2^+ , 9 – C_3^+ , 10 – C_3H^+

На рис.2 приведены определенные методом ВИМС профили пространственного распределения ионов P^+ , имплантированных в ПММА. Значения соответствующих траекторных параметров приведены в табл.2. В данном случае $W \cong 1$ и распределение внедренной примеси должно быть близко к гауссовскому. Наблюдается та же тенденция, что и в вышеописанном случае: $R_p^2 > R_p^T$, $\Delta R_p^2 > \Delta R_p^T$. Обращаясь к имеющимся экспериментальным данным по пробегаем ускоренных ионов в ОМ, можно отметить систематическое занижение проецированного пробега и страгглинга при использовании известных программ TRIM. Моделирование ионного легирования ОМ с помощью модифицированной нами базовой версии TRIM 85 показало, что результаты расчета слабо зависят как от конкретной модели неупругих потерь энергии (локальные, нелокальные, полуполокальные), так и от вида потенциала ион-атомного взаимодействия (универсальный, Мольера, С-Кг).

На форме спектров (рис.2) сказывается также распыление мишени при ионной бомбардировке. Причем рассчитанный на основе программы TRIM 95 коэффициент физического распыления Y^f (табл.1,2) не может объяснить наблюдаемое при имплантации ионов N^+ и P^+ изменение толщины Δd пленок. Так, при имплантации ионов N^+ (150 кэВ) дозой $D = 1,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в ПММА величина Δd , найденная из эллипсометрических измерений, составляет $\Delta d \cong 500 \text{ \AA}$. В [17] показано, что при облучении пленок полиимида ионами N^+ (100 кэВ, $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) $\Delta d = 500 \text{ нм}$. Составляющая Δd , связанная с физическим распылением Δd^f , есть: $\Delta d^f = (Y^f / N_0) \cdot D$, N_0 — плотность атомов мишени. Подставляя $N_0 = 10^{23} \text{ см}^{-3}$, $Y^f = 1$, получаем, что при $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ $\Delta d = 10 \text{ \AA}$. Следовательно, физическое распыление в данном случае не является доминирующим процессом, приводящим к потере толщины пленки. При проведении ВИМС нами анализировался состав продуктов распыления (рис.3) ионами O^{2+} (12,3 кэВ). Видно, что доминирующими продуктами травления являются заряженные "фрагменты". Причем, не вдаваясь в детали масс-спектров, можно сразу указать их более сложный характер, чем при радиолизе того же ПММА (H_2 — 18%, CH_4 — 15%, CO — 36%, CO_2 — 25%, C_3H_8 — 5,3%) [18]. Таким образом, коэффициент физического распыления Y^f , рассчитанный на основе программы TRIM 95, является только малой составляющей суммарного значения Y^t , величина которого должна определяться экспериментально для широкого набора комбинаций ион (энергия) — мишень.

Профили внедренных в ПММА ионов P^+ восстанавливались также из спектров ROP ионов He^+ с использованием программы HEAD 6. С методической точки зрения, имеется проблема применения ROP-анализа для получения профилей внедренных в ОМ ускоренных ионов. При переводе шкалы энергий в шкалу глубин необходимо знать атомную плотность материала мишени N_{AT} , которая изменяется в зависимости от условий облучения $N_{AT} = f(E, D, Z_1)$. Для определения N_{AT} мы подгоняли рассчитываемое из ROP-спектров R_p к соответствующему значению, полученному методом ВИМС. Найденное таким образом значение атомной плотности составляет для всех энергий ионов фосфора величину $N_{AT} = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, что меньше N_{AT} графита.

Таким образом, в результате проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. Несмотря на ряд методологических трудностей, метод ВИМС может успешно применяться для определения основных траекторных параметров ускоренных ионов, имплантированных в ОМ, а также дает возможность исследовать механизмы травления полимеров ионными пучками.

2. Экспериментально определенные и рассчитанные методом МК величины R_p и ΔR_p ионов N^+ и P^+ , имплантированных в ПММА, существенно различаются. Анализ имеющихся расхождений показывает их систематический характер.

3. При имплантации ионов азота не образуется "нерегулярных" профилей распределения и вопросы их формирования требуют дальнейших исследований.

Настоящая работа была частично поддержана Международной соросовской программой образования в области точных наук, а также Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

1. Комаров Ф.Ф., Леонтьев А.В., Туровец О.Л. // Микроэлектроника. 1992. Т.21. Вып.1. С.75.
2. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. // The stopping and ranges of ions in solids. New York, 1985.
3. Moller W., Eckstein W., Biersack J.P. // Comput. Phys. Comm. 1988. V.51. P.355.
4. Tennant D.M., Dayem A.H., Howard R.E. // J. Vac.Sci.Techn. B.3(1). 1985. P.458.
5. Sabin J.R., Oddershede J. // NIM. 1987. B.27. P.280.
6. Grande P.L., Fichtner P.F.P., Behar M., Zawislak F.C. // Ibid. 1988. B.33. P.122.
7. Grande P.L., Zawislak F.C., Fink D., Behar M. // NIM (B). 1991. V.61. P.282.
8. Behar M., Grande P.L., Amaral L., Kashny J.P., Zawislak F.C. // Phys.Rev.(B).1990. V.41. N10. P.6145.
9. Ke-Ming Wang at all. // J.Appl.Phys. 68(7).1990. P.3187.
10. Guimaraes R.B., Behar M., Livi R.P. et al. // NIM. 1987. B.19/20. P.882.
11. Leontyev A.V., Ostretsov E.F., Grigoryev V.V., Komarov F.F. // Ibid. 1992. B.65. P.438.
12. Fink K.D., Muller M., Stettner U. // Ibid. (B).1988.V.32. P.150.
13. Guimaraes R.B., Amaral L., Behar M., Zawislak F.C., Fink D. // Ibid. 1989. B.39. P.800.
14. Wilson R.G. // J. Appl.Phys. 73.(5).1993. P.2215.
15. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. 1989.
16. Валиев К.А., Раков А.В. Физические основы субмикронной литографии в микроэлектронике. М., 1984.
17. Trigaud T., Moliton J.P., Jussiaux C., Maziere B. // NIM. 1996. B.107. P.323.
18. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. М., 1988.

Поступила в редакцию 02.09.96.

УДК 621.315.592

А.А. КОМАРОВ

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПИКИ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ И ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕКОВ

On the basis of the "thermal spike" model consideration was given to effects of high-energy ion implantation into targets with different types of conductivity (Ge,Cu,Pb). Numerical calculation of excited region temperature as a function of time and distance from track axis is presented.

К настоящему времени существует несколько моделей описания дефекто- и трекообразования в процессе высокоэнергетической ионной имплантации. Одними из основных являются модель кулоновского взрыва и модель термического, или теплового, пика. Первая удовлетворительно описывает эффекты имплантации ионов в легкие мишени (такие, как нитрид бора, кремний, углерод и т.п.). Причем согласие с экспериментом тем лучше, чем ближе скорость падающих ионов к скорости электронов самой близкой к ядру К-оболочки в атомах мишени. В этом случае движущийся ион создает в мишени высокоионизованную среду цилиндрической формы, неустойчивую из-за расталкивания одноименных зарядов [1].

В литературе обсуждается также модель термического пика. Наблюдается соответствие теоретических и экспериментальных результатов в МэВ-диапазоне энергий. В рамках этой модели обычно рассматривают передачу энергии от возбуждаемой налетающим ионом электронной подсистемы в решетку главным образом через электрон-фононные взаимодействия. Кроме двух указанных моделей можно отметить еще одну — модель формирования ударных волн.