

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИМПЛАНТИРУЕМОГО ИОНА И ВИДА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА НАКОПЛЕНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОБЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦАХ

А. Н. Олешкевич¹, В. Б. Оджаев, Т. М. Лапчук¹, Munkhtsetseg Sambuu²,
Н. М. Лапчук¹, В. С. Волобуев³, О. С. Мироненко¹

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: oleshkevich@bsu.by*

²⁾ *Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия,
e-mail: munkhtsetseg_s@num.edu.mn*

³⁾ *Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13 а,
220006 Минск, Беларусь, e-mail: vlasname@belstu.by*

В работе проводился сопоставительный анализ результатов имплантации ионов фосфора и сурьмы в пленки полиэтилентерефталата и промышленного фоторезиста. Выбор ионов обусловлен стандартным применением их в промышленной микроэлектронике. Режимы имплантации ионов были идентичны для исследуемых образцов. Показано, что эффективность накопления парамагнитных центров, проявление электрофизических и структурных свойств зависят как от вида ионов, так и от свойств матрицы мишени, что позволит выбирать оптимальные режимы имплантации для полимерных материалов, применяемых в электронике.

Ключевые слова: полимеры; электронный парамагнитный резонанс; имплантация ионов; сурьма; фосфор; пленки полиэтилентерефталата; промышленный фоторезист.

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE IMPLANTATED ION AND THE TYPE OF POLYMER MATRIX ON THE ACCUMULATION OF PARAMAGNETIC DEFECTS IN IRRADIATED SAMPLES

A. N. Oleshkevich¹, V. B. Odzhaev, T. M. Lapchuk¹, Munkhtsetseg Sambuu²,
N. M. Lapchuk¹, V. S. Volobuev³, O. S. Mironenko¹

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

²⁾ *National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia*

³⁾ *Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13a, 220006 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. N. Oleshkevich (oleshevich @bsu.by)*

The work carried out a comparative analysis of the results of implantation of phosphorus and antimony ions into polyethylene terephthalate films and industrial photoresist. The choice of ions is due to their standard use in industrial microelectronics. The ion implantation modes were identical for the studied samples. It is shown that the efficiency of accumulation of paramagnetic centers, the manifestation of electrophysical and structural properties depend on both the type of ions and the properties of the target matrix, which will allow choosing the optimal implantation modes for polymeric materials used in electronics.

Key words: polymers; electron paramagnetic resonance; ion implantation; antimony; phosphorus; polyethylene terephthalate films; industrial photoresist.

ВВЕДЕНИЕ

Внедрение ионов различной природы, в частности фосфора и сурьмы, в поверхностные слои полимера может полностью изменить исходную высокомолекулярную структуру поверхностного слоя и привести к существенному изменению функциональных свойств [1, 2]. В условиях ионно-лучевой модификации в поверхностном слое возможно протекание процессов, сопровождающихся разрывом полимерных связей, окислением поверхности и образованием новых функциональных групп [3]. Несмотря на успехи в изучении влияния радиационного облучения на структуру и свойства полимерных материалов, недостаточно изучены поверхностные модификации структурного состояния макромолекул полимеров, протекающие в условиях ионной имплантации. Отсутствуют системные и сравнительные исследования влияния имплантации ионов различной природы (металла, неметалла) проведенных в одинаковых условиях на структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства полимеров. Изучение физических процессов и изменений в надмолекулярных структурах промышленно важных материалов в условиях ионного облучения имеет высокую фундаментальную и практическую значимость. Метод ЭПР позволяет контролировать протекающие в образцах полимеров процессы их модификации при ионной имплантации [4]. Цель работы – выявление отличительных особенностей изменения структурных и физических свойств поверхности полимерных материалов (полиэтилентерефталат, промышленные фоторезистивные пленки), модифицированных пучками ионов различной природы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ЭПР исследовались пленки полиэтилентерефталата с толщиной 50 мкм, и пленки промышленного фоторезиста ФП-9120 с толщиной резистивного слоя 1,8 мкм, имплантированные ионами фосфора и сурьмы с энергией 60 кэВ и экспозиционными дозами в диапазоне от $1,8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (30 мкКл) до $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (8500 мкКл). Регистрация спектров ЭПР осуществлялась на модифицированном спектрометре «RadioPAN» SE/X-2543 в X-диапазоне при включенной автоподстройке частоты клистрона по частоте СВЧ-резонатора с типом колебаний H102. Для контроля добротности резонатора на его торцевой стенке был закреплен монокристаллик рубина ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), изменение амплитуды сигнала ЭПР которого свидетельствует о вносимых исследуемыми образцами потерь в резонатор. Чувствительность спектрометра $\approx 3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл.

В исследуемых исходных пленках ПЭТФ и пленках фоторезиста сигналов ЭПР не наблюдалось. Появление сигнала в спектрах ЭПР замечено только после имплантации ионов с определенной дозой в изучаемые образцы. При этом регистрировались синглетные, изотропные линии ЭПР, основные параметры которых изменялись в зависимости от дозы облучения, вида иона и от материала облучаемого образца. В пленке ПЭТФ, облученной ионами сурьмы с энергией 60 кэВ, первичный сигнал ЭПР был обнаружен при дозе $3,6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (60 мкКл) (рис. 1, б). В случае имплантации ионов фосфора (рис. 1, а) при прочих равных условиях сигнал ЭПР был зарегистрирован при дозе $1,2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (200 мкКл). В образцах фоторезиста, имплантированных ионами сурьмы (рис. 1, в), первичный сигнал ЭПР регистрировался при дозе $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (500 мкКл).

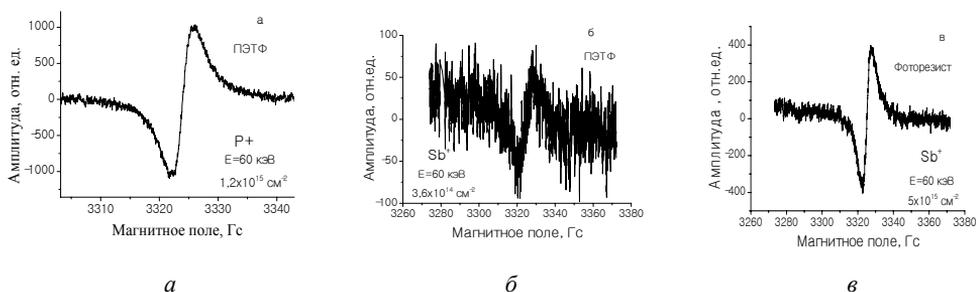


Рис. 1. Спектры ЭПР в имплантированных ионами фосфора (а) пленок ПЭТФ и ионами сурьмы пленок ПЭТФ (б) и пленок фоторезиста (в)

На рисунке 2, а приведена кинетика накопления парамагнитных центров (ПЦ) в пленках ПЭТФ в случае имплантации ионов фосфора (кривая 1) и ионов сурьмы (кривая 2). Как видно из рисунка максимальная амплитуда сигнала ЭПР при облучении пленок ПЭТФ ионами фосфора в 4 раза превышает наблюдаемую амплитуду сигнала ЭПР при имплантации пленок ПЭТФ ионами сурьмы. Кроме того максимум накопления ПЦ в облученных ионами фосфора образцах наблюдается при дозе 1000 мкКл, тогда как в облученных ионами сурьмы пленках ПЭТФ этот максимум приходится на дозу 100 мкКл. В диапазоне экспозиционных доз ионов фосфора, где в образцах наблюдаются интенсивные сигналы ЭПР, для ионов сурьмы сигналы ЭПР исчезают.

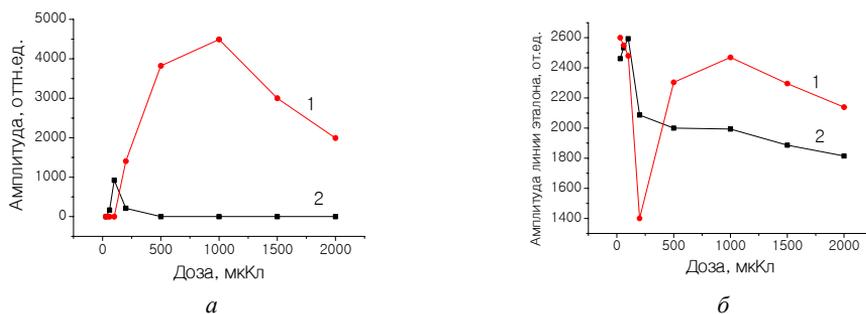


Рис. 2. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР в пленках ПЭТФ (а) и амплитуды эталонного образца, контролирующего изменение добротности резонатора, вызванное исследуемыми пленками (б), от дозы имплантируемых ионов фосфора (кривая 1) и ионов сурьмы (кривая 2)

На рис. 2, б показана зависимость амплитуды сигнала ЭПР эталонного образца, контролирующего изменение добротности резонатора, вызванное исследуемыми пленками, от дозы имплантируемых ионов фосфора (кривая 1) и ионов сурьмы (кривая 2). Представленная зависимость показывает, что минимальная амплитуда сигнала ЭПР эталонного образца наблюдается, когда в резонаторе находится пленка ПЭТФ, имплантированная ионами фосфора с дозой 200 мкКл. Эта пленка вносит значительные потери в резонатор, обусловленные ростом ее проводимости после имплантации, что и привело к уменьшению амплитуды сигнала эталонного образца. Дальнейшее увеличение дозы имплантации ионов фосфора в пленки ПЭТФ приводит к

уменьшению проводимости образцов, что и вызывает рост амплитуды сигнала ЭПР эталонного образца, контролирующего добротность резонатора. Отличительная особенность имплантации ионов сурьмы в пленки ПЭТФ проявляется в образовании стабильного проводящего поверхностного слоя в пленках [5] после режима облучения, когда сигнал ЭПР исчезает, несмотря на увеличение дозы имплантируемых ионов сурьмы. Кроме того, показано, что при максимальной дозе ионов сурьмы 2000 мкКл на поверхности ПЭТФ образуются кластеры сурьмы, чего не наблюдается при той же дозе имплантируемых в ПЭТФ ионов фосфора.

На рисунке 3 показаны отличительные особенности в изменении поверхности пленок ПЭТФ, под действием облучения их ионами фосфора (а) и сурьмы (б) с энергией 60 кэВ и дозой: 100 мкКл.

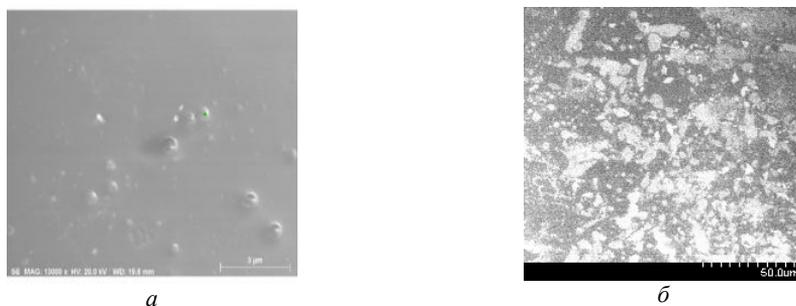


Рис. 3. Поверхности пленок ПЭТФ, облученных ионами с энергией 60 кэВ и дозой 100 мкКл: а – фосфора; б – сурьмы

Если сравнивать результаты имплантации, например, ионов сурьмы, в различные полимерные материалы, то также очевидна разница в процессах образования парамагнитных центров, в разных полимерных материалах. Так, в образцах фоторезиста, имплантированного ионами сурьмы с дозами $0,5 \times 10^{16}$, 1×10^{16} и 5×10^{16} см⁻² регистрировались синглетные, изотропные линии ЭПР со значениями g-факторов 2,00265 – 2,00273 и ширинами линий (3,42–2,2) Гс, изменяющиеся в зависимости от дозы имплантации. На рисунке 4, а показана кинетика накопления парамагнитных центров в имплантированных ионами сурьмы пленках фоторезиста с увеличением дозы имплантации ионов. Максимальная амплитуда сигнала ЭПР наблюдается для дозы 5×10^{16} см⁻².

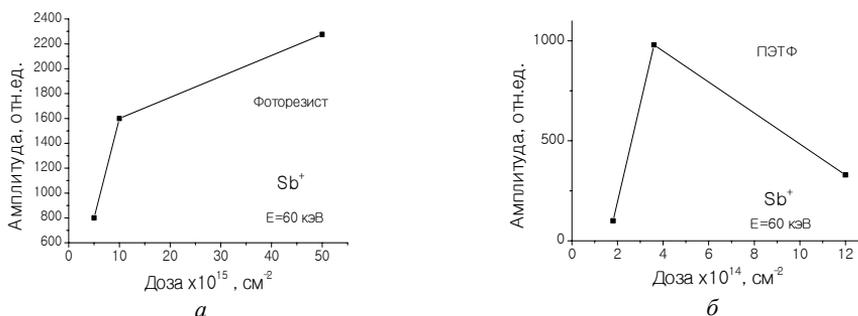


Рис. 4. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР от дозы имплантируемых ионов сурьмы: а – в пленках фоторезиста; б – в пленках ПЭТФ

В облученных ионами сурьмы пленках ПЭТФ регистрация парамагнитных центров в спектрах наблюдается при значительно меньших дозах и в очень узком диапазоне доз $(1,8-12) \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ по сравнению с пленками фоторезиста $(5-50) \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Значения g -факторов также зависели от дозы имплантации и изменялись в пределах 2,0032–2,00271; ширина регистрируемых линий в пленках ПЭТФ была почти в 2 раза больше и изменялась в пределах (9,7–4,8) Гс в зависимости от дозы. Максимальная амплитуда сигнала ЭПР в пленках ПЭТФ, имплантированных ионами сурьмы, наблюдается для дозы $6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Если в пленках фоторезиста сигнал ЭПР наблюдается вплоть до максимально использованных доз облучения (до $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$), то в пленках ПЭТФ сигнал ЭПР исчезает уже при дозе $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможность инициирования при ионном облучении существенно различающихся радиационных и радиационно-пиролитических процессов («сшивка – деструкция» полимерных цепей при низкой дозе имплантации и карбонизация полимера при высокой дозе имплантации) позволяет управлять электропроводящими свойствами поверхности полимерного материала.

Экспериментально показана возможность формирования двух типов композитных структур «сурьма – углерод» и «фосфор – углерод» различных морфологий, состава, строения и свойств.

Выявленные физические и структурные отличия последствий ионной имплантации одного типа ионов в разных полимерных матрицах или разных ионов в одном и том же материале, происходящих в поверхностных слоях полимерных материалов в условиях ионной обработки, позволят осуществлять прогнозируемую и контролируемую модификацию поверхностных функциональных свойств промышленно важных полимерных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. A. Kondyurin, M. Bilek, Ion Beam Treatment of Polymers, Application Aspects from Medicine to Space, 2nd Edition // Elsevier Ltd., 2014. – 268 p.
2. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров // Мн.: Белгосуниверситет. – 1998. – 197 с
3. Сравнительное исследование структуры и цитотоксичности политетрафторэтилена после ионного травления и ионной имплантации / Д.В. Штанский [и др.] // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 3. – с. 593–597.
4. Пул Ч., Техника ЭПР спектроскопии. Ч. Пул. – М.: Изд-во Мир, 1970.
5. Куликова, Т.В. Структура и свойства самоорганизованных 2D- и 3D-композитов сурьма/углерод / Т.В. Куликова, А.В. Тучин, А.А. Аверин, Д.А. Тестов, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Журнал технической физики, 2018, том 88, вып. 7. – С. 1025–1031.
6. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер – М.: Техносфера, 2010. – 352 с