

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação

**Projeto e Fabricação de
Nano-Estruturas por Litografia
Interferométrica**

Edson José de Carvalho

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Eletrônica, Optoeletrônica e Microeletrônica.

Orientador: Prof. Edmundo da Silva Braga

Co-orientadora: Prof^a. Lucila Helena D. Cescato

Campinas, SP, Brasil.

2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

C253p Carvalho, Edson José de
Projeto e fabricação de nano-estruturas por litografia
interferométrica / Edson José de Carvalho. --Campinas, SP:
[s.n.], 2008.

Orientador: Edmundo da Silva Braga, Lucila Helena
Deliesposte Cescato
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Nanotecnologia. 2. Litografia. 3. Holografia
interferométrica. 4. Grades de difração. I. Braga, Edmundo
da Silva. II. Cescato, Lucila Helena Deliesposte. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Título em Inglês: Design and fabrication of nano-structures by interferometric
lithography

Palavras-chave em Inglês: Nanotechnology, Interferometric lithography, Field
emission devices, Diffractive optical elements

Área de concentração: Eletrônica, Optoeletrônica e Microeletrônica

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Carlos Raimundo Andrade Lima, Agnaldo Aparecido
Freschi, Peter Jüngen Tatsch, José Alexandre Diniz

Data da defesa: 30/05/2008

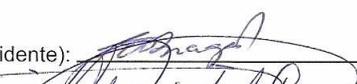
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

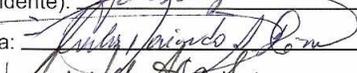
COMISSÃO JULGADORA - TESE DE DOUTORADO

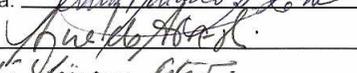
Candidato: Edson José de Carvalho

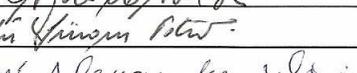
Data da Defesa: 30 de maio de 2008

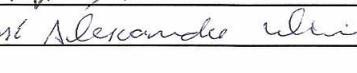
Título da Tese: "Projeto e Fabricação de Nano-Estruturas por Litografia Interferométrica"

Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga (Presidente):  _____

Prof. Dr. Carlos Raimundo Andrade Lima:  _____

Prof. Dr. Agnaldo Aparecido Freschi:  _____

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch:  _____

Prof. Dr. José Alexandre Diniz:  _____

Edson José de Carvalho

Projeto e Fabricação de Nano-Estruturas por Litografia Interferométrica

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica. Área de concentração: Eletrônica, Optoeletrônica e Microeletrônica.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga

Prof. Dr. Carlos Raimundo Andrade Lima

Prof. Dr. Agnaldo Aparecido Freschi

Prof. Dr. Peter Jüngen Tatsch

Prof. Dr. José Alexandre Diniz

Campinas, SP, Brasil.

2008

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvida a técnica de Litografia Interferométrica para a gravação de nano-estruturas periódicas em relevo, uni e bidimensionais, sobre substratos de vidro e de silício. Em particular, o trabalho se concentrou em duas frentes: no estudo no perfil das estruturas gravadas em fotorresina, através da superposição de padrões interferométricos, e na integração desta técnica com as demais tecnologias usuais de processamento do Si para microeletrônica.

A partir dos padrões luminosos, gerados pela superposição de franjas de interferência, o perfil em relevo das estruturas gravadas em fotorresina foi simulado para estudar a influência de alguns dos parâmetros do processo de exposição e revelação.

Para a associação desta técnica de litografia interferométrica com as demais tecnologias de processamento de Si foi necessário desenvolver um processo para gravação sobre substratos de Si. Para isto foi preciso reduzir o efeito das ondas estacionárias na litografia. A solução encontrada foi crescer termicamente uma camada de SiO₂, com espessura apropriada sobre o substrato de Si, antes da aplicação da fotorresina.

Para demonstrar o potencial dos processos desenvolvidos para fabricação de componentes e dispositivos baseados em nano-estruturas, foram realizadas duas aplicações: gravação de arranjos de nano-ponteiras de Si e gravação de matrizes em relevo para moldagem de elementos difrativos de alta frequência espacial.

Utilizando a técnica de litografia interferométrica associada à corrosão por plasma RIE foram fabricados arranjos de alta densidade de nano-ponteiras de Si, com cerca de 10⁶ pontas/mm² e raio de curvatura da ordem de 20nm. O desempenho elétrico do arranjo de ponteiras fabricadas, como dispositivo de emissão de elétrons por efeito de campo, foi caracterizado através das medidas da curva I x V e da estabilidade temporal da corrente de elétrons emitidos.

Por outro lado, foram fabricadas matrizes em relevo de elementos ópticos difrativos com propriedades de polarização. Estas estruturas foram utilizadas num processo de replicação que envolveu também etapas de moldagem por eletroformação de níquel e geração de réplicas por injeção de plástico. A caracterização óptica, tanto das matrizes quanto réplicas, foi realizada através da medida do espectro de difração para os estados ortogonais de polarização.

Abstract

In this work the interferometric lithography technique was developed for recording periodic relief nano-structures, one and bi-dimensional, on silicon and glass substrates. In particular, the work is focused in two directions: the study of the profile of the structures recorded in photoresist, through the superimposition of interference light patterns, and the association of this technique with the usually microelectronics techniques for the silicon processing.

Starting from the light patterns, generated by the superimposition of interference fringes, the photoresist relief profile was simulated in order to study the influence of some exposure and development parameters on it.

For combining the interferometric lithography with the silicon technologies it was necessary to record the nano-structures on Si substrates. For this, it was necessary to deduct the Standing Wave effect in the lithography. The solution was to grow thermally a layer of SiO₂, with a proper thickness, on the silicon substrate, before the application of the photoresist.

To demonstrate the applicability of the developed processes for fabrication of components and devices based on nano-structures, two applications have been realized: the recording of arrays of silicon nano-tips and the recording of a master relief structure for molding a diffractive optical element of high spatial frequency.

Using the interferometric lithography technique associated with the silicon corrosion for plasma RIE, high-density arrays of silicon nano-tips were fabricated, with about 10⁶ tips/mm² and ray of curvature of about 20nm. The electric performance of the nano-tips array as a Field Emission Device was characterized through the I x V curves measurement as well as the temporal stability of the emitted electron current.

By the other side, a master of a Diffractive Optical Elements (DOE), with polarizing properties, was realized. This master structure was used in a replication process involving the nickel electroformed shim and the generation of the replicas by plastic injection molding. The optical characterization of both master and replicas were performed through the measurement of the diffraction spectrum for the two orthogonal polarization states.

Agradecimentos

A confecção deste trabalho é certamente fruto da minha interação com diversas pessoas, situações e lugares, que oportunamente contribuíram para a minha formação pessoal e acadêmica. De maneira geral, agradeço a todos que participaram da minha trajetória. Em especial, agradeço a algumas pessoas diretamente ligadas a este trabalho ou que fizeram parte de meu convívio, antes e durante o período de execução deste trabalho.

Agradeço a Prof^a. Lucila Cescato, com quem tive o privilégio de trabalhar durante os últimos seis anos, pela orientação, dedicação e amizade. Sua orientação foi essencial na realização deste trabalho, assim como, o convívio certamente influenciou positivamente minha formação científica.

Ao Prof. Edmundo Braga, agradeço a orientação e as produtivas discussões sobre os rumos do trabalho. Agradeço ainda pelo convívio franco e amigável durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Marco A. R. Alves, por toda atenção e dedicação dispensadas a minha pessoa, principalmente com relação aos processos de plasma RIE e medidas de emissão de elétrons.

Aos professores, funcionários e estudantes do Lab. de Óptica do IFGW/UNICAMP, em especial aos colegas do grupo de Óptica Difractiva. A todos vocês agradeço à convivência e amizade, desejo felicidades e sucessos a todos, um grande abraço.

Ao Centro de Componentes Semicondutores (CCS/UNICAMP) pelo auxílio na preparação, limpeza e oxidação de lâminas de Silício.

A Sonopress/Rimo pelos ensaios de injeção de plástico.

Ao suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa de estado de São Paulo (FAPESP).

Aos meus pais, por toda a dedicação e carinho a mim dispensado. As minhas irmãs, Fabiana e Flávia, pelo incentivo e convívio sempre repleto de carinho fraternal. Aos meus sobrinhos, Mariana e Otávio por todas as suas “sapequices”.

Aos amigos e padrinhos Mônica e Dri, sou grato pela sincera amizade que mantemos de longa data.

Agradecimentos especiais a minha esposa. A você, Renata, agradeço por todo incentivo, compreensão, paciência e amor compartilhado comigo durante todos os anos que estamos juntos, em especial durante a realização deste trabalho.

À minha esposa Renata e aos
“pequeninhos” que nascerão
fruto de nosso amor.

Sumário

Lista de Símbolos	XII
Trabalhos publicados pelo autor	XIV
Participações em congressos e eventos científicos.....	XV
1 Introdução.....	1
1.1 Litografia Interferométrica	4
1.2 Objetivos e Motivações	6
1.3 Conteúdo e organização da Tese	7
1.4 Referências	8
2 Padrões Luminosos Gerados por Interferência	13
2.1 Introdução	13
2.2 Padrões Luminosos Unidimensionais	17
2.3 Padrões Luminosos Bidimensionais	22
2.4 Conclusões	27
2.5 Referências	27
3 Estruturas em Relevo Gravadas na Fotorresina	31
3.1 Mecanismos de Sensibilização e Revelação em Fotorresinas Positivas.....	33
3.2 Perfil das Estruturas Gravadas em Relevo por Litografia Interferométrica ..	35
3.2.1 Estruturas Unidimensionais	36
3.2.2 Estruturas Bidimensionais	40
3.3 Efeito da não-linearidade da Revelação no Perfil das Estruturas	46
3.4 Conclusões	51
3.5 Referências	52
4 Litografia Interferométrica Sobre Substratos de Vidro	53
4.1 Introdução	53
4.2 Preparação de Filmes de Fotorresina	53
4.3 Exposição.....	54
4.4 Revelação.....	58
4.5 Análise das Estruturas Obtidas	59
4.6 Conclusões	66

4.7 Referências	67
5 Litografia Interferométrica Sobre Substratos de Silício.....	69
5.1 Introdução	69
5.2 Ondas Refletidas no Substrato de Si.....	72
5.3 Resultados Experimentais.....	79
5.4 Análise e Discussão dos Resultados	80
5.5 Conclusões	85
5.6 Referências	86
6 Gravação de Arranjos de Ponteiras de Silício de Alta	
Densidade	89
6.1 Processo de Fabricação de Arranjos de Nano-ponteiras.....	90
6.2 Caracterização Elétrica dos Arranjos de Nano-ponteiras	98
6.3 Conclusões	105
6.4 Referências	107
7 Gravação de Elementos Ópticos Difrativos.....	111
7.1 Confecção e Replicação de um DOE Divisor de Polarização	113
7.2 Propriedades Ópticas do DOE	116
7.3 Conclusões	118
7.4 Referências	119
8 Conclusões e Perspectivas	121
Apêndice I – Rotina escrita no software Mathematica para os cálculos dos	
padrões luminosos estruturas em fotorresina.....	125
Apêndice II – Descrição de outras aplicações.....	131
Referências	136
Apêndice III – Parâmetros dos processos de corossão por plasma RIE	139

Lista de Símbolos

\vec{E}	campo elétrico de uma onda eletromagnética
\vec{r}	vetor posição
\vec{k}	vetor de onda
k_0	módulo do vetor \vec{k}
λ_0	comprimento de onda da luz Laser
ϕ	fase relativa entre ondas interferentes
I	irradiância óptica
C_I	contraste do padrão de interferência
θ	ângulo de incidência correspondente ao semi-ângulo formado entre duas ondas incidentes
β	ângulo de rotação de um padrão de interferência em torno do eixo “y” (eixo perpendicular a superfície do filme de fotorresina)
n	número total de padrões de interferência sobrepostos
I_R	irradiância de padrão luminoso resultante da sobreposição de n padrões de interferência
Λ	período do padrão de interferência
m_{10}	concentração inicial de foto-inibidor em um filme de fotorresina
m_0	concentração de resina base em um filme de fotorresina
m_1	concentração instantânea de foto-inibidor
m_p	concentração de produtos da reação fotoquímica em um filme de fotorresina
t_{exp}	tempo de exposição da fotorresina a um padrão I_R
r_{rev}	taxa de revelação de um filme de fotorresina
C	constante cinética da reação fotoquímica (parâmetro de Dill)
K	constante característica de revelador
w_0	espessura inicial do filme de fotorresina
w	espessura resultante após a revelação
E_{exp}	energia de exposição
$E_{máx}$	máximo valor da energia de exposição
d	largura da base de estruturas de fotorresina gravadas em arranjos 1D
L	comprimento de separação de duas estruturas vizinhas em arranjos 1D
d_2	diâmetro da base de estruturas de fotorresina gravadas em arranjos 2D
L_2	comprimento de separação de duas estruturas vizinhas em arranjos 2D
E_0	energia de limiar de revelação abaixo da qual $r_{rev}=0$
E_{sat}	energia de saturação a partir da qual r_{rev} é constante
SW	padrão de interferência estacionário
Λ_{SW}	período do SW
r	coeficiente de reflexão de uma interface
ϕ	fase entre de uma onda que sofreu múltiplas reflexões no interior de uma camada dielétrica
R	reflectância de uma interface ($R = r ^2$)
t	espessura da camada de SiO ₂
Φ	função trabalho de um material
γ	fator de aumento de campo (fator de ponta) de uma ponteira

τ	distância anodo/catodo
V_g	tensão aplicada entre o anodo e o catodo
V_g^{limiar}	tensão de limiar de emissão de elétrons por efeito de campo
I_e	corrente de elétrons emitidos por efeito de campo
η	eficiência de difração de um elemento óptico difrativo
S	fator de área definido como a razão entre a área de superficial de uma região com estruturas ($S_{estruturada}$) e a área da mesma região sem estruturas (S_{plana})

Trabalhos Publicados pelo Autor

1. E. J. Carvalho, E. S. Braga, L. Cescato, “Study of the Injection Molding of a Polarizing Beam Splitter”, *Applied Optics*, Vol. 45(1), 100-103, 2006.
2. E. J. Carvalho, M. A. R. Alves, E. S. Braga, L. Cescato, “SiO₂ single layer for reduction of the standing wave effects in the interference lithography of deep photoresist structures on Si”, *Microelectronics Journal*, 37(11), pp. 1265-1270, 2006.
3. E. J. Carvalho, E. S. Braga, J. W. Menezes, L. Cescato, “Recording different geometries of 2D Hexagonal Photonic Crystals by choosing the phase between Two Beam Interference exposures”, *Optics Express*, 14(19), pp. 8578-8583, 2006.
4. E. J. Carvalho, E. Braga, L. Cescato, “Optical Properties of a Replicated Polarizing Holographic Element”, *Technical Digest Frontiers in Optics / DOMO*, 88th OSA Annual Meeting, Vol. 1, pp.1-3, section DMC4, 2004.
5. E. J. Carvalho, E. Braga, L. Cescato, “Replication of Diffractive Optical Elements by Injection Molding”, *RIAO/OPTILAS Meeting, Proceeding. of SPIE Vol. 5622*, pág 739-744, 2004.
6. E. J. Carvalho, E. Braga, L. Cescato, “Replication of Diffractive Optical Elements”, *Anais de Óptica XXVII ENFMC*, pág. 226-230, 2004.
7. E. J. Carvalho, M. R. Alves, E. S. Braga, L. Cescato, “Caracterização da emissão de elétrons por efeito de campo em arranjos de alta densidade de ponteiros de silício”, *XXVI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência*, p27, 2006.
8. E. J. Carvalho, M. A. R. Alves, E. S. Braga, L. Cescato, “Fabrication of High density arrays of silicon tips”, *II SEMINATEC – Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology*, pág. 29, 2006.
9. E. J. Carvalho, M. A. R. Alves, E. S. Braga, L. Cescato, “Fabricação de Ponteiros Emissoras de Elétrons por Litografia Holográfica”, *XXVI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência*, pág. 15, 2005.

10. E. J. Carvalho, “Gravação de Nano-estruturas Metálicas”, Anais do IV Encontro de Jovens Pesquisadores no IFGW, pág. 16, setembro de 2003.

Participações em congressos e eventos científicos

1. Frontiers in Optics (FiO) and Diffractive Optics and Micro-Optics (DOMO), "Optical Properties of a Polarizing Holographic Optical Element", Rochester, New York, USA, 2004.
2. Iberoamerican Meeting on Optics (RIO) and Latinoamerican Meeting on Optics Lasers and their Applications (OPTILAS), "Replication of Diffractive Optical Elements by Injection Molding", Porlamar, Venezuela, 2004.
3. XXVII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, “Caracterização da emissão de elétrons por efeito de campo em arranjos de alta densidade de ponteiros de silício”, 2006.
4. II SEMINATEC - Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology, “Fabrication of high density arrays of silicon tips”, 2006.
5. XXVI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência,, “Fabricação de Ponteiros Emissoras de Elétrons por Litografia Holográfica”, 2005.
6. Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology (Seminatec), “Fabrication and Replication of periodic submicrometric structures using interferometric lithography”, 2005.
7. XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (ENFMC). “Replication of Diffractive Optical Elements”, 2004.
8. IV Encontro de Jovens Pesquisadores no IFGW/UNICAMP, “Gravação de Nano-Estruturas Metálicas”, 2003.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A Nanotecnologia engloba um conjunto de variadas técnicas capazes de projetar, caracterizar e produzir sistemas e estruturas com dimensões da ordem ou menores a uma centena de nanômetros, dimensões estas cerca de 1000 vezes menores que a espessura de um fio de cabelo humano[1] [2] . Embora algumas primeiras previsões sobre a manipulação da matéria em escala nanométrica tenham sido feitas por Richard Feynman em 1959 [2] [3] , o termo Nanotecnologia só passou a ser empregado em 1974, a partir de trabalhos de Norio Taniguchi sobre a estruturação em nível nanométrico de materiais [2] [4] . Contudo, a natureza é repleta de exemplos de seres e estruturas com dimensões nanométricas. A molécula de DNA, que possui a importante função de guardar e transmitir nossas características genéticas é um exemplo de estrutura nanométrica, pois possui cerca de 2nm de largura[1] [2] [5] . Alguns seres vivos como os diversos tipos de vírus também possuem dimensões nanométricas, entre 15nm e 300nm de dimensão lateral [1] [2] [6] . Certamente, desenvolver e dominar tecnologias para se alcançar tais dimensões é um grande desafio para a ciência nos próximos anos. Assim, o desenvolvimento deste ramo científico/tecnológico requer um trabalho multidisciplinar em vários aspectos, deste a modelagem de sistemas nanométricos até a fabricação e desenvolvimento de dispositivos.

Do ponto de vista da fabricação de nano-estruturas pode-se dividir as tecnologias em duas vertentes[1] [2] [7] [8] : as tecnologias do tipo “Botton-Up” e as tecnologias de tipo “Top-Down”. O termo “Botton-up” refere-se às tecnologias de fabricação que utilizam uma organização “de baixo para cima” na escala de dimensão. Assim, a construção de estruturas é feita átomo a átomo ou molécula a molécula, utilizando técnicas de síntese química, auto-

organização (“self-assembly”) ou ainda posicionamento determinado (“positional assembly”) [1] [2] . Por outro lado, a lógica envolvida nas tecnologias “Top-Down” segue um caminho oposto partindo de um escalonamento “de cima para baixo”. Estas técnicas envolvem processos de escalonamento, onde se inicia com uma grande porção de material que ao longo do processo de fabricação vai sendo removido. Em grande parte, as tecnologias “Top-Down” são aperfeiçoamentos de técnicas já utilizadas na microfabricação (microeletrônica, micromecânica, microóptica, etc) como processos de corrosão, foto-litografia, etc [1] [2] [9] . Certamente, cada tipo de tecnologia, “Top-Down” ou “Botton-Up”, possui características adequadas a determinadas aplicações, de modo que estas tecnologias podem ser utilizadas de maneira complementar. As referências [1] [2] trazem uma discussão detalhada sobre as tecnologias “Top-Down” e “Botton-Up”, suas tendências e superposições.

Sobre uma concepção de técnicas “Top-Down”, atualmente, podem ser gravadas estruturas com dimensões nanométricas em processos industriais atendendo as necessidades de setores como a indústria microeletrônica. Este é o caso, por exemplo, da recente tecnologia de manufatura dos processadores Intel [10] , na qual são fabricados transistores com 65nm de comprimento, porta com 35nm de dimensão lateral e óxido de porta com apenas 1,2nm de espessura [11] . Além desta tecnologia, a Intel já informa em seu site [10] o “estado da arte” das nano-tecnologias “Top-Down”, lançando no segundo semestre de 2007 uma nova família de processadores Intel® Core™2 Penryn com processadores utilizando tecnologia “Intel’s 45nm” [12] . Pode-se evidenciar que grande parte dos desenvolvimentos tecnológicos ocorreram impulsionados pelo grande investimento financeiro presente na área de microeletrônica. Contudo, o desenvolvimento de processos e tecnologias VLSI (“Very Large System Integration”) para a micro-eletrônica beneficia ainda outras áreas como a micro-mecânica e a micro-óptica.

Um processo bastante usual nas tecnologias de micro-fabricação é a fotolitografia [1] [9] ou fotogração. Esta técnica consiste na projeção da sombra geométrica de uma máscara sobre um filme de fotorresina. Neste tipo de material fotossensível, a incidência de luz altera sua solubilidade. Assim, o padrão luminoso (definido pela máscara) que incide sobre a fotorresina é convertido em um padrão ou modulação de solubilidade ao longo do volume do filme. Durante uma etapa de revelação, regiões expostas do filme de fotorresina são removidas convertendo então o padrão luminoso em um relevo [1] [9] . Na microeletrônica,

esta técnica é utilizada para definir regiões de deposição, crescimento ou corrosão de materiais ou ainda para a implantação de átomos [1] [9] . No entanto, para algumas aplicações em óptica [1] [13] [14] e micro-mecânica [1] , a própria estrutura em relevo já se constitui no dispositivo. Elementos Ópticos Difrativos (DOE) [13] [14] [14] , tais como redes de difração e micro-lentes de Fresnel assim como dispositivos e sistemas micro-fluídicos [1] são exemplos de estruturas que podem ser diretamente confeccionados por fotografação. Contudo, a técnica de fotografação permite a gravação de estruturas com dimensões limitadas pela difração da luz na borda da máscara. Grande parte dos sistemas convencionais de fotografação utiliza fontes de luz com comprimento de onda na região do ultra-violeta, limitando a gravação de estruturas com dimensões mínimas na faixa de 1 micrômetro [1] [9] . Sistemas de fotografação de última geração utilizam fontes de luz com comprimentos de onda menores, o que caracteriza as técnicas de “Deep UV Lithography” e “Extreme Deep UV Lithography [16] [17] [18] , possibilitando a gravação de estruturas com dimensões sub-micrométricas e nanométricas.

Existem ainda algumas outras alternativas para o processo de fotografação em dimensões na faixa sub-micrométrica ou nanométrica. Entre estas alternativas podemos citar a escrita direta por feixe laser, feixe de elétrons ou feixe de íons [1] [9] . Na fotografação por feixe direto, um feixe é focalizado e sua incidência sobre a resina é controlada de acordo com a estrutura a ser confeccionada, o feixe varre a superfície da resina “escrevendo” a estrutura pré-definida. Nesta técnica pode-se utilizar um feixe de elétrons (“e-beam”) e um resiste sensível a elétrons, ou ainda, equipamentos similares que utilizam um feixe de luz Laser (“Laser-beam”) e fotorresina [1] [9] . Mais recentemente surgiram equipamentos que utilizam um feixe de íons focalizado (FIB) [1] [9] que podem operar realizando a pulverização (“milling”) do um substrato, corrosão ou deposição de filmes ou ainda adquirindo imagens de alta resolução superfície. Os equipamentos FIB mais completos incluem duas colunas, uma com feixe de íons e outra com feixe de elétrons, o que permite inspecionar *in-situ* um processo de deposição e/ou corrosão. Embora permita a gravação de padrões arbitrários, a implementação da fotografação por escrita direta envolve equipamentos caros, longos tempos de escrita e a limitação na área de escrita. Uma técnica que permite a gravação de padrões submicrométricos é a litografia interferométrica[1] [9] [13] .Entre as vantagens da Litografia Interferométrica podemos citar o baixo custo, a gravação simultânea em todo a área de

intersecção dos feixes interferentes e a tridimensionalidade ou deslocalização dos padrões de interferência.

1.1 Litografia Interferométrica

A Litografia Interferométrica ou Litografia Holográfica [1] [9] [13] [14] [19] [20] [21] [22] [23] [24] consiste na projeção de padrões de luz formados pela interferência de feixes coerentes, provenientes de um Laser, sobre um filme de fotorresina. Após a etapa de revelação, o padrão luminoso é convertido em estruturas em relevo. As etapas do processo de litografia interferométrica encontram-se esquematizadas na Figura 1.1. As características geométricas destas estruturas estão diretamente relacionadas ao padrão de interferência e as condições de exposição e revelação.

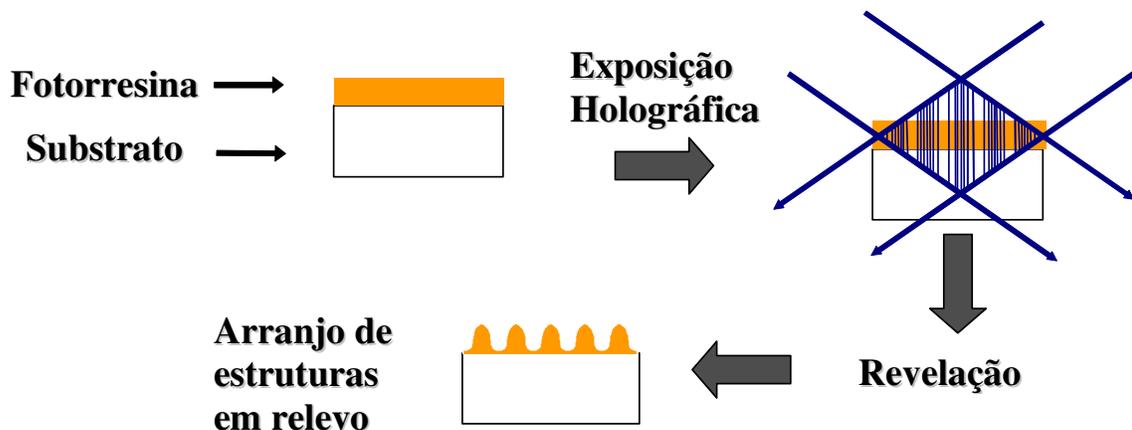


Figura 1.1: Esquema do processo de litografia interferométrica. Um filme de fotorresina positiva previamente depositado sobre um substrato é exposto a um padrão luminoso. A ação da luz altera a solubilidade da fotorresina. Assim, durante a revelação ocorre a remoção da fotorresina nas regiões expostas resultando na gravação de uma estrutura em relevo.

A distribuição de luz obtida pela interferência de dois feixes (interferograma) depende basicamente das características das frentes de onda dos feixes interferentes [15] [21] . Algumas aplicações resultam na geração de padrões de interferência bastante complexos, como por exemplo os hologramas [15] [21] . Neste caso, um dos feixes provem do objeto e sua frente de onda é bastante complexa trazendo informações sobre toda a superfície do objeto. Contudo, grande parte das aplicações da técnica de Litografia Interferométrica, utiliza padrões de luz resultantes da superposição de frentes de onda plana (feixes colimados). A

interferência ou superposição destes feixes gera um padrão luminoso (interferograma) em volume, composto de planos de máxima e mínima irradiância (franjas de interferência) com uma distribuição senoidal de irradiância entre estes planos [15] [21]. Do ponto de vista holográfico, esta situação é equivalente à gravação de um holograma de um espelho no qual o feixe refletido é colimado. Denomina-se um interferograma deste tipo como um padrão luminoso unidimensional visto que a periodicidade da distribuição de irradiância ocorre em uma única direção. Esta periodicidade depende do comprimento de onda do Laser utilizado e do ângulo formado entre os feixes interferentes. Assim, controlando o ângulo entre os feixes é possível gerar padrões de interferência com períodos da ordem do comprimento de onda da luz utilizada. Para um interferograma gerado pela superposição de dois feixes planos, o menor período possível corresponde à metade do comprimento de onda da Luz Laser utilizada, esta condição é obtida quando os feixes são contra-propagantes (formam um ângulo de 180° entre si) [15] [21].

Com relação à técnica de fotogração convencional, a Litografia Interferométrica apresenta um importante diferencial [1] [9]: o padrão luminoso resultante da interferência é tridimensional, formado em todo o volume onde ocorre a superposição dos feixes, e deslocado espacialmente, ou seja, não existe uma máscara física que gera a distribuição de luz. Conseqüentemente, os padrões luminosos não são limitados por difração o que possibilita a gravação de estruturas nanométricas. Com relação às técnicas de fotogração por escrita direta, a litografia interferométrica possui a vantagem de possibilitar a gravação em áreas grandes, em geral da ordem de alguns cm^2 , em um único processo de exposição, o que acarreta em tempos de gravação muito menores em comparação aos tempos de escrita direta. Por outro lado, embora a projeção de padrões de interferência permita a gravação de nano-estruturas, a técnica de litografia interferométrica é limitada à gravação de estruturas periódicas.

A princípio, a Litografia Interferométrica teve seu desenvolvimento voltado à confecção de Elementos Ópticos Difrativos de alta frequência espacial, tais como redes de difração [13] [14] [15]. Contudo, dentro da concepção de tecnologias “Top-Down”, a combinação desta técnica de gravação com processos de metalização, corrosão e moldagem abre novas possibilidades de aplicações. As estruturas em resina podem ser utilizadas como máscara em processos de litografia, envolvendo técnicas de “Lift-off”, corrosão úmida ou corrosão por

plasma, visando a transferência deste arranjo de estruturas para alguma camada intermediária ou a litografia do substrato. O fato das estruturas serem gravadas em relevo na fotorresina também abre a possibilidade para a moldagem e replicação destas estruturas. Neste caso, as estruturas podem ser utilizadas como matrizes, transferidas para um material resistente (tipicamente por eletroformação de algum metal sobre as estruturas) e posteriormente replicadas por técnicas de injeção, moldagem (“casting”) ou prensagem (“soft-lithography”)[1] [25] [26]. Este processo de moldagem e replicação é similar ao utilizado na fabricação de CD’s e DVD’s assim como alguns processos de fabricação de micro-sistemas mecânicos por tecnologia LIGA [1] [25] [26] – termo, originário da língua Alemã, empregado em micro-mecânica para designar processos que envolvem etapas de Litografia (“**L**itography”), Eletroformação (“**G**alvanoformung”) e moldagem (“**A**bformtechnik”).

1.2 Objetivos e Motivações

O objetivo principal deste trabalho de doutoramento é o estudo e desenvolvimento de processos de gravação de estruturas em relevo com dimensões da ordem de centenas de nanômetros, utilizando a técnica de Litografia Interferométrica, e a utilização destas estruturas como máscaras em processos de corrosão, metalização ou moldagem. Alguns aspectos são importantes para o estudo proposto:

- A geração de diferentes padrões luminosos (uni e bidimensionais) através da sobreposição de padrões de franjas de interferência senoidais;
- A gravação de estruturas periódicas em relevo em filmes de fotorresina depositada sobre substratos de vidro e silício,
- A aplicação destas estruturas na construção de dispositivos através de processos que envolvam sua utilização como máscara, seja para corrosão, metalização ou moldagem, visando a litografia de um substrato.

Analisando as potencialidades da técnica de litografia interferométrica, visamos aplicações em dois ramos diferentes: microeletrônica e óptica. Estas aplicações envolvem a confecção de dispositivos nos quais o princípio de funcionamento esteja relacionado às dimensões nanométricas das estruturas. As aplicações em microeletrônica envolvem a confecção de arranjos de nano-ponteiras de silício para a emissão de elétrons por efeito de

campo [29] [30] [31] [32]. No campo da óptica, estamos interessados na confecção de elementos difrativos com propriedades de polarização [13] [15] [28].

Os ramos em que se encontram as aplicações propostas decorrem das características dos dois grupos de pesquisa envolvidos no desenvolvimento deste trabalho. O grupo do Laboratório de Processos e Plasma do Departamento de Microeletrônica (DEMIC) da FEEC/UNICAMP, possui linhas de pesquisa em processos de corrosão de materiais utilizando plasma RIE (“Reactive Ion Etching”), deposição de materiais por CVD (“Chemical Vapor Deposition”) e “Sputtering”, aplicados a fabricação de dispositivos micro-eletrônicos, principalmente micro-ponteiras de Si para emissão de elétrons por efeito de campo [32]. Por outro lado, o Grupo de Óptica Difrativa do IFGW/UNICAMP, possui linhas de pesquisa no estudo de materiais fotossensíveis e fabricação de elementos difrativos de alta frequência espacial [23] [25] [27] [28]. Durante vários anos estes grupos têm mantido uma estreita cooperação visando a combinação de técnicas de corrosão e deposição de materiais com as estruturas gravadas holograficamente em fotorresina [33] [34] [35]. Durante esta cooperação foram identificados alguns pontos limitantes às aplicações da técnica de litografia interferométrica. Estas limitações estão relacionadas principalmente à dificuldade de gravação de estruturas com alta razão de aspecto (altura/base) na faixa nanométrica ou sub-micrométrica para sua utilização como máscara em processos de corrosão por RIE. Esta limitação é ainda maior quando são utilizados substratos refletivos, como é o caso do silício. Desta forma, este trabalho tem também como objetivo viabilizar a gravação de estruturas com alta razão de aspecto sobre substratos de silício.

1.3 Conteúdo e Organização da Tese

De acordo com os objetivos e motivações deste trabalho, este texto encontra-se organizado da seguinte forma:

O Capítulo 2 dedica-se ao cálculo dos diferentes padrões luminosos, com periodicidade uni ou bidimensional, que podem ser obtidos a partir da superposição de padrões de interferência.

O Capítulo 3 descreve os processos que ocorrem nas fotorresinas positivas durante a sensibilização e revelação. Estes mecanismos nos permitem simular as estruturas em relevo gravadas nas fotorresinas para estudar a influência de alguns parâmetros, dos processos de

exposição e revelação, no perfil final da estrutura. A rotina escrita no software Mathematica [36] contendo os cálculos utilizados nos capítulos 2 e 3, encontra-se no Apêndice 1.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados das gravações feitas em filmes de fotorresinas positivas sobre substrato de vidro. Neste capítulo também é descrito o interferômetro utilizado para a geração de padrões de interferência, assim como a preparação dos filmes de fotorresina e as condições de exposição revelação.

Embora a gravação sobre substratos refletores seja um caso particular da aplicação da técnica de Litografia Interferométrica, o desenvolvimento de um processo que permita a gravação de estruturas sobre substratos de silício justifica a existência de um capítulo para a sua descrição. Assim, o Capítulo 5 contém uma descrição dos problemas relacionados a gravação sobre substratos refletores e do processo proposto para viabilizar estas gravações.

Os capítulos 6 e 7 são dedicados a duas aplicações distintas das estruturas gravadas por litografia interferométrica. O capítulo 6 descreve a utilização das nano-estruturas como máscara em um processo de corrosão e litografia do substrato de Si visando à fabricação de arranjos de ponteiros de Si, dispositivos aplicados a emissão de elétrons por efeito de campo. O capítulo 7 descreve a utilização das estruturas em relevo gravadas em filmes de fotorresina em processos de moldagem e replicação para a confecção de Elementos Ópticos Difrativos que apresentam propriedades de polarização.

No Capítulo 8 são apresentadas às conclusões deste trabalho assim como algumas perspectivas da técnica de litografia interferométrica dentro do contexto das técnicas de Nanotecnologia “Top-Down”.

1.4 Referências.

- [1] M. Madou, “Fundamentals of Microfabrication”, CRC PRESS, (1997).
- [2] A. Dowling et al, “Nanoscience and nanotechnologies:opportunities and uncertainties”, Report of The Royal Society & The Royal Academy of Engineering , (2004) (Available from the Royal Society website www.royalsoc.ac.uk/policy , Royal Academy of Engineering’s website www.raeng.org.uk and <http://www.nanotec.org.uk/index.htm>).
- [3] R. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom”, (1959) (www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html).

- [4] N. Taniguchi, “On the basic concept of Nanotechnology”, Proceedings of the International Congress on Prod Eng. Tokyo, Japan: JSPE, (1974).
- [5] James D. Watson and Francis H. Crick. "Letters to Nature: Molecular structure of Nucleic Acid." *Nature*, **171**, 737–738 ,(1953).
- [6] T. Douglas and M. Young, “Virus Particles as Templates for Materials Synthesis”, *Advanced Materials*, **11**, 679-681, (1999).
- [7] Sung-Wook Chung et al, “Top-Down Meets Bottom-Up: Dip-Pen Nanolithography and DNA-Directed Assembly of Nanoscale Electrical Circuits”, *Small*, **1**, 64 –69, (2005).
- [8] D. Mijatovic, J. C. T. Eijkel and A. van den Berg, “Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up—a review”, *Lab Chip*, **5**, 492–500, (2005).
- [9] I. Brodie and J. J. Muray, “The Physics of Microfabrication”, Plenum Publishing Corporation, (1982).
- [10] www.intel.com
- [11] R. M. Ramanathan and R. Willoner, “Silicon Innovation: Leaping from 90nm to 65nm”, Intel Corporation, available at <http://www.intel.com/technology/architecture-silicon/65nm-technology/>.
- [12] K. Mistry et al, “A 45nm Logic Technology with High-k+Metal Gate Transistors, Strained Silicon, 9 Cu Interconnect Layers, 193nm Dry Patterning, and 100% Pb-free Packaging”, Intel Corporation, available at http://download.intel.com/technology/IEDM2007/HiKMG_paper.pdf .
- [13] L. Cescato. E. Gluch and N. Streibl, "Holographic Quarter-Wave Plate", *Applied Optics*, **29**, 3286 , (1990).
- [14] M. Schmitz, R. Brauer and O. Bryngdahl, “Grating in the resonance domain as polarizing beam splitters”, *Opt. Let.*, **20**, 1830, (1995).
- [15] J. W. Goodman, “Introduction to Fourier Optics”, Mac-Graw Hill, second edition, (1996).
- [16] Brian G Burke, Timothy J Herlihy, Andrew B Spisak, Keith A Williams, “Deep UV pattern definition in PMMA”, *Nanotechnology*, **19**, 215301, (2008).
- [17] M. Rothschild et al., “157 nm: Deepest deep-ultraviolet yet”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17**(6), 3262-3266, (1999).

- [18] G. F. Cardinale et al, “Demonstration of pattern transfer into sub-100 nm polysilicon line/space features patterned with extreme ultraviolet lithography”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17**(6), 2970-2974, (1999).
- [19] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield, “Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography”, *Nature*, **404**, 53-56, (2000).
- [20] H. H. Solak, C. David, J. Gobrecht, L. Wang, F. Cerrina, “Multiple-beam interference lithography with electron beam written gratings”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **20**(6), 2844-2848, (2002).
- [21] G. R. Fowles; “Introduction to modern optics”; Dover, ed.2 (1989).
- [22] N. D. Lai, W. P. Liang, J. H. Lin, C. C. Hsu and C. H. Lin, “Fabrication of two- and three-dimensional periodic structures by multi-exposure of two-beam interference technique”, *Opt. Express*, **13**, 9605-9611, (2005).
- [23] L. E. Gutierrez-Rivera, E. J. de Carvalho, M. A. Silva and L. Cescato, "Metallic submicrometer sieves fabricated by interferometric lithography and electroforming," *J. Micromech. Microeng.*, **15**, 1932-1937, (2005).
- [24] S. R. J. Brueck, “Optical and Interferometric Lithography Nanotechnology Enablers,” *Proc. IEEE*, **93**, 1704, (2005).
- [25] E. J. Carvalho, “Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos”, Dissertação de Mestrado, IFGW/UNICAMP, (2003).
- [26] M. T. Gale, “Replication techniques for diffractive optical elements” *Microelectronic Engineering*, **34**, 321-339, (1997).
- [27] F. Quiñónez, J. W. Menezes, V. F. Rodriguez-Esquerre, H. Hernandez-Figueroa, R. D. Mansano and L. Cescato, “Band gap of hexagonal 2D photonic crystals with elliptical holes recorded by interference lithography”, *Opt. Express*, **14**, 4873-4879, (2006).
- [28] L. L. Soares and L. Cescato, “Metallized photoresist grating as polarizing beam-splitter”, *Applied Optics*, **40**, 5906-5910 (2001).
- [29] D. Temple, “Recent progress in field emitter array development for high performance applications”, *Materials Science and Engineering*, **24**, 185-239, 1999.
- [30] H. H. Busta, “Vacuum microelectronics”, *J. Micromech. Microeng.*, **2**, **43**, (1992).

- [31] A. A. Talin, K. A. Dean and J. E. Jaskie, “Field emission displays: A critical review”, *Solid State Electronics*, **45**, 963, (2001).
- [32] M. A. R. Alves, P. H. L. de Faria, E. S. Braga, “Current-voltage characterization and temporal stability of the emission current of silicon tip arrays”, *Microelectronic Engineering* **75**, 383-388, (2004).
- [33] L.L. Soares, C.R.A . Lima, L. Cescato, M.A.R. Alves; E.S. Braga, “Recording of relief structures in amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films for infrared diffractive optics”, *Journal of Modern Optics*, **45**(7), 1479-1486, (1998).
- [34] C.R.A . Lima, L. Cescato, M. A. R. Alves, E.S. Braga, “Diffractive structures holographically recorded in amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films”, *Optics Letters*, **22**(23), 1805-1807, (1997).
- [35] D.R. Souza, L.L. Soares, L. Cescato, M.A.R. Alves, E.S. Braga, “Measurement of optical constant of thin a-C:H films”, *Microelectronics Journal*, **31**, 251-254, (2000).
- [36] <http://www.wolfram.com/>

CAPÍTULO 2

PADRÕES LUMINOSOS GERADOS POR INTERFERÊNCIA

2.1 Introdução

Da mesma forma que ocorre na fotogração convencional, as características geométricas das estruturas gravadas em fotorresina por litografia interferométrica, seja com relação à forma e periodicidade do arranjo ou ao perfil das estruturas, estão diretamente relacionadas com a forma do padrão de luz projetado sobre a fotorresina [1] [2] [3] [4] . Assim, arranjos de estruturas com diferentes simetrias e periodicidade podem ser obtidos simplesmente alterando a geometria (simetria e periodicidade) do padrão luminoso a ser projetado sobre a fotorresina. Neste sentido, este capítulo como objetivos descrever a composição de padrões luminosos pela sobreposição de padrões de interferência explorando diferentes distribuições de luz possíveis de serem geradas. Em particular, tratamos da composição de padrões luminosos com modulações unidimensionais ou bidimensionais. Este fato reside nas aplicações de interesse deste trabalho onde o foco encontra-se na gravação de estruturas planares em fotorresina (altura da ordem da dimensão lateral) para sua utilização como máscaras em processos subseqüentes.

A técnica de litografia interferométrica distingue-se da fotogração convencional na forma de geração do padrão luminoso a ser projetado sobre o material fotossensível [1] [2] [3] [4] . Enquanto na fotogração convencional utiliza-se uma máscara pré-definida cuja sombra geométrica é projetada sobre o material fotossensível, na litografia interferométrica a máscara é substituída por um padrão luminoso resultante da interferência de feixes de luz.

A interferência é um fenômeno intrinsecamente relacionado com a característica ondulatória da luz sendo sua descrição essencialmente baseada no princípio de superposição linear de campos eletromagnéticos [5] [6] [7] . De acordo com este princípio, se considerarmos i diferentes ondas, descritas pelo seu campo Elétrico \vec{E}_i , que se superpõe em um ponto do espaço, o campo Elétrico neste ponto é dado pela soma vetorial de todos os campos:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \dots + \vec{E}_i = \sum_{m=1}^i \vec{E}_m \quad (2.1)$$

De acordo com a nossa proposta experimental, assumiremos a sobreposição de dois campos elétricos, provenientes de duas ondas eletromagnéticas. Esta consideração reside no fato de estarmos interessados na formação de padrões de interferência resultante da sobreposição de duas ondas planas de mesma frequência ω , linearmente polarizadas em direções paralelas, descritas por [5] [6] [7] :

$$\vec{E}_{(1)} = \vec{E}_1 \exp(i(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega t)) \quad (2.2)$$

$$\vec{E}_{(2)} = \vec{E}_2 \exp(i(\vec{k}_2 \vec{r} - \omega t + \phi)) \quad (2.3)$$

sendo \vec{r} o vetor posição e \vec{k}_i o vetor de onda orientado na direção de propagação da onda com módulo dado por:

$$|\vec{k}_i| = k_0 = 2\pi/\lambda_0 \quad (2.4)$$

com $\lambda_0 = 458nm$ o comprimento de onda da fonte de luz Laser. A relação de fase entre as ondas interferentes é expressa por ϕ no argumento da Eq.2.3. Assumimos que estas ondas possuem uma relação de fase constante visto que estamos tratando de ondas que são coerentes entre si. Assim, o valor de ϕ é constante e seu valor depende somente da diferença de caminho óptico percorrido por cada uma das ondas.

Podemos definir a Irradiância óptica no ponto onde ocorre à superposição das ondas como [5] [6] [7] :

$$I = \frac{n_{meio}}{2Z_0} |\vec{E}|^2 \quad (2.5)$$

Esta grandeza descreve a densidade de energia por unidade de área, sendo z_0 uma constante conhecida como impedância do espaço livre e n_{meio} o índice de refração do meio no qual estão contidas as ondas. Considerando a superposição de duas ondas, a Eq. 2.1 fica truncada a soma

de dois campos. Substituindo esta condição na Eq. 2.5 resulta em uma distribuição de irradiância dada por:

$$\begin{aligned} I &= |\vec{E}_1 + \vec{E}_2|^2 = |\vec{E}_1|^2 + |\vec{E}_2|^2 + 2(\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2) \cos(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} + \phi) = \\ &= I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} + \phi) \end{aligned} \quad (2.6)$$

O termo cossenoidal da Eq. 2.6 é chamado termo de interferência e indica uma modulação espacial de I . Segundo a Eq. 2.6, a irradiância varia cossenoidalmente ao longo do espaço entre dois limites:

$$\begin{aligned} I_{\max} &= I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \\ I_{\min} &= I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 I_2} \end{aligned} \quad (2.7)$$

onde I_{\max} corresponde a uma posição de interferência construtiva (franja clara) enquanto I_{\min} a uma posição de interferência destrutiva (franja escura). No padrão de interferência descrito pela Eq. 2.6 podemos definir o contraste entre as franjas de interferência como [5] :

$$C_I = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (2.8)$$

O máximo contraste $C_I=1$ ocorre quando as ondas incidentes possuem a mesma amplitude* $|\vec{E}_1| = |\vec{E}_2|$, e portanto $I_1 = I_2 = I_0$. Substituindo esta condição na Eq.2.6 resulta em:

$$I = 2I_0(1 + \cos(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} + \phi)) \quad (2.9)$$

A expressão que descreve o padrão de interferência é obtida escrevendo corretamente o vetor de onda em um referencial adequado às condições experimentais tal como a configuração da montagem óptica utilizada. A Figura 2. 1 mostra um esquema do sistema de coordenadas apropriado a descrição do padrão de interferência. Neste sistema de coordenadas, o filme de fotorresina encontra-se no plano xz sendo o eixo y normal à superfície do filme de fotorresina. Consideramos a incidência de duas ondas com vetores \vec{k}_1 e \vec{k}_2 formando um ângulo 2θ entre si. Para as nosso caso é interessante considerar a rotação deste padrão de interferência em torno do eixo y , ou seja, os vetores \vec{k}_1 e \vec{k}_2 estão contidos em um plano ortogonal ao plano xz , este plano forma um ângulo β com o eixo x . Esta rotação modifica a

* No capítulo 4 será descrita a montagem interferométrica onde ficará clara a divisão do feixe proveniente de um Laser em duas ondas de igual Irradiância.

projeção do padrão de interferência no filme de fotorresina (plano XZ) e será utilizada para a composição de padrões luminosos pela sobreposição dos padrões de interferência com diferentes rotações (valores de β). Rotações em torno do eixo z também podem ser consideradas, contudo, resultam na composição de padrões luminosos com modulação ao longo do eixo y o que não é interessante dentro do contexto deste trabalho que visa gravar arranjos de estruturas planares. Por outro lado, rotações ao longo do eixo x também não precisam ser consideradas visto que este eixo é normal aos planos de máximo e mínimo do padrão de interferência e assim, as rotações não alteram a projeção do padrão de interferência sobre o filme de fotorresina.

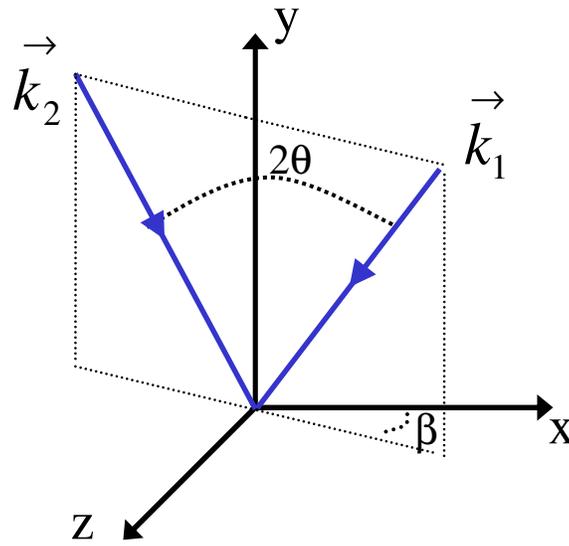


Figura 2. 1: Sistema de coordenadas adotado para a descrição da interferência de dois feixes coerentes e com frentes de onda plana. As ondas incidentes, representadas pelos vetores de onda \vec{k}_1 e \vec{k}_2 , incidem simetricamente formando um ângulo θ com o eixo y (2θ entre si) e estão contidas em um plano ortogonal ao plano xz que forma o ângulo β com o eixo x.

Considerando esta rotação em torno do eixo y, que determina o ângulo β , e a incidência simétrica dos feixes com relação ao eixo y (cada feixe forma um ângulo θ com o eixo y), os vetores de onda \vec{k}_1 e \vec{k}_2 são descritos neste sistema referencial como:

$$\vec{k}_1 = -k_0 \sin(\theta) \cos(\beta) \hat{i} - k_0 \cos(\theta) \hat{j} - k_0 \sin(\theta) \sin(\beta) \hat{k} \quad (2.10)$$

$$\vec{k}_2 = k_0 \sin(\theta) \cos(\beta) \hat{i} - k_0 \cos(\theta) \hat{j} + k_0 \sin(\theta) \sin(\beta) \hat{k} \quad (2.11)$$

Substituindo as Eq.2.10 e Eq.2.11 na Eq.2.9 obtém-se uma expressão para o padrão de interferência no ar. Este padrão será então projetado sobre o filme de fotorresina sofrendo uma refração no dióptro ar/fotorresina (plano xz). Contudo, devido ao fato dos feixes estarem contidos em um plano ortogonal à superfície deste dióptro, os vetores \vec{k}_1 e \vec{k}_2 são escritos de forma idêntica tanto no ar quanto no interior do filme de fotorresina. Logo, neste caso, a expressão que descreve o padrão de interferência é a mesma tanto no ar quanto no interior do filme de fotorresina.

Escrevendo o vetor posição como $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$ os produtos escalares presentes no argumento da função cosseno que descreve a Irradiância do padrão de interferência (Eq. 2.9) fica descrito como:

$$\vec{k}_1 \cdot \vec{r} = -k_0 \sin(\theta) \cos(\beta)x - k_0 \cos(\theta)y - k_0 \sin(\theta) \sin(\beta)z \quad (2.12)$$

$$\vec{k}_2 \cdot \vec{r} = k_0 \sin(\theta) \cos(\beta)x - k_0 \cos(\theta)y + k_0 \sin(\theta) \sin(\beta)z \quad (2.13)$$

Substituindo as equações Eq.2.12 e Eq.2.13 na expressão da Irradiância do padrão de interferência (Eq.2.9) resulta em:

$$I = 2I_0 [1 + \cos[-2k_0 \sin(\theta)(\cos(\beta)x + \sin(\beta)z) + \phi]] \quad (2.14)$$

A Eq. 2.14 descreve o padrão de luz resultante da superposição de duas ondas planas descritas no referencial da Figura 2. 1, no interior do filme de fotorresina. Embora o padrão de interferência possua sempre uma distribuição cossenoidal de luz, propomos neste trabalho a composição de padrões com diferentes distribuições de luz pela sobreposição de vários padrões de interferência. Assim, parâmetros como o ângulo de incidência (θ), o ângulo de rotação (β) e a relação de fase (ϕ) podem ser alterados visando à composição de diferentes distribuições de luz. Considerando n diferentes padrões de interferência, com seus respectivos ângulos (θ_n e β_n) e fase (ϕ_n), o padrão luminoso resultante nada mais é do que a soma dos vários padrões projetados sobre a fotorresina:

$$I_R = I_1 + I_2 + I_3 + \dots I_n \quad (2.15)$$

2.2 Padrões de Luminosos Unidimensionais

Denominamos como padrões unidimensionais os padrões luminosos resultantes da superposição de um ou mais padrões onde as franjas de interferência são paralelas, ou seja, a

modulação de distribuição de irradiância ocorre em uma única direção sendo constante nas outras duas. A geração de padrões unidimensionais é amplamente empregada na confecção de Elementos Ópticos Difrativos [6] [8] [9], tais como redes de difração, ou ainda em aplicações de metrologia, como, por exemplo, no interferômetro de Michelson [5] que utiliza a deslocamento de franjas de interferência para determinar com precisão diferenças de caminho óptico percorrido pela luz em seus braços.

De acordo com o sistema referencial adotado que resulta na descrição do padrão de interferência dado pela Eq.2.14, um padrão luminoso unidimensional será obtido somente em duas condições: a) se o padrão resultante corresponder a um único padrão de interferência ($n=1$ na Eq. 2.21) ou b) se entre cada padrão de interferência sobreposto não existam rotações em torno dos eixos y , ou seja, $\beta_n=cte$. Por simplicidade podemos assumir $\beta_n=cte=0$ na Eq. 2.14, o que resulta em:

$$I = 2I_0 \left[1 + \cos \left[-2k_0 \sin(\theta)x + \phi \right] \right] = 2I_0 \left[1 + \cos \left[\frac{-4\pi}{\lambda_0} \sin(\theta)x + \phi \right] \right] \quad (2.16)$$

A Eq. 2.16 descreve então um padrão luminoso unidimensional, com modulação na direção x e periodicidade Λ dada por:

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{2\sin(\theta)} \quad (2.17)$$

Note que o menor período corresponde à condição onde as ondas são contra-propagantes ($\theta=90^\circ$), resultando em $\Lambda = \lambda_0/2$. Como no nosso caso $\lambda_0=458nm$, o menor período corresponde à cerca de 230nm.

A partir das Eq.2.15 e Eq.2.16 pode-se graficar o padrão luminoso, dados o número de padrões de interferência sobrepostos (n), o ângulo formado entre as ondas interferentes (θ_n) e a relação de fase entre os padrões (ϕ_n). A Figura 2. 2 mostra dois exemplos de padrões luminosos unidimensionais, considerando-se $n=1$ (Eq.2.16 e Eq.2.15), mas diferentes ângulos de interferência θ_I . A Figura 2. 2a corresponde a um padrão resultante da interferência de duas ondas formando um ângulo de interferência ($\theta_I=13,23^\circ$) que corresponde a um período $\Lambda_I=1\mu m$ (Eq.2.17). A Figura 2. 2b mostra o padrão resultante da interferência de duas ondas com ângulo de interferência $\theta_I=27,26^\circ$ correspondente a um período $\Lambda_I=0,5\mu m$. Na Figura 2. 2 encontram-se ainda graficadas as curvas de iso-irradiância correspondentes a cada padrão

luminoso. Por simplicidade nos resultados mostrados na Figura 2. 2 assume-se a fase $\phi_l=0$ visto que qualquer valor acaba somente por deslocar o padrão de interferência ao longo da direção x e, neste caso, não altera a forma do padrão luminoso.

Padrões luminosos unidimensionais também podem ser obtidos se considerarmos a sobreposição de vários padrões de interferência ($n \geq 1$). Estas sobreposições são interessantes do ponto de vista da composição de diferentes perfis, sobretudo se considerarmos a composição de padrões do ponto de vista da síntese de Fourier [10]. Assim, diferentes perfis da distribuição de irradiância podem ser obtidos pela soma de funções senoidais (padrões de interferência) com frequências e fases bem definidas [10].

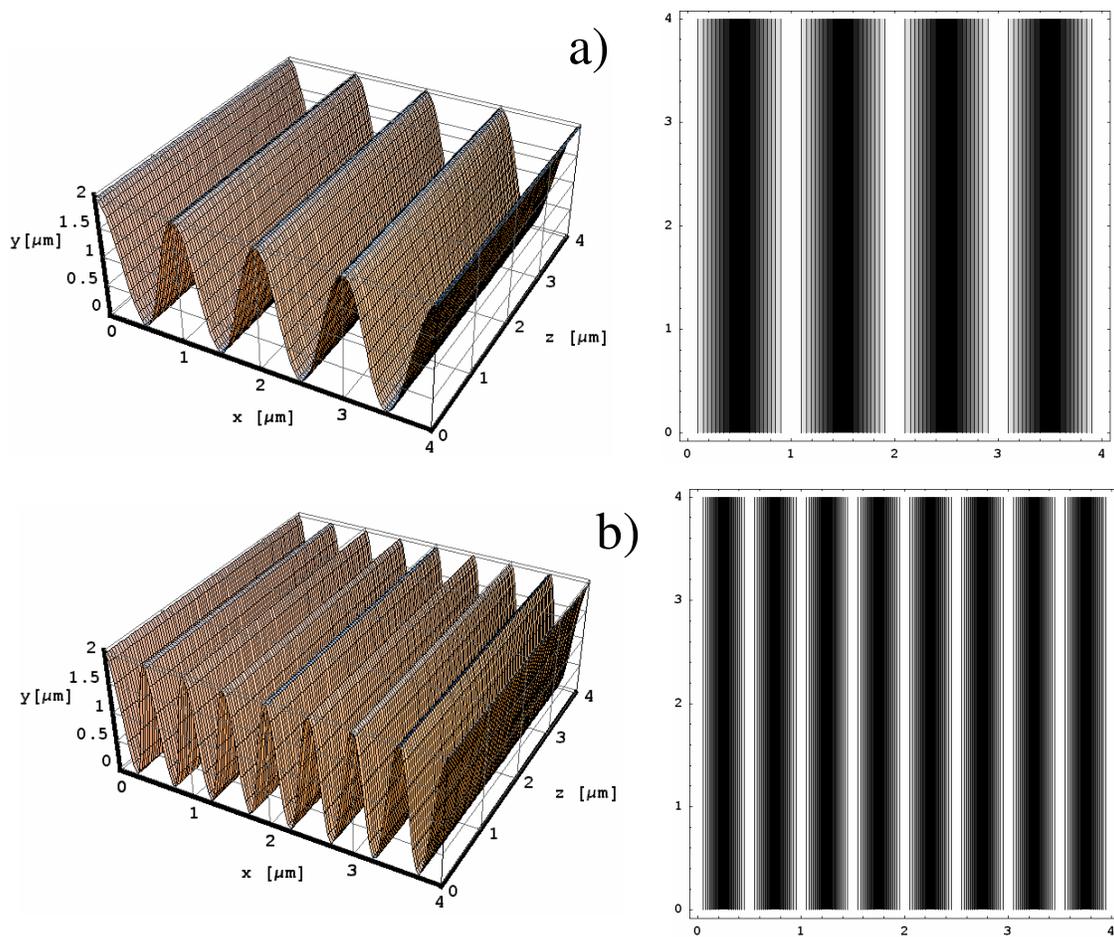


Figura 2. 2: Padrões luminosos unidimensionais correspondentes a um único padrão de interferência, a) com período $\Lambda=1\mu\text{m}$ ($\theta=13,23^\circ$) e b) com período $\Lambda=0,5\mu\text{m}$ ($\theta=27,26^\circ$). Ao lado de cada padrão estão mostradas as respectivas curvas de iso-irradiância.

Como ilustração da Síntese de Fourier de um padrão unidimensional pela superposição de padrões senoidais consideremos a sobreposição de dois padrões de interferência ($n=2$). Sejam I_1 e I_2 dois padrões de interferência descritos pela Eq.2.16 com o mesmo valor de I_0 e períodos respectivamente $\Lambda_1=1\mu m$ e $\Lambda_2=0,5\mu m$. Diferentes distribuições de irradiância do padrão luminoso, resultante da sobreposição destes dois padrões de interferência, podem ser obtidos simplesmente modificando a relação de fase entre estes padrões. Consideremos $\phi_1=0$ pode-se graficar alguns dos diferentes padrões luminosos obtidos variando-se o valor de ϕ_2 . A Figura 2. 3 mostra os padrões luminosos calculados considerando-se três diferentes valores para o termo de fase ϕ_2 do padrão I_2 : para $\phi_2=0^0$ resulta no padrão mostrado na Figura 2. 3a, $\phi_2=90^0$ corresponde ao padrão mostrado na Figura 2. 3b enquanto para $\phi_2=270^0$ resulta no padrão mostrado na Figura 2. 3c. Nota-se que, neste caso existe uma forte dependência do padrão resultante com a relação de fase dos padrões de interferência. Nota-se ainda que as distribuições de luz obtidas nos caso b) e c) são assimétricas. Estes tipos de padrões luminosos são particularmente interessantes para a gravação de estruturas também assimétricas utilizadas na confecção de elementos ópticos difrativos assimétricos com relação à distribuição de energia nas ordens de difração [6] [8] [10] . Estes elementos, conhecidos como “Blazed” [6] [8] [10] , distribuem a energia diferentemente entre as ordens de difração de mesmo grau, por exemplo, as ordens de difração +1 e -1 de um Elemento Difrativo “Blazed” possuem feixes difratados com diferentes irradiâncias.

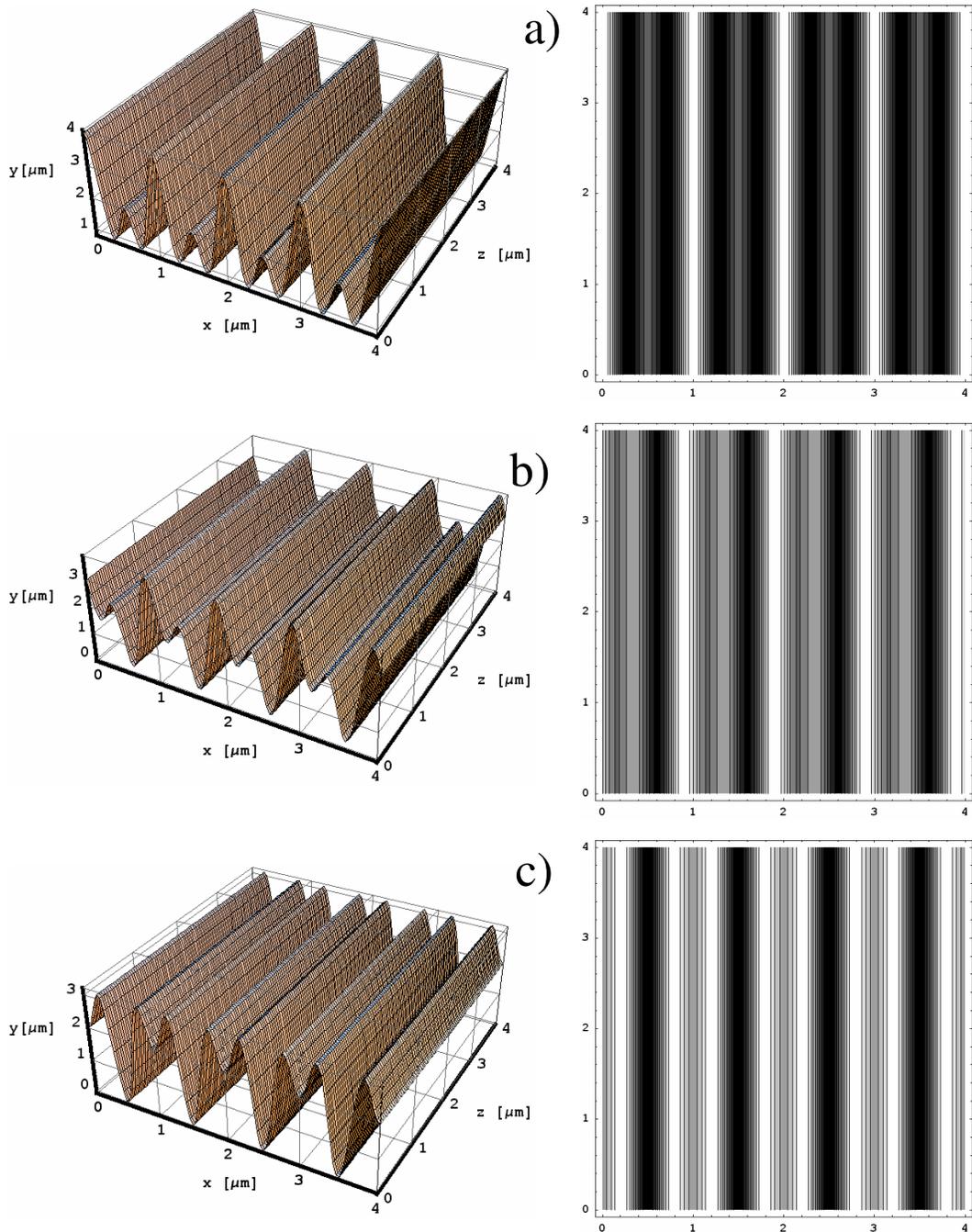


Figura 2. 3: Padrões unidimensionais resultantes da superposição de dois padrões de interferência I_1 e I_2 com períodos respectivamente $\Lambda_1=1\mu m$ e $\Lambda_2=0,5\mu m$. Assumindo $\phi_1=0^\circ$, diferentes distribuições são obtidas modificando o termo de fase do segundo padrão de interferência ϕ_2 : a) padrão luminoso obtido para $\phi_2=0^\circ$, b) padrão resultante quando $\phi_2=90^\circ$ e c) padrão resultante para $\phi_2=180^\circ$.

2.3 Padrões de Luminosos Bidimensionais

Padrões luminosos bi-dimensionais podem ser obtidos tanto pela interferência de múltiplos feixes [11] [12] quanto pela superposição de padrões de interferência unidimensionais [13] [14], sendo este último o enfoque deste trabalho. Segundo a abordagem descrita neste capítulo, a composição de um padrão bidimensional envolve necessariamente a sobreposição de dois ou mais padrões de interferência sendo que ao menos em um dos padrões de interferência o ângulo de rotação em torno do eixo y deve ser diferente de zero ($\beta_n \neq 0$). Neste caso, o padrão luminoso resultante depende do número ($n \geq 2$) de padrões de interferência sobrepostos assim como de parâmetros tais como: ângulo de incidência (θ_n , determina o período Λ_n), ângulo de rotação (β_n) em torno do eixo y, fase ϕ_n ou ainda pela própria irradiância I_0 de cada padrão. A partir das equações Eq.2.14 e Eq.2.15, consideraremos a seguir alguns casos compatíveis com nossos interesses e realidades experimentais.

Inicialmente consideremos o caso de um padrão luminoso formado pela superposição de dois ($n=2$) padrões de interferência (I_1 e I_2) descritos pela Eq. 2.14. Assumindo ainda que estes padrões possuem um mesmo período ($\Lambda_1 = \Lambda_2 = 1 \mu m$), pode-se verificar as alterações na geometria do padrão luminoso resultante desta superposição em função do ângulo de rotação β . A Figura 2. 4 mostra dois exemplos de padrões luminosos resultantes da superposição destes dois padrões de interferência (I_1 e I_2). A Figura 2. 4a corresponde ao padrão luminoso resultante da sobreposição de I_1 e I_2 quando existe uma rotação de 90° entre eles, ou seja $\beta_1 = 0^\circ$ e $\beta_2 = 90^\circ$. A Figura 2. 4b corresponde a um caso similar, contudo, os padrões encontram-se rotados de 60° , ou seja $\beta_1 = 0^\circ$ e $\beta_2 = 60^\circ$. Considerou-se ainda em ambos casos $\phi_1 = \phi_2 = 0$, visto que nestes casos, o padrão luminoso resultante é invariante à fase. Comparando-se a estes dois padrões luminosos nota-se uma evidente modificação na geometria. O padrão luminoso resultante da superposição de padrões de interferência rotados de 90° (Figura 2. 4a) possui uma distribuição bi-dimensional de irradiância disposta em um arranjo periódico com célula de repetição quadrada. Ainda neste caso, nota-se que as curvas de iso-irradiância evoluem de curvas circulares (círculos pretos) correspondentes às regiões de menor irradiância passando por curvas com forma quadrada até novamente curvas com forma circular (círculos brancos) equivalente às regiões de maior irradiância. Por outro lado, o padrão resultante da superposição de dois padrões de interferência rotados de 60° entre si

(Figura 2. 4b) apresenta uma distribuição periódica de irradiância com célula de repetição hexagonal e neste caso as curvas de iso-irradiância evoluem de elipses correspondentes às regiões de menor irradiância, para retangulares nas regiões de irradiância intermediária até novamente apresentar um formato elíptico nas curvas correspondentes às regiões de maior irradiância. Certamente, diferentes padrões de luz serão obtidos se outros ângulos de rotação forem considerados. Contudo, estes dois padrões exemplificam esta sobreposição e são ainda interessantes no desenvolvimento das aplicações deste trabalho.

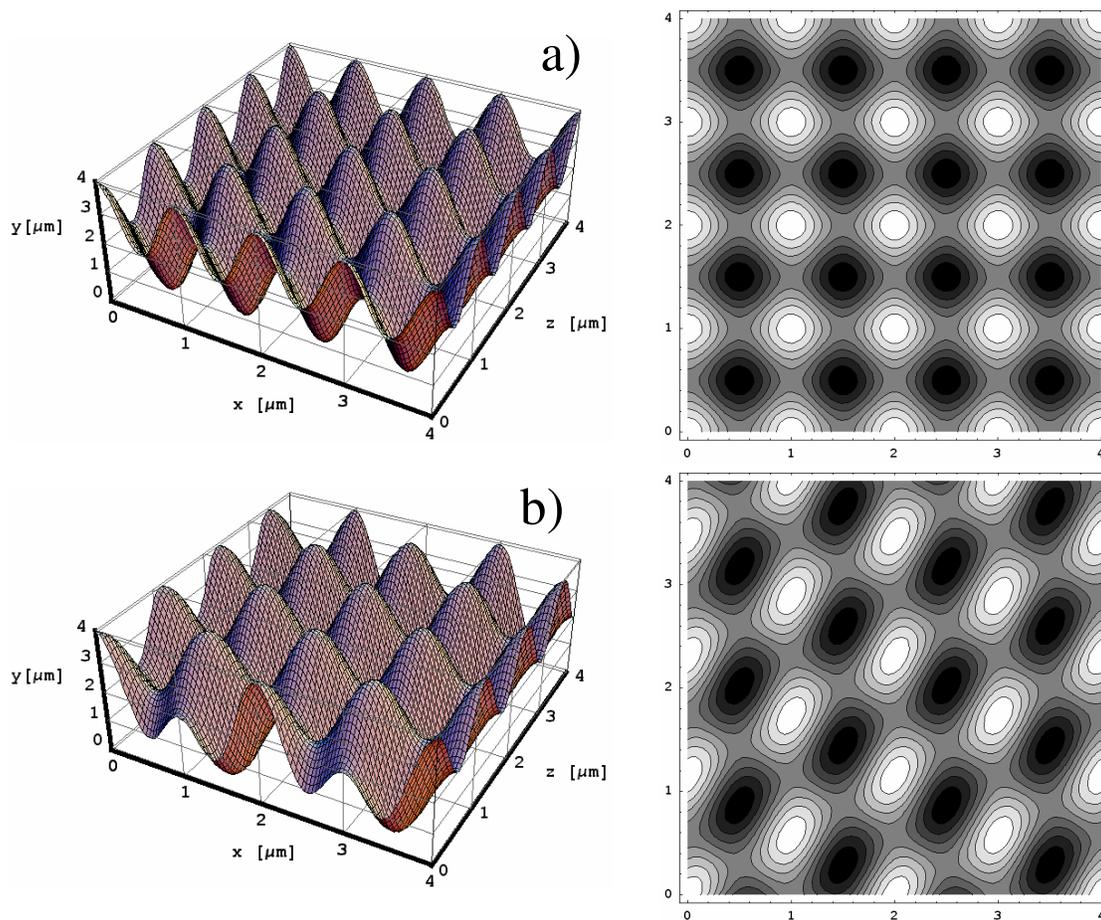


Figura 2. 4: Padrões luminosos resultantes da superposição de dois padrões de interferência cossenoidais (I_1 e I_2) de mesmo período ($\Lambda_1=\Lambda_2=1\mu\text{m}$) mas considerando um padrão rotacionado de β ao longo do eixo y . O padrão mostrado em a) corresponde a uma rotação de 90° ($\beta_1=0$ e $\beta_2=90^\circ$) enquanto o padrão mostrado em b) corresponde a uma rotação de 60° ($\beta_1=0$ e $\beta_2=60^\circ$) entre os padrões de interferência.

Outro caso interessante a ser considerado é a superposição de dois padrões com períodos diferentes. Para exemplificar esta situação, consideremos dois padrões I_1 e I_2 descritos pela Eq. 2.14 onde $\Lambda_1=0,5\mu\text{m}$ e $\Lambda_2=1,5\mu\text{m}$, rotados entre si de 90° ($\beta_1=0$ e $\beta_2=90^\circ$). O padrão luminoso resultante desta superposição de dois padrões de interferência com períodos diferentes e rotados entre si de 90° encontra-se mostrado na Figura 2. 5. Note que este padrão luminoso possui uma modulação bi-dimensional de irradiância com periodicidades diferentes nas direções x e z. Conseqüentemente a célula de repetição deste padrão periódico é retangular e as curvas de iso-irradiância possuem forma elíptica, tanto nas correspondes a maiores irradiâncias quanto nas que correspondem às regiões de menor irradiância, e formato retangular nas regiões que correspondem a irradiâncias intermediárias. Vale ressaltar que mesmo com a sobreposição de apenas dois padrões de interferência, uma grande variedade de padrões luminosos podem ser compostos através das variáveis período e ângulo de rotação.

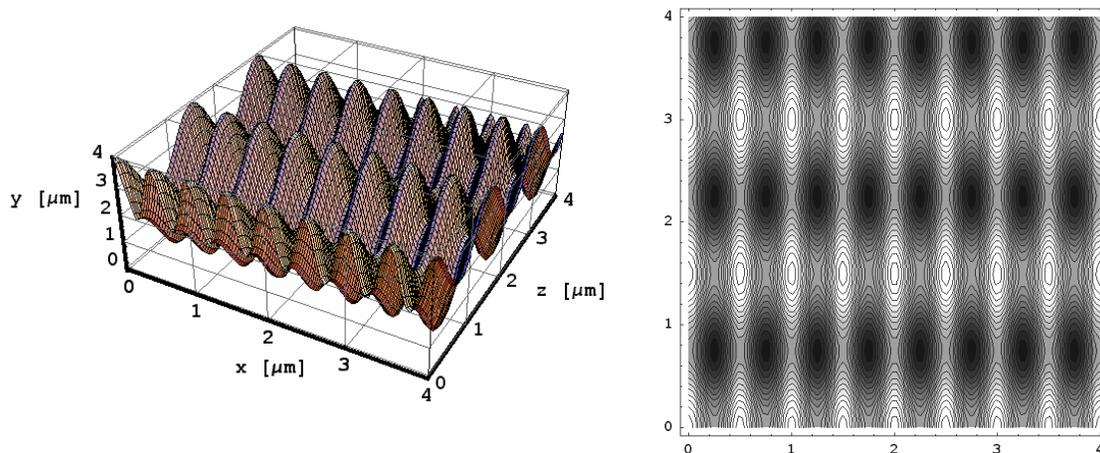


Figura 2. 5: Padrão luminoso bidimensional formado pela superposição de dois padrões de interferência cossenoidais com períodos $\Lambda_1=0,5\mu\text{m}$ e $\Lambda_2=1,5\mu\text{m}$ e rotados entre si de 90° com relação ao eixo y ($\beta_1=0$ e $\beta_2=90^\circ$).

Consideremos agora a formação de um padrão luminoso resultante da superposição de 3 padrões de interferência ($n=3$). Certamente com a superposição de um número maior de padrões tem-se um número maior de parâmetros manipuláveis (período, fase, ângulo de rotação, etc), conseqüentemente uma maior diversidade de padrões podem ser compostos. Contudo, alguns casos resultam em distribuições de irradiância que não possuem nenhum interesse do ponto de vista da gravação de estruturas. Alguns casos interessantes encontram-se

mostrados na Figura 2. 6, estes padrões (I_R) são resultantes da superposição de 3 padrões de interferência (I_1, I_2, I_3) de mesmo período rotados entre si de 60° mas com diferentes relações de fase entre os padrões [14] . Neste caso, uma vez sobrepostos dois padrões de interferência, a fase do terceiro padrão torna-se um parâmetro importante e dependendo deste valor altera-se o perfil do padrão luminoso resultante. Na Tabela 2. 1 encontram-se agrupados os parâmetros correspondentes a cada padrão de interferência (I_1, I_2, I_3) e a correspondência com o padrão resultante mostrado na Figura 2. 6.

I_1			I_2			I_3			I_R
$\Lambda_1 [\mu m]$	$\beta_1 [^\circ]$	$\phi_1 [rad]$	$\Lambda_2 [\mu m]$	$\beta_2 [^\circ]$	$\phi_2 [rad]$	$\Lambda_3 [\mu m]$	$\beta_3 [^\circ]$	$\phi_3 [rad]$	
1	0	0	1	60	0	1	120	0	Figura 2. 6a
1	0	0	1	60	0	1	120	$\pi/2$	Figura 2. 6b
1	0	0	1	60	0	1	120	π	Figura 2. 6c

Tabela 2. 1: Parâmetros dos padrões de interferência utilizados nos cálculos dos padrões resultantes mostrados na Figura 2. 6.

Note que, embora variando somente a relação de fase entre os padrões de interferência, obtêm-se diferentes padrões luminosos. Em particular, os três padrões mostrados na Figura 2. 6 apresentam uma simetria hexagonal, mas com diferentes geometrias. Os padrões mostrados na Figura 2. 6 a) e c) possuem uma geometria similar, contudo entre estes padrões ocorre uma inversão das posições de maiores e menores irradiância. No padrão mostrado na Figura 2. 6a verifica-se que as curvas de iso-irradiância são circulares para os maiores valores de irradiância e triangulares para as regiões que correspondem a baixos valores de irradiância enquanto que na Figura 2. 6b as curvas de iso-irradiância são circulares para as menores irradiâncias e triangulares para as maiores irradiâncias. O padrão resultante mostrado na Figura 2. 6 c) apresenta curvas de iso-irradiância com formato triangular evoluindo para círculos tanto nas regiões de baixa irradiância quanto nas regiões de mais alta irradiância do padrão. Este padrão (Figura 2. 6c) obtido quando se faz $\phi_3 = \pi/2$ é similar ao obtido para a condição de fase $\phi_3 = 3\pi/2$ que por este motivo não foi mostrado.

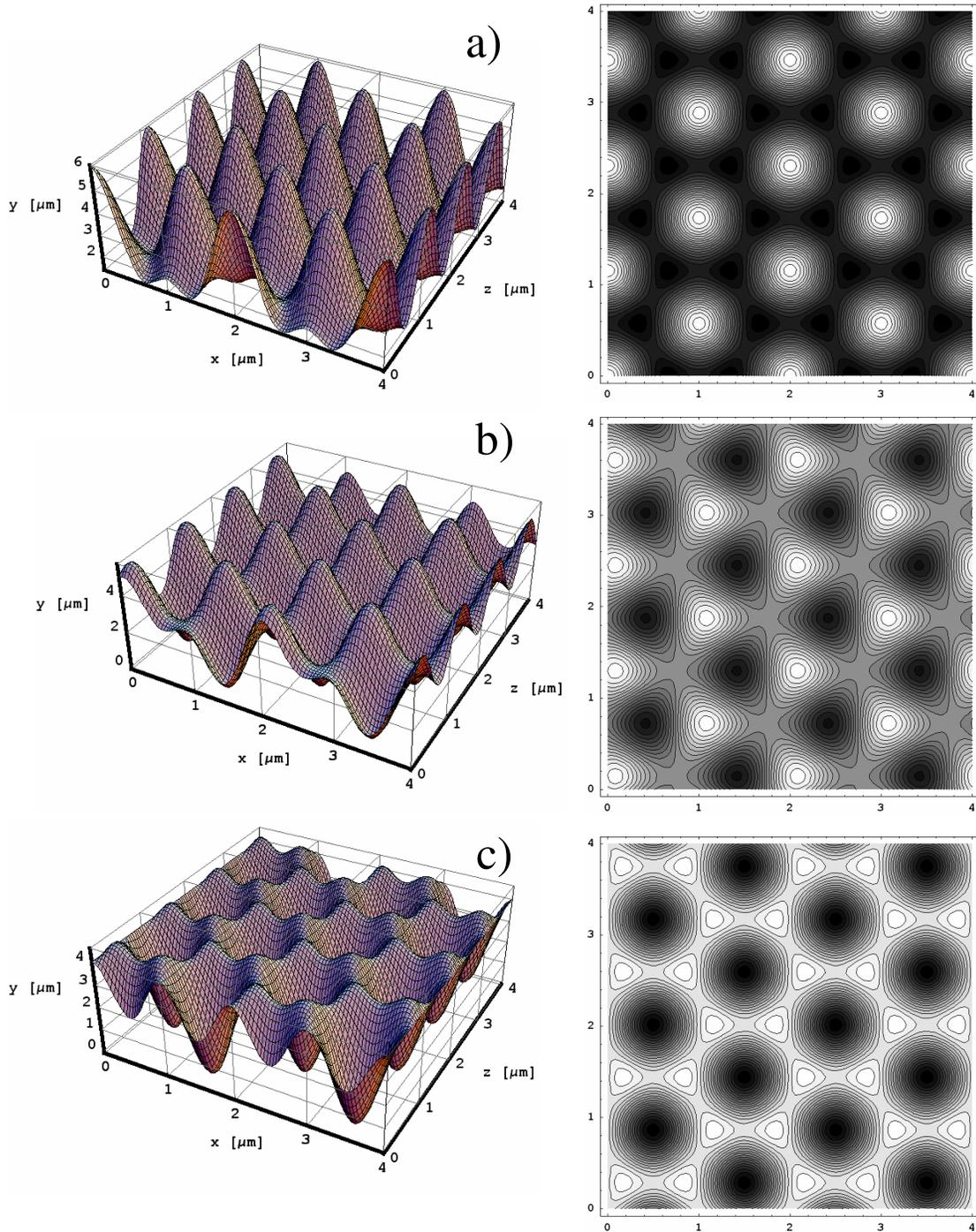


Figura 2. 6: Padrões luminosos bi-dimensionais resultantes da superposição de 3 padrões de interferência de mesmo período ($\Lambda_1=\Lambda_2=\Lambda_3=1\mu\text{m}$) rotados entre si de 60° ($\beta_1=0^\circ, \beta_2=60^\circ, \beta_3=120^\circ$) contudo com diferentes relações de fase: a) $\phi_1=\phi_2=0$ e $\phi_3=0$, b) $\phi_1=\phi_2=0$ e $\phi_3=\pi/2$, c) $\phi_1=\phi_2=0$ e $\phi_3=\pi$.

2.4 Conclusões

A composição de padrões luminosos $I_R(x,y,z)$, através da sobreposição de padrões de interferência I é uma importante proposta deste trabalho no que diz respeito a geração de distribuições de irradiâncias com modulações unidimensionais e bidimensionais podendo ainda ser aplicada na geração de padrões luminosos tridimensionais. Mostrou-se neste capítulo, que através da sobreposição de padrões de interferência com distribuição de irradiância senoidal e unidimensional resultantes da sobreposição duas ondas planas e coerentes pode-se compor padrões luminosos unidimensionais e bidimensionais com diferentes distribuições de irradiância. Diferentes padrões luminosos I_R foram calculados variando parâmetros como o número de padrões de interferência (n), a periodicidade de cada padrão (A_n), os ângulos de rotação em torno do eixo y (β_n) e as fases relativas entre cada padrão de interferência (ϕ_n). Manipulando estes parâmetros pode-se obter padrões luminosos com diferentes distribuição de irradiância, células de repetição e periodicidade.

A geometria e o perfil das estruturas resultantes da litografia interferométrica depende das características do padrão luminoso projetado sobre o filme de fotorresina. Neste sentido, a projeção de padrões de interferência resultantes da interferência de ondas planas limita a composição de padrões luminosos periódicos. Contudo, a abordagem tratada neste capítulo expande as possibilidades de geometrias e perfis possíveis de serem gravados, pois a partir de um padrão de interferência com modulação cossenoidal, compõem-se diversas distribuições de irradiância. Embora seja possível compor diversos padrões luminosos I_R , os exemplos contidos neste capítulo abrangem algumas distribuições de irradiância voltadas às aplicações de interesse deste trabalho, ou seja, a litografia interferométrica de estruturas planares (altura da ordem da periodicidade) que posteriormente serão utilizadas como máscara em processos de litografia, deposição ou crescimento de materiais.

Além da distribuição de irradiância do padrão luminoso, o perfil das estruturas gravadas nas fotorresinas depende dos mecanismos de foto-sensibilização e revelação da fotorresina que serão tratados no próximo capítulo.

2.5 Referências

- [1] M. Madou, “Fundamentals of Microfabrication”, CRC PRESS, (1997).

- [2] I. Brodie and J. J. Muray, “The Physics of Microfabrication”, Plenum Publishing Corporation, (1982).
- [3] S. R. J. Brueck, “Optical and Interferometric Lithography - Nanotechnology Enablers”, Proceedings of the IEEE, **93**(10), 1704-1721, (2005).
- [4] B. de A. Mello, I. F. da Costa, L. Cescato, and C. R. A. Lima, "Developed profile of holographically exposed photoresist gratings," Appl. Opt. **34**, 597, (1995).
- [5] G. R. Fowles; “Introduction to modern optics”; Dover, second edition (1989).
- [6] J. W. Goodman, “Introduction to Fourier Optics”, Mac-Graw Hill, second edition, (1996).
- [7] J. D. Jackson, “Classical Eletrodynamics”, John Wiley & Sons inc., third edition, (1998).
- [8] Hanz P. Herzig (editor), “Micro-Optics, Elements, Systems and applications”, Taylor & Francis, (1997).
- [9] L. L. Soares and L. Cescato, “Metallized photoresist grating as polarizing beam-splitter”, Applied Optics, 40, 5906-5910 (2001).
- [10] A. A. Freschi, F. J. dos Santos, E. L. Rigon and L. Cescato, “Phase-locking of superimposed diffractive gratings in photoresists”, Optics Communications, **208**, 41-49, (2002).
- [11] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield, “Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography”, Nature, **404**, 53-56, (2000).
- [12] H. H. Solak, C. David, J. Gobrecht, L. Wang, F. Cerrina, “Multiple-beam interference lithography with electron beam written gratings”, J. Vac. Sci. Technol. B, **20**(6), 2844-2848, (2002).
- [13] F. Quiñónez, J. W. Menezes, V. F. Rodriguez-Esquerre, H. Hernandez-Figueroa, R. D. Mansano and L. Cescato, “Band gap of hexagonal 2D photonic crystals with elliptical holes recorded by interference lithography”, Opt. Express, **14**, 4873-4879, (2006).
- [14] N. D. Lai, W. P. Liang, J. H. Lin, C. C. Hsu and C. H. Lin, “Fabrication of two- and three-dimensional periodic structures by multi-exposure of two-beam interference technique”, Opt. Express, **13**, 9605-9611, (2005).

[15] J. W. Menezes, L. Cescato, E. J. de Carvalho, and E. S. Braga, “Recording different geometries of 2D hexagonal photonic crystals by choosing the phase between two-beam interference exposures”, *Optics Express*, **14**(19), 8578-8583, (2006).

CAPÍTULO 3

ESTRUTURAS EM RELEVO GRAVADAS NA FOTORRESINA

Na técnica de litografia interferométrica um arranjo de estruturas em relevo é obtido após a projeção de um padrão luminoso sobre um filme de fotorresina que posteriormente é revelado. Assim, entender o processo de gravação das estruturas passa necessariamente pelo entendimento do processo de foto-sensibilização e revelação da fotorresina. Neste capítulo descrevem-se os mecanismos de foto-sensibilização e revelação da fotorresina com o objetivo de estimar, a partir de um padrão luminoso, as características geométricas das estruturas. Da mesma maneira, pode-se estudar a influência de alguns parâmetros de exposição e revelação no perfil da estrutura resultante do processo de litografia interferométrica.

As fotorresinas são compostos orgânicos fotossensíveis amplamente empregados em processos de litografia utilizados em microeletrônica e microfabricação [1] [2] [3] [4] . Em geral, as fotorresinas são comercializadas na forma de um líquido viscoso constituído basicamente por uma matriz polimérica (resina base), um composto foto-inibidor (ou fotoativo) e um solvente volátil que torna o material líquido para aplicação. A aplicação da fotorresina sobre um substrato se dá por técnicas de imersão (“dip-coating”) ou centrifugação sendo esta última a mais utilizada (uma descrição detalhada desta etapa será dada no Capítulo 4).

Atualmente, comercializa-se uma grande variedade de fotorresinas para as mais diversas aplicações. Algumas fotorresinas foram especialmente desenvolvidas para áreas como a micro-mecânica, tal como o fotorresiste SU-8 [1] [5] . Estas aplicações requerem um material que permita a deposição de filmes espessos (da ordem de dezenas de micrometros) e com propriedades mecânicas apropriadas à foto-gravação de estruturas com altíssima razão de

aspecto e resistência mecânica. Por outro lado, as aplicações em microeletrônica e micro-óptica requerem um material que apresente alta resolução espacial [1] [4] . Ou seja, a fotorresina deve ter resolução suficiente para que sejam gravadas estruturas com dimensões submicrométricas e atualmente nanométricas. Além da resolução espacial, o desenvolvimento de fotorresinas resistentes a ataques químicos [1] [4] , como soluções ácidas utilizadas na corrosão do Si ou do SiO₂, ou ainda plasmas RIE (“Reactive Ion Etching”), permitiu o emprego das fotorresinas em diferentes processos de litografia. Dentre os diversos tipos de fotorresina existem aquelas mais apropriadas à litografia com soluções ácidas assim como, materiais mais resistentes à litografia com plasma. Assim, em geral, as gravações de padrões na fotorresina constituem as etapas mais críticas em muitos processos de confecção de dispositivos. Vale ainda ressaltar que embora existam diversas aplicações voltadas à óptica e mecânica dentre outras áreas [1] , a maior parte das aplicações das fotorresinas, assim como o desenvolvimento de novos materiais, encontra-se voltada à micro-eletrônica.

Nas fotorresinas, a exposição à luz desencadeia uma reação fotoquímica que modifica a forma de ligação do composto foto-inibidor com a resina base [1] [2] [3] [4] . Neste ponto, as fotorresinas se distinguem em duas categorias: fotorresinas positivas e fotorresinas negativas. Nas fotorresinas negativas, a incidência de luz com comprimento de onda dentro da faixa de absorção, promove uma reação de polimerização, ou seja, a absorção de fótons promove a ligação do composto foto-inibidor com a resina base. Assim, nas fotorresinas negativas, as regiões expostas ficam insolúveis quando imersas em uma solução apropriada (revelador). Ocorre o inverso nas fotorresinas positivas, a absorção de fótons resulta em uma reação de quebra da ligação química do composto foto-inibidor com a matriz polimérica, as regiões expostas ficam então solúveis quando imersas em um revelador apropriado. Desse modo, uma modulação espacial de irradiância, seja proveniente da sombra geométrica de uma máscara (fotogração) ou de um padrão de interferência (litografia interferométrica), é registrada na fotorresina na forma de uma modulação espacial de solubilidade. No caso de fotorresinas positivas, durante o processo de revelação, por imersão da fotorresina em um revelador, ocorre retirada do material das regiões que foram expostas à luz. O resultado é então uma modulação espacial no relevo do filme de fotorresina. Em particular, o desenvolvimento deste trabalho deu-se utilizando fotorresinas positivas tais como a Az-1518 (fornecida pela Hoechst Celanese [6]) e a SC 1827 (fornecida pela Rohn and Haas [7]). Nestas fotorresinas a resina

base é conhecida como “Novolak” e o composto foto-inibidor é a “Diazoquinona” [1] [8] . Esta composição “Novolak+Diazoquinona” apresenta propriedades tais como boa aderência a superfícies (propicia a deposição de filmes), baixo peso molecular (resulta em uma alta resolução) e um grande batente entre as taxas de solubilidade das regiões expostas e não expostas quando imersas no revelador. Assim, a composição “Novolak-Diazoquinona” é a base para a fabricação de grande parte das fotorresinas positivas existentes atualmente.

3.1 Mecanismos de sensibilização e revelação de fotorresinas positivas

O modelo de foto-sensibilização de fotorresinas positivas foi matematicamente descrito por Dill [3] [8] [10] , considerando que a absorção do fóton desencadeia a reação de quebra da ligação do composto inibidor com a resina base. Segundo este modelo, consideremos que no filme de fotorresina exista uma concentração inicial m_{I0} de inibidor ligado à resina base com concentração m_0 . A reação química induzida pela absorção de um fóton pode ser descrita como:



sendo $h\nu$ a energia do fóton, m_I a concentração instantânea do inibidor, m_P a concentração dos produtos da reação, e C a constante cinética da reação fotoquímica também conhecida como parâmetro de Dill [3] . Assim, a concentração m_P dos produtos da reação foto-química é dada por:

$$m_P = m_{I0} - m_I \quad (3.2)$$

Neste ponto podemos considerar que a concentração do inibidor decresce à medida que o filme é exposto (durante o tempo de exposição t_{exp}) ao padrão luminoso da irradiância I_R , o que matematicamente equivale a:

$$\frac{\partial m_P}{\partial t} = -\frac{\partial m_I}{\partial t_{exp}} = C m_I I \quad (3.3)$$

Integrando a Eq. 3.3 obtém-se uma expressão para a concentração instantânea do composto inibidor:

$$m_I = m_{I0} \exp[-CI_R t_{exp}] \quad (3.4)$$

A partir das equações Eq.3.2 e Eq.3.4 descreve-se a concentração dos produtos da reação foto-química:

$$m_p = m_{I0}(1 - \exp[-CI_R t_{\text{exp}}]) \quad (3.5)$$

Lembrando que a concentração da resina base não se altera com a incidência de luz, logo $m_0 = \text{cte}$.

A etapa de revelação foi primeiramente modelada por Mack [2] [8] [10], onde em uma primeira aproximação podemos considerar que a taxa de revelação r_{rev} é diretamente proporcional à concentração m_p dos produtos da reação de foto-sensibilização:

$$r_{\text{rev}} \propto m_p = Km_p \quad (3.6)$$

onde K é uma constante característica do revelador. Substituindo a Eq.3.5 na Eq.3.6, obtém-se:

$$r_{\text{rev}} = Km_{I0}(1 - \exp[-CI_R t_{\text{exp}}]) \quad (3.7)$$

Logo, dado um filme de fotorresina com espessura inicial w_0 , durante a revelação ocorre à retirada de material proporcional ao tempo de revelação. Assim, a espessura da camada de fotorresina (w) em função do tempo de revelação (t_{rev}) pode ser expressa como:

$$w = w_0 - r_{\text{rev}} t_{\text{rev}} = w_0 - Km_{I0}(1 - \exp[-CI_R t_{\text{exp}}]) t_{\text{rev}} \quad (3.8)$$

Embora as principais características geométricas, como arranjo e periodicidade, das estruturas gravadas em relevo na fotorresina estejam relacionados com o padrão luminoso, a simulação precisa do perfil das estruturas é bastante complexa, pois depende de condições e parâmetros da exposição e revelação tais como, energia de exposição, linearidade e isotropia da etapa de revelação, etc. Alguns autores tratam detalhadamente a dependência da r_{rev} com a energia de exposição e a influência da concentração do revelador, diluição e diferentes fotorresinas, assim como a isotropia a revelação [2] [9] [10]. Contudo, é importante ressaltar que a simulação exata do perfil não é objetivo deste trabalho e que assumiremos uma aproximação simples para estimar perfil e o arranjo de estruturas em relevo na fotorresina. Nesta aproximação, a taxa de revelação descrita pela equação 3.7 engloba uma dependência linear com a concentração de produtos da foto-reação (Eq. 3.6). Embora não contemple todas as variáveis possíveis, esta aproximação nos permite, a partir de um dado padrão luminoso, estimar o relevo das estruturas resultantes em fotorresina assim como avaliar, em primeira aproximação, a evolução deste relevo com alguns parâmetros de exposição e revelação. Na

seção 3.3 abordaremos a influência da linearidade da etapa de revelação no perfil das estruturas resultantes da litografia interferométrica.

Considerando-se a exposição de um material fotossensível a um padrão luminoso I_R é conveniente definir a energia de exposição E_{exp} como o produto:

$$E_{exp}(x, y, z) = I_R(x, y, z) \cdot t_{exp} \quad (3.9)$$

logo existe uma distribuição de energia ao longo do material fotossensível que possui a mesma modulação do padrão luminoso existindo pontos de máxima e mínima energia de exposição. Assim, é conveniente assumir como parâmetro de controle das exposições o valor de máxima energia de exposição:

$$E_{max} = I_{max} \cdot t_{exp} \quad (3.10)$$

calculada com relação à posição de máxima irradiância I_{max} do padrão I_R . Assim, dada uma irradiância I_{max} , o tempo de exposição t_{exp} é controlado para obtermos diferentes valores de E_{max} .

3.2 Perfil das estruturas de gravadas em relevo por litografia interferométrica

Nesta seção descreve-se um estudo do perfil das estruturas de fotorresina resultante da projeção de um padrão luminoso avaliando a influência, além do próprio padrão, de alguns parâmetros de exposição e revelação. De acordo com os interesses deste trabalho (gravação de estruturas planares possíveis de serem utilizadas como máscara), descreve-se este estudo somente para alguns casos especiais de arranjos de estruturas tanto unidimensionais quanto bidimensionais.

Além da forma do padrão luminoso $I_R(x,y,z)$, o relevo $w(x,y,z)$ resultante na fotorresina depende das variáveis das etapas de exposição (t_{exp}) e revelação (t_{rev}), da espessura inicial do filme de fotorresina (w_0), assim como das constantes características da fotorresina (C e m_{I0}) e do revelador (K). Contudo, do ponto de vista do cálculo aproximado das estruturas em fotorresina, pode-se estimar o valor do produto Km_{I0} (Eq.2.33) assim como da constante cinética (C) para que os valores do t_{rev} e t_{exp} sejam dados próximos aos valores experimentais utilizados. Qualquer erro na estimativa destes parâmetros somente acarreta em uma discrepância entre os tempos de exposição e revelação teóricos e os experimentais, não

alterando a resposta da fotorresina às etapas de exposição e revelação, ou seja, não alterando o perfil da estrutura gravada. Os exemplos mostrados a seguir consideram o produto $Km_{10}=0,012\mu\text{m/s}$ e $C=0,002\text{cm}^2/\text{mJ}$.

3.2.1 Estruturas Unidimensionais

Estruturas unidimensionais em relevo são obtidas a partir da exposição, e posterior revelação, de um filme de fotorresina a um padrão unidimensional de irradiância I_R . Em particular, consideremos o padrão luminoso ilustrado na Figura 2.2a e descrito pela Eq.2.16 assim como o mecanismo de foto-sensibilização e revelação descritos pela Eq.3.8. Assumindo um filme de fotorresina com espessura inicial $w_0=0,7\mu\text{m}$ depositada sobre um substrato transparente* (vidro) e a projeção do padrão I_R (Figura 2.2a) sobre este filme de fotorresina durante $t_{exp}=150\text{s}$ ($E_{max}=300\text{mJ}/\text{cm}^2$), é possível estimar o perfil da estrutura em relevo na fotorresina para diferentes tempos de revelação. A Figura 3. 1a corresponde a estrutura resultante da litografia interferométrica nas condições descritas acima considerando o tempo de revelação $t_{rev}=50\text{s}$. Nestas condições o perfil estimado para a estrutura em fotorresina é aproximadamente senoidal e com periodicidade igual a do padrão luminoso projetado, neste caso $\lambda=1\mu\text{m}$. Contudo, o relevo apresenta-se invertido com relação a distribuição de irradiância do padrão luminoso (Figura 2.2a), ou seja, as regiões correspondentes aos máximos de irradiância I_{max} (franjas claras) dão origem aos vales da estrutura em relevo. Este comportamento é característico da fotorresina positiva sobre a qual se construiu o modelo matemático. Acrescendo o tempo de revelação obtêm-se os perfis mostrados Figura 3. 1b e Figura 3. 1c, respectivamente para $t_{rev}=140\text{s}$ e $t_{rev}=200\text{s}$. Nestas figuras nota-se que, à medida que cresce o tempo de revelação remove-se uma maior quantidade de fotorresina, para alguns valores do tempo de revelação remove-se toda a fotorresina nas regiões correspondentes aos máximos de irradiância. Assim, a estrutura em fotorresina passa a ser composta por várias linhas com largura da base “d” espaçadas entre si de uma distância “L”. Em toda a área definida pela distância L entre as estruturas gravadas, a superfície do substrato fica exposta. A dimensão desta janela de exposição do substrato é bastante importante quando se deseja

* Gravações sobre substratos refletivos serão tratadas no Capítulo 5.

utilizar as estruturas em fotorresina como máscara em processos de litografia do substrato, pois irá definir a área onde o substrato será litografado.

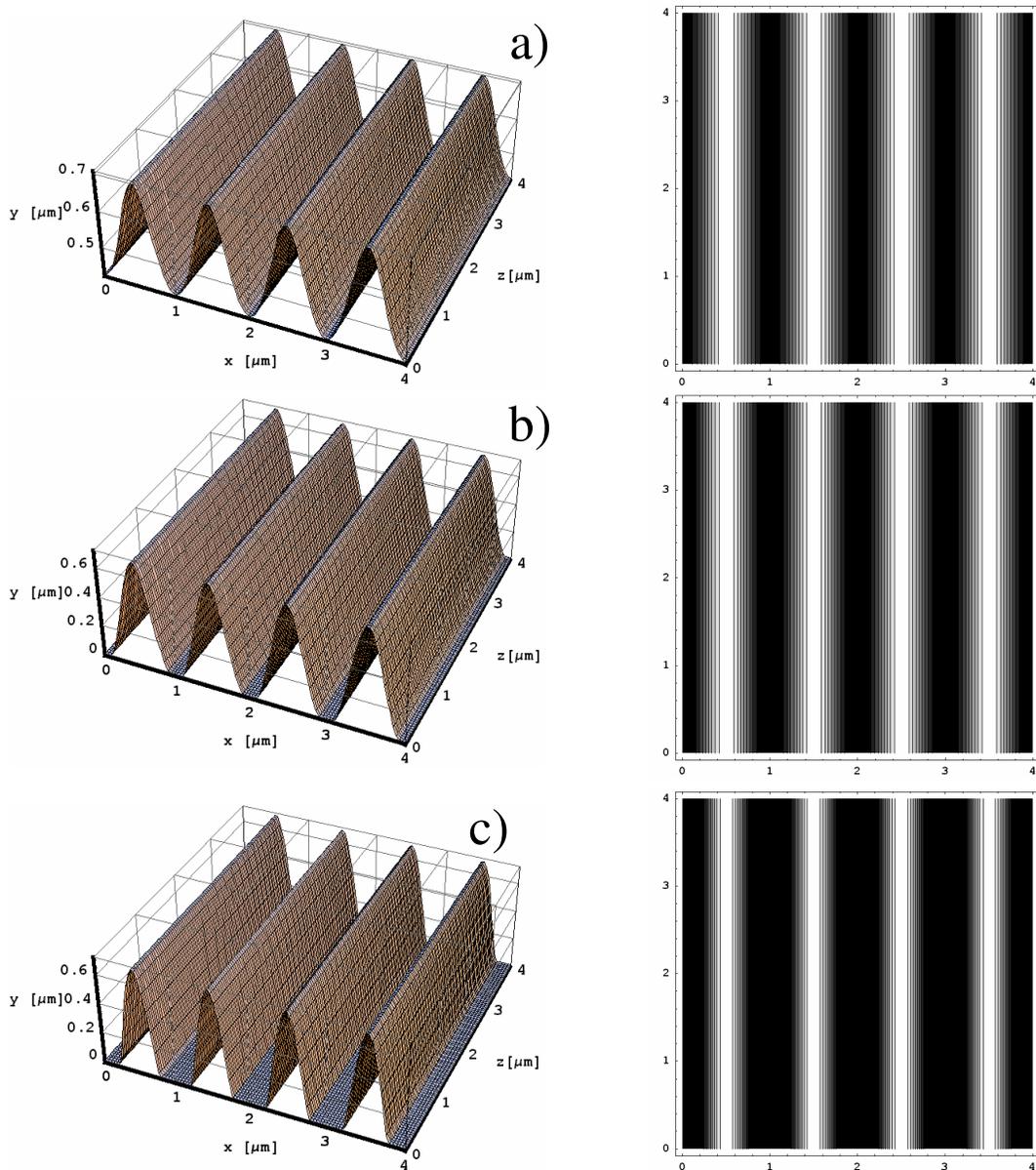


Figura 3. 1: Estruturas em relevo estimadas como resultado da exposição de um filme de fotorresina a um padrão luminoso unidimensional mostrado na Figura 2a do capítulo 2 e posterior revelação durante diferentes tempos: a) $t_{rev}=50s$, b) $t_{rev}=140s$ e c) $t_{rev}=200s$. Acrecendo o tempo de revelação ocorre à remoção da fotorresina nas regiões correspondentes aos maiores valores de irradiância do padrão I_R expondo uma região do substrato. Nos três casos considerou-se $t_{exp}=150s$ ($E_{max}=300mJ/cm^2$).

Através deste estudo pode-se então calcular a largura da base das estruturas “ d ” e a separação “ L ” como função do tempo de revelação (t_{rev}). Este resultado encontra-se na Figura 3.2 que corresponde as curvas da largura da base normalizada pelo período da estrutura (d/Λ) assim como a separação (L/Λ) em função do tempo de revelação. As curvas foram obtidas para duas diferentes condições de exposição, alterando o tempo de exposição, correspondentes a diferentes energias de exposição, $E_{max}=300mJ/cm^2$ e $E_{max}=500mJ/cm^2$. Os resultados mostrados neste gráfico auxiliam no entendimento da evolução do perfil da estrutura de fotorresina. Nota-se que as curva de d/Λ e L/Λ variam rapidamente para valores iniciais do t_{rev} , logo, nesta região o perfil da estrutura varia rapidamente. Para maiores valores de t_{rev} as curvas apresentam um comportamento assintótico. Para $E_{max}=300mJ/cm^2$ a razão d/Λ tende a assumir um valor em torno de $d/\Lambda \approx 0,45$ enquanto o espaçamento entre as linhas de fotorresina tende a $L/\Lambda \approx 0,55$. Para os casos onde $E_{max}=500mJ/cm^2$ as razões tendem a $d/\Lambda \approx 0,3$ e $L/\Lambda \approx 0,7$. Do ponto de vista prático, estes resultados estão relacionados com a reprodutibilidade das gravações. Processos de gravação que utilizam tempos de revelação na região inicial da curva não devem ser reprodutíveis, pois pequenas variações no t_{rev} acarretam em grandes discrepâncias no perfil da estrutura. Por outro lado, é extremamente interessante trabalhar com processos de gravação com tempos de revelação na região assintótica da curva. Assim, mesmo que entre diferentes processos de gravação ocorram variação no tempo de revelação, as estruturas obtidas terão perfis similares. Fica claro que o valor desta assintota, tanto para d/Λ quanto para L/Λ , depende da $E_{máx}$, assim aumentando o tempo de exposição (dose) pode-se obter estruturas com uma base mais afinada e com maior separação. Além disso, as estruturas calculadas a partir de processos cujas condições se encontram na parte assintótica da curva d/Λ , apresentam perfis verticais sendo que a utilização de estruturas com perfis verticais como máscara reduz o ruído de linha transferido durante a litografia. Nas curvas mostradas na Figura 3.2 nota-se ainda que mesmo para valores bem diferentes de $E_{máx}$ a velocidade que ocorrem as variações no perfil das estruturas é bastante similar. Visto que as regiões onde a fotorresina não é removida correspondem justamente as regiões de menor irradiância do padrão luminoso, ou seja, incrementando a $E_{máx}$ reduz-se ainda mais o tempo necessário para remover a fotorresina nos pontos de maior irradiância, contudo, não se altera significativamente a exposição da fotorresina nos pontos de menor irradiância. Assim, as variações mais sensíveis ao aumento da energia ocorrem nas regiões correspondentes às

maiores irradiâncias do padrão luminoso, ou seja, nas regiões onde a fotorresina é primeiramente removida. Este fato justifica o deslocamento temporal que existe entre as curvas (d/Λ e L/Λ) para os diferentes valores de E_{exp} , ou seja, para maiores valores de E_{exp} requer-se um t_{rev} menor para se obter o mesmo valor para d/Λ ou L/Λ .

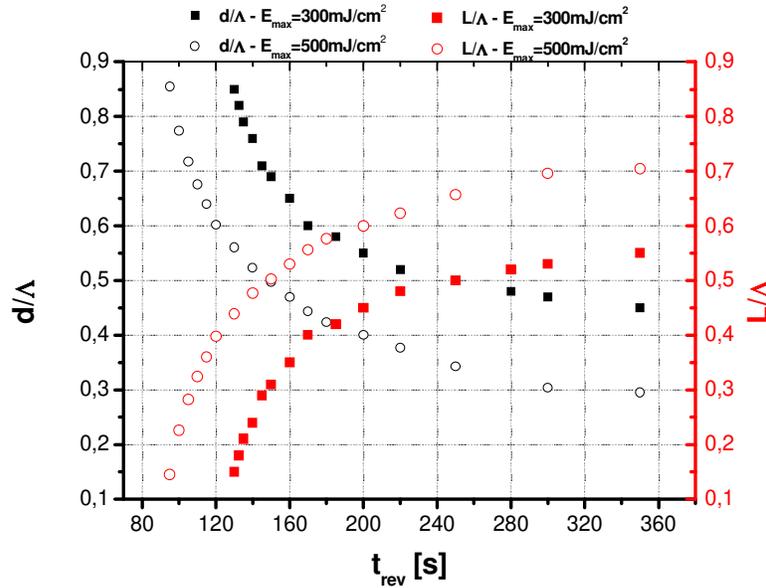


Figura 3.2: Curvas mostrando a evolução do diâmetro (d) e separação (L) das estruturas unidimensionais normalizada pelo período (Λ) em função do t_{rev} para duas energias de exposição: $E_{max}=300\text{mJ/cm}^2$ (curvas com pontos quadrados) e $E_{max}=500\text{mJ/cm}^2$ (curvas com pontos circulares). Para ambas energias de exposição às curvas apresentam o mesmo comportamento. A razão d/Λ decai com o aumento do t_{rev} tendendo a um valor mínimo dependente da energia de exposição. À medida que se reduz o diâmetro da base (d) das estruturas aumenta-se a separação entre as mesmas, logo a razão L/Λ cresce com o aumento do t_{rev} possuindo também um comportamento assintótico. Para $E_{max}=300\text{mJ/cm}^2$ a razão d/Λ tende a $d/\Lambda \approx 0,45$ enquanto o espaçamento entre as linhas de fotorresina tende a $L/\Lambda \approx 0,55$. Para $E_{max}=500\text{mJ/cm}^2$ as razões tendem a $d/\Lambda \approx 0,3$ e $L/\Lambda \approx 0,7$.

3.2.2 Estruturas Bidimensionais

O estudo dos perfis e arranjos de estruturas bidimensionais é similar ao caso unidimensional. Contudo, substitui-se o padrão luminoso unidimensional por um padrão bidimensional. Assumindo então os mesmos parâmetros da fotorresina (C e m_{i0}) e do revelador (K) e os padrões luminosos descritos na seção 2.3, podemos calcular aproximadamente os perfis dos arranjos bidimensionais de estruturas em fotorresina resultantes da projeção dos padrões luminosos apropriados. Na Figura 3.3 encontram-se alguns perfis calculados considerando-se a projeção do padrão luminoso bidimensional, mostrado na Figura 2.4a, a um filme de fotorresina ($w=0,7\mu m$) durante $t_{exp}=150s$ ($E_{max}=600mJ/cm^2$) e posterior revelação durante diferentes tempos: a) $t_{rev}=50s$, b) $t_{rev}=100s$ e c) $t_{rev}=130s$. Os relevos mostrados na Figura 3.3 correspondem a um arranjo quadrado de estruturas, onde nota-se que as estruturas em fotorresina mantêm as mesmas características geométricas (periodicidade e célula de repetição) do padrão luminoso (Figura 2.4a), a menos da inversão no relevo que é originada pelo fato de considerarmos uma fotorresina positiva. Acrescendo o tempo de revelação, nas regiões mais expostas ocorre a completa remoção da fotorresina até o limite do substrato originando estruturas similares as mostradas nas Figura 3.3b e Figura 3.3c. Para um $t_{rev}=100s$ a revelação remove a fotorresina nas regiões de maior exposição expondo algumas regiões do substrato (Figura 3.3b). Para $t_{rev}=160s$ o arranjo de estruturas passa a ser formado por estruturas de fotorresina totalmente separadas (Figura 3.3c).

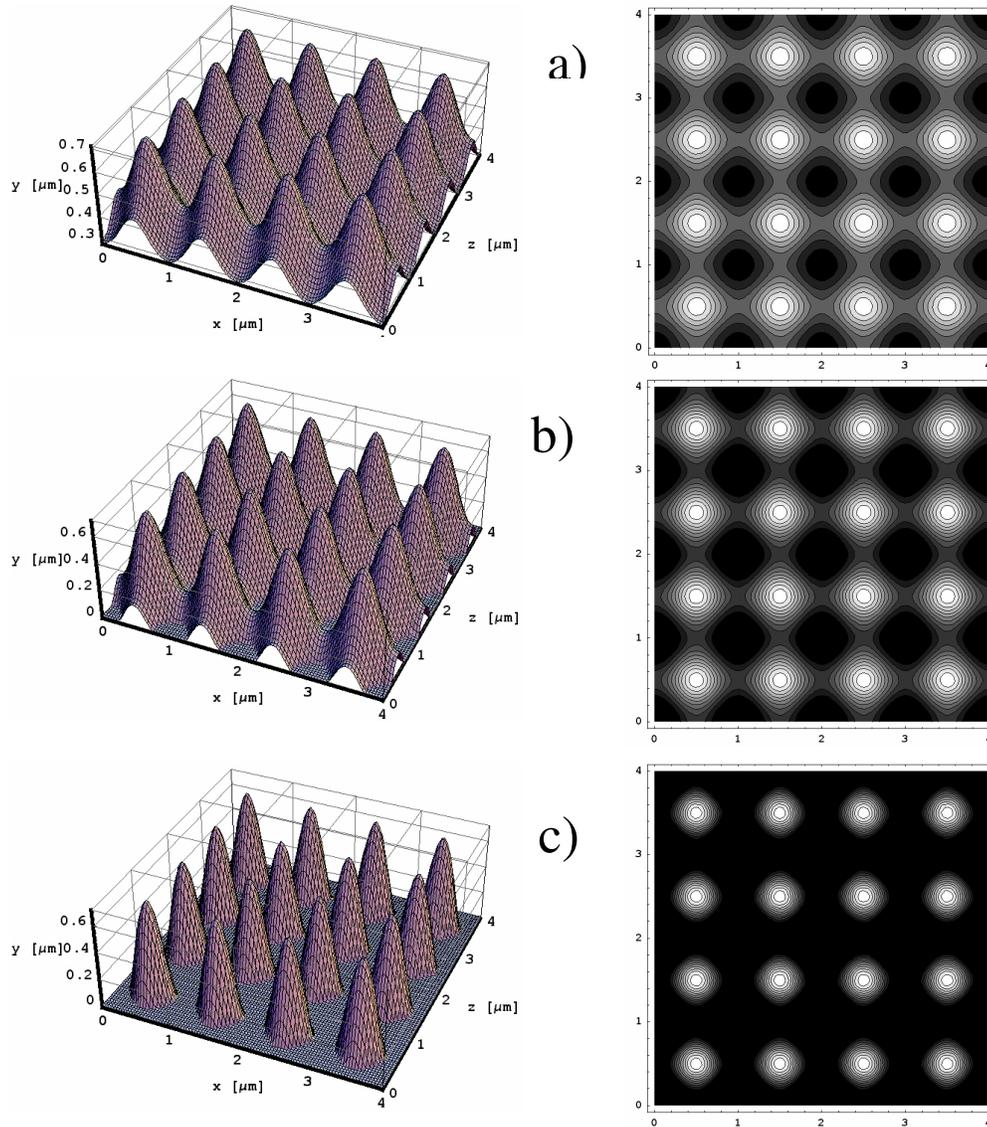


Figura 3.3: Diferentes estruturas bidimensionais em relevo na fotorresina calculadas a partir da projeção do padrão luminoso bidimensional resultantes da sobreposição de dois padrões de interferência rotados de 90° entre si (Figura 2.4a). Nos três casos assumiu-se $t_{exp}=150s$ ($E_{max}=600mJ/cm^2$), contudo diferentes tempos de revelação: a) $t_{rev}=50s$, b) $t_{rev}=100s$ e c) $t_{rev}=130s$. Nos três casos calculados, a estrutura em fotorresina mantém as características geométricas (periodicidade e célula de repetição) do padrão luminoso. Em a) nota-se que $t_{rev}=50s$ resulta em um relevo senoidal nas duas direções enquanto em b) $t_{rev}=100s$ e c) $t_{rev}=130s$ a revelação atua removendo a fotorresina deixando exposta uma área do substrato. No caso mostrado em c), o arranjo passa a ser formado por estruturas em fotorresina totalmente separadas.

Denominando a largura da base destas estruturas como d_2 e a sua separação por L_2 podem-se construir as curvas de d_2/Λ e L_2/Λ em função do t_{rev} . Estas curvas encontram-se mostradas na Figura 3.4 e correspondem à estruturas com arranjo quadrado, ou seja, igualmente espaçadas nas direções x e z, calculadas para diferentes tempos de exposição (dose): $E_{max}=300mJ/cm^2$, $E_{max}=500mJ/cm^2$ e $E_{max}=1000mJ/cm^2$. De maneira similar ao caso unidimensional, as curvas de d_2/Λ e L_2/Λ mostram que o perfil das estruturas varia rapidamente para valores iniciais do t_{rev} , à medida que se aumenta o t_{rev} estas curvas apresentam um comportamento assintótico (Figura 3.4). Para $E_{max}=300mJ/cm^2$ (curvas com pontos quadrados) as razões tendem a $d_2/\Lambda \approx 0,3$ e $L_2/\Lambda = 0,7$. Aumentando-se o tempo de exposição até $E_{max}=600mJ/cm^2$ (pontos circulares), as razões tendem a $d_2/\Lambda \approx 0,2$ e $L_2/\Lambda \approx 0,8$ enquanto para $E_{max}=1000mJ/cm^2$ (pontos em cruz) estas razões tendem para $d_2/\Lambda \approx 0,15$ e $L_2/\Lambda \approx 0,85$. O comportamento destas curvas é bastante similar ao caso unidimensional, discutido acima. Contudo, comparando os casos unidimensional e bidimensional para uma mesma E_{max} , nota-se que a razão d/Λ (unidimensional) tende a um valor maior do que d_2/Λ (caso bidimensional). O inverso ocorre se comparamos o espaçamento entre as estruturas, L/Λ tende a um valor maior que L_2/Λ . Este comportamento tem origem no fato do padrão bidimensional ser formado pela superposição de dois padrões de interferência. Assim, comparando-se padrões unidimensionais e bidimensionais, somente os pontos de máxima e mínima terão a mesma irradiância, nos demais pontos o padrão bidimensional apresenta uma maior irradiância. Conseqüentemente, durante a revelação formam-se estruturas mais afinadas no caso bidimensional, mesmo para a mesma E_{max} . De maneira geral, os resultados mostrados na Figura 3.4 indicam a reprodutibilidade do processo de litografia interferométrica, quando utiliza-se um tempo de revelação apropriado, também no caso de gravações de estruturas bidimensionais.

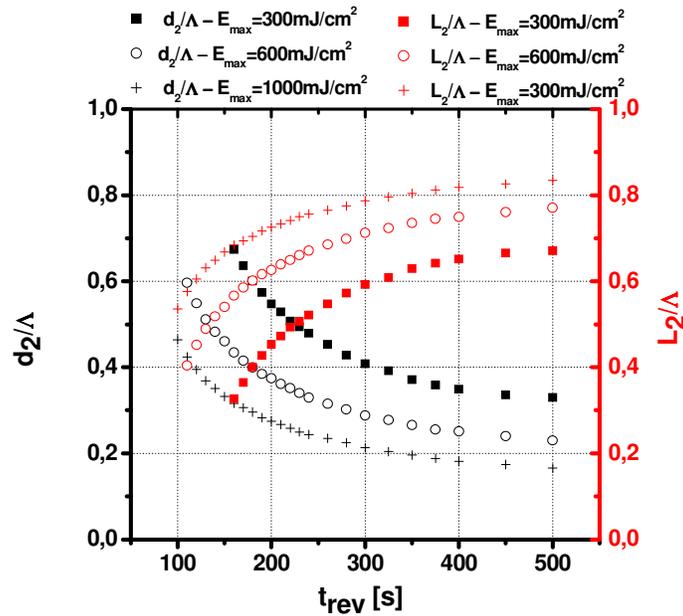


Figura 3.4: Curvas mostrando a evolução do diâmetro (d_2) e separação (L_2) das estruturas bidimensionais normalizada pelo período (Λ) em função do t_{rev} para três energias de exposição: $E_{max}=300\text{mJ/cm}^2$ (curva com pontos quadrados), $E_{max}=600\text{mJ/cm}^2$ (pontos circulares) e $E_{max}=1000\text{mJ/cm}^2$. Para as três diferentes energias de exposição às curvas apresentam o mesmo comportamento. A razão d_2/Λ decai com o aumento do t_{rev} tendendo a um valor mínimo dependente da energia de exposição. À medida que se reduz o diâmetro da base (d_2) das estruturas aumenta-se à separação entre as mesmas, logo a razão L_2/Λ cresce com o aumento do t_{rev} possuindo também um comportamento assintótico. Para $E_{max}=300\text{mJ/cm}^2$ a razão d_2/Λ tende a $d_2/\Lambda \approx 0,3$ enquanto o espaçamento entre as linhas de fotorresina tende a $L_2/\Lambda \approx 0,7$. Para os casos onde $E_{max}=500\text{mJ/cm}^2$ as razões tendem a $d_2/\Lambda \approx 0,2$ e $L_2/\Lambda \approx 0,8$, enquanto para $E_{max}=1000\text{mJ/cm}^2$ as razões tendem a $d_2/\Lambda \approx 0,15$ e $L_2/\Lambda \approx 0,85$.

A partir dos padrões luminosos ilustrados na Figura 2.6 pode-se também estimar as estruturas bidimensionais em fotorresina resultantes da projeção de três padrões de interferência com seus respectivos períodos e fases listados na Tabela 2.1. Mantendo o mesmo tempo de exposição ($t_{exp}=150\text{s}$) dos exemplos anteriores e considerando o tempo de revelação $t_{rev}=130\text{s}$ obtém-se as estruturas mostradas na Figura 3.5. Embora as três estruturas correspondam a projeções de padrões luminosos resultantes da superposição de três padrões

de interferência, a modificação na relação de fase entre estes padrões altera o padrão luminoso resultante e conseqüentemente o arranjo e o perfil das estruturas em fotorresina. A estrutura mostrada na Figura 3.5a ($\phi_3=0$), corresponde a um conjunto de estruturas em fotorresina com base triangular e dispostas em um arranjo hexagonal similar a seção reta da estrutura cristalina do grafite [11]. As estruturas mostradas nas Figura 3.5b ($\phi_3=\pi/2$) e Figura 3.5c ($\phi_3=\pi$) apresentam-se dispostas em um arranjo com a mesma geometria hexagonal. Contudo, as estruturas em fotorresina possuem bases com formato diferentes, circular no caso mostrado na Figura 3.5b ($\phi_3=\pi/2$) e triangular no caso mostrado na Figura 3.5c ($\phi_3=\pi$). Fica claro então que, no caso de três exposições co-planares mesmo que exista uma rotação entre os padrões de interferência, a projeção prévia dos dois primeiros padrões de interferência define uma referência. Assim, cada deslocamento de fase do terceiro padrão de interferência com relação aos dois primeiros resulta em um padrão luminoso diferente, conseqüentemente diferentes estruturas serão gravadas na fotorresina. Estes resultados originaram um artigo publicado na revista Optics Express [12].

As estruturas mostradas nas Figura 3.3 e Figura 3.5 exemplificam diferentes arranjos de estruturas em fotorresinas que podem ser gravadas por litografia interferométrica e posteriormente utilizadas como máscaras para etapas seguintes de litografia, deposição ou crescimento de materiais.

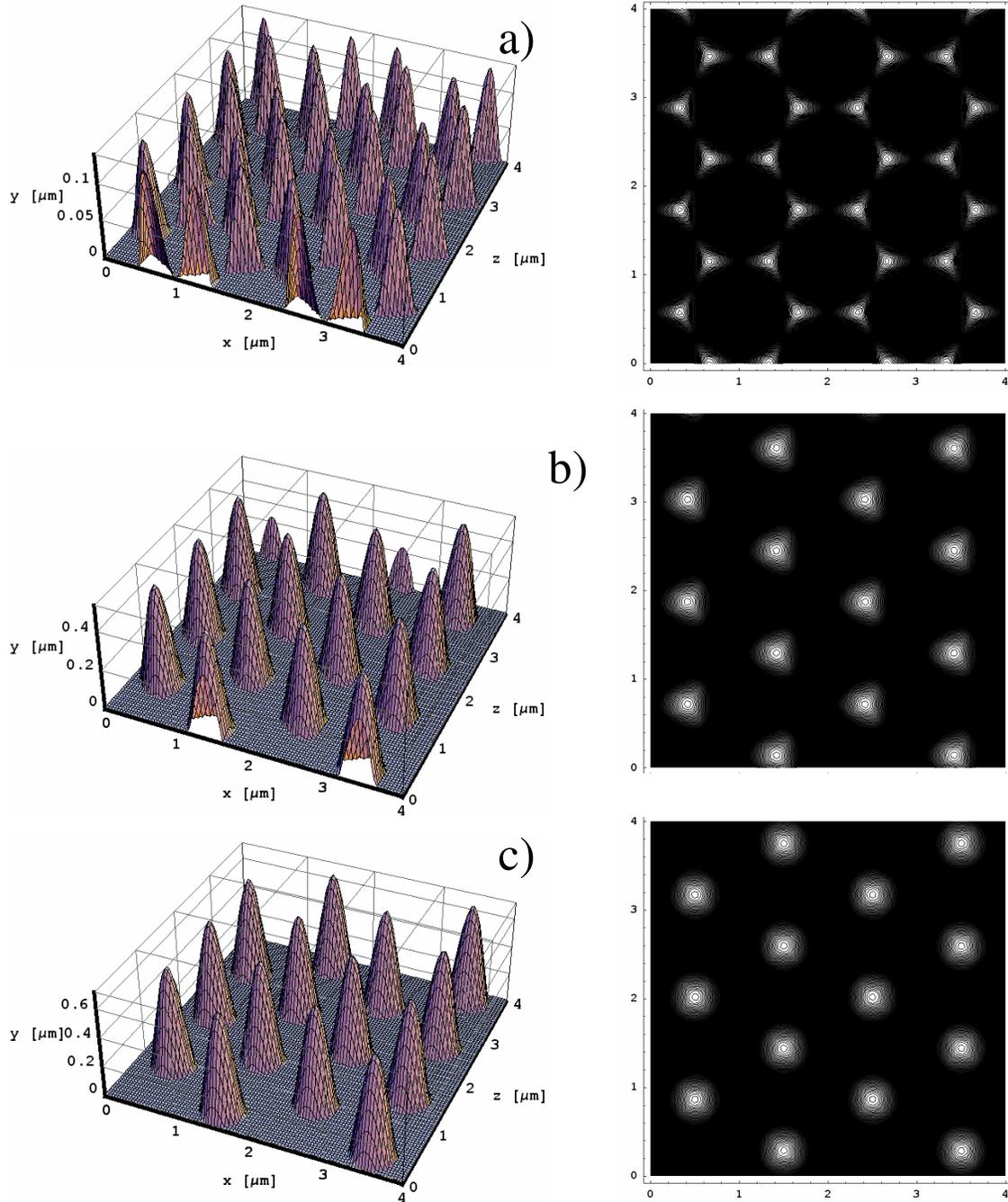


Figura 3.5: Estruturas bidimensionais em fotorresina calculadas a partir dos padrões luminosos resultantes respectivamente mostrados na Figura 2.6. Para os três casos, os arranjos de estruturas apresentam uma simetria hexagonal. Contudo, o formato da base das estruturas em fotorresina são diferentes, circular no caso mostrado em c) e triangular nos casos mostrados em a) e b).

3.3 Efeito da não-linearidade da revelação no perfil da estrutura

No modelo apresentado na seção 3.1 descrevemos a taxa de revelação (remoção) da fotorresina r_{rev} com uma dependência diretamente proporcional à concentração dos produtos da reação de foto-sensibilização. Conforme a Eq.3.7 a taxa de revelação r_{rev} possui uma dependência exponencial da energia de exposição. A curva mostrada na Figura 3.6a corresponde ao comportamento descrito pela Eq.3.7 onde verifica-se o comportamento assintótico da taxa de revelação à medida que se aumenta a energia de exposição. Nesta expressão, o decaimento da função exponencial depende da constante cinética da reação foto-química C característica do material (fotorresina). Nestas condições a taxa de revelação alcança um valor máximo dado pelo produto Km_{I0} definindo uma energia de saturação E_{sat} (Figura 3.6a). Assim, mantendo o mesmo material (C constante) e mesmas condições de exposição, diferentes perfis podem ser obtidos variando-se a diluição da fotorresina utilizada na deposição do filme (corresponde a alterar m_{I0}) ou ainda a concentração do revelador (alterando o K). Alguns autores tratam detalhadamente a dependência da r_{rev} com a energia de exposição e a influência da concentração do revelador, diluição da fotorresina e materiais com diferentes constantes C [2] [9] [10]. Além destas dependências, os resultados do autor Mello [10] descrevem as curvas experimentais $r_{rev} \times E_{exp}$ apontando que além do comportamento exponencial, correspondente à Eq.3.7, existe uma energia de limiar de revelação E_0 abaixo da qual $r_{rev}=0$. Assim, para regiões de um filme de fotorresina expostas a uma energia menor que E_0 não ocorre a remoção da fotorresina visto que $r_{rev}=0$ para $E_{exp} < E_0$. Para valores de $E_{exp} > E_0$ vale o comportamento descrito pela Eq.3.7. Incluindo o existência de uma energia de limiar, o comportamento da taxa de revelação em função da E_{exp} será descrito pela curva mostrada na Figura 3.6b.

Considerando então este comportamento descrito na Figura 3.6b é possível avaliar a influência de E_0 e E_{sat} no perfil da estrutura em fotorresina resultante da litografia interferométrica de um filme de fotorresina. Partindo das mesmas condições de exposição e revelação utilizadas nos cálculos das estruturas mostradas na Figura 3.3a e Figura 3.3b e inserindo uma energia de limiar $E_0=0,2E_{max}$ e $E_{sat}=0,8E_{max}$ obtém-se respectivamente os perfis mostrados na Figura 3.7a e Figura 3.7b. Nos perfis obtidos (Figura 3.7) pode-se observar que a presença de uma E_{sat} não interfere no perfil resultante na fotorresina. Como o

padrão luminoso possui uma distribuição senoidal de irradiância, as regiões expostas a energias superiores a E_{sat} são as regiões onde ocorre a total remoção da fotorresina. Por outro lado, a energia de limiar E_0 influencia o perfil resultante da estrutura em fotorresina. O limiar E_0 acaba por definir regiões onde a fotorresina não será removida. Assim, E_0 define o diâmetro das estruturas resultantes na fotorresina, ou seja, as estruturas tendem a estruturas cilíndricas com diâmetro d_2 correspondente a curva circular de iso-irradiância na posição onde $E_{exp}=E_0$. Utilizando a t_{rev} ilustrada na Figura 3.6b, que considera E_0 e E_{sat} , pode-se novamente construir as curvas de d_2/λ e L_2/λ em função do t_{rev} de maneira similar as curvas mostradas na Figura 3.4. Considerando as condições de exposição que resultam nos perfis mostrados na Figura 3.7 e variando o t_{rev} obtém-se as curvas $d_2/\lambda \times t_{rev}$ e $L_2/\lambda \times t_{rev}$ mostradas na Figura 3.8. Nota-se que estas curvas apresentam um comportamento similar às curvas resultantes dos cálculos onde não se considera a presença da energia de limiar E_0 (Figura 3.4). Contudo, o comportamento assintótico é bastante reforçado e para valores maiores do t_{rev} as curvas assumem um valor constante, pois E_0 define uma região onde não ocorre a remoção da fotorresina. Assim, a presença de uma energia de limiar no processo de gravação de estruturas em fotorresina reforça a reprodutibilidade das gravações visto que mesmo que ocorram pequenas variações em diferentes processos de gravação, estruturas similares serão obtidas.

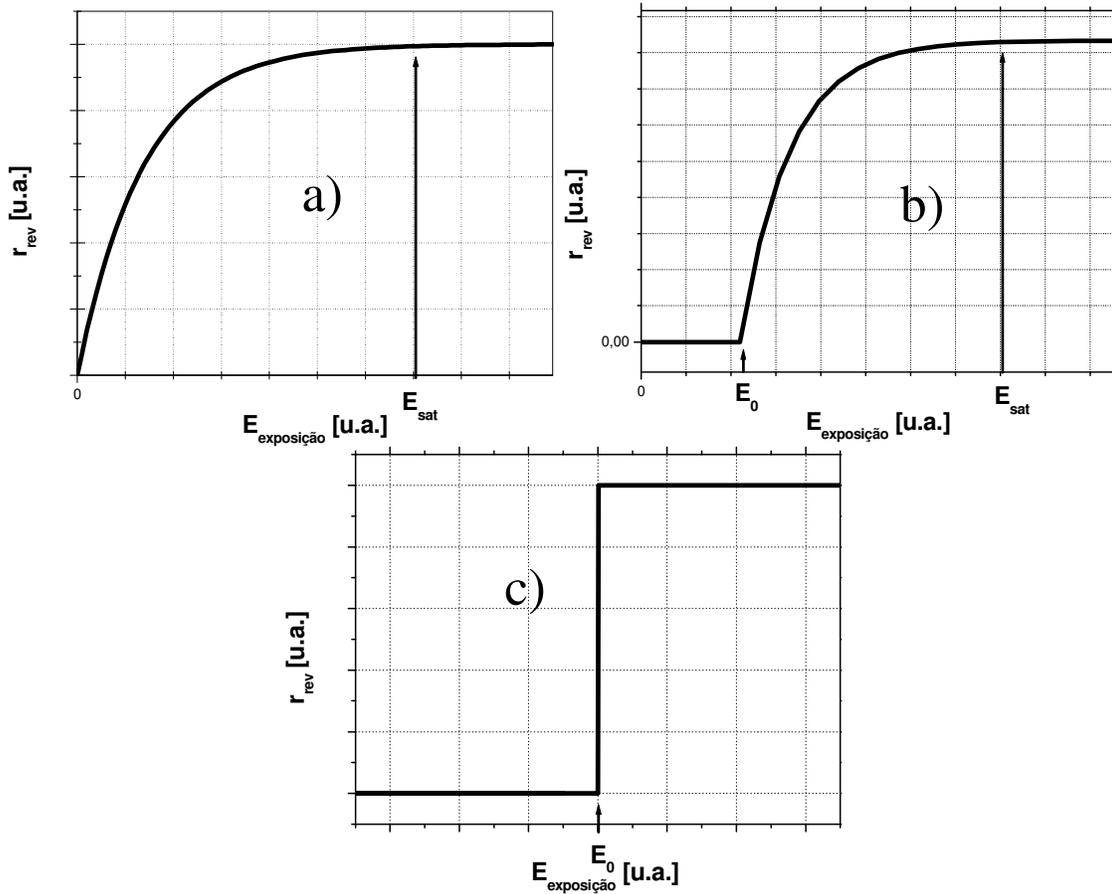


Figura 3.6: Curvas da taxa de revelação (r_{rev}) em função da energia de exposição (E_{exp}). a) curva descrita pela Eq.2.31, a taxa de revelação evolui até um valor máximo que ocorre a partir da energia de saturação, $E_{exp}=E_{sat}$. b) considerando a existência de uma energia de limiar de revelação E_0 abaixo da qual a $r_{rev}=0$, para $E_{exp}>E_0$ a taxa de revelação obedece o comportamento descrito pela Eq. 2.31 c) curva ilustrando um comportamento binário da $r_{rev} \times E_{exp}$, nesta consideração $r_{rev}=0$ para $E_{exp}<E_0$, por outro lado para $E_{exp}>E_0$ a taxa da revelação assume o valor máximo.

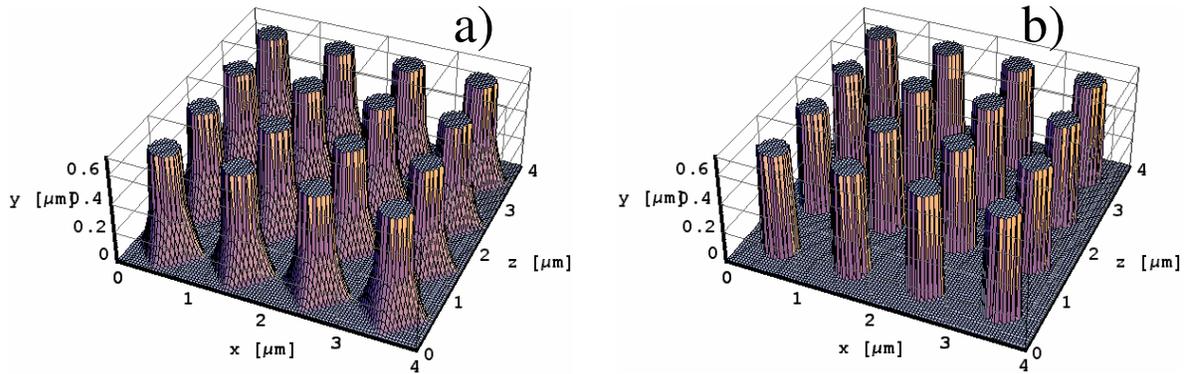


Figura 3.7: Estruturas em fotorresina calculadas a partir do padrão luminoso bidimensional (I_R), mostrado na Figura 2.4a, para diferentes tempos de revelação: a) $t_{rev}=100s$ e) $t_{rev}=130s$. Nestes cálculos considera-se o comportamento da t_{rev} descrito na Figura 3.6b assumindo a energia limiar $E_0=0,2E_{máx}$ e energia de saturação $E_{sat}=0,8E_{máx}$. Para as regiões da fotorresina onde $E_{exp}<E_0$, não ocorre a remoção da fotorresina, assim, mesmo aumentando-se o t_{rev} o diâmetro da estrutura atinge o valor mínimo $d_2=0,44\mu m$, para estas condições de exposição e revelação.

Conforme discutido anteriormente, a maioria das aplicações da gravação de estruturas em fotorresina está voltada à microeletrônica onde a estrutura em fotorresina é utilizada para delimitar regiões e/ou ser utilizada como máscara em etapas de litografia de filmes ou substrato ou ainda como máscara para a deposição ou crescimento de filmes. Nestas aplicações, onde em geral se utiliza a fotogração convencional, tem-se interesse na gravação de estruturas com paredes verticais e perfis quadrados. Assim, é de grande interesse conhecer o comportamento de $r_{rev} \times E_{exp}$ e manipular os parâmetros da fotorresina e do revelador a fim de obter um comportamento aproximadamente binário onde para $E_{exp}<E_0$ não ocorre a remoção da fotorresina e $E_{exp}>E_0$ corresponde ao valor máximo e constante da r_{rev} . Neste sentido existe até mesmo pelos fabricantes de fotorresina uma busca por materiais e processos que resultem em condições binárias. A Figura 3.6c mostra a curva de $r_{rev} \times E_{exp}$ para o caso binário que corresponde a uma condição limite da t_{rev} obtida quando E_{sat} tende E_0 . Considerando estas condições de revelação, mesmo expondo a fotorresina a um padrão luminoso com uma distribuição senoidal de irradiância, o perfil resultante será binário e a largura da estrutura em fotorresina definida por E_0 . A Figura 3.9 ilustra o cálculo de uma

estrutura considerando-se as condições de revelação binárias com $E_0=0,4E_{max}$ expostas a um padrão luminoso bi-dimensional similar ao mostrado na Figura 2.4a.

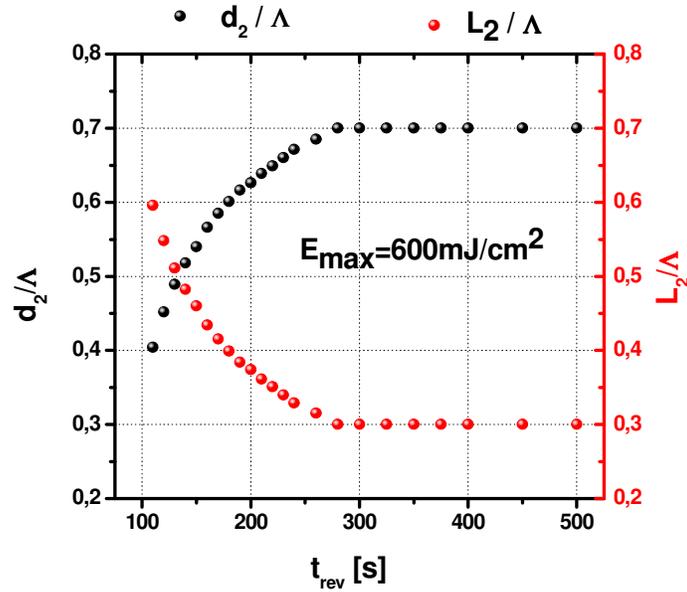


Figura 3.8: Curva do diâmetro d_2 e separação L_2 em função do tempo de revelação t_{rev} para estruturas calculadas considerando-se a energia limiar $E_0=0,2E_{máx}$ e energia de saturação $E_{sat}=0,8E_{máx}$. A consideração da E_{sat} não influencia no perfil das estruturas resultantes pois as regiões da fotorresina expostas as mais altas energias são prontamente removidas durante a revelação. Por outro lado, a energia de limiar E_0 define o mínimo diâmetro da estrutura acentuando o comportamento assintótico das curvas $d_2/\Lambda \times t_{rev}$ e $L_2/\Lambda \times t_{rev}$.

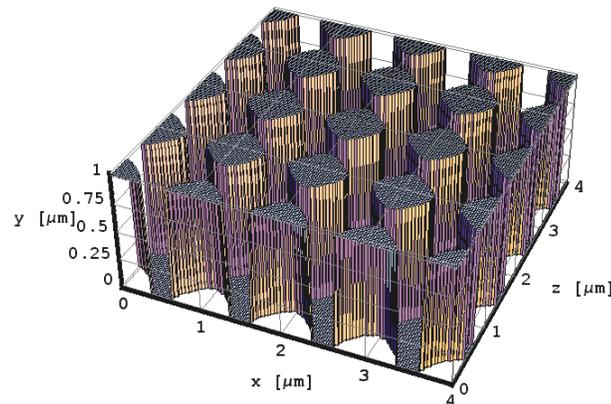


Figura 3.9: Estrutura em fotorresina calculadas a partir da exposição ao padrão luminoso bidimensional, similar ao mostrado na Figura 2.4a e condição de revelação binária considerando $E_0=0,4E_{max}$ resultando em uma estrutura com relevo também binário.

3.4 Conclusões

Neste capítulo, a partir da descrição dos mecanismos de foto-sensibilização e revelação das fotorresinas obtêm-se uma expressão analítica que permite calcular os perfis das estruturas resultantes da litografia interferométrica em filmes de fotorresina positiva. Embora existam efeitos não considerados nos modelos descritos, estas simulações permitem estudar o efeito da energia de exposição e condições de revelação nos perfis das estruturas 1D e 2D gravadas nas fotorresinas. Neste sentido, calculou-se a variação da largura da base de uma estrutura em fotorresina em função do tempo de revelação. Nas curvas obtidas verifica-se, tanto para arranjos de estruturas unidimensionais (Figura 3.2) quanto bidimensionais (Figura 3.4), o mesmo comportamento assintótico da largura/diâmetro da base da estrutura em função do t_{rev} . Este comportamento indica que variações no diâmetro da base das estruturas ocorrem mais lentamente à medida que se aumenta o t_{rev} . Do ponto de vista prático, este fato implica que pode-se ajustar os processos de exposição e revelação para se trabalhar nesta região assintótica onde pequenas variações do tempo de revelação não alterem significativamente o perfil e diâmetro das estruturas litografadas. Nesta situação, os processos de litografia interferométrica serão mais reprodutíveis e haverá menores variações das estruturas ao longo da área da amostra.

Por fim, consideramos também alguns efeitos da não-linearidade da etapa de revelação. Em particular, consideramos a evidência experimental relatada na literatura que descreve a existência de uma energia limiar E_0 , abaixo da qual a $r_{rev}=0$. Inserindo nos cálculos a energia de limiar verifica-se que o comportamento assintótico do diâmetro da estrutura em função do t_{rev} é ainda mais acentuado quanto mais não linear for o revelador. Além disso, quanto mais acentuada a assíntota, mais vertical (binária) será o perfil da estrutura gravada na fotorresina.

A existência deste comportamento assintótico também implica que existe uma relação largura/diâmetro \times período “ótimo”/assintótico que depende da energia de exposição e das condições de linearidade do revelador.

O próximo capítulo abordará as questões experimentais relacionadas à geração de padrões de franjas de interferência, preparação de filmes de fotorresina, litografia interferométrica destes filmes e a análise das estruturas resultantes por microscopia eletrônica de varredura.

3.5 Referências

- [1] M. Madou, “Fundamentals of Microfabrication”, CRC PRESS, (1997).
- [2] C. A. Mack, “Development of positive photoresists,” J. Electrochem. Soc., **134**, 148–152, (1987).
- [3] F. H. Dill, W. Hornberger, P. S. Hauge, and J. M. Shaw, “Characterization of positive photoresist,” IEEE Trans. Electron Devices, **ED-22**, 445–452, (1975).
- [4] Stephen A. Campbell, “The science and engineering of microelectronic fabrication”, Oxford University Press, Inc., second edition, (2001).
- [5] http://www.microchem.com/products/su_eight.htm
- [6] www.clariant.com
- [7] <http://www.rohmhaas.com>
- [8] Cristiano M. B. Cordeiro, “Estudo do Mecanismo de fotogravação em fotorresinas positivas utilizando-se exposições holográficas”, Tese de doutorado, IFGW/Unicamp, (2003).
- [9] Lucila H. D. Cescato, “Gravação holográfica de padrões periódicos de alta frequência espacial para a confecção de dispositivos ópticos”, Tese de Doutorado, IFGW/UNICAMP, (1987).
- [10] Bernardo de A. Mello, Ivan F. da Costa, Carlos R. A. Lima, and Lucila Cescato, “Developed profile of holographically exposed photoresist gratings”, Applied Optics, **34**, 597-603, (1995).
- [11] V. Berger, O. Gauthier-Lafaye and E. Costard, “Photonic band gaps and holography”, J. Appl. Phys., **82**, 60-64, (1997).
- [12] J. W. Menezes, L. Cescato, E. J. de Carvalho, and E. S. Braga, “Recording different geometries of 2D hexagonal photonic crystals by choosing the phase between two-beam interference exposures”, Optics Express, **14**(19), 8578-8583, (2006).

CAPÍTULO 4

LITOGRAFIA INTERFEROMÉTRICA

SOBRE SUBSTRATOS DE VIDRO

4.1 Introdução

Este capítulo dedica-se a descrição dos aspectos experimentais relacionados à gravação de nano-estruturas em fotorresina por litografia interferométrica. Em linhas gerais, o processo de litografia interferométrica consiste na projeção de um padrão luminoso a um filme de fotorresina gerando, após a etapa de revelação, estruturas de fotorresina em relevo. Neste capítulo detalha-se então cada etapa da litografia interferométrica finalizando com os resultados de gravações de nano-estruturas em fotorresina a partir de padrões luminosos similares aos calculados no Capítulo 2.

4.2 Preparação de filmes de fotorresina

Nas diversas gravações de estruturas realizadas ao longo deste trabalho foram utilizados dois diferentes substratos, lâminas de vidro ou lâminas de silício previamente oxidadas, sendo a escolha voltada ao tipo de aplicação a que se destinam as estruturas a serem gravadas. A preparação dos substratos consiste na realização de uma limpeza apropriada e, em alguns casos, a deposição de uma camada que promove a adesão do filme de fotorresina. Os substratos de vidro, em geral lâminas de microscópio, são previamente limpos com acetona e sabão neutro sendo posteriormente secos em estufa. A preparação de substratos de silício será descrita no capítulo 5.

Conforme descrito no capítulo 2, as fotorresinas são comercializadas na forma de um líquido viscoso. Assim, existem diferentes técnicas de deposição de filmes de fotorresina [1] tais como “dip-coating”, “spray-coating”, “roller-coating” e “spin-coating”. Dentre estas

técnicas, a mais utilizada é a técnica de “spin-coating” [1] que consiste na deposição da fotorresina líquida na região central de um substrato que por centrifugação é espalhada na superfície. A espessura do filme formado depende basicamente da viscosidade da fotorresina, do tempo de centrifugação e da velocidade de centrifugação. Assim, dada uma fotorresina, a espessura de um filme pode ser variada simplesmente pela velocidade de rotação o que torna bastante viável a utilização desta técnica de deposição. Em nosso caso, utilizamos um “spinner” fabricado pela Headway Reseach Inc. que permite velocidades de rotação entre 1000rpm e 10000rpm. No decorrer do desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas duas fotorresinas positivas, Az1518 (Hoechst Celanese) [2] e a SC1827 (Rohn and Haas) [3]. A fotorresina Az1518 foi utilizada diluída na proporção 1:1 em AZ thinner (fornecido pela Hoechst Celanese) [2] o que permite a deposição de filmes com espessura entre 0,7 μ m (1000rpm) e 0,3 μ m (10000rpm), sempre mantendo um tempo mínimo de centrifugação de 30s. Para a preparação de filmes da fotorresina SC1827, utilizou-se este material diluído 1:1 em AZ Thinner.

Após a centrifugação da fotorresina sobre o substrato, estes são inseridos em uma estufa e mantidos a temperatura de 70°C durante 20 minutos. Nesta etapa, denominada “pré-bake”, ocorre à volatilização do solvente e conseqüentemente a formação do filme polimérico de fotorresina. Após a etapa de “pré-bake” os filmes estão prontos para serem expostos ao padrão luminoso.

4.3 Exposição

Nesta etapa os filmes de fotorresina são expostos a padrões de interferência. Na proposta deste trabalho, os filmes de fotorresina podem ser expostos múltiplas vezes a padrões de interferência, sendo que entre cada exposição pode-se alterar a periodicidade do padrão ou ainda seu ângulo de projeção. Uma vez que é válida a sobreposição linear de padrões de interferência dentro do filme de fotorresina, expor o filme a vários padrões de interferência é similar à exposição a um padrão luminoso composto pela sobreposição de padrões de interferência com modulação senoidal. Assim, a seguir são descritas a geração de padrões de interferência, o posicionamento dos filmes de fotorresina e as possíveis rotações entre cada exposição.

A geração de um padrão de interferência consiste na superposição, em uma região do espaço, de duas ondas coerentes entre si. Uma montagem óptica construída com tal função é denominada interferômetro [4]. O interferômetro utilizado neste trabalho encontra-se representado na Figura 4.1 e montado no Laboratório de Óptica do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW/UNICAMP). Como fonte de luz é utilizada a linha $\lambda_0 = 457,9$ nm de um laser de Argônio (Spectra Physics mod. 2020). O feixe emitido pelo laser é dividido por um “Beam Splitter” passando a percorrer caminhos diferentes, denominados braços do interferômetro. Estes braços devem ser balanceados, ou seja, terem o mesmo caminho ótico. Em cada um dos braços existe um sistema de expansão e filtragem espacial do feixe, formado por uma objetiva e um “pin hole” posicionado no foco desta objetiva. A colimação dos feixes é feita por dois espelhos esféricos (Figura 4.1) cujas posições focais correspondem às posições dos “pin-holes”. Depois de colimado cada feixe possui um diâmetro aproximado de 10 cm onde a homogeneidade da irradiância nesta área depende da escolha da objetiva: quanto maior a potência da objetiva, menor a irradiância coletada pelos espelhos e mais homogêneo é o feixe. O uso de uma óptica refletiva, ao invés de refrativa, para a colimação dos feixes permite obter frentes de ondas planas com baixa distorção. Este fato reflete nas características do padrão de interferência gerado, que em nosso caso é composto por uma distribuição senoidal de irradiância entre planos de máxima (franja clara) e mínima irradiância (franja escura), conforme descreve a Eq. 2.6. Com a óptica utilizada neste interferômetro estima-se que a distorção, ou entortamento, das franjas de interferência ao longo da área da amostra seja menor que $\lambda_0/10$. Nota-se ainda que nesta configuração interferométrica os braços são longos e paralelos sendo a região de interferência localizada sobre a linha bissetriz do ângulo de interferência (2θ) formado entre os feixes refletidos pelos espelhos colimadores (Figura 4.1). Este tipo de geometria do interferômetro permite variar facilmente o período do padrão de interferência (Eq.2.24) que, neste caso, pode ser escolhido desde $0,3\mu\text{m}$ até $1,7\mu\text{m}$.

Por outro lado, interferômetros com grandes braços são extremamente susceptíveis a perturbações de fase que se traduzem na instabilidade do padrão de interferência. Estas perturbações têm origem em variações desiguais nos caminhos óticos percorrido pelos feixes ao longo dos braços do interferômetro, tendo como possíveis causas: variações térmicas, vibrações mecânicas nos componentes da montagem, correntes de ar, etc. Do ponto de vista prático, a instabilidade do padrão de interferência impossibilita a gravação de estruturas profundas (hologramas “borrados”) assim como torna irreprodutíveis as gravações (natureza

aleatória das perturbações). Como este problema é bastante crítico para a holografia e interferometria em geral, várias técnicas têm sido desenvolvidas visando a compensação destes ruídos e a estabilização do padrão de interferência. Este assunto foi amplamente tratado no Lab. De Óptica do IFGW/UNICAMP onde o desenvolvimento e aplicação de um sistema “fringe locker” ou sistema de estabilização foi tema de vários trabalhos [5][6][7]. Assim, acoplado ao interferômetro utilizado existe então um sistema de estabilização do padrão de interferência, composto por um “loop” opto-eletrônico de detecção e realimentação capaz de detectar deslocamentos do padrão de interferência e através de um atuador piezo elétrico (PZT) corrigir a posição do padrão de interferência [5][6][7]. A operação deste sistema, baseado em uma detecção síncrona do sinal de auto-difração [5][6][7] do holograma que está sendo gravado, permite ainda atuar diretamente na fase do padrão de interferência, ou seja, o sistema é sensível a fase das ondas incidentes no filme de fotorresina [5][6][7]. Através deste sistema pode-se então modificar a relação de fase entre os diferentes padrões de interferência utilizados na exposição do filme de fotorresina [5][6][7][8].

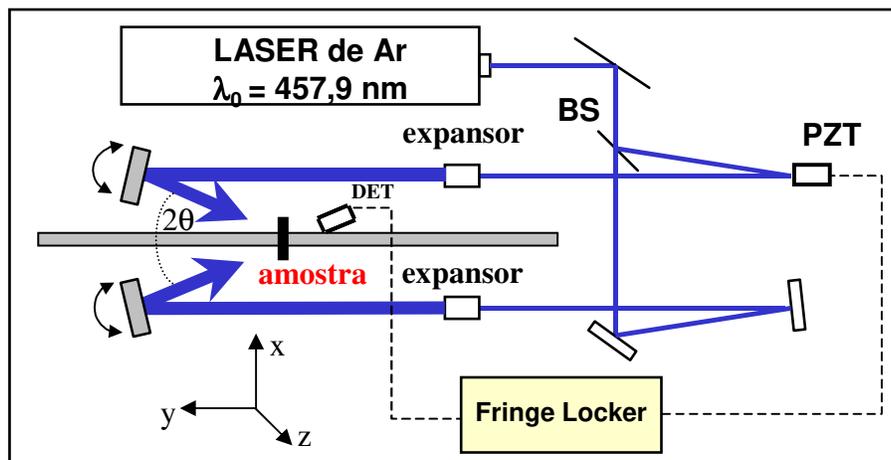


Figura 4.1: Esquema do interferômetro (montagem holográfica) utilizado para a geração de padrões de interferência e exposição dos filmes de fotorresina. A montagem é composta por um sistema óptico (interferômetro) associado a um sistema eletrônico (“Fringe Locker”) que permite manter fixo o padrão de interferência durante a exposição. O fotodetector e o espelho PZT são as interfaces opto-eletrônicas deste sistema, responsáveis respectivamente por detectar o sinal de auto-difração durante a exposição e atuar no braço do interferômetro compensando os deslocamentos do padrão de interferência.

Antes de iniciar as gravações, as amostras (substratos cobertos com fotorresina) são montados em um porta-amostra convenientemente projetado para permitir a rotação da

amostras entre gravações e a detecção do sinal de auto-difração proveniente do filme de fotorresina [5][6][7][8]. Os porta-amostras utilizados neste trabalho encontram-se mostrados na Figura 4.2. O porta amostra mostrado na Figura 4.2a permite a rotação da amostra em torno do eixo y e em ângulos pré-definidos em uma peça de alumínio (peça de cor preta) que pressiona o substrato contra um bloco de vidro. Para os casos onde são utilizados substratos de vidro, sobre o bloco de vidro, e na região onde ficará o substrato, é colocada uma pequena gota de glicerina. Ao assentar o substrato sobre a glicerina a gota se espalha formando uma película entre o substrato e o bloco de vidro. Como o índice de refração da glicerina é próximo ao índice de refração do vidro, esta película de glicerina elimina os efeitos de reflexão da face posterior do substrato (no caso de substratos de vidro) [9], reflexões estas que podem gerar padrões de interferência espúrios a gravação. O porta-amostras mostrado na Figura 4.2b ainda está em desenvolvimento, é composto por dois goniômetros que permitem rotações em torno dos eixos y e z de ângulos quaisquer. Contudo, ainda é necessário acoplar a este porta-amostra o bloco de vidro utilizado na redução das reflexões no substrato de vidro.

Antes do início das gravações, o interferômetro é configurado de acordo com o período do padrão de interferência desejado, alinha-se o fotodetector para a detecção e operação do sistema de estabilização e mede-se a irradiância de cada feixe. O porta-amostras, contendo o filme de fotorresina, é então posicionado na região onde ocorre a interferência dos feixes (sobre a reta bissetriz do ângulo 2θ). Uma vez conhecida a irradiância de cada feixe dos braços do interferômetro, a energia de exposição máxima (Eq. 3.10) é controlada através do tempo de abertura de um obturador (tempo de exposição). Após cada exposição pode-se atuar no porta-amostra promovendo as rotações do filme de fotorresina em relação ao padrão de interferência (em torno do eixo y o que modifica o valor de (β)). Após as exposições, o substrato é retirado do porta-amostras, segue-se então para a etapa de revelação. Vale ressaltar que as fotorresinas utilizadas neste trabalho não precisam passar por qualquer processo de “pós-bake” antes da revelação.

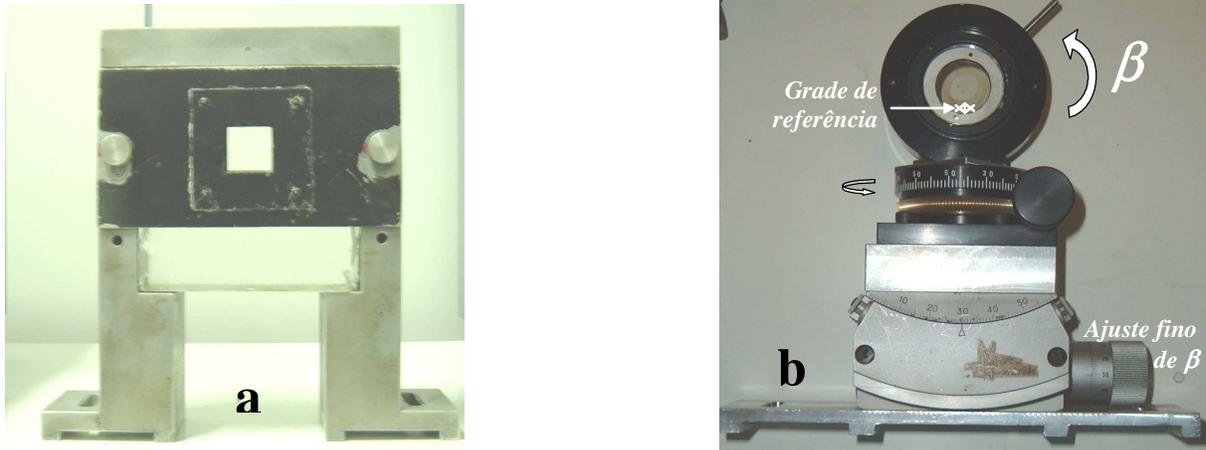


Figura 4.2: Fotografias dos porta-amostras utilizados para o posicionamento dos filmes de fotorresina na região de interferência dos feixes do interferômetro. O porta-amostra mostrado em a) permite rotações em torno do eixo y e de ângulos definidos na peça metálica que pressiona o substrato contra o bloco de vidro. O porta amostra mostrado em b) é mais versátil permitindo rotações em torno dos eixos y e z de ângulos quaisquer que podem ser ajustados através de parafusos micrométricos.

4.4 Revelação

A etapa de revelação consiste basicamente na imersão do filme de fotorresina em um revelador apropriado [1]. Em nosso caso utilizamos os reveladores Az-351 e MIF-312, ambos fornecidos pela Hoechst Celanese. Em geral utilizamos estes reveladores diluídos em água deionizada, na proporção 1:3 no caso do Az-351 e na proporção 1:1 para o revelador MIF-312. Imediatamente após a imersão no revelador mede-se o tempo de revelação. Por fim, o substrato é lavado em água deionizada para limpeza e remoção de resíduos de revelador. Embora simples esta etapa é crucial para o sucesso das gravações. Deve-se atentar para o preparo da solução de revelador, a agitação das amostras dentro do revelador, o tempo de revelação assim como a temperatura do revelador que altera significativamente a taxa de revelação.

Após a revelação obtêm-se estruturas gravadas no relevo do filme de fotorresina, estruturas estas que serão aplicadas na confecção de dispositivos micro-eletrônicos ou elementos ópticos, assuntos tratados nos capítulos 6 e 7.

4.5 Análise das estruturas obtidas

Após a etapa de revelação, pode-se analisar o perfil e arranjo das estruturas gravadas através de imagens de microscopia eletrônica de varredura. Para isto, dispomos de um microscópio eletrônico (MEV) Jeol JSM-5410, que permite ampliações de até 75.000 vezes com boa resolução. Com este equipamento é possível fazer imagens em diferentes perspectivas, desde uma vista superior do arranjo de estruturas até a imagem da seção transversal das estruturas (“cross-section”). Estes tipos de imagens são particularmente úteis na análise, tanto qualitativas como quantitativas, da geometria do arranjo de estruturas (vista superior) e do perfil da estrutura em fotorresina. Os parágrafos seguintes contem condições de gravação e imagens de microscopia eletrônica de estruturas que exemplificam os resultados obtidos.

Estruturas unidimensionais resultam da litografia interferométrica de um filme de fotorresina, exposto ao um padrão luminoso no qual a irradiância é modulada em uma única direção, conforme abordamos nas seções 2.2 e 3.2.1. Considerando o caso mais simples de uma única exposição, diferentes estruturas podem ser obtidas, seja variando a periodicidade do padrão de interferência seja variando as condições de exposição e revelação.

A Figura 4.3 mostra as imagens de microscopia eletrônica de estruturas unidimensionais gravadas em filmes de fotorresina AZ1518 (diluída 1:1 em Az thinner) com espessura $w \approx 0,76 \mu\text{m}$. Em todos casos mostrados na Figura 4.3, os filmes foram exposto a um padrão de interferência com período $\Lambda_I = 1 \mu\text{m}$ e energia $E_{max} = 400 \text{ mJ/cm}^2$, contudo diferentes tempos de revelação por imersão em Az 351 (diluído 1:3 em água). A estrutura mostrada na Figura 4.3a foi obtida com $t_{rev} = 25 \text{ s}$ e possui um perfil senoidal com altura $h \approx 0,5 \mu\text{m}$. As estruturas seguintes foram obtidas crescendo o tempo de revelação, respectivamente $t_{rev} = 30 \text{ s}$ (Figura 4.3b), $t_{rev} = 45 \text{ s}$ (Figura 4.3c) e $t_{rev} = 60 \text{ s}$ (Figura 4.3d). A estrutura mostrada em Figura 4.3b possui altura $h \approx 0,6 \mu\text{m}$ enquanto as mostradas nas Figura 4.3c e Figura 4.3d possuem a mesma altura $h \approx 0,76 \mu\text{m}$. Nestes últimos dois casos a revelação atua nas regiões expostas a maiores energias, removendo a fotorresina até o limite do substrato. No arranjo mostrado na Figura 4.3c as estruturas possuem diâmetro da base $d \approx 0,75 \mu\text{m}$ e separação $L \approx 0,25 \mu\text{m}$ enquanto no caso mostrado na Figura 4.3d as estruturas encontram-se separadas de $d \approx 0,65 \mu\text{m}$ e com diâmetro da base de $L \approx 0,35 \mu\text{m}$. Estruturas como as mostradas na Figura 4.3d são particularmente interessante para as aplicações deste trabalho, visto que, pode-se utilizar estas

estruturas em fotorresina como máscara, permitindo a sua utilização em etapas de litografia, deposição ou crescimento de materiais.

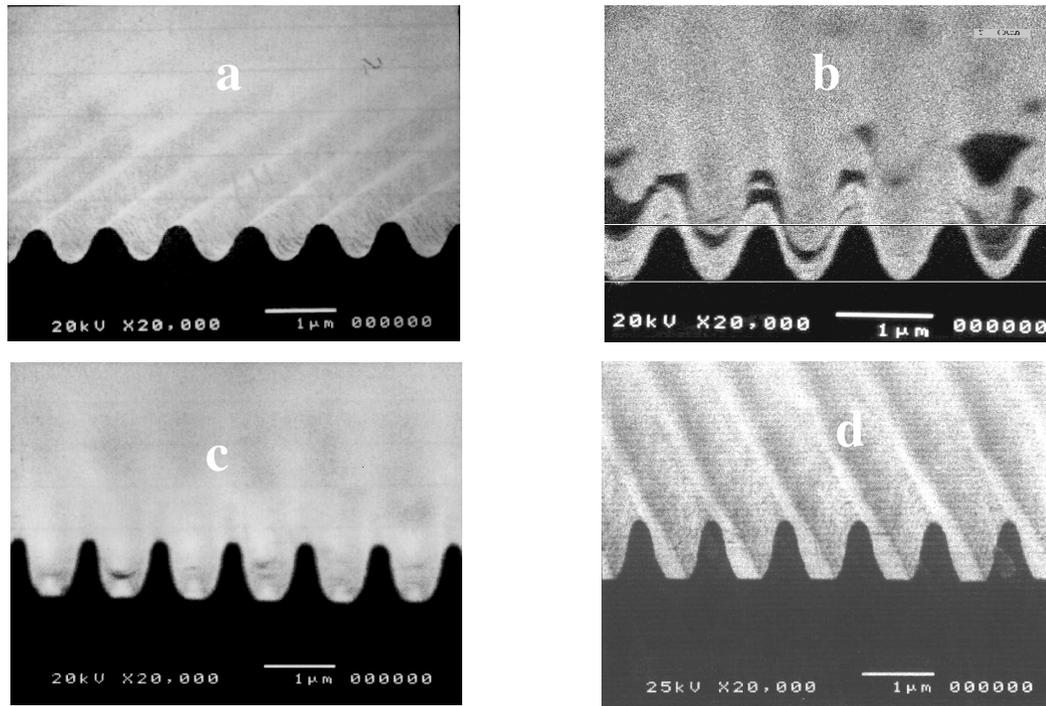


Figura 4.3: Imagens de microscopia eletrônica mostrando estruturas unidimensionais resultantes da litografia interferométrica de filmes de fotorresina Az1518 (diluída em thinner na proporção 1:1) de espessura $w \approx 0,8 \mu\text{m}$, depositada sobre substratos de vidro.

A Figura 4.4 mostra a micrografia SEM de uma estrutura unidimensional de alta razão de aspecto (altura/ largura da base ≈ 4). Neste caso em particular, utilizou-se um filme de fotorresina Az1518 concentrada, depositada sobre o substrato de vidro por centrifugação a 9000rpm resultando em um filme de espessura $w_0 = 1,4 \mu\text{m}$. Para a sua litografia foi necessário projetar o padrão de franjas de interferência com $E_{max} = 600 \text{mJ}/\text{cm}^2$ seguida da revelação em Az 351 (1:3) durante $t_{rev} = 60 \text{s}$. Nesta estrutura em fotorresina (Figura 4.4) podem-se notar dois efeitos que modificam seu perfil: a não-linearidade dos processos de exposição/revelação e a isotropia do processo de revelação. As condições de gravação e revelação somadas a utilização de um filme de fotorresina concentrada correspondem a condições não-lineares que resultam em um perfil com topo de forma quadrada. Por outro lado, a litografia de um filme espesso requer um tempo de revelação alto e assim, a característica isotrópica do processo de revelação úmido evidencia-se no abaloamento do perfil da estrutura nas proximidades da metade da altura deste relevo.

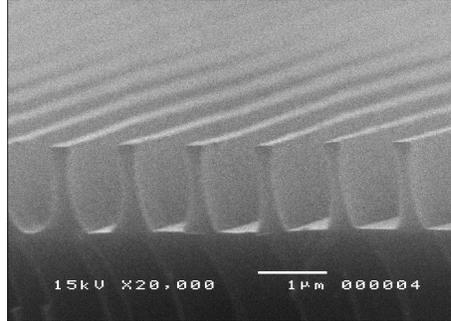


Figura 4.4: Estrutura unidimensional gravada por litografia interferométrica em um filme de fotorresina Az 1518 concentrada de espessura $w_0=1,4\mu\text{m}$. Esta estrutura apresenta alta razão de aspecto, altura/largura da base ≈ 4 .

A gravação de estruturas bidimensionais envolve necessariamente duas ou mais exposições ($n > 1$) do filme de fotorresina ao padrão de interferência. Em particular, tratamos neste trabalho da gravação de estruturas utilizando-se duas ($n=2$) ou três ($n=3$) exposições do filme de fotorresina. Em ambos os casos entre cada exposição o substrato é rotado, em torno do eixo y , de um ângulo β .

Para os casos onde se utilizam duas exposições, diferentes arranjos podem ser obtidos variando-se tanto o ângulo de rotação β quanto à periodicidade de cada padrão de interferência, conforme discutido no Capítulo 2. Na Figura 4.5 encontram-se mostrados duas microscopias eletrônicas de estruturas gravadas pela litografia interferométrica de filmes de fotorresina. Em ambos casos, entre a primeira e a segunda exposição o filme foi rotado de 90° em torno do eixo y ($\beta_1=0^\circ$ e $\beta_2=90^\circ$). Contudo, os arranjos de estruturas se diferenciam na periodicidade do padrão de interferência. O arranjo de estruturas mostrado na Figura 4.5a foi gravado expondo o filme de fotorresina a padrões de interferência com periodicidade $\Lambda_1=\Lambda_2=1\mu\text{m}$ e corresponde a um arranjo quadrado de estruturas com altura $h\approx 0,75\mu\text{m}$ e diâmetro da $d_2=250\text{nm}$. Neste arranjo as estruturas estão distribuídas ao longo do substrato com uma densidade de 10^6 estruturas/ mm^2 mostrando que além da obtenção de estruturas com dimensões diminutas gravam-se arranjos de estruturas com altíssima densidade. As condições de gravação/revelação deste arranjo foram: filme de Az1518(1:1) com $w_0=0,76\mu\text{m}$, $E_{\text{máx}}=600\text{mJ}/\text{cm}^2$ e revelação em Az351 (1:3) durante 30seg. A microscopia mostrada na Figura 4.5b corresponde a uma vista superior deste arranjo mostrando que as estruturas estão dispostas em um arranjo de simetria quadrada. As estruturas mostradas na Figura 4.5c e Figura 4.5d correspondem a um processo de gravação similar, contudo utilizando padrões de

interferência com periodicidade $A_1=A_2=380nm$ o que resulta em um arranjo de simetria quadrada com densidade de $2,6 \times 10^6$ estruturas/mm². Neste caso utilizou-se filme de Az1518(1:1) com $w_0=0,3\mu m$, $E_{m\acute{a}x}=600mJ/cm^2$ e revelação em Az351 (1:3) durante 30seg. As estruturas gravadas possuem bases com diâmetros da ordem de 300nm. Com esta periodicidade do padrão de interferência ($A_1=A_2=380nm$) a litografia de estruturas bem definidas e separadas é bastante difícil. Mesmo reduzindo a espessura do filme de fotorresina, não foi possível obter estruturas com maior separação, este fato sugere estarmos projetando um padrão de interferência com periodicidade próxima à resolução desta fotorresina.

A Figura 4.6 mostra uma micrografia SEM de um arranjo de estruturas resultantes da projeção de dois padrões de interferência, rotados entre si de 90° graus, condições de gravação similares às descritas acima, contudo com diferentes periodicidades $A_1=1,5\mu m$ e $A_2=0,5\mu m$. Como pode ser visto pela imagem de vista superior (Figura 4.6) o arranjo resultante possui simetria retangular.

Embora as estruturas aqui mostradas exemplifiquem a gravação de arranjos com simetria quadrada e retangular, arranjos com simetria hexagonal podem ser gravados alterando o ângulo de rotação β , promovendo rotações de 60° ($\beta_1=0^\circ$ e $\beta_2=60^\circ$, conforme descrito no capítulo 2). Exemplos de arranjos de estruturas com simetria hexagonal podem ser visto na referência [10].

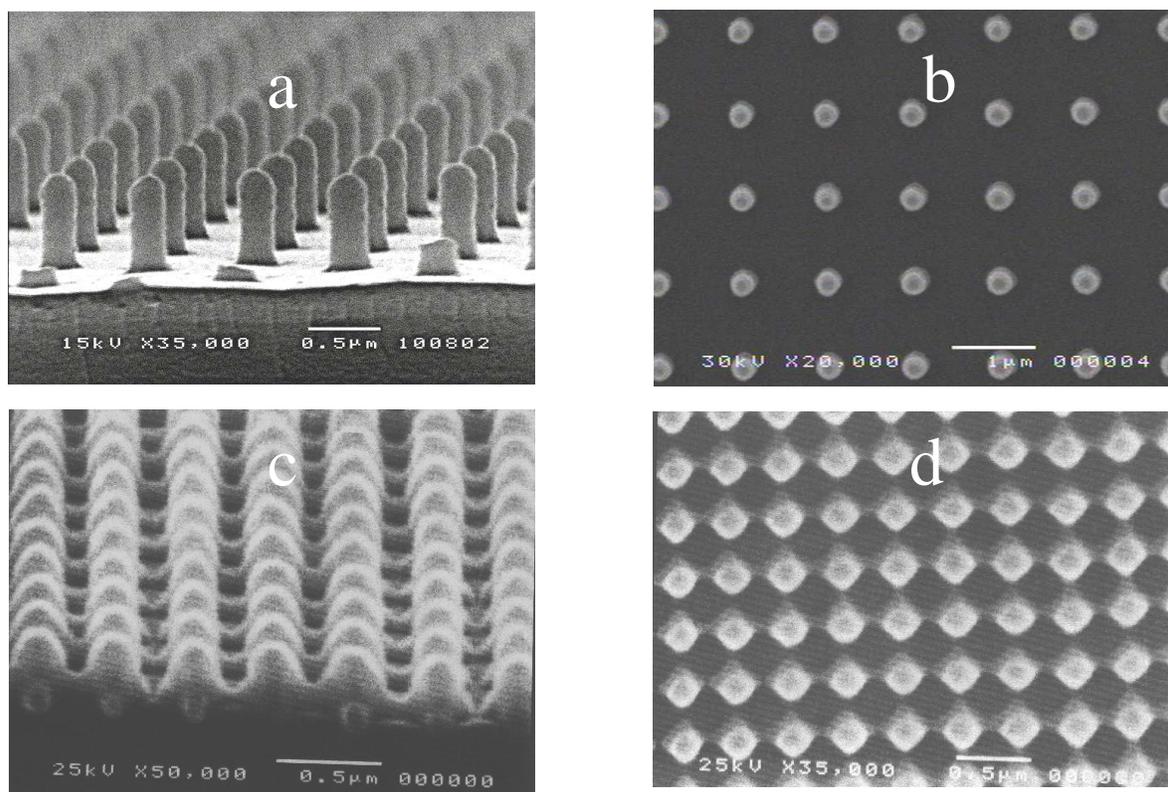


Figura 4.5: Arranjos de estruturas bidimensionais gravados por litografia interferométrica de filmes de fotorresina depositados sobre vidro. A imagem mostrada em a) corresponde a um arranjos de estruturas com periodicidade $\Lambda=1\mu\text{m}$ e largura da base $d_2=250\text{nm}$, b) vista superior do arranjo mostrado em a) onde pode-se notar a simetria quadrada deste arranjo de estruturas. c) e d) correspondem respectivamente a vista da seção transversal e vista superior de um arranjo de estruturas gravadas utilizando se padrões de interferência com periodicidade ($\Lambda_1=\Lambda_2=380\text{nm}$).

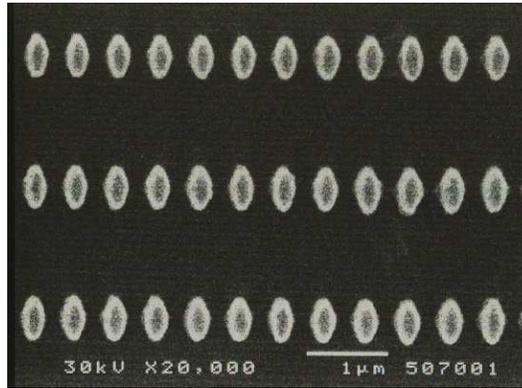


Figura 4.6: Imagem de microscopia eletrônica mostrando a vista superior de um arranjo de estruturas bidimensionais gravadas por litografia interferométrica de filmes de fotorresina depositados sobre vidro. Em particular, neste caso utilizou-se à projeção de dois padrões de interferência com diferentes periodicidades, $\Lambda_1=1,5\mu\text{m}$ e $\Lambda_2=0,5\mu\text{m}$ resultando em um arranjo com simetria retangular.

No capítulo 2 tratamos ainda da geração de padrões luminosos bidimensionais a partir da sobreposição de três padrões de interferência. Neste caso, como os dois primeiros padrões definem uma referência, a relação de fase entre o terceiro padrão e estes primeiros passa a ser um parâmetro importante alterando a geometria e a forma tanto do arranjo quanto do perfil das estruturas. O processo de litografia interferométrica utilizando esta técnica possui uma etapa a mais em relação à gravação com duas exposições. Ao final da segunda exposição, uma região do filme de fotorresina é revelada resultando na gravação de uma rede bidimensional de referência (gravada a partir das duas primeiras exposições). Na Figura 4.2b observa-se montado no porta-amostras um filme de fotorresina já exposto duas vezes ao padrão de interferência, posteriormente revelou-se uma região anelar da área do filme criando a rede de referência, conforme indicado na Figura 4.2b. O passo seguinte consiste em re-posicionar o filme na posição original de gravação, detalhes do procedimento de re-posicionamento encontram-se descritos na referência [8]. Convenientemente, o fotodetector é posicionado de maneira a observar os feixes difratados pela grade de referência e permitir a operação do sistema de estabilização de forma a: a) estabilizar o padrão de interferência durante a terceira exposição e b) controlar a relação de fase do terceiro padrão em relação à rede de referência. A operação do sistema de estabilização acoplado ao interferômetro permite controlar a fase do terceiro padrão de interferência com relação à rede de referência em quatro diferentes

posições: 0 , $\pm\pi/2$ ou π . Maiores detalhes sobre a operação deste sistema de estabilização encontram-se descritos nas referências [5][6][7][8]. Após a terceira exposição o filme de fotorresina é então revelado para a formação das estruturas. A Figura 4.7 mostra as imagens de microscopia eletrônica das estruturas gravadas, com tripla exposição, considerando rotações de 60° entre cada exposição, ou seja $\beta_1=0^\circ$, $\beta_2=60^\circ$ e $\beta_3=120^\circ$. As diferentes geometrias são obtidas para diferentes valores da relação de fase entre o terceiro padrão de interferência e a rede de referência: Figura 4.7a) $\phi_1=\phi_2=\phi_3=0$, Figura 4.7b) $\phi_1=\phi_2=0$ e $\phi_3=\pi/2$ enquanto na Figura 4.7c) $\phi_1=\phi_2=0$ e $\phi_3=\pi$. Para estas gravações foram utilizados filmes de fotorresina SC 1827 com espessura da ordem de 400nm , $E_{max}=600\text{mJ/cm}^2$, revelação por imersão em Az 351 (1:3) durante $t_{rev}=25\text{s}$. Nos três casos, os arranjos das estruturas apresentam uma geometria com simetria hexagonal, contudo a base das estruturas é fortemente dependente da relação de fase. As estruturas mostradas na Figura 4.7c) ($\phi_3=\pi$) possuem bases circulares com diâmetro $d_2=0,38\mu\text{m}$, por outro lado, as estruturas mostradas na Figura 4.7b) ($\phi_3=\pi/2$) possuem base triangular com lado medindo em torno $0,6\mu\text{m}$. As estruturas mostradas na Figura 4.7a) ($\phi_3=0$) também apresentam base triangular com lado de $0,18\mu\text{m}$ e dispostas em um arranjo hexagonal contudo com uma geometria similar a estrutura de rede do grafite [11]. Varrendo a superfície do substrato nota-se que a geometria das estruturas apresenta-se inalterada ao longo de uma área de aproximadamente 1 cm^2 . Esta homogeneidade depende basicamente de dois fatores: a precisão no re-posicionamento do substrato entre a segunda e terceira exposição e a baixa distorção nas frentes de onda dos feixes do interferômetro. Vale ressaltar ainda que as estimativas feitas nos capítulo 2 e 3, com relação a geometria do arranjo e a forma da base das estruturas, coincidem de maneira satisfatória com os resultados experimentais obtidos e mostrados na Figura 4.7, mesmo para o caso de padrões luminosos complexos formados pela sobreposição de três padrões de interferência.

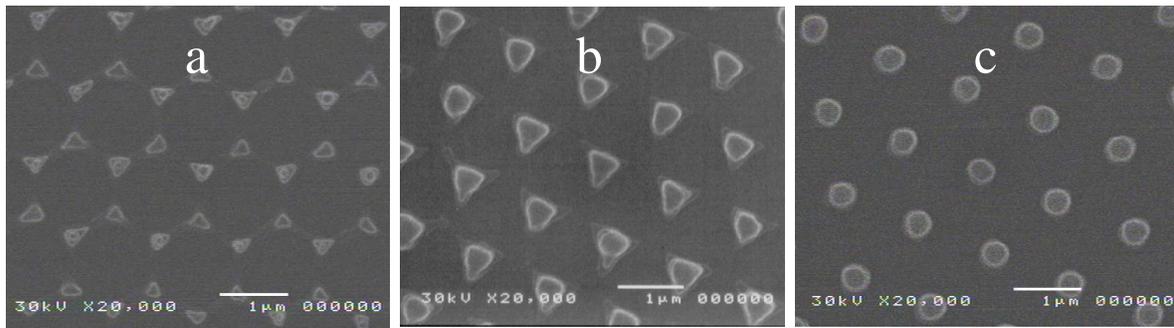


Figura 4.7: Imagens de microscopia eletrônica de estruturas em fotorresinas gravadas sobre substratos de vidro através da sobreposição de três padrões de interferência. Entre cada exposição, o substrato foi rotado de 60° em torno do eixo y . As estruturas foram gravadas com as mesmas condições de gravação e revelação, contudo diferentes relações de fase entre a terceira exposição e as duas primeiras: a) $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = 0$, b) $\phi_1 = \phi_2 = 0$ e $\phi_3 = \pi/2$ e c) $\phi_1 = \phi_2 = 0$.

4.6 Conclusões

Neste capítulo foram mostrados os resultados de gravações de estruturas sobre substratos de vidro. Observa-se que a partir da exposição de um padrão de interferência senoidal, pode-se obter diferentes perfis dentre eles perfis apropriados para a utilização destas estruturas como máscara em processo de litografia ou deposição/crescimento de materiais. Ilustra-se ainda a gravação de estruturas bidimensionais obtendo arranjos com densidade de cerca de 10^6 estruturas/ mm^2 compostos por estruturas com diâmetro da base de dimensões sub-micrométrica. As estruturas gravadas em fotorresina que são mais apropriadas para uso como máscara são aquelas que apresentam alta razão de aspecto e paredes bem verticais. Estas estruturas são obtidas quando as condições experimentais (energia de exposição \times condições de revelação) correspondem a uma curva de revelação bem assintótica. Para as condições experimentais usuais, a razão (largura/diâmetro)/período das estruturas com alta razão de aspecto é geralmente $< 0,5$. Para o caso de estruturas bidimensionais o valor d/λ ótimo fica em torno de 0,2.

Os resultados de gravações de estruturas bidimensionais a partir da sobreposição de três padrões de interferência, controlando-se a relação de fase entre estes padrões, demonstram a possibilidade de se gerar estruturas com simetrias diferentes a partir do controle da fase entre os padrões de franjas de interferência superpostos.

4.7 Referências

- [1] M. Madou, “Fundamentals of Microfabrication”, CRC PRESS, (1997).
- [2] www.clariant.com
- [3] <http://www.rohmhaas.com>
- [4] G. R. Fowles; “Introduction to modern optics”; Dover, ed.2 (1989).
- [5] J. Frejlich, L. Cescato, G. F. Mendes; “Analysis of an active stabilization system for a holographic setup”, *Applied Optics*, **27**(10), 1967-1976, (1988).
- [6] A. A. Freschi and J. Frejlich, “Adjustable phase control in stabilized interferometry”, *Optics Letters*, **20**(6), 635-637, (1995).
- [7] Lucila Cescato and Jaime Frejlich, “Three-Dimensional Holographic Imaging”, Chapter 3, Wiley, (2002).
- [8] J. W. Menezes, L. Cescato, E. J. de Carvalho, and E. S. Braga, “Recording different geometries of 2D hexagonal photonic crystals by choosing the phase between two-beam interference exposures”, *Optics Express*, **14**(19), 8578-8583, (2006).
- [9] Lucila H. D. Cescato, “Gravação holográfica de padrões periódicos de alta frequência espacial para a confecção de dispositivos ópticos”, Tese de Doutorado, IFGW/UNICAMP, (1987).
- [10] F. Quiñónez; J. W. Menezes; L. Cescato; V. F. Rodríguez-Esquerre; H. E. Hernandez-Figueroa; R. D. Mansano, “Band gap of hexagonal 2D photonic crystals with elliptical holes recorded by interference lithography”, *Optics Express*, **14**, 4873-4879, (2006).
- [11] V. Berger, O. Gauthier-Lafaye and E. Costard, “Photonic band gaps and holography”, *J. Appl. Phys.*, **82**, 60-64, (1997).

CAPÍTULO 5

LITOGRAFIA INTERFEROMÉTRICA

SOBRE SUBSTRATOS DE SILÍCIO

5.1 Introdução

Neste capítulo estudamos a litografia interferométrica de filmes de fotorresina depositados sobre substratos de silício, suas particularidades e dificuldades. Através deste estudo propomos um processo que permite a gravação de estruturas em fotorresina sobre substratos de silício. Embora pareça um caso particular da litografia interferométrica, a gravação sobre substratos de silício consiste em um dos grandes desafios deste trabalho. O interesse em gravações de estruturas sobre substratos de Silício reside na compatibilização desta tecnologia com as demais tecnologias VLSI empregadas na manufatura do silício. Com este enfoque e tomando proveito das vantagens apresentadas pela técnica de litografia interferométrica, buscaram-se soluções que viabilizassem a gravação sobre substratos de silício e, ao mesmo tempo, fossem compatíveis com as tecnologias de processamento do silício visando à construção de dispositivos micro-eletrônicos baseados em estruturas com dimensões nanométricas.

Quando o filme de fotorresina encontra-se depositado sobre substratos refletivos, a etapa de exposição deve considerar as ondas refletidas na interface fotorresina/substrato. A sobreposição das ondas refletidas com as incidentes gera um padrão luminoso denominado “Standing Waves” (SW) ou padrão de onda estacionário [1] [2] [3] . Este padrão estacionário SW influencia diretamente no perfil da estrutura resultante da gravação. A influência do SW

no perfil das estruturas pode ser vista mesmo em sistemas de fotogração, onde são utilizadas lâmpadas de Hg de baixa coerência espacial. Nestes casos, o SW se traduz como um ruído (“ripple”) na parede vertical da estrutura. Na Figura 5.1, retirada da referência [1], a imagem de microscopia eletrônica mostra este ruído na parede vertical de uma estrutura gerada por fotogração convencional.

Os efeitos no SW no caso de gravações por litografia interferométrica são especialmente amplificados visto que, nesta técnica, utilizam-se fontes de luz de alta coerência (Laser). A escolha deste tipo de fonte de luz está relacionada não somente com a alta intensidade e mono-cromaticidade da luz Laser, mas principalmente com a sua alta coerência, ou seja, sua capacidade de gerar padrões de interferência. Se por um lado à alta coerência da fonte de luz Laser permite a geração de padrões de interferência, por outro, intensifica ainda mais os efeitos do SW sobre o perfil da estrutura a ser gravada. Além disto, vale ressaltar que, em nosso caso, os padrões de interferência são gerados pela superposição de dois feixes incidentes, logo temos dois feixes refletidos, conseqüentemente deve-se considerar a superposição destas quatro ondas. Somando-se a estas condições a utilização de substratos com alta refletividade (como lâminas de silício ou substratos recobertos com filmes metálicos), ou ainda condições não lineares de exposição e revelação, os efeitos do SW podem ser tão intensos que impedem a litografia de estruturas com altura maior que meio período do SW [4] [5] [6].

Visando a redução do contraste do SW, a alternativa oferecida pelos fabricantes de fotorresiste, é o recobrimento (coating) do substrato com uma camada anti-refletora (BARC – “Bottom Antireflective Coatings”) [7] [8]. Esta camada anti-refletora permite uma variação gradual de índice de refração entre o fotorresiste e o silício, reduzindo a reflexão e absorvendo a luz transmitida. Existem também outros materiais propostos na literatura [9] [10] [11] que depositados com a espessura correta também funcionam como recobrimentos anti-refletores. Os fabricantes de fotorresiste oferecem ainda opções de materiais para serem utilizados como recobrimentos anti-refletores na interface fotorresina/ar, denominados TARC (“Top Antireflective Coatings”) que visam reduzir as múltiplas reflexões no interior do filme de fotorresina e assim reduzir o contraste do SW. Contudo, o uso de camadas anti-refletores introduz uma ou mais etapas no processo de litografia. Além disso, em processos onde se deseja litografar o substrato torna-se necessário remover estes recobrimentos. Segundo o

fabricante [7] , é possível remover estes recobrimentos (BARCs e TARCs) através de um ataque com plasma RIE utilizando O_2 , o que acaba por danificar a estrutura de fotorresina comprometendo a litografia do substrato.

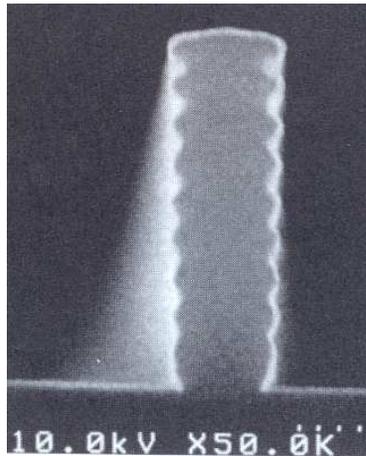


Figura 5.1: Imagem de microscopia eletrônica mostrando o perfil de uma estrutura, gravada pelo processo de fotogração convencional sobre um substrato refletor. O padrão estacionário SW, formado pela interferência da onda incidente com a onda refletida no substrato, produz um ruído (“ripple”) indesejável na parede vertical da estrutura fotograçada.

Uma alternativa seria utilizar filmes de fotorresina com espessura inferior a um período do SW. Contudo, além de gerar estruturas com baixa razão de aspecto, inapropriadas para a litografia, a presença de um nodo do padrão de SW na interface fotorresina/substrato, acarreta a gravação de estruturas com perfil do tipo “overcut” [5] [12] [13] . Este tipo de perfil é indesejável no processo de litografia, pois a sua utilização como máscara resulta em litografias com alto ruído de linha [14] . Visando modificar o perfil da estrutura, Efremow propôs [5] a utilização de um filme de SiO_2 , simplesmente como uma camada que desloca o padrão de SW em relação ao filme de fotorresina (“phase-shift layer”). Assim, recobrimo o substrato de silício com uma camada de SiO_2 de espessura igual à metade do período do SW pode-se gravar estruturas com perfil “undercut” [5] . Contudo, a abordagem de Efremow [5] não dispensa atenção para a Refletância das interfaces e as variações do contraste do padrão de SW com a espessura da camada de SiO_2 .

Apesar das limitações impostas pelo padrão de SW, a litografia interferométrica é uma técnica interessante para a geração de padrões periódicos que gravados sobre substratos de silício podem ser utilizados em várias aplicações [15] [16] [17] [18] . Assim, neste capítulo é proposto um processo também baseado no recobrimento do substrato com uma camada de SiO₂, contudo, a espessura desta camada deve ser calculada levando-se em conta a Refletância total das interfaces fotorresina/SiO₂/Si e não somente o deslocamento do SW. Neste sentido, as análises teóricas e experimentais descritas a seguir são confrontadas com a condição proposta por Efremow [5] .

5.2 Ondas refletidas no substrato de silício

Considerando um substrato refletor recoberto com um filme fino dielétrico, a onda total refletida é a soma da onda refletida na primeira interface e as múltiplas reflexões dentro do filme dielétrico [19] . Para este caso, o coeficiente total de reflexão é dado por [19] :

$$r = \frac{r_{01} + r_{12} \cdot e^{i\varphi}}{1 + r_{01}r_{12} \cdot e^{i\varphi}} \quad (5.1)$$

onde r_{01} é o coeficiente de reflexão da interface superior, r_{12} o coeficiente de reflexão da interface filme dielétrico/ substrato e φ a diferença de fase entre as múltiplas ondas refletidas, dada por [19] :

$$\varphi = \frac{4\pi}{\lambda_0} n_1 t \cos \theta_d \quad (5.2)$$

onde n_1 é o índice de refração do dielétrico, t a espessura do filme dielétrico e θ_d o ângulo de incidência formado entre o feixe incidente, no interior no filme dielétrico, e a reta normal a interface.

Em nosso caso, utilizando um filme de SiO₂ recobrendo o substrato de Si devemos considerar a interface superior formada pelo dióptro fotorresina/SiO₂ enquanto a inferior formada pela interface SiO₂/Si. De acordo com o nosso aparato experimental (descrito no Capítulo 4) pode-se assumir a incidência de uma onda monocromática ($\lambda_0=457,9\text{nm}$) linearmente polarizada na direção TE. Assim, utilizando as equações 5.1 e 5.2, considerando os coeficientes de reflexão de Fresnel para a polarização TE e as constantes ópticas dos materiais (fotorresina, SiO₂, Si) neste comprimento de onda, pode-se calcular a Refletância

total ($R = |r|^2$) destas interfaces como uma função do ângulo de incidência (fixando a espessura t do filme) ou como função da espessura (fixando um ângulo de incidência).

Assumindo um ângulo de incidência $\theta_r = 7,88^\circ$ (correspondente a um padrão de interferência com período $\Lambda = 1\mu m$), $n_r = 1,67$ o índice de refração da fotorresina [20], $n_1 = 1,465$ (SiO_2) [21] e o índice de refração do substrato de silício $N_2 = 4,599 + i0,13051$ [21] obtém-se o gráfico $R \times t$ mostrado na Figura 5.2. Note que para um dado ângulo de incidência, a Refletância R é uma função periódica da espessura do filme de SiO_2 , o primeiro máximo de R ocorre para $t = 79\text{nm}$ enquanto o primeiro mínimo corresponde a um filme de SiO_2 com $t = 158\text{nm}$. Para efeito de comparação, nesta figura encontra-se também calculada a Refletância para a interface fotorresina/silício.

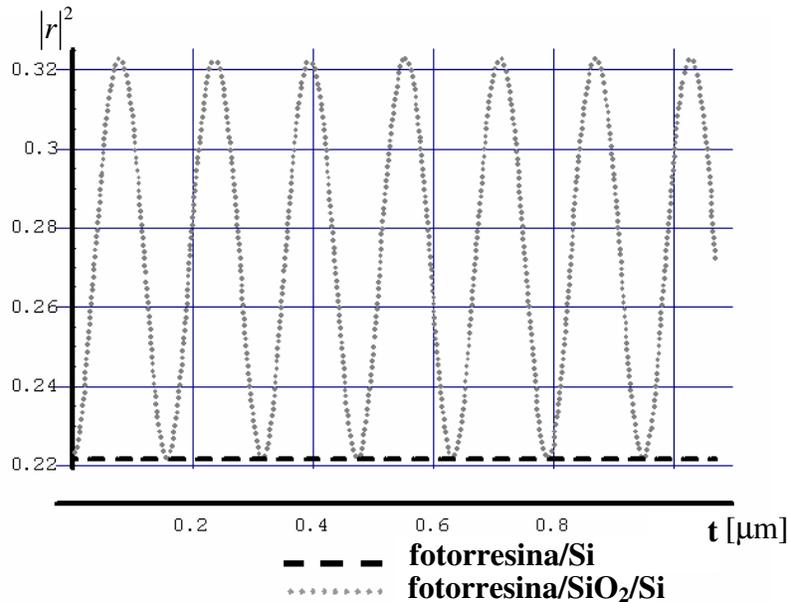


Figura 5.2: Gráfico da Refletância (dentro do filme de fotorresina $n_r=1,67$) em função da espessura (t) do filme de SiO_2 (linha tracejada). A linha contínua corresponde ao valor da Refletância para a interface fotorresina/Silício.

A Figura 5.3 corresponde ao gráfico da Refletância em função do ângulo de incidência (θ_r), considerando o filme de SiO_2 com duas diferentes espessuras, $t = 158\text{nm}$ (R mínima) e $t = 79\text{nm}$ (R máxima), também se encontram graficados os valores de Refletância para o caso da interface fotorresina/silício. Note que para os valores $0 < \theta_r < 23^\circ$ ($\approx 0,4$ rad) correspondentes a padrões de interferência com períodos $0 \leq \Lambda \leq 0,36\mu m$, a Refletância para o filme de SiO_2 com

$t=158nm$ é aproximadamente constante com o ângulo θ_r e igual ao valor da Refletância para a interface fotorresina/silício.

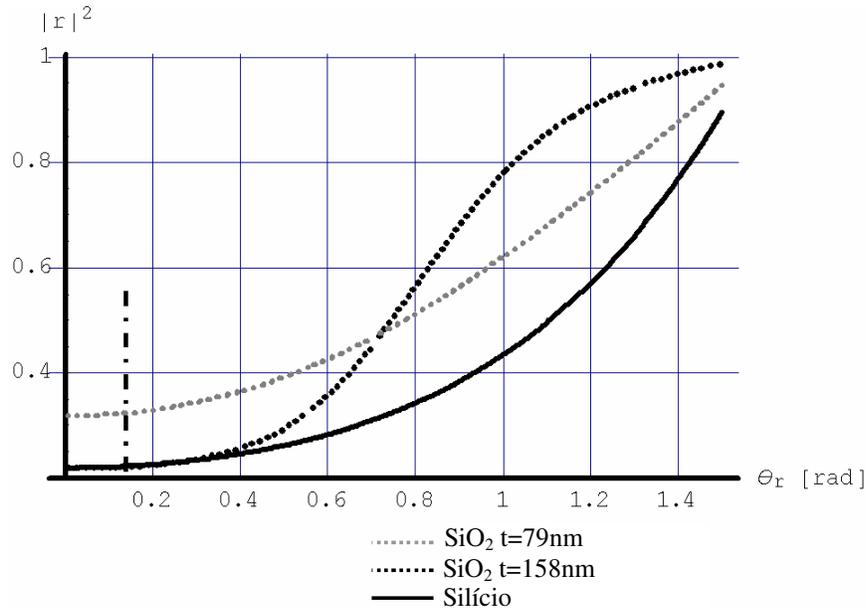


Figura 5.3: Gráfico da Refletância $|r|^2$ em função do ângulo de incidência (dentro da fotorresina). A Refletância foi calculada considerando três diferentes substratos: Silício (curva contínua), silício recoberto com filme de SiO_2 com duas diferentes espessuras, $t=79nm$ (curva tracejada cinza) e $t=158nm$ (curva tracejada preta).

A partir dos gráficos mostrados nas Figura 5.2 e Figura 5.3 é possível notar que a mínima Refletância para as interfaces fotorresina/ SiO_2 /Si corresponde ao mesmo valor de Refletância para a interface fotorresina/silício. Ou seja, a inserção da camada de SiO_2 não produz nenhum efeito anti-refletor, por outro lado, dependendo da espessura, a camada de SiO_2 pode aumentar a Refletância e conseqüentemente o contraste do SW. Este fato ocorre visto que o índice de refração do SiO_2 é menor do que o índice de refração do filme de fotorresina, o que não implica em uma transição gradual do índice de refração entre os materiais. Uma efetiva redução na Refletância será obtida somente se o índice de refração do filme dielétrico for maior que o índice de refração da fotorresina e menor que o índice de refração do silício [19].

Para avaliarmos os efeitos do SW sobre a estrutura a ser gravada é necessário descrever a presença do SW no padrão de interferência e a influência da espessura do filme de SiO_2 no contraste do SW. Neste ponto assumimos uma única exposição ($n=1$), com os feixes

incidentes formando ângulos simétricos com relação a reta normal (direção y na Figura 5.4) a superfície do filme de fotorresina e ângulos de rotação nulos (condições estas que resultam na descrição do padrão de interferência pela Eq. 2.16). O padrão de interferência dentro do filme de fotorresina é então a superposição de várias ondas nas duas direções dos feixes incidentes e suas respectivas reflexões. A irradiância dentro do filme de fotorresina é dada por [4] :

$$I = \left(I + |r|^2 + 2|r|\cos(k_y y) \right) \left[(I_1 + I_2)(I + m)\cos(k_x x) \right] \quad (5.3)$$

onde I_1 and I_2 correspondem às irradiâncias dos feixes incidentes dentro da fotorresina, r é o coeficiente total de reflexão das interfaces (dado pela Eq. 5.1) e m é o contraste das franjas de interferência definido como:

$$m = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \quad (5.4)$$

O primeiro termo na Eq. 5.3 corresponde ao padrão de onda estacionário SW, descrevendo a variação da irradiância com a coordenada y de periodicidade Λ_{SW} , logo os planos de máxima e mínima irradiância são paralelos a superfície do filme (direção x indicada na Figura 5.4). O segundo termo da Eq. 5.3 corresponde ao padrão de franjas principal, perpendicular à superfície e com periodicidade Λ (vide Eq. 2.16 e Eq. 2.17). Ambos os períodos são calculados a partir da Eq. 5.3 como:

$$k_x = \frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{4\pi}{\lambda_0} n_r \cdot \sin(\theta_r) = \frac{4\pi}{\lambda_0} \cdot \sin(\theta) \quad (5.5)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{\Lambda_{SW}} = \frac{4\pi}{\lambda_0} n_r \cdot \cos(\theta_r) \quad (5.6)$$

onde n_r é o índice de refração da fotorresina, λ_0 o comprimento de onda da luz Laser, θ e θ_r ângulo formado entre os feixes incidentes e a normal (direção y) no ar e dentro do filme de fotorresina respectivamente.

A partir das Eq 5.5 e 5.6 é possível calcular os períodos dos padrões de interferência e do padrão de SW. Considerando o ângulo de incidência $\theta_r = 7,88^\circ$ (indicado no gráfico da Figura 5.3 como uma linha vertical tracejada), o período do padrão principal $\Lambda=1\mu\text{m}$ enquanto o período do padrão SW é $\Lambda_{SW}=158\text{nm}$ (dentro do filme de SiO_2). Note que o mínimo valor de Refletância (Figura 5.2) ocorre justamente quando $t=158\text{nm}=\Lambda_{SW}$. Por outro lado, o

máximo valor de Refletância ocorre para o filme de SiO₂ com espessura $t = 79nm = \frac{1}{2}\Lambda_{SW}$, justamente a condição proposta por Efremow [5] ($t = \frac{1}{2}\Lambda_{SW}$) para a gravação de estrutura com perfil “undercut”.

Considerando ainda o primeiro termo na Eq. 5.3, pode-se avaliar as alterações no contraste e nos mínimos de irradiância do SW, correspondentes aos planos nodais, em função dos valores de Refletância, em especial para as duas espessuras do filme de SiO₂. O contraste do padrão de SW pode ser definido como [22] :

$$C_{SW} = \frac{2|r|}{1+|r|^2} \quad (5.7)$$

Os mínimos valores de Irradiância do SW, correspondentes às posições dos planos nodais, para filmes de SiO₂ com espessuras $t = 79nm = \frac{1}{2}\Lambda_{SW}$ e $t = 158nm = \Lambda_{SW}$, são respectivamente (Eq. 5.3):

$$(t=79nm) \quad I_{\min} = 0.185[(I_1 + I_2)(1+m)\cos(k_x x)] \quad (5.8)$$

e

$$(t=158nm) \quad I_{\min} = 0.28[(I_1 + I_2)(1+m)\cos(k_x x)] \quad (5.9)$$

Na Tabela 5.1 encontram-se agrupados os valores calculados para o contraste (Eq. 5.7) e mínima irradiância do SW, para as duas espessuras de SiO₂. Note que embora a variação de cerca de 12% no contraste do SW possa ser considerada pequena, a variação de cerca de 45% no valor da mínima irradiância do SW é bastante considerável. Certamente, as condições de contraste e mínima irradiância para um filme de SiO₂ com $t = 158nm = \Lambda_{SW}$ são mais favoráveis à gravação.

	Espessura do filme de SiO ₂	
	$t = 79nm = \frac{1}{2}\Lambda_{SW}$	$t = 158nm = \Lambda_{SW}$
C _{SW}	0,86	0,77
Mínima Irradiância	0,185	0,28

Tabela 5.1: Valores teóricos para o Contraste C_{SW} e Mínima irradiância (correspondente a posição nodal) do padrão de SW, para filmes de SiO₂ com espessura $t=79nm$ e $t=158nm$.

Podemos utilizar o esquema mostrado na Figura 5.4 para ilustrar ambos efeitos do filme de SiO_2 , na alteração do contraste e deslocamento do SW com relação ao filme de fotorresina. A Figura 5.4a ilustra o padrão de SW para o caso em que o filme de fotorresina é depositado diretamente sobre o substrato de silício. Neste caso, o SW apresenta um nodo na interface fotorresina/Si devido ao fato que $n_r < n_2$. As Figura 5.4b e Figura 5.4c ilustram o SW para o caso onde o substrato é recoberto com um filme de SiO_2 com espessura $t=79\text{nm}$ e $t=158\text{nm}$ respectivamente. Visando uma melhor compreensão do padrão de SW, nestes casos decompõe-se o SW (Eq. 5.3) resultante em dois padrões: um padrão formado pelas ondas refletidas na interface fotorresina/ SiO_2 e um padrão devido às ondas refletidas na interface SiO_2/Si . Note que o padrão formado pelas ondas refletidas na interface fotorresina/ SiO_2 sempre apresenta um anti-nodo nesta interface devido ao fato que $n_r > n_1$. Por outro lado, o deslocamento de fase do SW formado pela reflexão na interface SiO_2/Si , com relação ao filme de fotorresina, depende da espessura do filme de SiO_2 . Para o caso onde a espessura de SiO_2 é $t=79\text{nm}$ (Figura 5.4b), embora o padrão de SW resultante apresente um anti-nodo na interface fotorresina/ SiO_2 (conforme proposto por Efremow [5]), os padrões estão em fase, conseqüentemente aumentando o contraste do SW resultante. Para o caso onde a espessura de SiO_2 $t=158\text{nm}$ (Figura 5.4c), os padrões estão em contra-fase reduzindo o contraste do SW resultante, porém com um nodo na interface (resultando em estruturas gravadas com perfil “overcut”).

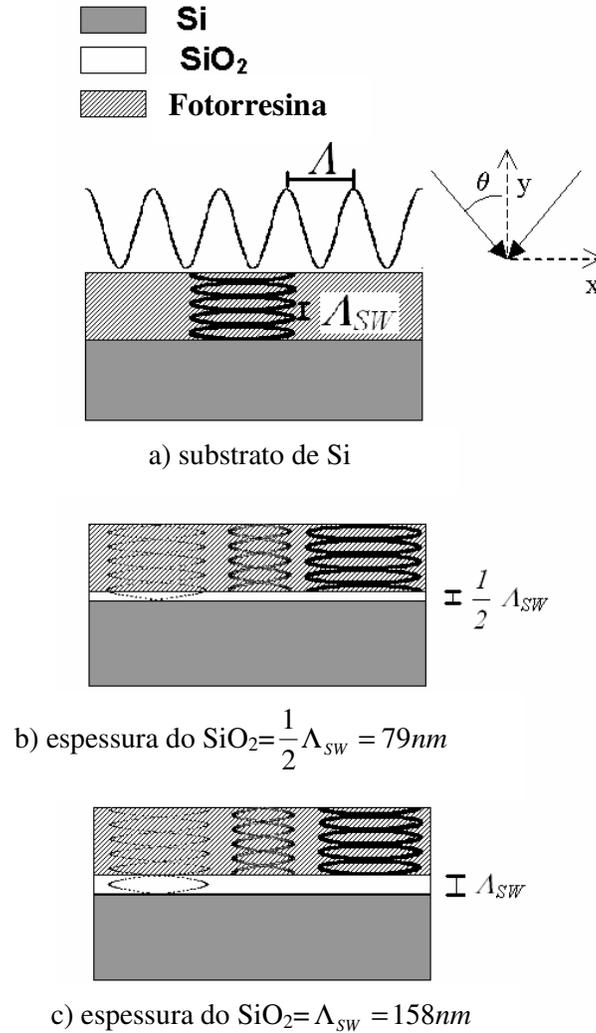


Figura 5.4: Esquema do padrão de SW gerado, dentro do filme de fotorresina, pelas ondas refletidas: (a) na interface fotorresina/Si, (b) nas interfaces fotorresina/SiO₂ ($t=79nm$)/Si e c) nas interfaces fotorresina/SiO₂ ($t=158nm$)/Si. Em b) e c), o padrão à esquerda corresponde ao SW assumindo somente a reflexão na interface SiO₂/Si. O padrão central, em b) e c) é gerado pela reflexão na interface fotorresina/SiO₂ enquanto o padrão a direita é o SW resultante, formado pela sobreposição de todas as ondas dentro do filme de fotorresina. Note que o padrão gerado pelas reflexões na interface fotorresina/SiO₂ sempre apresenta um antinodo nesta interface. Note ainda que este padrão está em fase com o SW formado pelas reflexões na interface SiO₂/Si quando $t = 79nm = 1/2 \Lambda_{SW}$, o que intensifica o SW resultante. Por outro lado, quando a espessura do SiO₂ $t = 158nm = \Lambda_{SW}$ os padrões estão em oposição de fase c) o que reduz o SW resultante.

5.3 Resultados experimentais

Pode-se verificar experimentalmente a presença do padrão de SW em gravações interferométricas, assim como a influência da camada de SiO₂ no padrão de SW, realizando gravações similares em fotorresina depositada sobre diferentes substratos. O processo de litografia interferométrica sobre substratos refletores é bastante similar ao descrito no capítulo 4, somente a preparação do substrato que é adequada ao processamento do silício. Inicialmente, as lâminas de Silício recebem uma limpeza padrão RCA [2] completa sendo posteriormente oxidadas em um forno para oxidação úmida, estas etapas foram realizadas no Centro de Componentes Semicondutores CCS/UNICAMP. Em especial, no caso das lâminas de Si oxidadas, antes da deposição do filme de fotorresina é necessário depositar uma camada promotora de aderência. Esta camada é composta pelo líquido promotor de aderência HMDS (fornecido pela Hoechst Celanese) depositado sobre a lâmina de silício por centrifugação, com velocidade de 3000rpm durante 30s.

Nos experimentos aqui descritos utilizaram-se filmes de fotorresina AZ 1518 diluída em AZ thinner na proporção 1:1. Após a deposição do filme as lâminas são clivadas em partes com cerca de 1cm². Estas partes são coladas sobre um substrato de vidro previamente recoberto com fotorresina e montadas no porta-amostra. Assim, podem-se detectar os feixes transmitidos pelo filme de fotorresina e operar o sistema de estabilização mesmo para substratos refletores.

Visando obter diferentes condições de refletividade e assim realizar experimentos de forma comparativa, foram utilizados diferentes substratos: lâminas de vidro, lâmina de vidro recoberta com alumínio (espelho total), lâminas de Si e lâminas de Si previamente recobertas com um filme de SiO₂. Substratos espelhados foram obtidos recobrindo as lâminas de vidro com um filme de Al com aproximadamente 120nm de espessura, depositado por evaporação térmica. Utilizamos ainda lâminas de Si tipo “n” com orientação <100>. Sobre estas lâminas foram termicamente crescidos filmes de SiO₂, com duas espessuras diferentes $t=72nm$ e $t=157,4nm$.

Os filmes de fotorresina foram então expostos a um padrão de interferência $\lambda=1\mu m$, correspondente a um semi-ângulo $\theta_i=7,88^\circ$ formado entre os feixes incidentes no interior do filme de fotorresina. Assumindo o índice de refração da fotorresina $n_r=1,67$, para o

comprimento de onda $\lambda=457,9\text{nm}$, obtém-se período do SW $\Lambda_{\text{SW}}=0,143\mu\text{m}$ dentro da fotorresina enquanto no interior do filme de SiO_2 , com índice de refração $n_I=1,465$, obtém-se $\Lambda_{\text{SW}} = 0,158\mu\text{m}$ (Eq. 5.6). Nestes experimentos, os filmes foram irradiados com uma dose de exposição de aproximadamente 400 mJ/cm^2 , e posteriormente revelados por imersão em MIF 312, diluído na proporção 1:1 em água deionizada, durante cerca de 45 segundos.

Os resultados destas gravações foram analisados através das imagens de microscopia eletrônica do perfil de cada estrutura.

5.4 Análise e discussão dos resultados

A Figura 5.5 mostra a seção reta do perfil de três diferentes estruturas, gravadas em filmes de fotorresina com mesma espessura $0,6\mu\text{m}$, e mesmas condições de exposição e revelação, contudo depositados sobre diferentes substratos: (Figura 5.5a), silício (Figura 5.5b) e vidro recoberto com Al (Figura 5.5c). Comparando os perfis mostrados na Figura 5.5 fica claro que os efeitos do SW não aparecem no perfil da estrutura gravada no substrato de vidro. Por outro lado às estruturas gravadas sobre silício ou sobre o substrato recoberto com alumínio apresentam uma forte modulação na parede vertical, mais acentuada no caso do substrato recoberto com alumínio devido a sua maior refletividade. Além deste “ruído” na parede vertical é possível observar que mesmo nas regiões correspondentes a franjas claras do padrão de interferência, a revelação não consegue remover a fotorresina e atingir o substrato, ficando a altura da estrutura limitada a um múltiplo inteiro do período do SW. Este efeito impossibilita o uso destas estruturas como máscara em processos de litografia e corrosão do substrato.

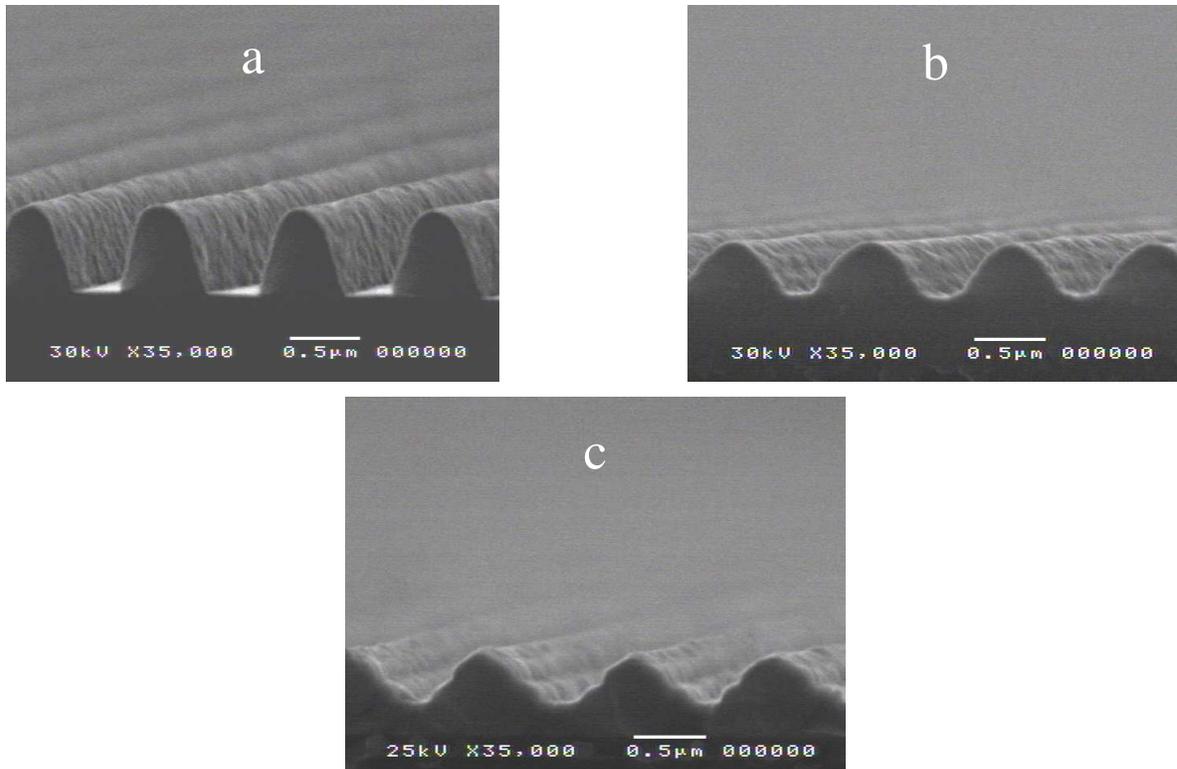


Figura 5.5: Estruturas gravadas no filmes de fotorresina AZ 1518 com $0,6\mu\text{m}$ de espessura, depositada sobre diferentes substratos: a) vidro, b) lâmina de silício e c) vidro recoberto com filme de alumínio. Note que as estruturas mostradas em b) e c) apresentam um ruído na parede vertical, além disso, mesmo nas regiões correspondentes a franjas claras do padrão de interferência, não se consegue remover a fotorresina ao longo de todo o filme. Estes efeitos gerados pelo padrão de SW são amplificados à medida que se aumenta a Refletância do substrato, conforme pode ser visto comparando-se as microscopias mostradas em b) e c).

A Figura 5.6 mostra os resultados das gravações de estruturas em filmes de fotorresina com $0,3\mu\text{m}$ de espessura, mesmas condições de exposição e revelação, depositada sobre o substrato de silício (Figura 5.6a), silício recoberto com um filme de SiO_2 com $t=72\text{nm}$ (Figura 5.6b) e silício recoberto com SiO_2 com $t=157,4$ (Figura 5.6c). Note que estas duas espessuras para o filme de SiO_2 correspondem aproximadamente às condições de máximo e mínimo contraste do SW (conforme calculado na seção 5.2). Note ainda que nestas gravações utilizamos um filme de fotorresina mais fino do que nos casos mostrados na Figura 5.5, pois, com filmes mais finos, tentamos avaliar o perfil da estrutura revelada até o substrato.

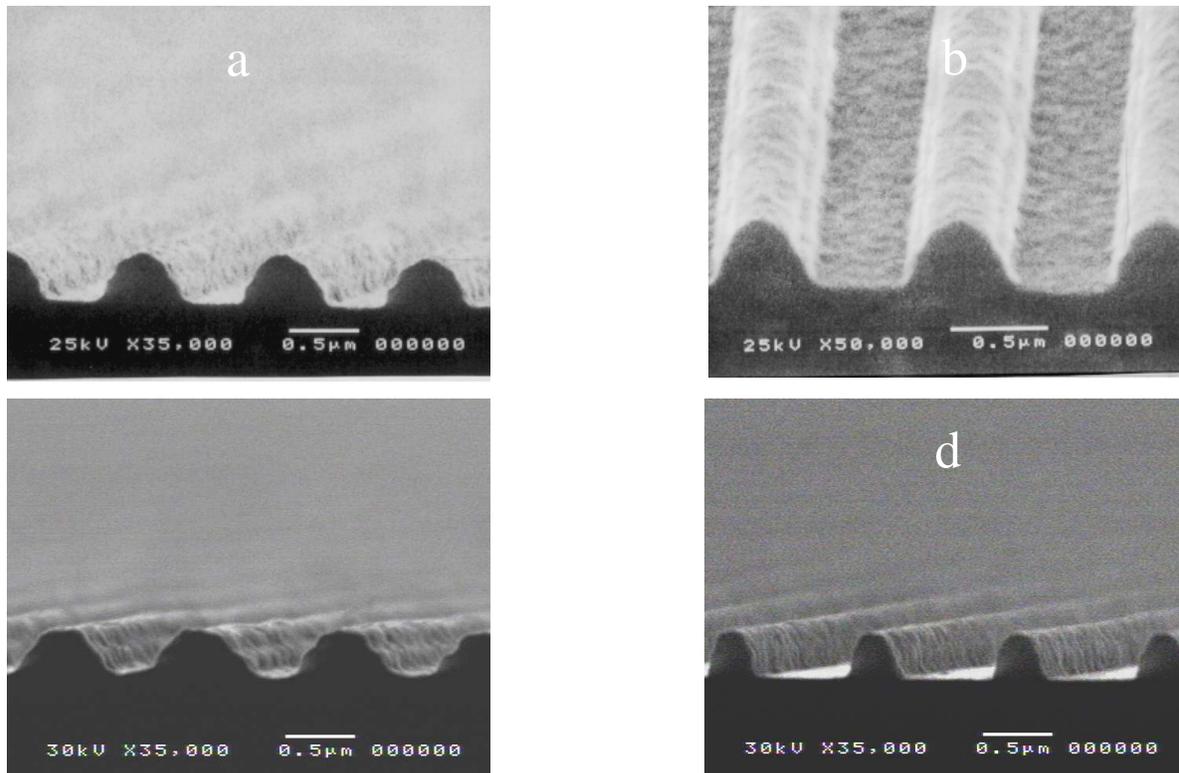


Figura 5.6: Perfis gravados no filme de fotorresina AZ1518, com cerca de $0,3\mu\text{m}$ de espessura, depositada sobre diferentes substratos: a) e b) silício, c) silício recoberto com filme de SiO_2 com $t=78\text{nm}$, d) silício recoberto com filme de SiO_2 com espessura $t=157,4\text{nm}$. Estes dois valores de espessura para o filme de SiO_2 correspondem respectivamente às condições de máxima e mínima Refletância. Comparando-se as microscopias mostradas nas figuras c) e d) é possível notar uma sensível melhoria na gravação quando utiliza-se o SiO_2 com $t=\Lambda_{\text{SW}}$, conforme calculado teoricamente. Embora os cálculos apontem um mesmo valor de Refletância para as interfaces fotorresina/Si e fotorresina/ SiO_2 ($t=\Lambda_{\text{SW}}$)/Si, as microscopias mostram estruturas com diferentes perfis (comparando-se a) com d)) indicando que, além da Refletância, a aderência da fotorresina no substrato também é um fator importante.

A partir dos resultados mostrados na Figura 5.6 é possível observar uma sensível diferença entre as estruturas gravadas com as diferentes espessuras de SiO_2 . Comparando-se estes resultados com os cálculos feitos anteriormente pode-se inferir que juntos, a variação no contraste do SW (12%) e o incremento no valor mínimo de irradiância (45%), são responsáveis pelos diferentes perfis gravados (Figura 5.6c e Figura 5.6d). Em particular, a mínima irradiância do SW determina a capacidade do revelador de cruzar as posições

correspondentes aos planos nodais do SW [23] . Este efeito é particularmente amplificado pelo comportamento não-linear do processo de revelação da fotorresina em função da dose de exposição [23] .

O perfil mostrado na Figura 5.6c corresponde à espessura do SiO_2 ($t=72\text{nm}$) adequada para posicionar um anti-nodo do SW na interface fotorresina/ SiO_2 e assim gravar uma estrutura com perfil “undercut”, segundo proposto no Efremow [5] . Contudo, o aumento na Refletância, e conseqüentemente o aumento nos efeitos do SW, são tão relevantes que a remoção de fotorresina, fica limitada a posição de um nodo do SW não alcançando o substrato. Por outro lado, foram obtidos bons resultados nas gravações onde a espessura do SiO_2 ($t=157,4\text{nm}$) corresponde a um período completo do SW (dentro do SiO_2) e conseqüentemente na interface fotorresina/ SiO_2 encontra-se um nodo do SW. Estes resultados evidenciam que, para a gravação de estruturas com razão de aspecto (altura/base) maior que 1, não é apropriado utilizar um filme de SiO_2 com espessura igual a $\frac{1}{2}\Lambda_{\text{SW}}$. Por outro lado, quando a altura das estruturas gravadas corresponde a vários períodos do SW, o deslocamento da fase do SW com relação à interface fotorresina/ SiO_2 não altera significativamente o perfil da estrutura. O único efeito da presença deste deslocamento de fase do SW será uma pequena alteração na dimensão da base da estrutura gravada.

Neste ponto vale a pena lembrar que as interfaces fotorresina/ SiO_2 ($t = \Lambda_{\text{SW}}$)/Si e fotorresina/Si apresentam a mesma Refletância. Contudo, comparando-se as microscopias mostradas nas Figura 5.6a e Figura 5.6d nota-se que a estrutura gravada sobre o filme de SiO_2 ($t = \Lambda_{\text{SW}} \approx 157,4\text{nm}$) apresenta uma melhor definição, principalmente na abertura dos canais entre as estruturas periódicas. A estrutura gravada diretamente sobre Si apresenta uma base mais larga e ainda é possível notar, na vista em perspectiva mostrada na Figura 5.6b, que existe uma rugosidade nos canais entre as estruturas periódicas indicando a presença de uma fina camada residual de fotorresina. Esta fina camada de fotorresina deve-se a presença de um nodo do SW na interface fotorresina/ SiO_2 . Por outro lado, as gravações em fotorresina depositada sobre SiO_2 , com $t=157,4\text{nm}$, não apresentam qualquer tipo de rugosidade entre as estruturas periódicas indicando que esta é de fato a superfície do SiO_2 . Vale a pena ainda ressaltar que estes resultados são reproduzíveis. Contudo, nossa análise teórica (Seção 5.2) não

é capaz de explicar os diferentes resultados mostrados nas Figura 5.6a e Figura 5.6d, visto que a Refletância e conseqüentemente o SW são os mesmos para estas duas condições.

Este fato indica que a adesão do fotorresista em diferentes substratos é um fator relevante na gravação das estruturas em fotorresina [24] [25] [26] [27]. Nos trabalhos de Nagata e Kawai [24] [26], encontra-se uma descrição do mecanismo de adesão da fotorresina em diferentes substratos utilizados nas tecnologias VLSI e também a medida da força de adesão da fotorresina nestes substratos [24] [26]. Os resultados descritos por Nagata e Kawai [24] [26] mostram que a adesão da fotorresina, quando imersa no revelador, é sensivelmente melhor no Si do que no filme de SiO₂ [24]. Este fato explica as diferenças entre as estruturas gravadas diretamente no Si e gravadas sobre o filme de SiO₂ ($t=157,4nm$). A baixa adesão da fotorresina depositada sobre o SiO₂ permite que mesmo a camada de fotorresina correspondente ao nodo de SW (interface fotorresina/SiO₂) seja completamente removida, resultando em estruturas bem definidas apropriadas para a litografia do substrato.

Para demonstrar o potencial do processo proposto neste capítulo, realizamos a gravação de estruturas em filmes espessos de fotorresina ($0,7\mu m$) depositados sobre lâminas de Si previamente recobertas com filme de SiO₂ com $t=157,4nm$, espessura esta correspondente a um período inteiro do SW. Além das gravações unidimensionais descritas acima, realizamos também a gravação de estruturas bidimensionais com o mesmo padrão de interferência ($\lambda_1=\lambda_2=1\mu m$) rotacionando o substrato de 90° entre cada exposição ($\beta_1=0$ e $\beta_2=90^\circ$, nas Eq. 2.14 e Eq. 2.15). A Figura 5.7 mostra as imagens de microscopia eletrônica do perfil das estruturas gravadas. A Figura 5.7a corresponde à estrutura unidimensional enquanto a Figura 5.7b corresponde a estrutura resultante da dupla exposição. Note que o ruído (“ripple”) na parede vertical é bem mais visível nas estruturas bidimensionais (Figura 5.7b) visto que neste processo de gravação o filme de fotorresina é exposto duas vezes ao padrão de interferência, conseqüentemente duas vezes ao SW. Apesar do intenso ruído nas paredes verticais das estruturas bidimensionais, a utilização do filme de SiO₂ com espessura correspondente a um período do SW sempre resulta em boas gravações, o que não ocorre para gravações em filmes de fotorresina depositados diretamente no Si ou ainda em filmes de SiO₂ com outras espessuras que não sejam múltiplos inteiros do período do SW. Na Figura 5.7b pode-se notar ainda que a superfície entre as estruturas não apresente qualquer tipo de rugosidade indicando que a fotorresina foi totalmente removida nestas regiões.

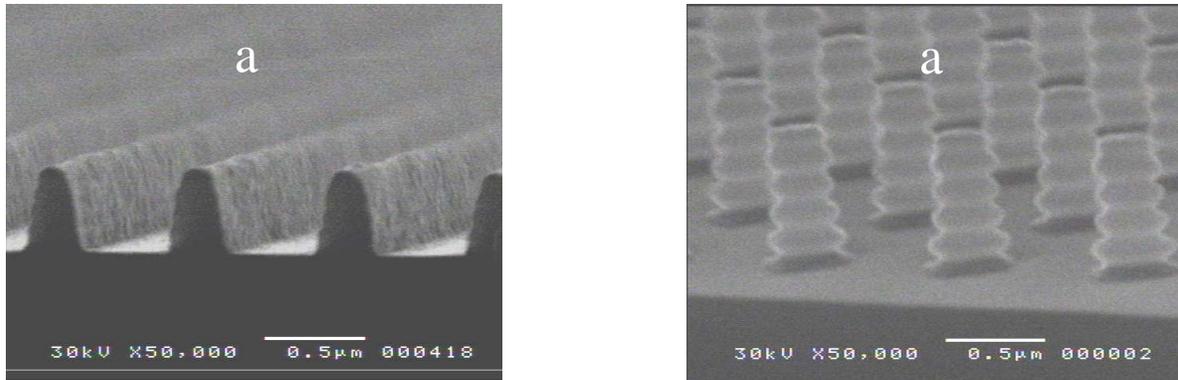


Figura 5.7: Estruturas uni-dimensional a) e bi-dimensional b) gravadas em fotorresina AZ1518 (700nm de espessura) depositadas sobre um filme de SiO_2 ($t=157,4\text{nm}$), termicamente crescido sobre o substrato de Si. Note que apesar do intenso ruído nas paredes verticais, evidenciado nas estruturas bi-dimensionais b), as estruturas são homogêneas não existindo resíduos de fotorresina entre as estruturas.

5.5 Conclusões

Neste capítulo descreve-se a utilização de um filme de SiO_2 , crescido termicamente com uma espessura igual a um período do SW, para viabilizar a gravação de estruturas de fotorresina com alta razão de aspecto sobre substratos de silício. A análise teórica, assim como os resultados experimentais, demonstraram que ao contrário do proposto na literatura [5], a utilização do filme de SiO_2 como uma camada para o deslocamento de fase do SW em relação à interface fotorresina/ SiO_2 não é a melhor abordagem.

Por outro lado, foi demonstrado que os parâmetros importantes para litografia interferométrica sobre substratos de Si são o contraste e o valor de mínima irradiância (correspondente ao nodo) do padrão de SW. As gravações sobre diferentes substratos mostraram que estes fatores são determinantes na melhoria da litografia das estruturas em fotorresina. Para isto, deve-se então otimizar a espessura do filme de SiO_2 visando reduzir o contraste e obter o maior valor de irradiância na posição nodal do SW. Esta condição ocorre justamente quando a espessura do SiO_2 é igual a um múltiplo inteiro do período do SW (dentro do SiO_2).

Devido a pequena variação da Refletância em função do ângulo de incidência dos feixes interferentes (Figura 5.3), a mesma espessura do filme de SiO_2 pode ser utilizada para a

gravação de diferentes períodos. Este fato possibilita a utilização do mesmo filme de SiO₂ para a gravação de estruturas com períodos distintos ou mesmo de sua superposição.

Embora a análise teórica tenha mostrado que a Refletância é a mesma para as interfaces fotorresina/Si e fotorresina/SiO₂ ($t = \Lambda_{sw}$)/Si, a baixa adesão da fotorresina sobre o SiO₂ explica a diferença entre os resultados obtidos em cada caso. Os bons resultados obtidos com o filme de SiO₂ com $t = \Lambda_{sw}$ possibilitaram a gravação de estruturas unidimensionais e bidimensionais em filmes de fotorresina com 700nm de espessura.

Além de possibilitar a implementação da técnica de litografia interferométrica sobre substratos refletivos, o processo descrito neste capítulo apresenta algumas vantagens adicionais. O uso de um filme de SiO₂ ao invés da aplicação de BARCs ou ARs reduz o número de etapas do processo sendo totalmente compatível com as tecnologias VLSI visto que: o SiO₂ é crescido termicamente sobre o Si, o SiO₂ pode ser litografado utilizando a estrutura de fotorresina como máscara e ainda o SiO₂ é uma boa máscara para a litografia do Si.

No capítulo seguinte descrevemos a utilização das estruturas gravadas sobre substratos de Si para a fabricação de arranjos de alta densidade de nano-ponteiras de Silício, envolvendo a corrosão do filme de SiO₂ e a litografia do Si.

5.6 Referências

- [1] Principles of Lithography, Harry J. Levinson, Spie Press, (2005).
- [2] M. Madou, "Fundamentals of Microfabrication", CRC PRESS, (1997).
- [3] Carlos R. A. Lima, "Estabilização holográfica por reflexão e aplicações na fabricação de componentes ópticos", Tese de doutorado, IFGW/UNICAMP, (1994).
- [4] S. H. Zaidi and S. R. J. Brueck, "High aspect-ratio holographic photoresist gratings," Appl. Opt., **27**, 2999, (1988).
- [5] N. N. Efremow, N. P. Economou, K. Bezjian, S. S. Dana and H. I. Smith, "'A Simple Technique for Modifying the Profile of Resist Exposed by Holographic Lithography", J. Vac. Sci. Technol. B 19(4), 1234, (1981).

- [6] R. J. Lang and B. Smilowitz, "A technique for eliminating standing waves and other interference effects in photoresist", *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, **27**(3), 134, (1980).
- [7] www.clariant.com (Clariant)
- [8] www.chestech.co.uk/ (Shippley)
- [9] M.L. Schattenburg, R. J. Aucoin and R. C. Fleming, "Optically matched trilayer resist process for nanostructure fabrication", *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**(6), 3007, (1995).
- [10] H. L. Chen, T. C. Chu, M. Y. Li, F. H. Ko, H. C. Cheng and T. Y. Huang, "Low-dielectric constant bisbenzo(cyclobutene) and fluorinated poly(arylene)ether films as bottom anti-reflective coating layers for ArF lithography", *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**(6), 2381, (2001).
- [11] R. G. Ahrens and D. M. Tennant, "Resist profile enhancement in near field holographic printing using bottom anti-reflection coatings", *Microelectronics Engineering*, **35**, 229, (1997).
- [12] H. J. Lezec, E. H. Anderson and H. I. Smith, "An improved technique for resist-profile control in holographic lithography", *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**(4), 1204, (1983).
- [13] M. E. Walsh, Y.Hao, C. A. Ross and H. I. Smith, "Optimization of a lithographic and ion beam etching process for nanostructuring magnetoresistive thin film stacks", *J Vac, Sci. Technol. B*, **18**(6), 3539, (2000).
- [14] L. L. Soares, "Projeto e Confecção de Componentes Ópticos Difrativos", Dissertação de mestrado, IFGW/UNICAMP, (1999).
- [15] W. Ng, C. S. Hong and A. Yariv, "Holographic interference lithography for integrated optics", *IEEE Trans. Electron Devices*, **25**, 1193-1200, (1978).
- [16] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield, "Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography", *Nature*, **404**, 53-56, (2000).
- [17] J. O. Choi, H. S. Jeong, D. G. Pflug, A. I. Akinwande and H. I. Smith, "Fabrication of 0.1 μm gate aperture Mo-tip field-emitter arrays using interferometric lithography", *Applied Physics Letters*, **74**, 3050, (1999).
- [18] W. Chen, S. H. Zaidi, S.R. Brueck and D. J. Devine, "Interferometric lithography of sub-micrometer sparse hole arrays for field-emission display applications", *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**(5), 3339 (1996).

- [19] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover (1991).
- [20] Cristiano M. B. Cordeiro, “Mistura de ondas para caracterização de redes em relevo e materiais fotossensíveis”, Tese de Doutorado, IFGW/UNICAMP, (2003).
- [21] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, (1999).
- [22] G. R. Fowles; “Introduction to modern optics”; Dover, ed.2 (1989).
- [23] B. A. Mello, I. Costa, C. R. A. Lima, and L. Cescato, “Developed profile of holographically exposed photoresist gratings”, *Applied Optics*, **34**, 597-603, (1995).
- [24] H. Nagata and A. Kawai, “Characteristics of Adhesion between Photoresist and Inorganic Substrate”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 28(10), 2137 (1989).
- [25] R. O. Lussow, “The Influence of Thermal SiO₂ Surface Constitution on the Adherence of Photoresists “*J. Electrochem. Soc.*, **115**(6), 660-664, (1968).
- [26] A. Kawai, H. Nagata, H. Abe and M. Takata, “Adhesion between Photoresist and Inorganic Substrate”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **30**(1), 121, (1991).
- [27] T. K. Gupta, “Comparative studies of the contact angle as a measure of adherence for photoresist”, *Thin Solid Films*, **75**, 319 (1981).

CAPÍTULO 6

GRAVAÇÃO DE ARRANJOS DE PONTEIRAS DE SILÍCIO DE ALTA DENSIDADE

Ao longo deste trabalho visou-se à construção de dispositivos a partir das estruturas gravadas por litografia interferométrica. Em particular, o interesse inicial reside em aplicações nas áreas de micro-eletrônica e óptica difrativa. No entanto, as possibilidades de aplicações se estendem às mais diversas áreas e técnicas de fabricação, envolvendo desde processos onde a própria estrutura atua como dispositivo ou molde para o mesmo até sua utilização como máscara para litografia, evaporação ou crescimento de filmes. Em especial, este capítulo descreve a construção de dispositivos formados por arranjos de nano-ponteiras de silício e na sua caracterização como dispositivos emissores de elétrons por efeito de campo. Cabe destaque a este assunto visto que os bons resultados obtidos estão baseados em um processo inovador de fabricação, que utilizando a técnica de litografia interferométrica sobre substratos de silício, permitiu a fabricação de arranjos de alta densidade de nano-ponteiras de silício.

Ponteiras de Silício são estruturas que podem ser utilizadas na fabricação de dispositivos por emissão de campo (“Field Emission Devices-FED”) tais como mostradores (“Flat Panel Displays – FPD”) [1][2][3][4], tubos de microondas [1][2] e sensores de pressão [1][2][5][6]. Existem ainda outras aplicações que não são baseadas na emissão de elétrons por efeito de campo, como por exemplo, pontas para microscópio de força atômica (AFM) [7][8] ou na fabricação de BioMEMS [9][10]. Contudo, a maior parte das aplicações está baseada na emissão de elétrons por efeito de campo. Nestes dispositivos, as dimensões das ponteiras e a densidade do arranjo de ponteiras são parâmetros relevantes na eficiência do dispositivo [1][11]. Neste sentido, a escolha da técnica de gravação (litografia) da máscara de fotorresiste

é um ponto importante no processo de fabricação, pois determina a densidade e a área do arranjo assim como, de certa forma, as dimensões das ponteiras.

Conforme discutido nos capítulos anteriores, a litografia convencional é a técnica mais simples de gravação da máscara de fotorresina, contudo, limita a gravação de estruturas com dimensões da ordem do comprimento de onda de exposição e dispostas em arranjos de baixa densidade. Resoluções maiores, conseqüentemente, estruturas com dimensões menores, podem ser gravadas com litografia por feixe de elétrons (“e-beam”), neste caso as limitações estão relacionadas a pequenas áreas e altos custos envolvidos na utilização desta técnica. Assim, a litografia interferométrica além de permitir a gravação de estruturas com dimensões sub-micrométricas e nanométricas ainda tem como característica a gravação de arranjos periódicos de alta densidade e em grandes áreas. Contudo, esta técnica é pouco utilizada para a litografia de filmes de fotorresina sobre substratos de silício visto às limitações impostas pela formação do padrão de interferência estacionário (SW) [12][13]. No capítulo 5 apresentou-se um processo simples e compatível com as tecnologias de manufatura do Si, que permitiu realizar de maneira bem sucedida a litografia interferométrica de filmes de fotorresina sobre o substrato de Si [13]. Os avanços realizados neste sentido permitem então o desenvolvimento de um processo de litografia de estruturas em fotorresina e sua utilização como máscara na litografia do Si visando à confecção dos arranjos de nano-ponteiras.

6.1 Processo de fabricação de arranjos de nano-ponteiras

De maneira geral, na literatura encontram-se descritos dois tipos de processo para a fabricação de arranjos de ponteiras: o processo “Spindt-type” e o processo “tip-on post”[1][2][3]. No processo do tipo “Spindt”, as ponteiras são fabricadas através da evaporação de um material sobre um arranjo de buracos. Neste caso, o efeito de sombra gerado pelos buracos permite a deposição preferencial do material no centro dos mesmos resultando em uma estrutura cônica, similar a uma ponteira. Em geral, com este processo são construídos arranjos de ponteiras metálicas [1][2][14][15]. Contudo, muitas aplicações requerem a fabricação das ponteiras em Silício para posterior integração com dispositivos microeletrônicos. Assim, no processo do tipo “tip-on-post” [1][2][16], as ponteiras são formadas a partir da corrosão do substrato de silício sendo que neste caso a máscara pode ser confeccionada por litografia interferométrica de um filme de fotorresina. Neste caso, a

corrosão do substrato de Silício através de técnicas de plasma reativo (RIE) é de grande interesse, pois com esta técnica é possível controlar a isotropia do ataque e consequentemente o perfil da ponteira. O único limitante deste processo reside na baixa seletividade do processo de plasma RIE entre a máscara de fotorresina e o substrato de Si. Este fato torna necessária a gravação de estruturas de fotorresina com alta razão de aspecto ou ainda a introdução de etapas intermediárias, onde se transfere o padrão de estruturas em fotorresina para um material mais apropriado a ser utilizado como máscara na litografia do Si.

O processo de fabricação que propomos pode ser classificado como um processo de tipo “tip-on-post” e encontra-se esquematizado na Figura 6.1, consiste basicamente de quatro etapas: a preparação do substrato de Si recobrimo-o com um filme de SiO₂ e posteriormente com o filme de fotorresina, a litografia interferométrica do filme fotorresina, a litografia do SiO₂ utilizando as estruturas em fotorresina como máscara e a litografia do substrato de Si para a formação das ponteiras. Neste processo, o filme de SiO₂ desempenha duas importantes funções: atua como recobrimento reduzindo os efeitos do SW (capítulo 5, [13]) e posteriormente como máscara apropriada para a litografia do Si. Como substratos, foram utilizadas lâminas de Silício tipo n com orientação <100> e resistividade 4,7Ωcm previamente limpas com procedimento RCA padrão. Sobre este substrato foi termicamente crescido um filme de SiO₂ com espessura $t=157,4nm$, espessura esta ideal para gravações onde o padrão luminoso possui período $A=1\mu m$. Nos experimentos descritos a seguir foram utilizados filmes de fotorresina AZ 1518 com espessura da ordem de $w_0=700nm$ depositados conforme procedimentos descritos no capítulo 4. Após a exposição ao padrão luminoso, os filmes foram revelados no revelador MIF 312 (1:1). As máscaras de fotorresina foram gravadas por litografia interferométrica dos filmes de fotorresina conforme descrevem os capítulos 3 e 4.

Nos processos de corrosão por plasma RIE foi utilizado um reator construído e instalado no Laboratório de Processos e Plasma (DEMIC-FEEC) [17]. Este reator formado por placas paralelas é alimentado por uma fonte de RF operando em 13,56 MHz e possui um sistema de casamento de impedância capacitivo. Os principais parâmetros dos processos de corrosão por plasma RIE utilizados encontram-se descritos no Apêndice 3. Primeiramente, o processo de RIE é utilizado para a transferência do padrão da máscara de fotorresina para o filme de SiO₂. Nesta etapa utilizou-se no reator um fluxo de 100sccm de CF₄ e 50W de

potência de RF. Após a etapa de litografia do SiO_2 a máscara de fotorresina é removida com plasma RIE utilizando O_2 durante 10min com 60W de potência.

Para a corrosão do substrato de Si e formação do arranjo de ponteiros o reator é preenchido com uma mistura dos gases SF_6 e O_2 . Nesta mistura, o O_2 tem como função modificar a isotropia da corrosão [18]. Conseqüentemente, ponteiros com diferentes perfis podem ser obtidas modificando-se a razão SF_6/O_2 . Em particular, realizamos esta etapa de RIE utilizando duas atmosferas diferentes: SF_6 puro com fluxo de 30sccm e uma mistura $\text{SF}_6:\text{O}_2$ na razão 3:1 obtida mantendo os fluxos dos gases SF_6 e O_2 respectivamente em 30sccm e 10sccm. Para ambas as atmosferas, realizamos a corrosão fornecendo uma potência de RF de 50W. Após a litografia do Si, a máscara de SiO_2 é removida por corrosão úmida em uma solução buffer de HF.

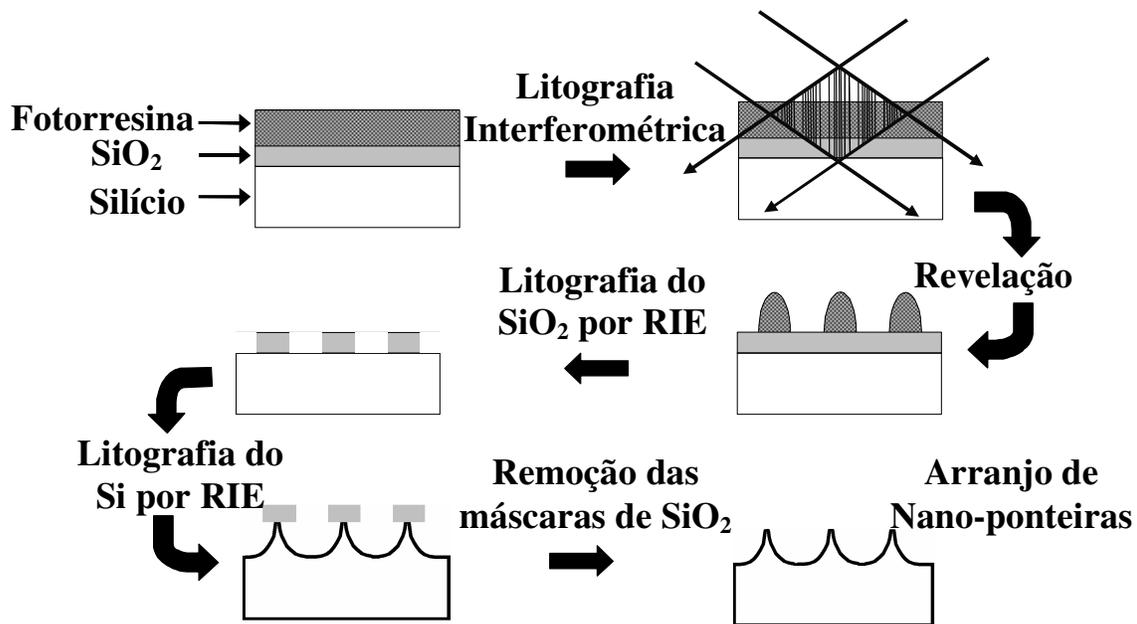


Figura 6.1: Diagrama mostrando as etapas do processo de fabricação de arranjos de nano-ponteiros de silício. A lâmina de Si é previamente recoberta com um filme de SiO_2 crescido termicamente e então recoberta com um filme de fotorresina. As estruturas em fotorresina são então gravadas por litografia interferométrica do filme de fotorresina exposto a um padrão luminoso bidimensional. O filme de SiO_2 é então litografado com plasma RIE utilizando gás CF_4 . As ponteiros são formadas pela litografia do substrato de Si usando corrosão por plasma RIE em atmosfera de SF_6/O_2 .

A evolução do processo de fabricação dos arranjos de nano-ponteiras foi acompanhada através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das amostras nas diferentes etapas do processo de fabricação.

A Figura 6.2 mostra imagens de microscopia eletrônica de um arranjo de estruturas gravadas por litografia interferométrica de um filme de fotorresina depositada sobre o substrato de Si previamente recoberto com SiO_2 . Neste caso, o filme foi exposto a dois padrões de interferência ($\lambda_1 = \lambda_2 = 1\mu\text{m}$) com rotação de 90° entre cada exposição ($\beta_1 = 0^\circ$ e $\beta_2 = 90^\circ$) – similar ao padrão mostrado na Figura 2.4a –, energia de Exposição $E_{\text{max}} = 700\text{mJ}/\text{cm}^2$ e tempo de revelação 40s por imersão no revelador MIF 312 (1:1). O arranjo apresenta 10^6 estruturas/ mm^2 e é composto por estruturas com cerca de 700nm de altura e diâmetro médio de aproximadamente 300nm, resultando em uma razão de aspecto (altura/diâmetro) da ordem de 2,3. Apesar da presença do ruído na parede vertical das estruturas, gerado pelo SW, utilizando o processo de gravação descrito no capítulo 4, obtêm-se arranjos homogêneos e com a remoção completa da fotorresina nas regiões entre as estruturas. A obtenção de estruturas com alta razão de aspecto (aproximadamente 2,3 neste caso) é um ponto importante deste processo de confecção das nano-ponteiras, pois permite a litografia do filme de SiO_2 sem qualquer etapa intermediária, ou seja, utilizando a estrutura em fotorresina diretamente como máscara.

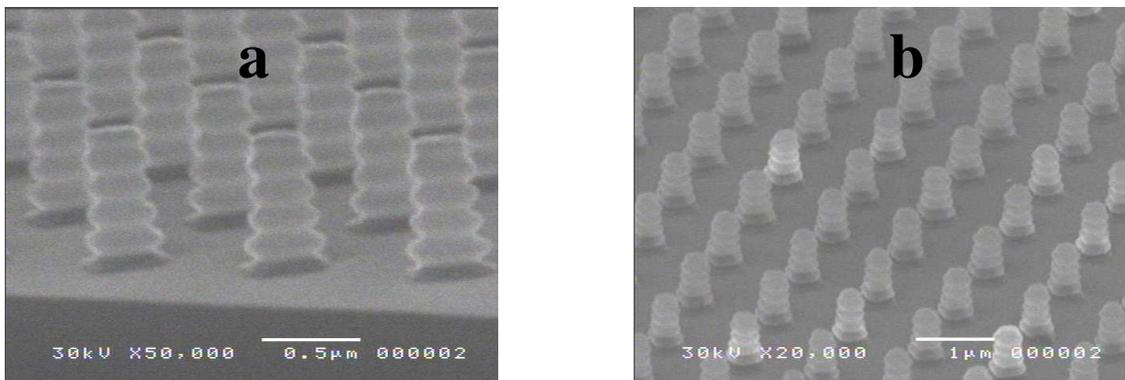


Figura 6.2: Imagens de microscopia eletrônica das estruturas em fotorresina resultantes do processo de litografia interferométrica: a) vista da seção transversal (“cross-section”) detalhando a alta razão de aspecto das estruturas; b) vista em perspectiva do arranjo de 10^6 estruturas/ mm^2 .

A Figura 6.3 mostra as imagens de microscopia eletrônica do filme de SiO_2 litografado após a corrosão com plasma RIE usando CF_4 e a remoção da máscara de fotorresina. Nesta etapa, as estruturas litografadas em SiO_2 possuem um formato aproximadamente cilíndrico com diâmetro da ordem de 300nm. A altura das estruturas, aproximadamente 157nm, corresponde à espessura inicial do filme de SiO_2 . A Figura 6.3b mostra uma vista superior do mesmo arranjo mostrada na Figura 6.3a, contudo com menor ampliação, que permite verificar a homogeneidade do arranjo de estrutura resultante da litografia do SiO_2 .

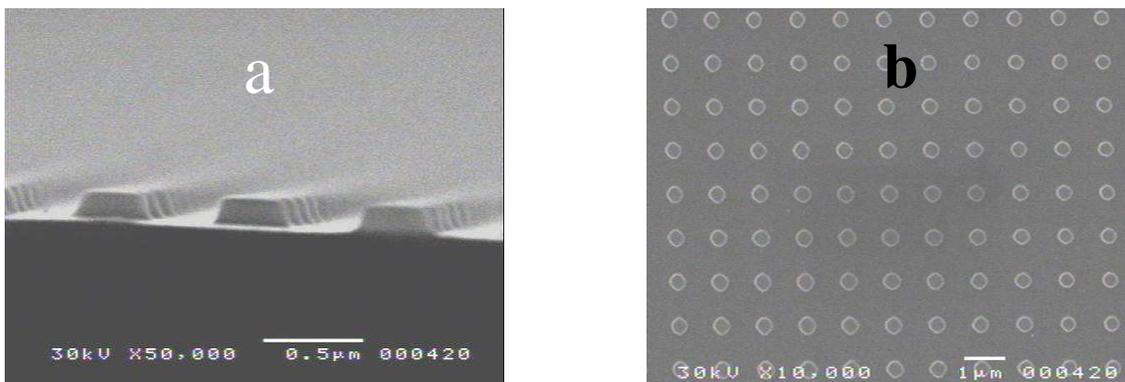


Figura 6.3: Imagens SEM do filme de SiO_2 litografado: a) vista da seção transversal (“cross-section”) das estruturas resultantes do processo de litografia, com diâmetro da ordem de 300nm e altura aproximada de 175nm correspondente a espessura inicial do SiO_2 ; b) vista superior do arranjo de estruturas de SiO_2 , com uma menor magnificação pode-se verificar a homogeneidade do arranjo de estruturas litografadas no SiO_2 .

Na etapa seguinte, as estruturas de SiO_2 são utilizadas como máscara para a litografia do Si através da corrosão com plasma RIE usando uma mistura de gases SF_6/O_2 em duas diferentes concentrações. No primeiro caso, utilizando uma atmosfera de SF_6 puro, obtiveram-se ponteiros com altura da ordem de 570nm e diâmetro no topo da ponteira de 120nm, conforme imagem mostrada na Figura 6.4. Devido à isotropia desta corrosão, as ponteiras resultantes apresentam um perfil afinado próximo à meia altura da ponteira. Este tipo de corrosão claramente não é apropriado para a confecção das ponteiras, pois resulta em perfis afinados no centro e não no topo da estrutura o que conseqüentemente torna frágil a estrutura que pode quebrar-se durante o processo de corrosão (Figura 6.4).

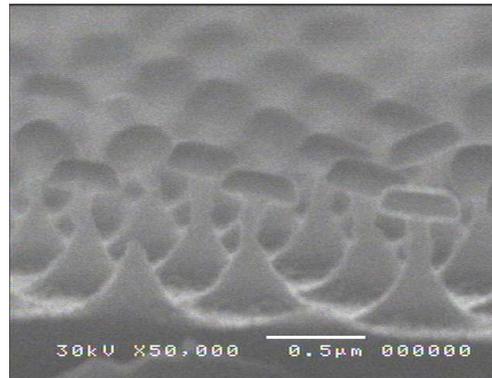


Figura 6.4: Imagem de microscopia eletrônica (SEM) da seção transversal das ponteiros resultantes da corrosão do Si com plasma RIE e atmosfera de SF_6 . Nota-se que as ponteiros obtidas neste processo são afinadas nas proximidades da metade da altura da estrutura. Nota-se ainda a máscara de SiO_2 no topo das ponteiros.

Introduzindo o gás O_2 na atmosfera do reator e mantendo a composição da mistura $SF_6:O_2$ na proporção 3:1, obtiveram-se tipicamente ponteiros com altura aproximada de 900nm e diâmetro da ponteira da ordem de 60nm com perfil afinado no topo da ponteira. A Figura 6.5 mostra imagens de microscopia eletrônica de diferentes estágios de corrosão do Si até a obtenção das ponteiros. Nas imagens mostradas nas Figura 6.5 a), b) c) e d), as máscaras de SiO_2 ainda encontram-se posicionadas no topo das ponteiros, a imagem d) mostra um vista do arranjo de ponteiros. Após a corrosão do Si as máscaras de SiO_2 são removidas por imersão em HF resultando em ponteiros correspondentes a imagem de seção transversal mostrada na Figura 6.5e. Claramente nota-se, comparando os resultados obtidos com estas diferentes composições de gases no reator, que a adição do O_2 propicia uma corrosão com maior anisotropia o que permite o afinamento no topo da ponteira. Além disso, no processo utilizando a mistura $SF_6:O_2$ as mascaras de SiO_2 permaneceram praticamente intactas sobre a ponteira formada. Este fato deve-se basicamente a dois pontos: a alta seletividade do plasma RIE com SF_6 - corrosão do Si com uma taxa aproximadamente 20 vezes maior que a corrosão do SiO_2 - e o perfil da ponteira que evita sua quebra sustentando a máscara de SiO_2 . Este fato introduz uma vantagem adicional a este processo de fabricação, pois se pode utilizar a máscara de SiO_2 em etapas de deposição de materiais visando a integração de um eletrodo de porta (“gate”) ao dispositivo, com a facilidade que a máscara de SiO_2 já está auto-alinhada com a ponteira. As referências [1][2] discutem sobre as etapas a serem introduzidas em um

processo do tipo “tip-on-post” visando a integração de um eletrodo de porta a partir das máscaras de SiO₂ auto-alinhadas com as ponteiras.

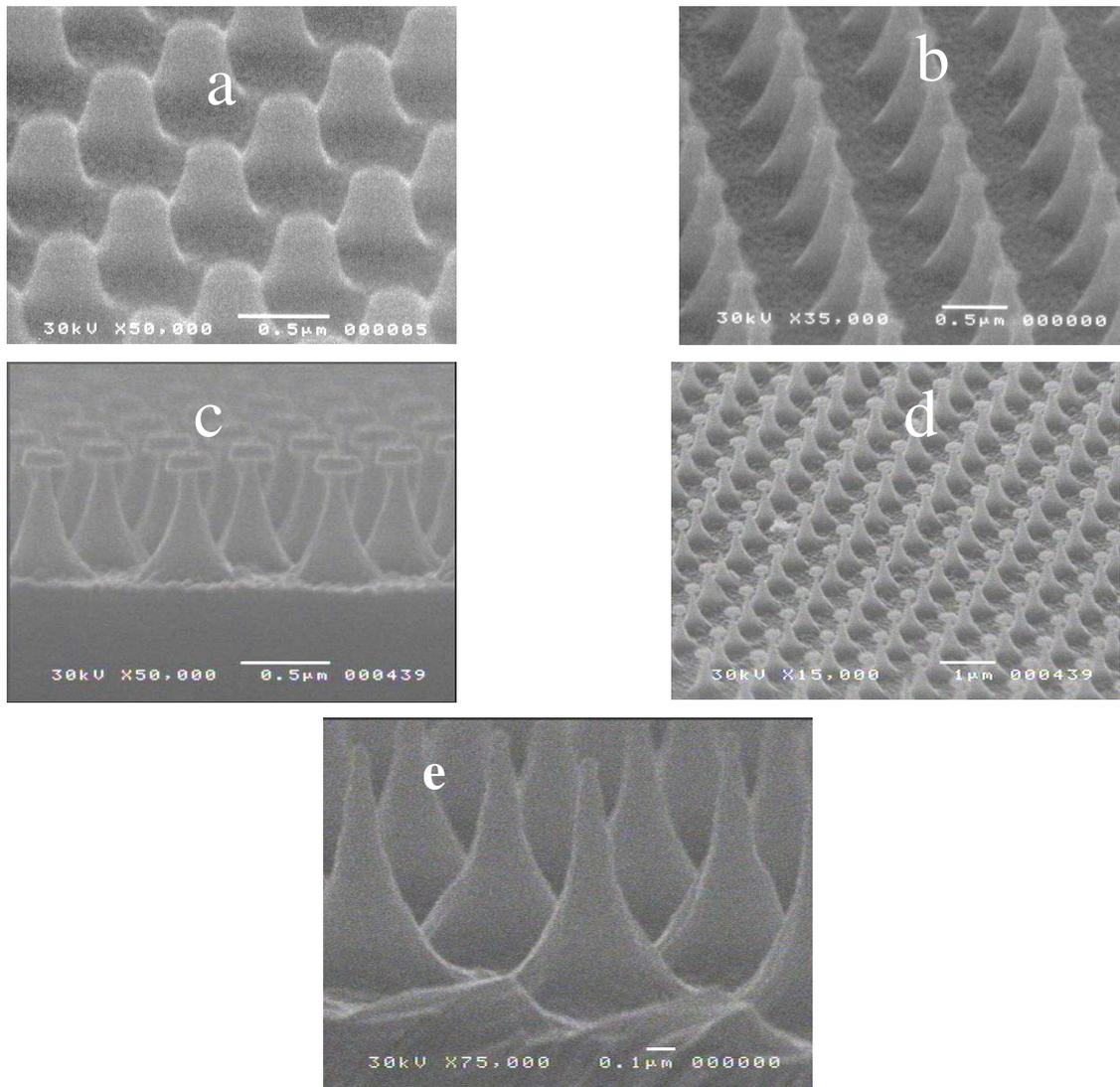


Figura 6.5: Ponteiras obtidas pela corrosão do Si em plasma RIE e atmosfera de SF₆:O₂ com concentração de 3 partes de SF₆ para 1 parte de O₂. As imagens a), b) e c) mostram a evolução do processo de corrosão do substrato de Si. Em d) é mostrada uma imagem de menor ampliação que ilustra a distribuição do arranjo de ponteiras. Após a corrosão do Si, as máscaras de SiO₂ são removidas por imersão em uma solução de HF. A imagem e) corresponde as ponteiras obtidas deste processo de corrosão e após a remoção da máscara de SiO₂. Note que apesar desta corrosão resultar em ponteiras afinadas no topo (diâmetro≈60nm) e com alta razão de aspecto (altura≈900nm), as máscaras de SiO₂ mantêm-se preservadas no topo das ponteiras.

Usando a mistura SF_6/O_2 , o tempo de corrosão Si pode ser controlado visando à obtenção de ponteiros com o menor diâmetro capaz de sustentar as máscaras de SiO_2 . Assim, nas condições utilizadas com a mistura de $SF_6:O_2$ (3:1), as ponteiros mais afinados obtidas apresentam cerca de $1\mu m$ de altura e diâmetro no topo da ponteira de $40nm$. A Figura 6.6 mostra a imagem de microscopia eletrônica de um arranjo de ponteiros com estas dimensões. Nesta imagem, pode-se verificar as dimensões nanométricas das ponteiros confeccionadas assim como a homogeneidade do arranjo de ponteiros com densidade de 10^6 ponteiros/ mm^2 gravado em uma área de aproximadamente $1\mu m^2$.

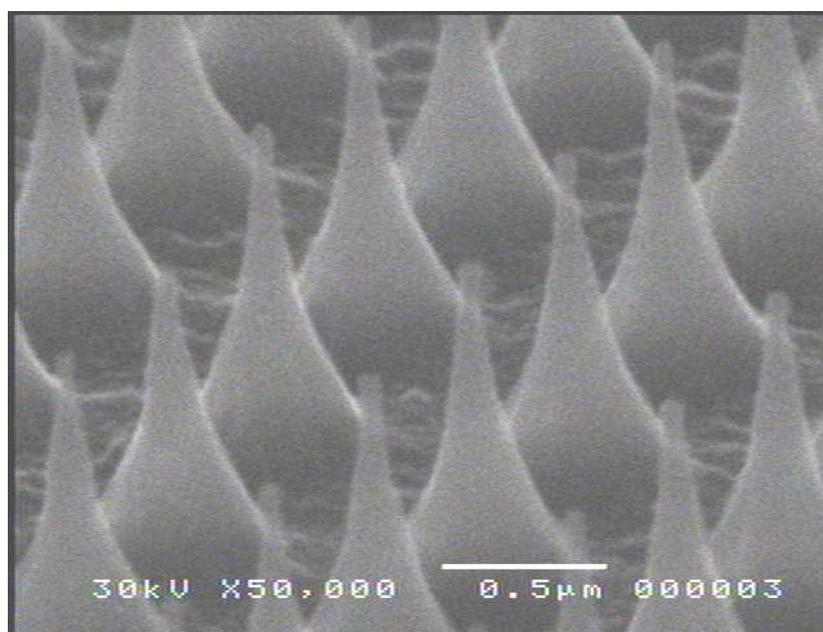


Figura 6.6: Imagem de microscopia eletrônica mostrando uma vista em perspectiva do arranjo de ponteiros com diâmetro no topo de $40nm$ dispostas em um arranjo quadrado com densidade de 10^6 ponteiros/ mm^2 . Estas estruturas correspondem aos melhores resultados obtidos com o processo proposto (usando $SF_6:O_2$ na razão 3:1) e, ainda neste caso, as máscaras de SiO_2 permaneceram sustentadas no topo da ponteira.

Embora os bons resultados obtidos evidenciem a funcionalidade do processo de fabricação dos arranjos de nano-ponteiros, existe ainda um ponto crítico relacionado ao controle da corrosão do Si. Conforme descrito acima, o tempo de corrosão do Si é um parâmetro relevante na obtenção de ponteiros com diâmetro reduzido. Superestimar este tempo pode acarretar em um afinamento excessivo das ponteiros ocasionando a queda das máscaras de SiO_2 . Subestimar este tempo implica na obtenção de ponteiros com diâmetros

maiores, neste caso pode-se estimar a taxas de corrosão horizontal e vertical do Si e realizar outras corrosões. Os resultados mostrados acima foram realizados com esta sistemática (subestimando o tempo de corrosão). A dificuldade em se precisar o tempo de corrosão (ou a taxa de corrosão) reside na presença do óxido de silício nativo que se forma sobre a lâmina entre as etapas de corrosão do filme de SiO₂ e a corrosão do Si. Lembrando que, entre cada etapa do processo as lâminas são retiradas do reator de plasma RIE a fim de se verificar a qualidade da litografia através das imagens de microscopia eletrônica o que propicia a oxidação. A camada de óxido nativo atua como uma barreira que durante um certo intervalo de tempo impede a corrosão do Si no plasma de SF₆:O₂. Uma alternativa seria remover o óxido nativo imediatamente antes da etapa de litografia do Si, contudo, conseqüentemente acaba-se removendo parte da máscara de SiO₂. Devido às dimensões sub-micrométricas da máscara de SiO₂ estas alterações implicam em alterações no perfil da ponteira prejudicando o processo de fabricação. Desta forma, o melhoramento deste processo de fabricação passa necessariamente pelo desenvolvimento de uma sistemática que permita precisar o diâmetro da ponteira em função do tempo de corrosão.

6.2 Caracterização elétrica dos arranjos de nano-ponteiras

A caracterização elétrica do arranjo de nano-ponteiras consiste basicamente na medida das curvas de corrente emitida em função da tensão aplicada ($I_e \times V_g$) e estabilidade temporal ($I_e(V_{g=cte}) \times tempo$) [17]. As medidas apresentadas a seguir são resultados da caracterização elétrica do arranjo de nano-ponteiras mostrado na Figura 6.6.

O fenômeno de emissão de elétrons consiste na remoção de elétrons de condução de um material. A energia necessária para se extrair um elétron da barreira de potencial da rede cristalina na qual este está aprisionado é denominada de função trabalho Φ . Assim, a emissão de um elétron requer que lhe seja concedida uma energia suficiente para ultrapassar a barreira de potencial, ou seja, uma energia maior ou igual à função trabalho do material. Esta energia pode ser transferida ao elétron por meio de aquecimento, caracterizando a emissão de elétrons por efeito termo-iônico. Contudo, a aplicação de um campo elétrico intenso pode fornecer as condições necessárias para que ocorra o fenômeno quântico de tunelamento do elétron através da barreira de potencial. Este fenômeno de emissão de elétrons a partir de um eletrodo frio, conhecido como Emissão por Efeito de Campo [1][2][3][18], foi primeiramente estudado por

Schottky [19], posteriormente, os trabalhos de R. H. Fowler e L. W. Nordheim [20] descreveram a emissão de elétrons por efeito de campo equacionando a corrente emitida em função do campo aplicado.

Estruturas com raios de curvatura pequenos, tais como as ponteiros fabricadas, induzem a concentração das linhas de campo e conseqüentemente, intensos campos elétricos locais são formados na proximidade da ponteira. Assumindo que uma tensão V_g seja aplicada entre um eletrodo paralelo e o arranjo de nano-ponteiras, separados por uma distância τ , o campo elétrico nas proximidades de uma ponteira pode ser escrito como:

$$E = \gamma * \frac{V_g}{\tau} \quad (6.1)$$

onde γ é denominado fator de aumento de campo ou fator de ponta [1][2][17][19] sendo característico de cada ponteira pois depende fortemente da geometria da ponteira (principalmente do raio de curvatura da ponteira). Assumindo ainda que os elétrons são emitidos a partir de uma área α , a relação entre a corrente emitida e a tensão aplicada é dada pela equação Fowler-Nordheim (F-N) [1][2][17][19]:

$$\frac{I_e}{V_g^2} = A \exp\left(-\frac{B}{V_g}\right) \quad (6.2)$$

onde os parâmetros A e B são dadas por:

$$A = 1,5 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{10,4}{\Phi^{1/2}}\right) \frac{\alpha \gamma^2}{\Phi \tau^2} \quad (6.3)$$

$$B = 6,44 \times 10^7 \Phi^{3/2} \frac{\tau}{\gamma}$$

A Eq. 6.2 pode ainda ser escrita tomando o logaritmo natural nos dois lados desta equação, o que resulta em:

$$\ln\left(\frac{I_e}{V_g^2}\right) = \frac{-B}{V_g} + \ln(A) \quad (6.4)$$

Colocada desta forma, a Eq. F-N encontra-se escrita como a equação de uma reta, com relação às coordenadas Fowler-Nordheim [1][2][17][19]:

$$\begin{aligned}y &= -Bx + \ln(A) \\y &= \ln\left(\frac{I_e}{V_g^2}\right) \\x &= \frac{1}{V_g}\end{aligned}\tag{6.5}$$

Um procedimento bastante comum na análise das características de emissão por efeito de campo de um dispositivo consiste em traçar os dados experimentais $I_e \times V_g$ na forma descrita pela Eq 6.5, ou seja, utilizando as coordenadas de F-N. Assim, A e B podem ser obtidos através de um ajuste da curva experimental por uma função de primeiro grau onde A e B estão relacionados, respectivamente, com os coeficientes linear e angular desta curva. Os valores de A e B são então parâmetros de comparação do desempenho de diferentes dispositivos. Analisando a Eq.6.2 pode-se verificar que um dispositivo será mais eficiente quanto menor o parâmetro B e maior o parâmetro A.

Realizamos as medidas de emissão por efeito de campo em uma câmara de ultra alto vácuo (pressão residual da ordem de 10^{-7} mbar) dedicada a este tipo de medida, construída e instalada no Lab. de Processos e Plasma do DEMIC/FEEC [17]. A Figura 6.7 descreve o interior desta câmara [17]. O anodo é constituído por um cilindro de aço-inóx (diâmetro=1,5mm) faceado e polido visando obter um bom paralelismo e baixa rugosidade. Acoplado ao anodo, um parafuso micrométrico permite modificar a distância anodo-catodo (τ). O substrato de silício, contendo o arranjo de nano-ponteiras, é então montado sobre uma base de cobre. Neste ponto utiliza-se cola prata ou cola carbono (materiais utilizados na preparação de amostras para microscopia SEM) para promover o contato elétrico entre o dispositivo e a base de cobre que se encontra ligada ao terminal terra. Este sistema de medida possui ainda uma interface automatizada que atua controlando a fonte de tensão Keithley (modelo HVS 248), realizando a leitura do eletrômetro Keithley (modelo SE 6514) e armazenando os dados em um microcomputador. Neste sistema, pode-se então programar a varredura da tensão (V_g), o intervalo e o número de medidas. Cada ponto do gráfico é na realidade a média de 30 medidas realizadas no valor de tensão (V_g).

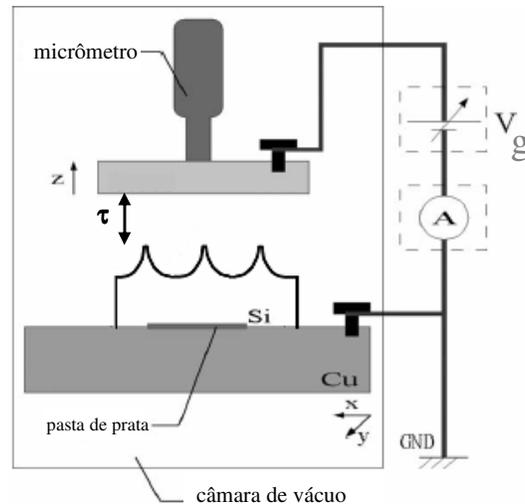


Figura 6.7: Esquema do aparato experimental utilizado na caracterização elétrica do arranjo de nano-ponteiras. No interior de uma câmara de ultra alto vácuo (pressão $\approx 10^{-7}$ mbar), aplica-se uma tensão V_g entre um anodo e o arranjo de nano-ponteiras. O sistema de aquisição permite configurar a varredura da tensão V_g , realizar a leitura da corrente I_e , definir o número de medidas em cada ponto (calculando posteriormente a média) e armazenar os dados em arquivo.

A Figura 6.8 mostra a curva de emissão característica do arranjo de nano-ponteiras mostrado na Figura 6.6, para uma distância anodo-catodo $\tau \approx 50 \mu\text{m}$. A curva $I_e \times V_g$, mostrada na Figura 6.8, corresponde a curva média de aproximadamente 10 medições onde as barras de erro foram calculadas como o desvio padrão dos pontos com relação ao valor médio. Nota-se na Figura 6.8 que o dispositivo fabricado é capaz de emitir uma corrente $I_e \approx 50 \mu\text{A}$ para uma tensão $V_g = 1500\text{V}$. Outro parâmetro importante diz respeito à tensão de limiar de emissão V_g^{limiar} , escolhida como a tensão capaz de produzir uma corrente aproximadamente $1 \mu\text{A}$. Para o dispositivo fabricado, esta condição é obtida para $V_g^{\text{limiar}} \approx 900\text{V}$.

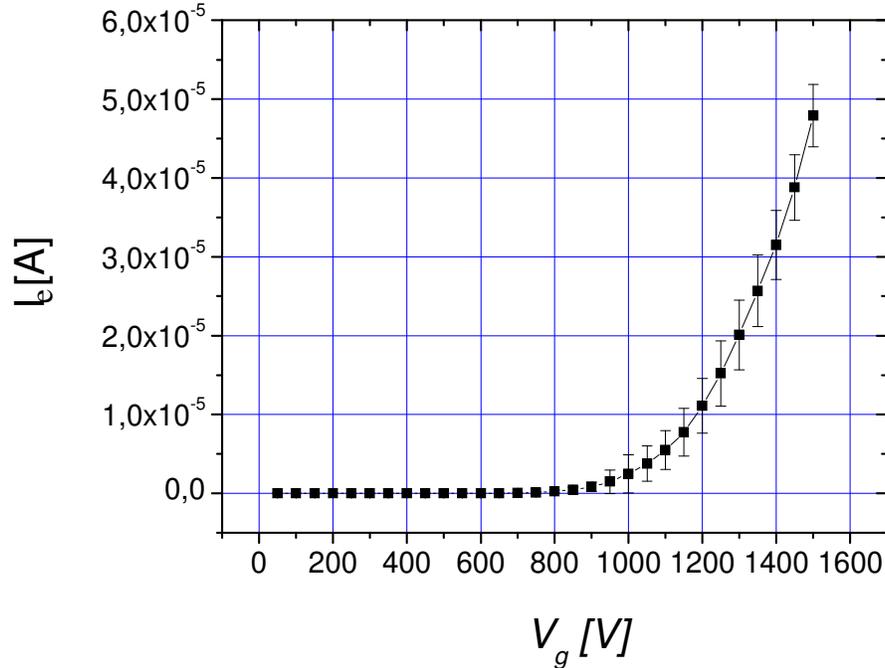


Figura 6.8: Curva $I_e \times V_g$ característica do arranjo de nano-ponteiras mostrado na Figura 6.6, medida para uma distância anodo-catodo $\tau \approx 50 \mu\text{m}$. A curva representa a média de aproximadamente 10 medições com as barras de erro calculadas como o desvio padrão. O dispositivo apresenta uma tensão de limiar de emissão $V_g^{\text{limiar}} (I \approx 1 \mu\text{A}) \approx 900\text{V}$, chegando a emitir uma corrente $I_e \approx 50 \mu\text{A}$ para $V_g = 1500\text{V}$.

Os dados experimentais mostrados na Figura 6.8 podem ser traçados com relação as coordenadas F-N (Eq. 6.5), obtendo-se a curva F-N deste dispositivo mostrada na Figura 6.9. O ajuste linear dos dados experimentais permite obter os valores dos coeficientes linear (ln(A)) e angular (B) que neste caso assumem os valores : ln(A)=-19,54 e B=7320 V.

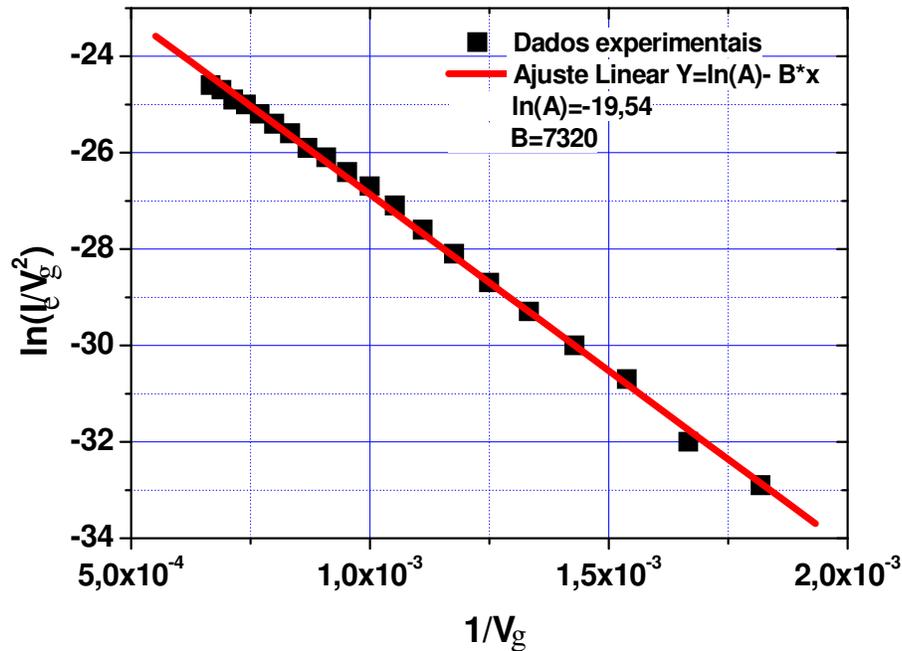


Figura 6.9: Curva F-N do arranjo de nano-ponteiras, obtida escrevendo os dados da curva $I_e \times V_g$ (Figura 6.8) em termos das coordenadas F-N (Eq. 6.5). Nota-se que uma função de primeiro grau é um bom ajuste para os dados experimentais, o que nos permite utilizar a Eq. de F-N para estimar os parâmetros A e B de caracterização do dispositivo.

A partir dos parâmetros A e B obtidos da curva F-N, pode-se estimar o comportamento deste mesmo dispositivo para outras diferentes distâncias anodo-catodo. Esta estimativa é feita inserindo os parâmetros A e B na Eq. 6.2 levando em conta a dependência do fator B com a distância anodo-catodo τ (Eq. 6.3). No entanto, este procedimento vale somente como uma estimativa do funcionamento do dispositivo (curva $I_e \times V_g$) para diferentes τ , pois, deve-se ter em mente que alguns parâmetros, como a área de emissão α por exemplo, podem variar em função da distância τ , assim como, existe uma imprecisão na própria determinação da distância anodo-catodo. A Figura 6.10 mostra as curvas $I_e \times V_g$ estimadas, a partir dos parâmetros A e B, para três diferentes distâncias anodo-catodo. Para efeito de comparação os pontos experimentais (Figura 6.8) também encontram-se traçados. A curva $I_e \times V_g$ (vermelha) estimada para $\tau=50\mu\text{m}$ aproxima-se da curva experimental mostrada na Figura 6.8, como esperado. As estimativas indicam que para $\tau=40\mu\text{m}$ a curva $I_e \times V_g$ (verde) apresenta uma tensão de limiar $V_g^{\text{limiar}} \approx 710\text{V}$, para uma tensão $V_g=1500\text{V}$ estima-se que a corrente emitida

seja da ordem de $I_e \approx 0,25 \text{ mA}$. Para uma distância anodo-catodo $\tau = 30 \mu\text{m}$, o limiar de emissão ocorre para $V_g^{\text{limiar}} \approx 570 \text{ V}$ e a curva $I_e \times V_g$ (azul) indica que uma corrente $I_e \approx 0,7 \text{ mA}$ é emitida quando $V_g^{\text{limiar}} \approx 1500 \text{ V}$.

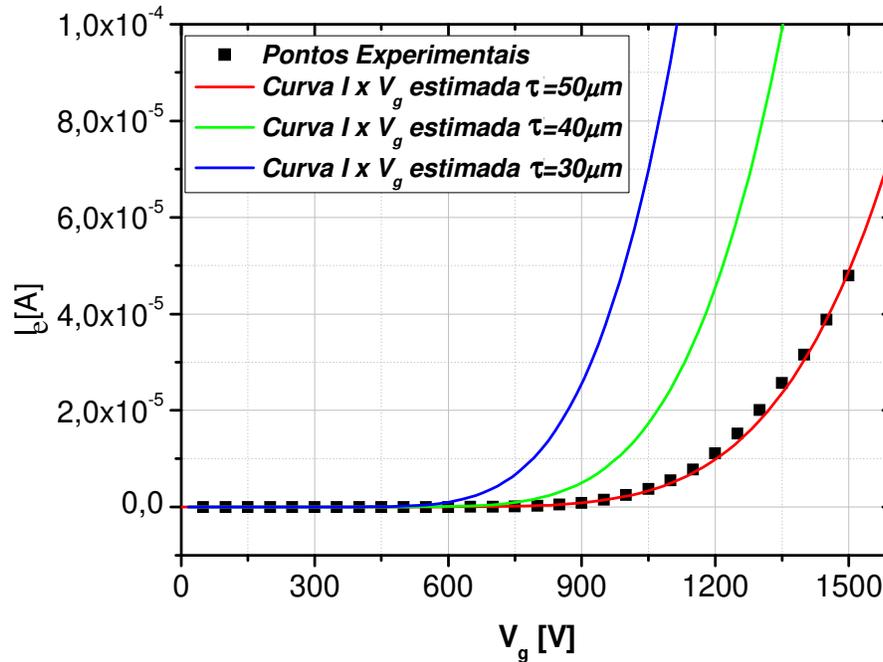


Figura 6.10: Curvas $I_e \times V_g$ estimadas a partir dos parâmetros A e B obtidos no ajuste dos dados experimentais pela Eq. de F-N. As curvas $I_e \times V_g$ foram estimadas para três diferentes distâncias anodo-catodo. Para $\tau = 50 \mu\text{m}$ obtve-se uma curva similar à curva experimental, para $\tau = 40 \mu\text{m}$ o limiar de emissão ocorre quando $V_g^{\text{limiar}} \approx 710 \text{ V}$ e para uma tensão $V_g = 1500 \text{ V}$ estima-se a corrente emitida $I_e \approx 0,25 \text{ mA}$. Para uma distância anodo-catodo $\tau = 30 \mu\text{m}$, esta estimativa aponta uma tensão de limiar $V_g^{\text{limiar}} \approx 570 \text{ V}$ e uma corrente de emissão $I_e \approx 0,7 \text{ mA}$ para $V_g = 1500 \text{ V}$.

Além de caracterizar o comportamento $I_e \times V_g$ do arranjo de nano-ponteiras operando como dispositivo de emissão de elétrons por efeito de campo, levantou-se também o comportamento do dispositivo ao longo do tempo. Para isto, aplicou-se uma tensão fixa $V_g = 1500 \text{ V}$ entre o dispositivo e o anodo separados por uma distância $\tau = 50 \mu\text{m}$, a corrente através do anodo foi então monitorada ao longo do tempo. A curva de emissão temporal $I_e(V_g = \text{cte} = 1500 \text{ V}) \times \text{Tempo}$, realizada ao longo de 5 horas e 30 min, encontra-se mostrada na Figura 6.11. Nas primeiras duas horas de medida nota-se uma grande instabilidade do dispositivo, a corrente emitida varia intensamente. Alguns trabalhos na literatura relacionam

esta instabilidade inicial dos dispositivos a processos de desorção de gases ou a presença de contaminantes, como o óxido de silício, na superfície do dispositivo [1][17][21]. Após a segunda hora de medida o dispositivo encontra-se em um regime mais estável de emissão. Após 3 horas e 30 min de medida o dispositivo mostra-se bastante estável emitindo uma corrente média $I_e \approx 53 \mu\text{A}$ com variações máxima de cerca de 4% deste valor.

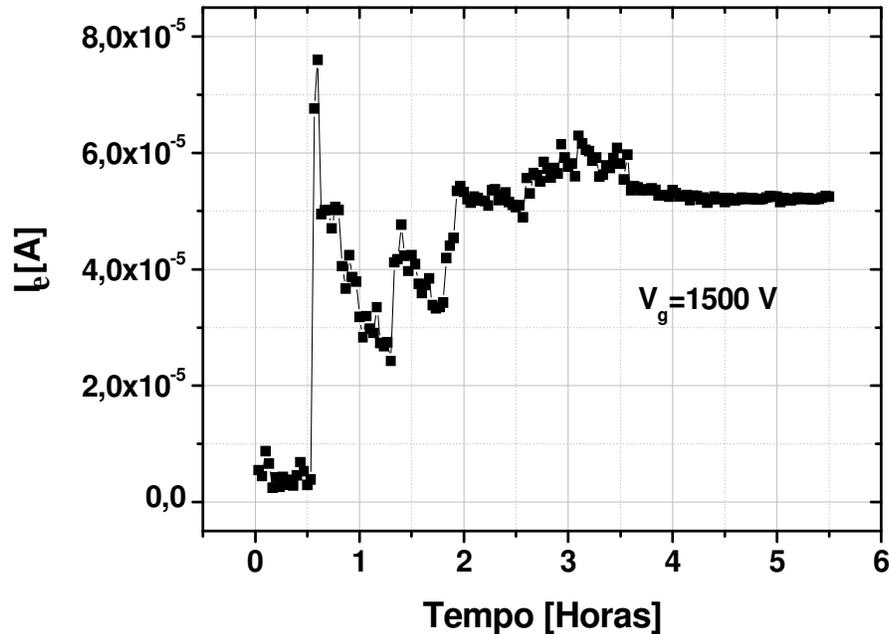


Figura 6.11: Curva $I_e \times$ Tempo mostrando o comportamento temporal do dispositivo quando submetido a uma tensão $V_g = \text{cte} = 1500\text{V}$. A medida foi realizada durante 5h30min, a partir de 2h o dispositivo caminhou para um regime estacionário de emissão sendo que após 3h30min e até o final da medida apresentou uma corrente média $I_e \approx 53 \mu\text{A}$ com variações percentuais menores que 4% deste valor.

6.3 Conclusões

Neste capítulo as estruturas gravadas por litografia interferométrica foram utilizadas para a fabricação de arranjos de nano-ponteiras de silício para a emissão por efeito de campo. Esta aplicação engloba grande parte dos avanços deste trabalho, pois o processo de fabricação envolve a litografia interferométrica de um filme de fotorresina depositado sobre um substrato refletor assim como a combinação das técnicas de litografia interferométrica e corrosão por plasma RIE. Ou seja, a partir dos desenvolvimentos deste trabalho propomos e demonstramos

um processo no qual a técnica de litografia interferométrica encontra-se totalmente integrada a outras tecnologias usais no processamento do silício.

O ponto chave do processo descrito para a confecção dos arranjos de nano-ponteiras é a litografia de estruturas em fotorresina com alta razão de aspecto sendo que esta gravação torna-se possível depositando uma camada de SiO_2 sobre o substrato de silício, conforme descrito no Capítulo 5. Além de reduzir os efeitos do SW gerado pelas reflexões no substrato, o filme de SiO_2 é litografado usando uma etapa de plasma RIE com atmosfera de CF_4 onde as estruturas de fotorresina são utilizadas como máscara. As nano-ponteiras são geradas utilizando as estruturas de SiO_2 como uma máscara de alta seletividade para a corrosão do Si em plasma RIE com atmosfera de SF_6/O_2 . Nesta etapa, avaliamos duas diferentes concentrações: utilizando uma atmosfera de SF_6 puro obtivemos arranjos de ponteiras com perfil afinado próximo a metade da altura da ponteira, utilizando uma atmosfera de SF_6/O_2 com concentração 3:1 obtivemos ponteiras afinadas no topo, com cerca de $1\mu\text{m}$ de altura e diâmetro na ponteira de cerca de 40nm . Nos exemplos mostrados, partindo de um padrão luminoso bidimensional com periodicidade $\Lambda_1=\Lambda_2=1\mu\text{m}$ obtém-se um arranjo de nano-ponteiras com densidade de 10^6 ponteiras/ mm^2 . A densidade deste arranjo pode ser aumentada simplesmente utilizando padrões de interferência com períodos menores, pode-se alcançar densidades da ordem de 10^7 ponteiras/ mm^2 .

As propriedades elétricas do arranjo de nano-ponteiras operando como dispositivo de emissão de elétrons por efeito de campo foram avaliadas através da medida da curvas $I_e \times V_g$ e estabilidade temporal da corrente emitida. Os dados experimentais foram então ajustados a Eq. de Fowler-Nordheim o que permitiu estimar os parâmetros A e B do dispositivo. A partir destes parâmetros estima-se então o funcionamento do dispositivo para outras configurações anodo-catodo. A partir da curva $I_e \times V_g$ verifica-se o comportamento do dispositivo a tensão aplicada, para a medida realizada (distância anodo-catodo $\tau=50\mu\text{m}$) observou-se uma tensão de limiar de emissão da ordem de 900V , para uma tensão $V_g=1500\text{V}$ foi medida uma corrente $I_e \approx 50\mu\text{A}$. Estimando o comportamento do dispositivo para uma distância $\tau=20\mu\text{m}$ a curva $I_e \times V_g$ indica uma tensão de limiar da ordem de limiar $V_g^{\text{limiar}} \approx 570\text{V}$ e uma corrente de emissão $I_e \approx 0,7\text{mA}$ para $V_g=1500\text{V}$.

A curva de estabilidade temporal indica uma grande instabilidade inicial na corrente emitida, contudo, em longo prazo o dispositivo mostrou-se bastante estável e a corrente emitida não sofreu variações maiores que 4%.

Além dos bons resultados obtidos, o processo de fabricação pode ainda ser melhorado. Alguns pontos relacionados ao processo de fabricação podem ainda ser otimizados, como por exemplo: a utilização de substratos com menor resistividade (maior dopagem); melhoria na determinação do ponto final da corrosão do Si visando obter ponteiras mais afinadas. Em ambos casos, pode-se obter dispositivos mais eficientes. Contudo, talvez o desenvolvimento de maior relevância seja a integração de um eletrodo de porta (“gate”) o que permitiria controlar a corrente em função da tensão sobre este eletrodo. Adicionar esta etapa ao processo já existente é perfeitamente possível visto que as próprias máscaras de SiO₂ encontram-se auto-alinhadas com as ponteiras. Logo, a deposição de um dielétrico e posteriormente a deposição de um filme metálico (contato), seguida da remoção das máscaras de SiO₂ podem ser utilizadas para a confecção do eletrodo de porta.

6.4 Referencias

- [1] D. Temple, “Recent progress in field emitter array development for high performance applications”, *Materials Science and Engineering: Reports*, **24**(5), 185-239, (1999).
- [2] H. H. Busta, “Review - Vacuum microelectronics”, *J. Micromech. Microeng.*, **2**, 43, (1992).
- [3] A. A. Talin, K. A. Dean and J. E. Jaskie, “Field emission displays: A critical review”, *Solid State Electronics* **45**, 963, (2001).
- [4] L. Wang, K. L. Aplin, S. E. Huq, B. J. Kent, R. Stevens, A. Malik, H. O. Blom, I. M. Loader, and G. R. Thomas, “Investigation of fabrication uniformity and emission reliability of silicon field emitters for use in space”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **24**, 1072, (2006).
- [5] S. H. Xia and J. Liu, “Vacuum microelectronic pressure sensor with novel "stepped" or "curved" cathode”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1226, (1998).
- [6] H. H. Busta, J. E. Pogemiller and B. J. Zimmerman, “The field emitter triode as a displacement pressure sensor”, *J. Micromech. Microeng.*, **3**, 49, (1993).

- [7] Y. Wang and D. W. Van der Weide, “Microfabrication and application of high-aspect-ratio silicon tips”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **23**, 1582, (2005).
- [8] A. Folch, M. S. Wrighton and M. A. Schmidt, “Microfabrication of oxidation-sharpened silicon tips on silicon nitride cantilevers for atomic force microscopy”, *J. of Microelectromechanical Systems*, **6**(4), 303-306, (1997).
- [9] G. D. Bachand, R. K. Soong, H. P. Neves, A. Olkhovets, H. G. Craighead and C. D. Montemagno, “Precision attachment of individual F1-ATPase biomolecular motors on nanofabricated substrates”, *Nano Lett.* **1**(1), 42-44, (2001).
- [10] A. G. Akingba, D. Wang, P. Chen, H. Neves, C. Montemagno, “Application of nanoelectrodes in recording biopotentials” *Proceedings of the Third IEEE conference on nanotechnology*, **2**, 870, (2003).
- [11] D. Hong, M. Aslam, M. Feldmann and M. Olinger, “Simulations of fabricated field emitter structures”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**, 764-769, (1994).
- [12] S. H. Zaidi and S. R. J. Brueck, “High aspect-ratio holographic photoresist gratings” *Appl. Opt.*, **27**(14), 2999, (1988).
- [13] E. J. Carvalho, M. A. R. Alves, E. S. Braga and L. Cescato, “SiO₂ single layer for reduction of the standing wave effects in the interference lithography of deep photoresist structures on Si”, *Microelectronics Journal*, **37**(11), 1265-1270, (2006).
- [14] J. O. Choi, A. L. Akinwande and H. I. Smith, “100 nm gate hole openings for low voltage driving field emission display applications” *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**(3), 900-903, (2001).
- [15] C. O. Bozler, C. T. Harris, S. Rabe, D. D. Rathman, M. A. Hollis and H. I. Smith, “Arrays of gated field-emitter cones having 0.32 μm tip-to-tip spacing”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**(2), 629-632, (1994).
- [16] J. P. Spallas, A. M. Hawryluk and D. R. Kania, “Field emitter array mask patterning using laser interference lithography”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**(5), 1973-1978, (1995).
- [17] M. A. R. Alves, P. H. L. de Faria, E. S. Braga, “Current-voltage characterization and temporal stability of the emission current of silicon tip arrays”, *Microelectronic Engineering*, **75**(4), 383-388, (2004).

- [18] J. Tao, Y. Chen, A. Malik, L. Wang, X. Zhao, H. Li, Z. Cui, “A systematic study of dry etch process for profile control of silicon tips”, *Microelectronic Engineering*, **78**, 147-151, (2004).
- [19] I. Brodie and J. J. Muray, “The Physics of Microfabrication”, Plenum Publishing Corporation, (1982).
- [20] R. H. Fowler and L. Nordheim, “Electron Emission in Intense Electric Fields”, *Proc. R. Soc. London*, **119**, 173, (1928).
- [21] W. J. Bintz and N. E. McGruer, “SiO₂-induced silicon emitter emission instability”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**(2), 697-699, (1994).

CAPÍTULO 7

GRAVAÇÃO DE ELEMENTOS ÓPTICOS DIFRATIVOS

No capítulo anterior descrevemos a aplicação das estruturas em fotorresinas como máscara em processos de litografia. Contudo, algumas aplicações utilizam o próprio relevo da estrutura para a obtenção de determinados efeitos. Este é o caso da confecção de elementos ópticos difrativos. Neste capítulo descrevemos a gravação de estruturas visando a confecção de um elemento óptico difrativo com propriedades de polarização assim como a sua replicação através de um processo baseado na tecnologia LIGA* [1][2].

Elementos ópticos difrativos (DOE) [3][4][5][6][8] são componentes ópticos cujo princípio de funcionamento está baseado na difração da luz incidente. As redes de difração são o exemplo mais difundido de um DOE. Em geral, estes elementos são formados por estruturas em relevo ou modulações no índice de refração ou coeficiente de absorção de um material [4]. De acordo com esta divisão os DOE podem difratar a luz incidente atuando como um elemento de fase (estruturas em relevo ou modulações no índice de refração) ou um elemento de amplitude (modulações no coeficiente de absorção) [4]. De maneira geral, a geometria das estruturas ou modulações podem ser projetadas para que o DOE desempenhe várias funções, tais como redes de difração, hologramas e selos de segurança, estruturas anti-refletoras, cristais fotônicos, etc [3][4][5][6][8]. Em particular, as propriedades mais interessantes ocorrem quando as dimensões da estrutura são da ordem ou menor que o comprimento de onda incidente [4][5][6][7]. Nestas dimensões, a estrutura pode ser projetada visando à confecção de elementos cujas propriedades de difração dependam do estado de

* Sigla originária da língua Alemã que designa as etapas de Litografia (**L**itography), Eletroformação (**G**alvanoformung) e moldagem (**A**bformtechnik).

polarização da luz incidente e assim confeccionar elementos de polarização tais como divisores de feixe e lâminas de onda [4][5][6][7][9][10].

Em comparação com os DOE gravados em volume, os elementos formados por estruturas em relevo apresentam algumas vantagens relevantes tais como a forte modulação de fase, devido à variação abrupta do índice de refração, podem ser miniaturizados e integrados em tecnologia planar (opto-eletrônica), podem ainda ser replicados visando à fabricação em massa [1][2][11][12][13]. Nestes casos, as características geométricas (periodicidade e perfil do relevo, etc) estão fortemente relacionadas às propriedades de difração do DOE [4].

Nosso interesse na confecção e replicação de DOE reside em um elemento que apresente propriedades de polarização, pois além das aplicações e mercado, a confecção de DOE com esta propriedade envolve a gravação com dimensões sub-micrométricas. O DOE ao qual nos retratamos é um divisor de feixe por polarização constituído basicamente por uma rede de difração recoberta com alumínio, porém esta rede é formada por estruturas em relevo com um perfil apropriado. O esquema de funcionamento deste DOE encontra-se ilustrado na Figura 7. 1. Considerando a condição de incidência de Littrow [4][14] – onde o feixe correspondente a primeira ordem de difração é difratado na direção do feixe incidente - a rede de difração pode ser projetada para dividir a luz despolarizada nas duas polarizações ortogonais *TE* (na primeira ordem de difração) e *TM* (na ordem zero ou reflexão).

Para a confecção deste elemento, propõe-se a confecção de estruturas com perfil arredondado no topo e plano entre as estruturas [8] (similar ao relevo mostrado na Figura 7. 3). A máxima razão de extinção (razão entre a eficiência de difração de uma ordem de difração para os dois estados de polarização ortogonais) calculada teoricamente para este tipo de estrutura é da ordem de 780:1. O. A confecção destes DOE em fotorresiste resultaram em componentes com razão de extinção da ordem de 300:1 [8]. Embora a razão de extinção destes DOE seja menor do que a extinção apresentada pelos tradicionais cubos divisores de polarização, os DOE apresentam como diferencial os fatos de poderem ser projetados para um comprimento de onda particular e replicados reduzindo os custos de produção.

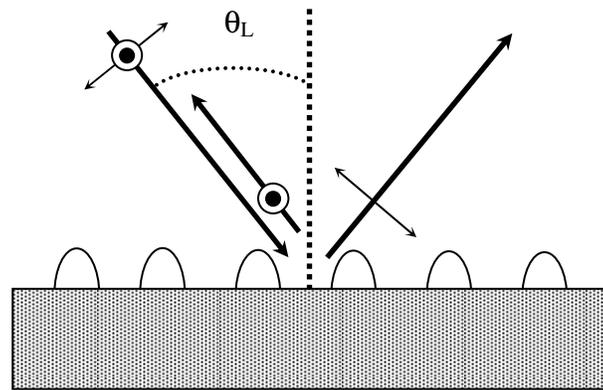


Figura 7. 1: Esquema de funcionamento de um Elemento Óptico Difractivo (DOE) com efeitos de polarização. O DOE com propriedade de polarização atua dividindo o feixe segundo o estado de polarização: considerando a incidência de luz despolarizada na condição de Littrow (θ_L), a primeira ordem difratada por reflexão possui a mesma direção do feixe incidente (TE) enquanto o feixe correspondente à difração de ordem zero (feixe refletido) é linearmente polarizado na direção ortogonal (TM).

7.1 Confeção e replicação de um DOE divisor de polarização

Em nosso caso, a confecção de elementos difractivos se dá pela litografia interferométrica de um filme de fotorresina. Neste tipo de aplicação, a própria estrutura litografada na fotorresina é o componente difractivo que pode ainda ser utilizada como matriz em um processo de replicação.

A replicação de estruturas com estas dimensões foi tema de minha dissertação de mestrado [2] onde foram estudados processos que nos permitem agora aplicar à fabricação e replicação de um DOE particular. Em resumo, o processo de replicação envolve três etapas (esquematisadas na Figura 7. 2): a gravação de uma estrutura matriz (por litografia interferométrica), a confecção de um molde de níquel por eletroformação [1][2][15] e a obtenção das réplicas. Existem algumas técnicas capazes de replicar DOE tais como prensagem (“hot-embossing”), injeção ou moldagem (“casting”) [1][2][11][12][13][16]. O processo de injeção é amplamente utilizado pela indústria fonográfica na confecção de CD’s e DVD’s sendo que nossos melhores resultados na replicação de estruturas se deram utilizando esta técnica [1][2][11][12].

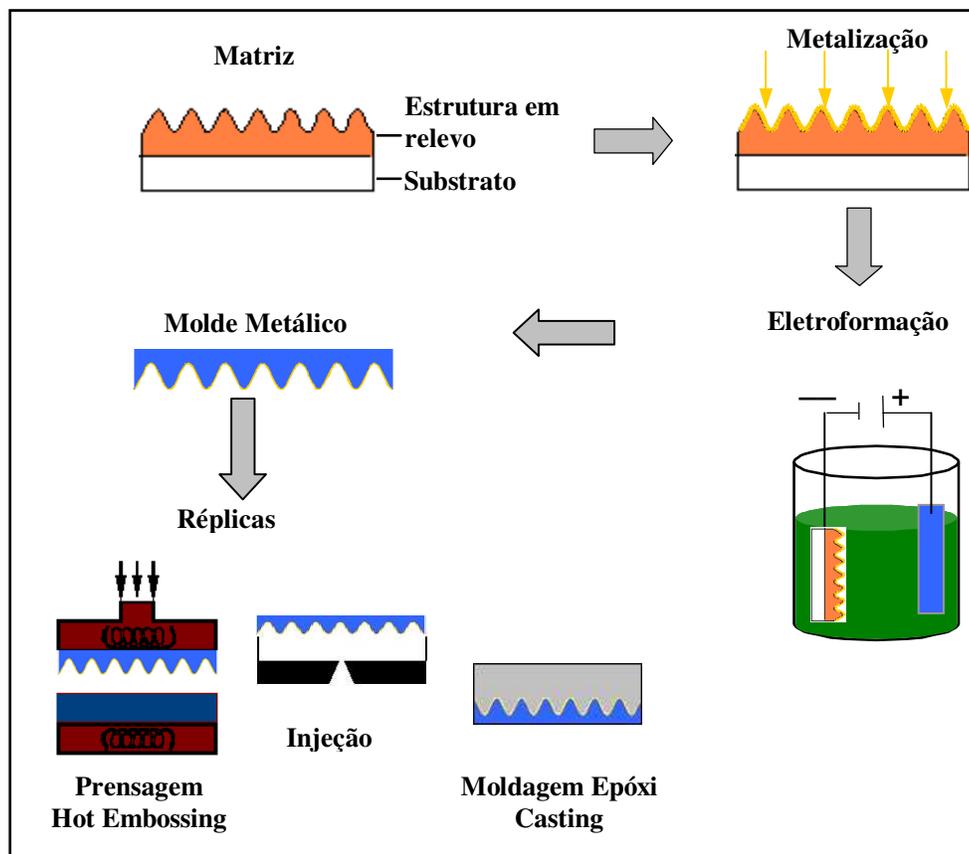


Figura 7. 2: : Esquema das etapas envolvidas no processo de replicação. Uma vez gerada a estrutura em relevo (matriz), um molde é confeccionado por eletroformação. As réplicas podem ser obtidas por diferentes técnicas, como prensagem, moldagem e injeção de plásticos.

Para a confecção de DOE divisores de polarização foram gravadas estruturas com relevo similar ao da estrutura mostrada na Figura 7. 3, porém com diferentes períodos Λ (0.5 μm , 0.8 μm , 1.0 μm e 1.6 μm). Neste caso, o filme de fotorresina foi depositado sobre um substrato de vidro circular com cerca de 25 cm de diâmetro utilizado na linha de produção de CD's. Este substrato nos foi gentilmente cedido pela empresa Sonopress Rimo [17], fabricante de CD's e DVD's, onde também foi realizada a confecção do molde por eletroformação de Níquel e a obtenção das réplicas por injeção de policarbonato. A Figura 7. 4 mostra as fotografias das estruturas gravadas nas diferentes etapas do processo de replicação: a) gravadas sobre o substrato de vidro (matriz), b) após a eletroformação de níquel para a confecção do molde para injeção e c) às estruturas replicadas em um disco de "CD" obtido por injeção de policarbonato sobre o molde e posteriormente recoberto com um filme de 20nm de alumínio. Uma descrição detalhada deste processo de replicação pode ser consultada nas

referências [2][18]. Nestas referências encontram-se também discussões sobre a resolução do processo de replicação onde, através de medidas do relevo das estruturas matriz, molde e réplicas por microscopia de Força Atômica, pode-se avaliar a fidelidade de cada etapa do processo de replicação no que diz respeito à reprodução do relevo originalmente gravado em fotorresina (matriz). Esta análise aponta que a etapa confecção do molde é bastante fiel, ou seja, as estruturas são copiadas fielmente para o níquel com variações nas suas dimensões menores que os erros de medida. Contudo, na etapa de replicação por injeção ocorrem grandes deformações do relevo original. As medidas [2][18] apontam uma redução sistemática de 5% no período das estruturas replicadas com relação as suas respectivas matrizes, esta redução pode ser creditada a contração do policarbonato após a injeção. No entanto, as maiores variações são verificadas na altura da estrutura replicada, ocorrem reduções que podem chegar a 70% da altura da estrutura matriz no caso de estruturas com periodicidade $\Lambda=0,5\mu\text{m}$. Analisando as medidas [2][18] fica claro que a técnica de injeção, nas condições utilizadas, permite a obtenção de estruturas replicadas com razão de aspecto máxima de aproximadamente $h/\Lambda\approx 0,15$.

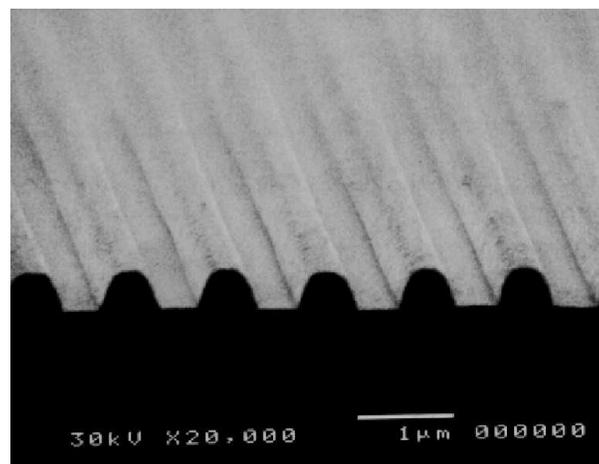


Figura 7. 3: Imagem de microscopia eletrônica mostrando o perfil das estruturas em fotorresina tipicamente gravados para a obtenção de um DOE com efeito de polarização. Em particular, o espectro de difração desta estrutura pode ser visualizado na Figura 7. 5, correspondente à estrutura matriz.

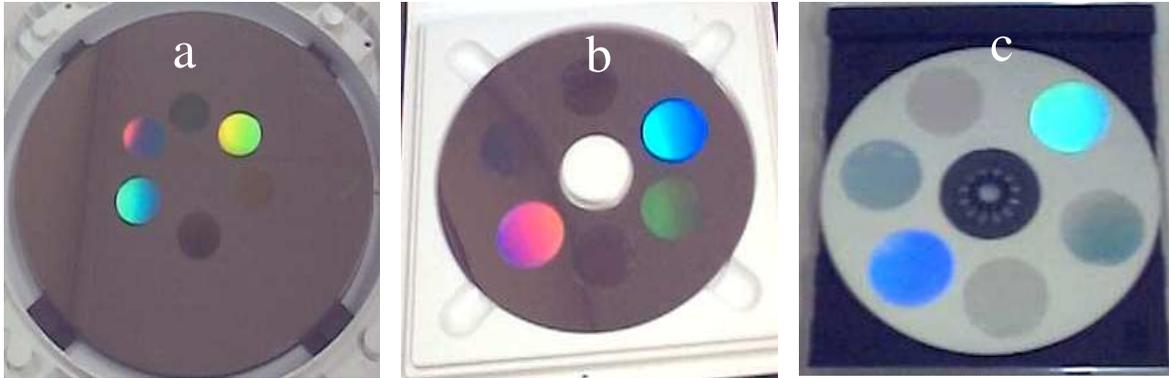


Figura 7. 4: Fotografias das estruturas gravadas nas diferentes etapas do processo de replicação: estruturas matrizes gravadas em fotorresina sobre um substrato de vidro, b) molde obtido via eletroformação de Ni sobre as estruturas matrizes e c) disco de policarbonato obtido por injeção sobre o molde, neste disco estão as estruturas replicadas.

7.2 Propriedades ópticas do DOE

A caracterização das propriedades ópticas do DOE divisor de polarização confeccionado consiste na medida da intensidade do feixe difratado na primeira ordem de difração em função do comprimento de onda incidente ($\eta_1 \times \lambda$), na condição de incidência de Littrow. Esta medida é realizada para feixes incidentes com dois diferentes estados de polarização ortogonais TE ou TM. A Figura 7. 5 mostra um exemplo do espectro de difração medido para a estrutura matriz e sua respectiva réplica, ambas recobertas com alumínio. Para este par matriz/réplica, mediu-se por AFM, o período $\Lambda=1\mu m$ e altura $h\approx 0,45\mu m$ para a estrutura matriz enquanto para a correspondente réplica mediu-se o período $\Lambda=0,96\mu m$ e altura $h\approx 0,14$. Note que apesar das curvas medidas para a matriz e sua correspondente réplica serem similares, ocorre uma forte redução nos valores da eficiência de difração (para ambas polarizações) do DOE replicado devido a redução da altura da rede replicada [2][18]. As medidas da eficiência de difração do DOE matriz mostram que para $\lambda\approx 660nm$ este elemento apresenta a máxima eficiência de difração para a polarização TE - $\eta_1(TE)\approx 0.9$ - enquanto para a polarização TM, neste mesmo λ , a eficiência de difração $\eta_1(TM)<0.05$. Estes valores indicam que para a incidência de Littrow de um feixe despolarizado com $\lambda\approx 660nm$, cerca de 90% da intensidade correspondente a polarização TE será difratada na primeira ordem de difração enquanto somente cerca de 5% da polarização TM será difratada nesta mesma ordem

de difração. No DOE replicado, nas mesmas condições de incidência, mediu-se uma eficiência de difração máxima para a polarização TE no mesmo comprimento de onda $\lambda \approx 660\text{nm}$, contudo com valor reduzido $\eta_1(\text{TE}) \approx 0,4$. No mesmo sentido, os efeitos de polarização do DOE replicado também são atenuados. Enquanto para a matriz, a razão de extinção ($\eta_1(\text{TE}) / \eta_1(\text{TM})$) para a primeira ordem de difração alcança um máximo de 40:1 em $\lambda \approx 660\text{nm}$, para o DOE replicado a máxima razão de extinção é cerca de 10:1 para $\lambda \approx 590\text{nm}$.

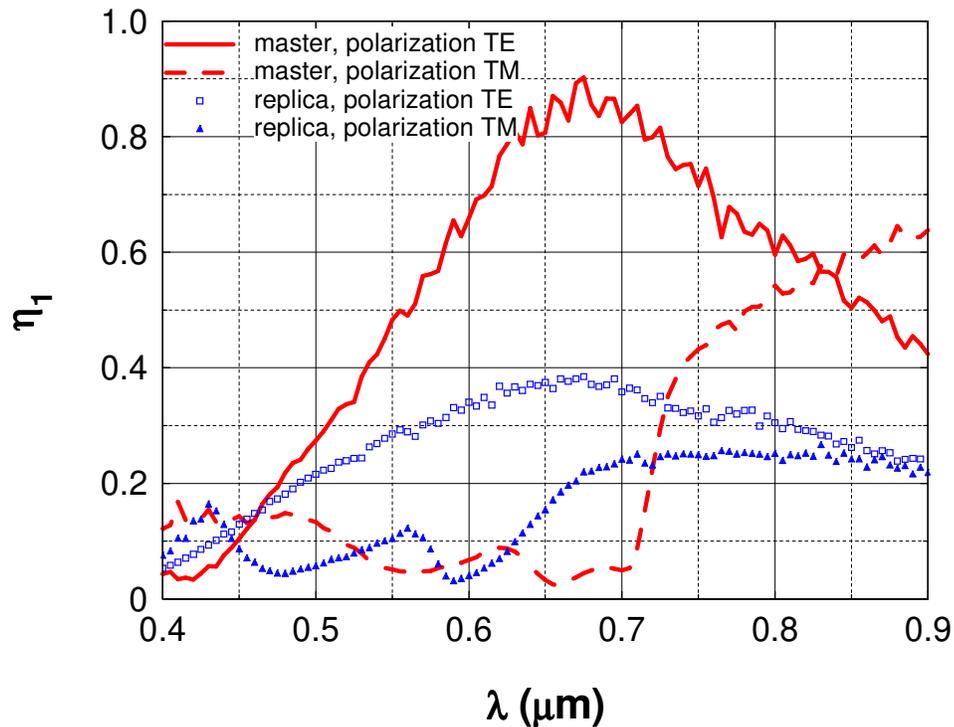


Figura 7. 5: Espectro de difração, na condição de incidência de Littrow, para a estrutura matriz mostrada na Figura 7. 3 assim como o espectro de difração da sua respectiva réplica.

Apesar das grandes variações na altura da estrutura replicada, os DOE replicados com período $\Lambda = 0,5 \mu\text{m}$ e altura aproximada de 70nm , apresentam um efeito de polarização significativo e em uma faixa larga de comprimentos de onda. Este efeito pode ser visualizado no espectro de difração conforme mostra o gráfico ilustrado na Figura 7. 6 onde, além das curvas de $\eta_1(\text{TE}, \text{TM}) \times \lambda$, encontra-se também traçada a razão de extinção ($\eta_1(\text{TM}) / \eta_1(\text{TE})$). Para este DOE a razão de extinção permanece entre 6:1 e 8:1 para toda a faixa de comprimentos de onda entre 600nm e 900nm .

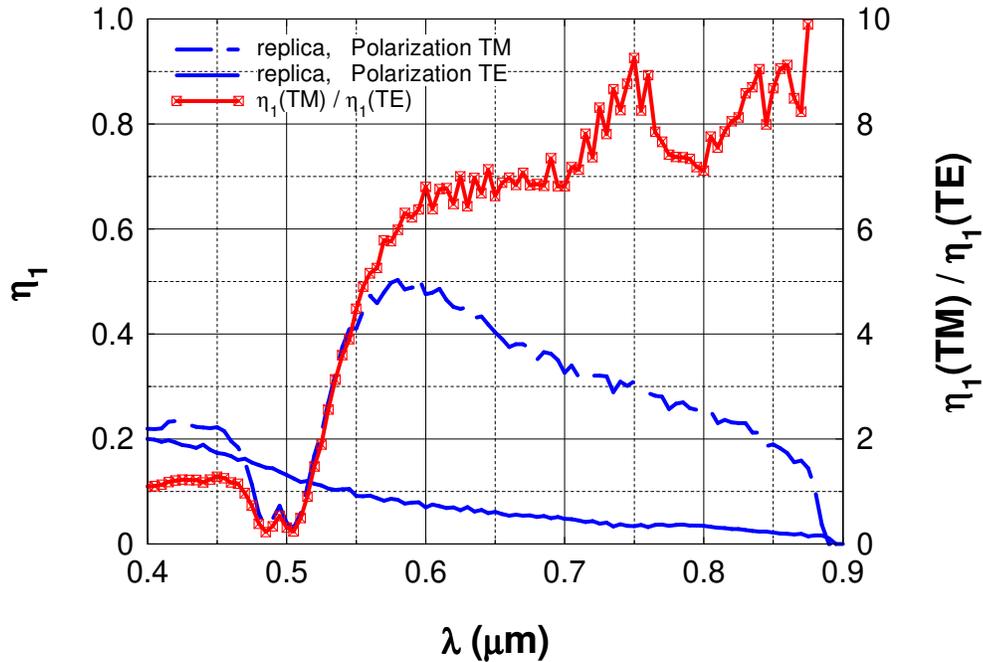


Figura 7. 6: Espectro de difração de um DOE replicado em policarbonato, na condição de incidência de Littrow para duas polarizações (TE e TM). A curva vermelha corresponde à razão de extinção $(\eta_1(\text{TM}) / \eta_1(\text{TE})) \times \lambda$. Para este DOE foram medidos por AFM seu período $\Lambda = 0,5 \mu\text{m}$ e altura aproximada de 70nm.

7.3 Conclusões

As aplicações voltadas para a óptica utilizam a própria estrutura em fotorresina, gravada com um perfil apropriado, como um Elemento Óptico Difractivo com propriedades de polarização. Avaliamos também a replicação deste DOE por injeção de policarbonato. Neste caso, sobre o DOE matriz (estrutura originalmente gravada em fotorresina) é crescido um molde metálico (por eletroformação de Níquel) utilizado para a replicação do DOE por injeção de plástico. Uma análise prévia, realizada através de medidas de AFM dos relevos nas diferentes etapas do processo de replicação, mostrou que a etapa de injeção limita-se a obtenção de réplicas com razão de aspecto (h/Λ) da ordem 0,15. Embora esta limitação

implique em uma redução tanto da eficiência de difração quanto nas propriedades de polarização, o efeito de polarização apresentado pelos DOE matriz são ainda presentes nas réplicas, contudo de maneira menos pronunciada. Enquanto os DOE matrizes apresentam uma razão de extinção da ordem de 40:1 as replicadas tem os efeitos de polarização reduzidos e a razão de extinção nestes casos é da ordem de 8:1. Apesar da baixa razão de extinção, os DOE replicados podem ser utilizados em aplicações visuais de alta demanda que não requeiram alta razão de extinção, contudo, com a vantagem de que os custos de produção são altamente reduzidos.

7.4 Referencias

- [1] M. Madou, “Fundamentals of Microfabrication”, CRC PRESS, (1997).
- [2] E. J. Carvalho, “Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos”, Dissertação de mestrado, IFGW/UNICAMP, (2003).
- [3] Turunen and Wyrowski, “Diffractive optics for industrial and commercial applications”, Akademie Verlag, (1997).
- [4] J. W. Goodman, “Introduction to Fourier Optics”, Mac-Graw Hill, 2º edition, (1996).
- [5] B. Schnabel, E-B Kley, and F. Wyrowski, “Study on polarizing visible light by subwavelength-period metal-stripe gratings,” *Opt. Eng.* **38**, 220-226, (1999).
- [6] L. Cescato, E. Gluch and N. Streibl, "Holographic Quarter-Wave Plate", *Applied Optics* **29**, 3286-3290, (1990).
- [7] M. Schmitz, R. Brauer and O. Bryngdahl, “Grating in the resonance domain as polarizing beam splitters”, *Opt. Lett.* **20**, 1830-1831, (1995).
- [8] L. L. Soares and L. Cescato, “Metallized photoresist grating as polarizing beam-splitters”, *Applied Optics* **40**, 5906-5910, (2001).
- [9] P. Lalanne, J. Hazart, P. Chavel, E. Cambril, H. Launoisl; “A transmission polarizing beam splitter grating”, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **1**, 215-219, (1999).
- [10] L. Cescato, E. Gluch, N. Streibl, “Holographic quarterwave plate”, *Appl. Optics* **29**, 3286-3290, (1990).
- [11] M. T. Gale, “Replication techniques for diffractive optical elements” *Microeletronic Engineering* **34**, 321-339, (1997).

-
- [12] F. Nikolajeff, S. Jacobsson, S. Hard, A. Billman, L. Lundbladh and C. Lindell; “Replication of continuous-relief diffractive optical elements by conventional Compact Disc injection-molding techniques”; *Applied Optics* **36**, 4655-4659, (1997).
- [13] J. Jahns, et al, “Replication of diffractive micro optical elements using a PMMA molding technique”, *Optik* **89**, 98-100, (1992).
- [14] G. R. Fowles; “Introduction to modern optics”; Dover, ed.2 (1989).
- [15] P. Spiro, “Electroforming: a comprehensive survey of theory, practice and commercial applications”, Robert Draper LTD, 2^o edition, (1971).
- [16] H. Becker, U. Heim; “Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures”, *Physical A Sensors and Actuators* **83**, 130-135, (2000).
- [17] <http://www.arvatodigitalservices.com.br/>
- [18] E. J. Carvalho, E. S. Braga and L. Cescato, “Study of the injection molding of a polarizing beam splitter”, *Applied Optics*, **45**(1), 100-103, (2006).

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Dois avanços se destacam no contexto deste trabalho: a composição de diferentes padrões luminosos através da sobreposição de padrões de interferência e a integração da litografia interferométrica com as tecnologias habituais de manufatura do substrato de silício.

Demonstramos que a partir da superposição de padrões unidimensionais com distribuição de irradiância senoidal é possível compor padrões luminosos com diferentes geometrias e periodicidades (uni e bidimensionais). A partir dos padrões luminosos, utilizando um modelo bastante simplificado sobre os processos de foto-sensibilização e revelação destas fotorresinas, simulamos o perfil da estrutura resultante gravada em filmes de fotorresina positiva. Esta simulação nos permitiu estudar a influência dos parâmetros de exposição e revelação e assim otimizar o processo de exposição e revelação para obter estruturas com perfil apropriado e em condições reproduzíveis.

Outro resultado importante foi à gravação de estruturas por litografia interferométrica sobre substratos de Si. Uma parte significativa deste trabalho foi dedicada ao estudo das ondas estacionárias (SW) e sua influência na litografia. A partir deste estudo desenvolvemos um processo que reduziu os efeitos das SW. Utilizando um filme de SiO₂ com uma espessura apropriada é possível gravar estruturas em fotorresina com alta razão de aspecto (altura cerca de 2,3 vezes o diâmetro da base) e excelente reprodutibilidade sobre substratos de Si. Além disso, o filme de SiO₂ pode ser utilizado como uma máscara intermediária (alta seletividade) para a corrosão do silício.

Para demonstrar a viabilidade do processo de litografia interferométrica sobre substratos de Si, foram fabricados arranjos de nano-ponteiras de silício (raio de curvatura da ordem de

20nm) com alta densidade (10^6 ponteiros/mm²). Demonstrou-se ainda a operação destas nanoponteiras como dispositivos de emissão de elétrons por efeito de campo (emissão a frio). A curva característica deste dispositivo ($I_e \times V_g$), para uma distância anodo-catodo $\tau \approx 50 \mu\text{m}$, mostra uma tensão de limiar de emissão $V_g^{\text{limiar}}(I_e \approx 1 \mu\text{A}) \approx 900\text{V}$, aumentando-se a tensão mediu-se uma corrente $I_e \approx 50 \mu\text{A}$ para $V_g = 1500\text{V}$. No que diz respeito à fabricação das nanoponteiras, duas questões poderiam ser abordadas para desenvolvimentos futuros: a otimização do ponto final de corrosão do substrato de silício (para obter menores raios de curvatura) e a integração de um eletrodo de porta para permitir o controle da corrente.

Outra aplicação desenvolvida durante esta tese foi à fabricação e moldagem de elementos difrativos com propriedades de polarização. Neste caso o componente óptico é diretamente a estrutura em relevo e o importante é controlar a geometria do relevo, pois as propriedades de difração das estruturas são fortemente dependentes da geometria do perfil e de suas dimensões. A caracterização óptica, feita através da medida do espectro de difração para estados ortogonais de polarização do feixe incidente, comprovou a gravação de elementos matrizes com alta razão de extinção da ordem de $\eta_1(\text{TM})/\eta_1(\text{TE}) \approx 40:1$. Contudo, o processo de injeção de plástico limita a replicação de estruturas com baixa razão de aspecto $h/\lambda \approx 0,15$ e baixos efeitos de polarização $\eta_1(\text{TM})/\eta_1(\text{TE}) < 10$.

Além das duas aplicações descritas neste trabalho, a litografia interferométrica apresenta muitas outras aplicações de interesse. Em particular podemos citar seu uso para fabricação de os cristais fotônicos. Nestes materiais a modulação periódica da constante dielétrica obtida através das nanoestruturas pode resultar em bandas de propagação proibida para alguns comprimentos de onda. O “estado da arte” neste assunto encontra-se no desenvolvimento de estruturas fotônicas tridimensionais, envolvendo a geração de padrões de interferência com modulações tridimensionais de irradiância. Embora, dentro do contexto deste trabalho tenhamos utilizado a composição de padrões luminosos para gravar apenas estruturas uni e bidimensionais, a mesma abordagem pode ser utilizada para compor padrões tridimensionais (Apêndice 2).

A litografia interferométrica pode ser utilizada também para estruturar uma dada superfície aumentando sua área superficial (Apêndice 2) ou ainda ser projetada para produzir efeitos de anti-reflexão. Estas duas aplicações são de interesse, por exemplo, para a confecção de células solares onde ambos efeitos (aumentar a área superficial e reduzir a reflexão) estão

diretamente relacionados à eficiência da conversão foto-voltaica. Esta aplicação, por exemplo, combina um elemento difrativo (anti-refletor) com um dispositivo semiconductor.

A fabricação de nano estruturas é um processo fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias. As tecnologias VLSI de manufatura e construção de dispositivos semicondutores caminham rapidamente para a redução das dimensões, já atingindo dimensões nanométricas em diversos tipos de processos. Por outro lado, a litografia interferométrica é uma técnica interessante para gravação de estruturas periódicas com dimensões nanométricas em grandes áreas, a baixo custo. Neste trabalho de doutorado esta técnica de litografia interferométrica foi desenvolvida com o objetivo de compatibilizá-la com as demais tecnologias de microeletrônica, possibilitando a gravação de nano-estruturas em substratos de Si e a construção de dispositivos. Desta forma este trabalho contribui para inserir a litografia interferométrica na concepção das nano-tecnologias do tipo Top-Down.

APÊNDICE 1

ROTINA ESCRITA NO SOFTWARE MATHEMATICA PARA OS CÁLCULOS DOS PADRÕES LUMINOSOS E ESTRUTURAS EM FOTORRESINA

Esta rotina permite a simulação do padrão luminoso e da estrutura em fotorresina resultantes da superposição de três padrões de interferência co-planares. Permite também inserir um deslocamento de fase no terceiro padrão com relação aos dois primeiros.

$\lambda = 457.9;$

(*comprimento de onda do Laser*)

$i1 = 0.5; i2 = 0.5; i3 = 0; i4 = 0; i5 = 0; i6 = 0;$

(*irradiâncias dos feixes em cada exposição*)

$\Delta 1 = 1; \Delta 2 = 1; \Delta 3 = 1;$

(*período de cada um dos padrões de interferência*)

$\alpha_2 = \left(\frac{\text{Pi}}{180} \right) * 90;$

(* ângulo de rotação do segundo padrão em relação ao primeiro*)

$\alpha_3 = \left(\frac{\text{Pi}}{180} \right) * 0;$

(* ângulo de rotação do terceiro padrão em relação ao primeiro*)

$\phi_3 = 0 * \frac{\pi}{1};$

(* deslocamento de fase do terceiro padrão em relação aos dois primeiros*)

(*Definindo o Padrão Luminoso*)

```
i = i1+i2+i3+i4+i5+i6;
```

```
ia = 2*Sqrt[i1*i2];
```

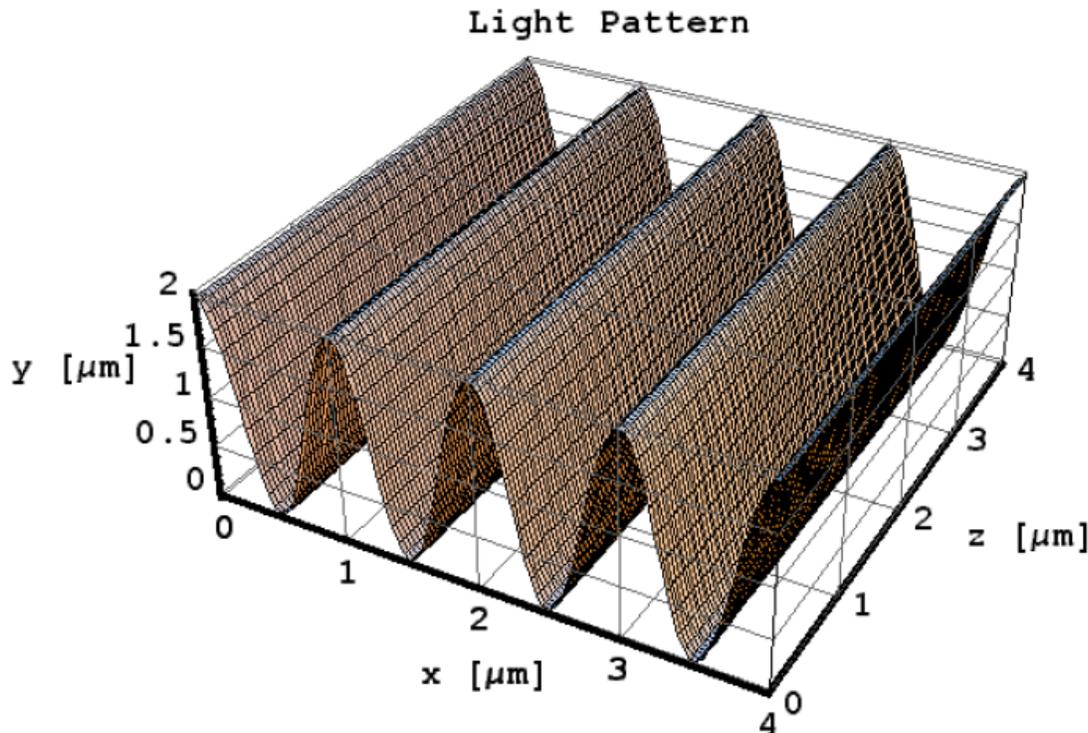
```
ib = 2*Sqrt[i3*i4];
```

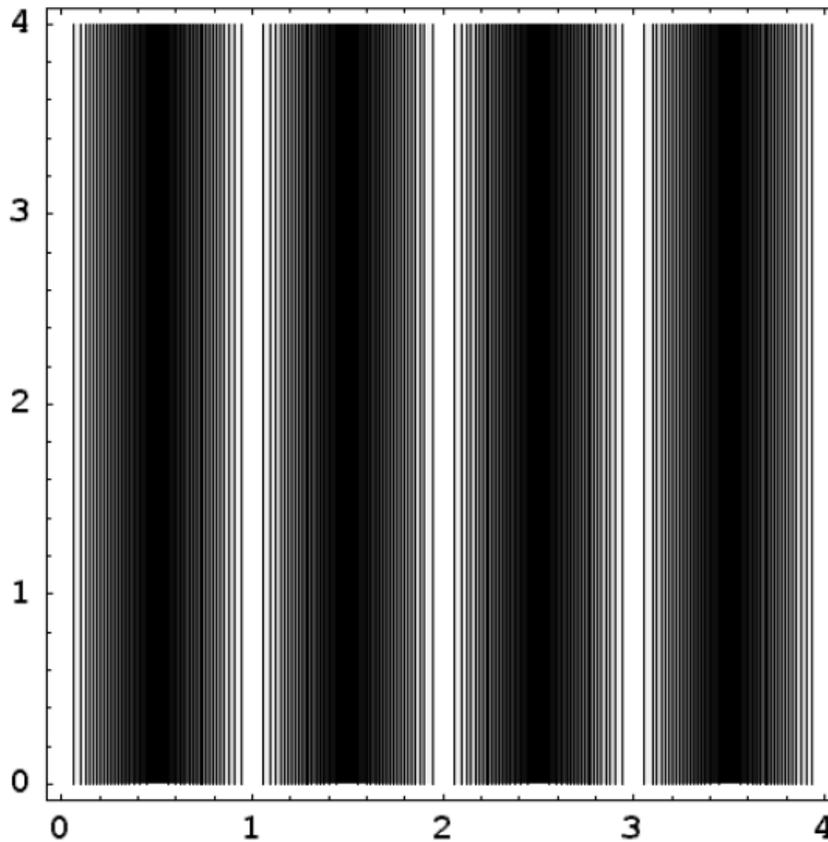
```
ic = 2*Sqrt[i5*i6];
```

```
f[x_, y_] := i + ia * Cos[ $\frac{(2 \text{ Pi} * x)}{\Delta 1}$ ] + ib * Cos[ $\frac{1}{\Delta 2} ((2 \text{ Pi}) * ((\text{Cos}[\alpha_2] * x) - (\text{Sin}[\alpha_2] * y)))$ ] +  
ic * Cos[ $\frac{1}{\Delta 3} ((2 \text{ Pi}) * ((\text{Cos}[\alpha_3] * x) - (\text{Sin}[\alpha_3] * y)))$ ] +  $\phi_3$ ]
```

(*Gráfico do Padrão Luminoso e Curvas de iso-intensidade*)

```
p1 = Plot3D[f[x, y], {x, 0, 4}, {y, 0, 4}, PlotPoints -> 100,  
ViewPoint -> {1.355, -2.501, 1.8}, Boxed -> True, PlotLabel -> "Light Pattern",  
AxesLabel -> {"x [ $\mu\text{m}$ ]", "z [ $\mu\text{m}$ ]", "y [ $\mu\text{m}$ ]"},  
AxesStyle -> {RGBColor[0, 0, 0],  
Thickness[0.01]}, Boxed -> True, TextStyle -> {FontSize -> 20, FontWeight -> "Bold"},  
FaceGrids -> All, AxesEdge -> {{-1, -1}, {1, -1}, {-1, -1}},  
ViewPoint -> {0.783, -3.969, 1.649}];  
p2 = Show[ContourGraphics[p1], TextStyle -> {FontSize -> 20, FontWeight -> "Bold"},  
PlotLabel -> None, AxesLabel -> {"x", "z", FontSize -> 200}, Contours -> 18];
```





(*Cálculo da Estrutura em Fotorresina*)

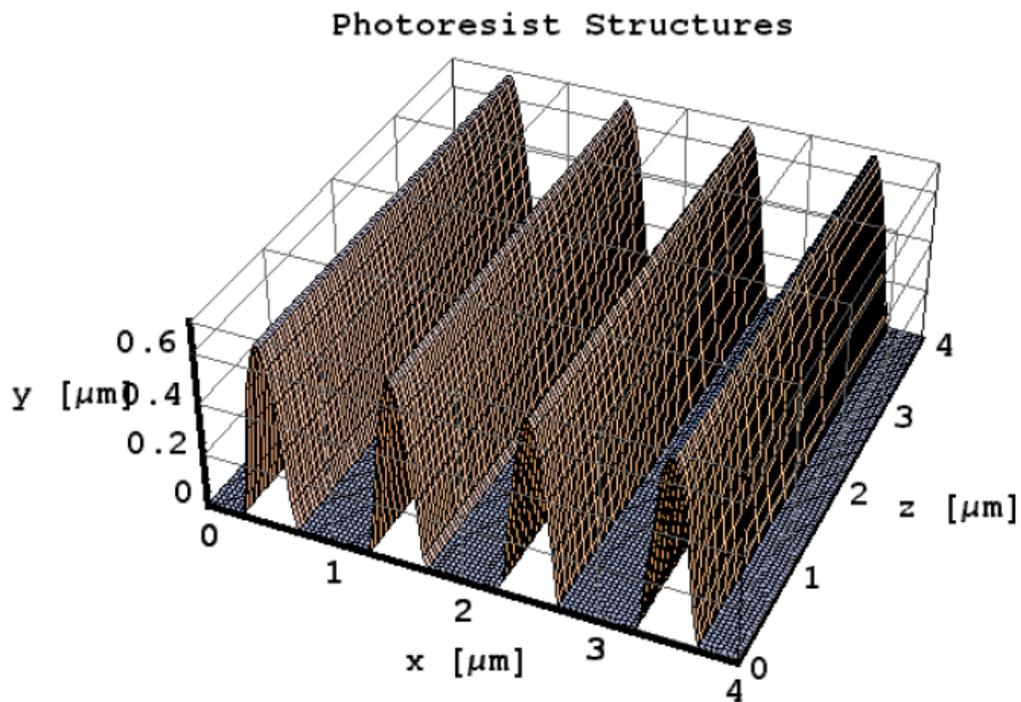
```

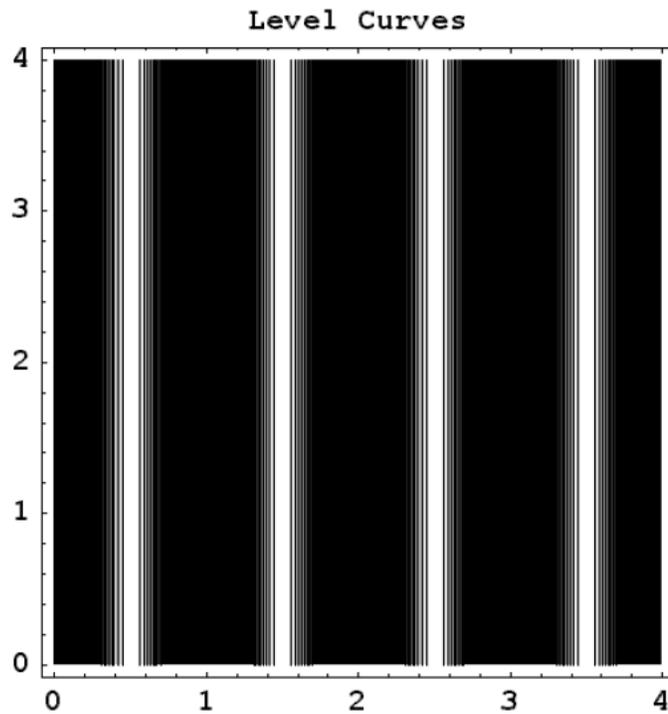
l = 0.7;
(*espessura do filme de fotorresina em microns*)
texp = 150;
(*tempo de exposição*)
t = 300;
(*tempo de revelação*)
m = 0.2;
(*constante*)
k1 = 0.002;
(*constante*)
k2 = 0.06;
(*constante*)
h[x_, y_] := 1 - k2 * t * m * (1 - Exp[-k1 * texp * f[x, y]])
(*cálculo do relevo segundo os modelos propostos por Mack e Dill*)
g[x_, y_] := If[h[x, y] < 0, 0, h[x, y]]
dose =
  texp * ((i1 + i2 + 2 * Sqrt[i1 * i2]) + (i3 + i4 + 2 * Sqrt[i3 * i4]) + (i5 + i6 + 2 * Sqrt[i5 * i6]))
(*FindMaximum[g[x, y], {x, 1.5}, {y, 0.7}]*)
(*Plot[g[x, y=x], {x, 0.2, 0.81}, PlotRange->All]*)
(*Eexp[x_, y_] := f[x, y] * texp*) ;
(*Eexp[0.75, 0.75]; *)

```

(*Gráfico das estruturas em Fotorresina e correspondentes curvas de nível*)

```
p3 = Plot3D[g[x, y], {x, 0, 4}, {y, 0, 4}, PlotPoints -> 100, PlotRange -> All,
  AxesLabel -> {"x [μm]", "z [μm]", "y [μm]"},
  AxesStyle -> {RGBColor[0, 0, 0],
    Thickness[0.01]}, AxesEdge -> {{-1, -1}, {1, -1}, {-1, -1}}, Boxed -> True,
  FaceGrids -> All, TextStyle -> {FontSize -> 20, FontWeight -> "Bold"},
  PlotLabel -> "Photoresist Structures", ViewPoint -> {1.511, -3.428, 2.643}]
p4 = Show[ContourGraphics[p3], TextStyle -> {FontSize -> 20, FontWeight -> "Bold"},
  PlotLabel -> "Level Curves", Contours -> 8]
```





(- ContourGraphics -) (- SurfaceGraphics -)

(*Cálculo da área superficial das estruturas litografadas em fotorresina*)

```

der_x[x_, y_] := D[g[x, y], x];
der_y[x_, y_] := D[g[x, y], y];
n[x_, y_] := Sqrt[1 + (der_x[x, y]^2) + (der_y[x, y]^2)];
a = 1; b = 1;      (*dimensões laterais da área plana sobre a qual
                  realiza-se a integração*)
ganhodeárea = (NIntegrate[n[x, y], {x, 0., a}, {y, 0., b}]) / (a * b)

```

2.07555

APÊNDICE 2

DESCRIÇÃO DE OUTRAS APLICAÇÕES

Além das aplicações detalhadas no corpo deste trabalho, a gravação de estruturas em relevo por litografia interferométrica pode ser direcionada a confecção de vários outros dispositivos e em diferentes áreas de interesse. Paralelamente a este trabalho existiram diversas interações buscando o desenvolvimento de aplicações, tais como a confecção de nano-peneiras, cristais fotônicos e micro-baterias. Propomos ainda a gravação das estruturas como uma técnica para o aumento da área superficial o que pode ser bastante útil na melhoria do desempenho de alguns componentes tais como micro-bateriais e células solares.

As nano-peneiras são constituídas por uma membrana de níquel metálico com poros com diâmetro da ordem de 100nm homogeneamente distribuídos ao longo da membrana. Nesta aplicação, a litografia interferométrica é utilizada para a gravação de um padrão de bidimensional de estruturas de fotorresina (similar a Figura 3.5). Posteriormente, estas estruturas são utilizadas como máscara em um processo de eletroformação de níquel, como a fotorresina é um material dielétrico, durante a eletroformação o níquel deposita-se somente nas regiões isentas de fotorresina. Um processo de fotogravação convencional é utilizado ainda para a eletroformação de uma estrutura de sustentação que permite desprender a nano-peneira do substrato e utilizá-la em sistemas de ultrafiltração. Na Figura Ap.2. 1 pode-se visualizar uma imagem de microscopia eletrônica de uma membrana de níquel com os poros e, em b), uma fotografia de uma nano-peneira montada em um suporte utilizado em testes de ultra-filtração. O desenvolvimento do processo de confecção e aplicações das nano-peneiras confeccionadas por litografia interferométrica é atualmente tema do trabalho de doutorado Luis H. Gutierrez. A colaboração entre estes trabalhos resultou em um artigo publicado no

Journal of Micromechanics and Microengineering [1] além de um pedido de patente em andamento no INPI [2]. Neste artigo [1], detalhamos o processo de confecção das nanopeneiras discutindo suas potencialidades e aplicações.

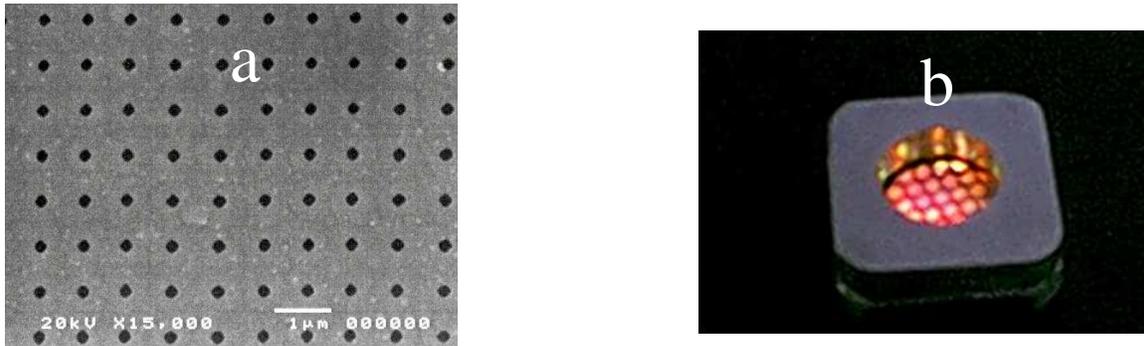


Figura Ap.2. 1: a) microscopia eletrônica da membrana obtida por eletroformação de níquel utilizando estruturas bi-dimensionais de fotorresina como máscara. Os furos são homogeneamente distribuídos e possuem diâmetro da ordem de 150nm. b) fotografia da nano-peneira montada em um suporte para testes em sistema de ultra-filtração (cortesia de Luis H. Gutierrez).

Cristais Fotônicos são estruturas capazes de controlar a propagação da luz em seu interior devido à existência de uma banda de propagação proibida para alguns comprimentos de onda (PBG – “Photonic Band Gap”) [3]. Em geral, este PBG é gerado através de uma forte modulação da constante dielétrica de uma camada ou volume de material criada através da confecção de estruturas periódicas com dimensões da ordem do comprimento de onda. No caso dos cristais fotônicos, o PBG apresentado pela estrutura depende, dentre outros parâmetros, da periodicidade da estrutura e simetria da estrutura, parâmetros que podem ser ajustados utilizando-se a técnica de litografia interferométrica. Neste sentido, a abordagem tratada neste trabalho com relação à composição de padrões luminosos complexos é bastante interessante para a geração de estruturas com diferentes geometrias que conseqüentemente podem ser utilizadas na gravação de cristais fotônicos com diferentes características. O projeto e fabricação de cristais fotônicos, recentemente, vem sendo abordado em alguns trabalhos desenvolvidos no grupo de Óptica difrativa [4] [5] [6]. Atualmente, este assunto é tema do trabalho de doutoramento de Jacson W. Menezes com o qual manteve uma cooperação visando o cálculo e gravação de geometrias apropriadas à confecção de cristais

fotônicos. Como resultado desta cooperação desenvolvemos a gravação de estruturas bidimensionais com controle de fase que, por poderem ser utilizadas como máscaras para litografia, são tratadas com detalhes nos capítulos 2, 3 e 4. Estes resultados foram publicados na revista *Optics Express* [7]. Contudo, outros desenvolvimentos dedicados à fabricação de cristais fotônicos correspondem à geração de padrões luminosos com modulação ao longo do eixo y- eixo ortogonal a superfície do filme de fotorresina- ou ainda a composição de padrões luminosos com modulação tridimensional. Em ambos casos, a litografia interferométrica resulta na gravação de estruturas ao longo do volume do filme de fotorresina. A Figura Ap.2. 2 mostra duas curvas de iso-irradiância de padrões luminosos: a) bidimensional com modulação ao longo do eixo y e b) tridimensional. Em ambos casos, é necessário considerar rotações em torno do eixo z (que definem um outro ângulo de rotação Ω) não tratadas no capítulo 2. O padrão bidimensional, representado pela curva de iso-irradiância, foi obtido assumindo a sobreposição de dois padrões de interferência ($n=2$) com igual período ($\Lambda_1=\Lambda_2=0,7\mu m$) porém rotados em torno do eixo z de 45 graus ($\beta_1=\beta_2=0^\circ$ e $\Omega_1=-\Omega_2=45^\circ$). O cálculo do padrão tridimensional é similar, contudo assume-se a sobreposição de três padrões de interferência ($n=3$) de igual periodicidade ($\Lambda_1=\Lambda_2=\Lambda_3=1\mu m$) e rotações tanto em torno do eixo z quanto do eixo y, com os respectivos valores $(\beta_1,\Omega_1)=(0^\circ,0^\circ)$, $(\beta_2,\Omega_2)=(60^\circ,0^\circ)$ e $(\beta_3,\Omega_3)=(120^\circ,60^\circ)$

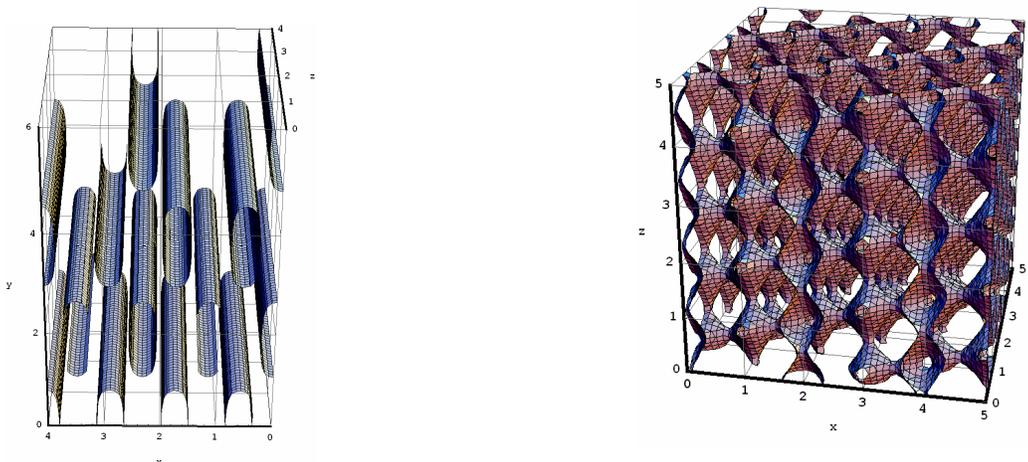


Figura Ap.2. 2: Curvas de nível de padrões luminosos com modulações ao longo do eixo y, perpendicular a superfície do filme de fotorresina, a) padrão com modulação bidimensional e b) padrão com modulação tridimensional.

Além dos resultados destas colaborações, vislumbramos um grande potencial da aplicação da litografia interferométrica na construção de dispositivos cujo funcionamento esteja relacionado à sua área superficial. As micro-baterias e células solares são exemplos de dispositivos onde a área superficial do elemento é proporcional, respectivamente, a capacidade do dispositivo em acumular ou gerar carga elétrica. Em particular, as possíveis aplicações na confecção de células solares tem uma vantagem adicional: as estruturas em fotorresina podem ser projetadas para se obter um efeito anti-refletor [5], assim os benefícios à eficiência de uma célula solar estariam ligados não só ao aumento da área superficial mas também ao aumento do número de fótons absorvidos, visto que a reflexão pode ser consideravelmente reduzida.

Neste sentido, a gravação de estruturas por litografia interferométrica pode ser utilizada simplesmente como uma forma de estruturar a superfície visando aumentar sua área superficial. Conforme descrito no capítulo 2, o relevo $w(x,y,z)$ resultante da litografia interferométrica de um filme de fotorresina pode ser estimado segundo a Eq. 3.8. A partir desta Eq.3.8, o cálculo da área superficial consiste em realizar uma integral definida, matematicamente descrita por:

$$S_{\text{estruturada}} = \frac{1}{ab} \int_0^a \int_0^b \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\partial w(x,y)}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w(x,y)}{\partial y} \right)^2} \right) dx dy \quad (\text{Ap.1})$$

onde a e b são os limites de integração que por comodidade assumimos $a=b=1$.

Uma vez calculada a área superficial da estrutura gravada em fotorresina, pode-se definir o “fator de aumento de área” (S) como a razão entre a área da superfície estruturada ($S_{\text{estruturada}}$) e a área da superfície plana (S_{plana}) que compreende as estruturas:

$$S = \frac{S_{\text{estruturada}}}{S_{\text{plana}}} \quad (\text{Ap.2})$$

A Figura Ap.2. 3 exemplifica os fatores de aumento de área “ S ” calculados para alguns dos diferentes perfis de estruturas resultantes da litografia interferométrica de um filme de fotorresina ($w_0=0,7\mu m$). Nota-se que para todos os casos exemplificados obtém-se um fator de aumento de área considerável, chegando a $S \approx 2,1$ no exemplo mostrado na Figura Ap.2. 3b, ou seja, a área da estrutura estruturada é o dobro da área da superfície plana.

Alguns testes preliminares utilizando as estruturas litografadas em fotorresina como parte de um eletrodo em micro-bateria foram realizados pelo doutorando Robinson Figueroa, Edson José de Carvalho

membro do Grupo de Optoeletrônica do Departamento de Física Aplicada do IFGW/UNICAMP. Nestes experimentos, as estruturas em fotorresina, similares as mostradas na Figura Ap.2. 3b, foram utilizadas como base para a deposição de filmes metálicos (neste caso em particular, ouro ou tungstênio) e confecção de um eletrodo. A caracterização da capacidade de carga deste eletrodo, realizada através de medidas cronopotenciométricas, mostrou que as superfícies estruturadas aumentam significativamente a capacidade de carga do eletrodo, chegando a um fator três nestes experimentos preliminares. Estes resultados prévios foram tema de um trabalho apresentado no XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada [8] , contudo o desenvolvimento deste tipo de aplicação das estruturas gravadas por litografia interferométrica certamente necessita de maiores investigações.

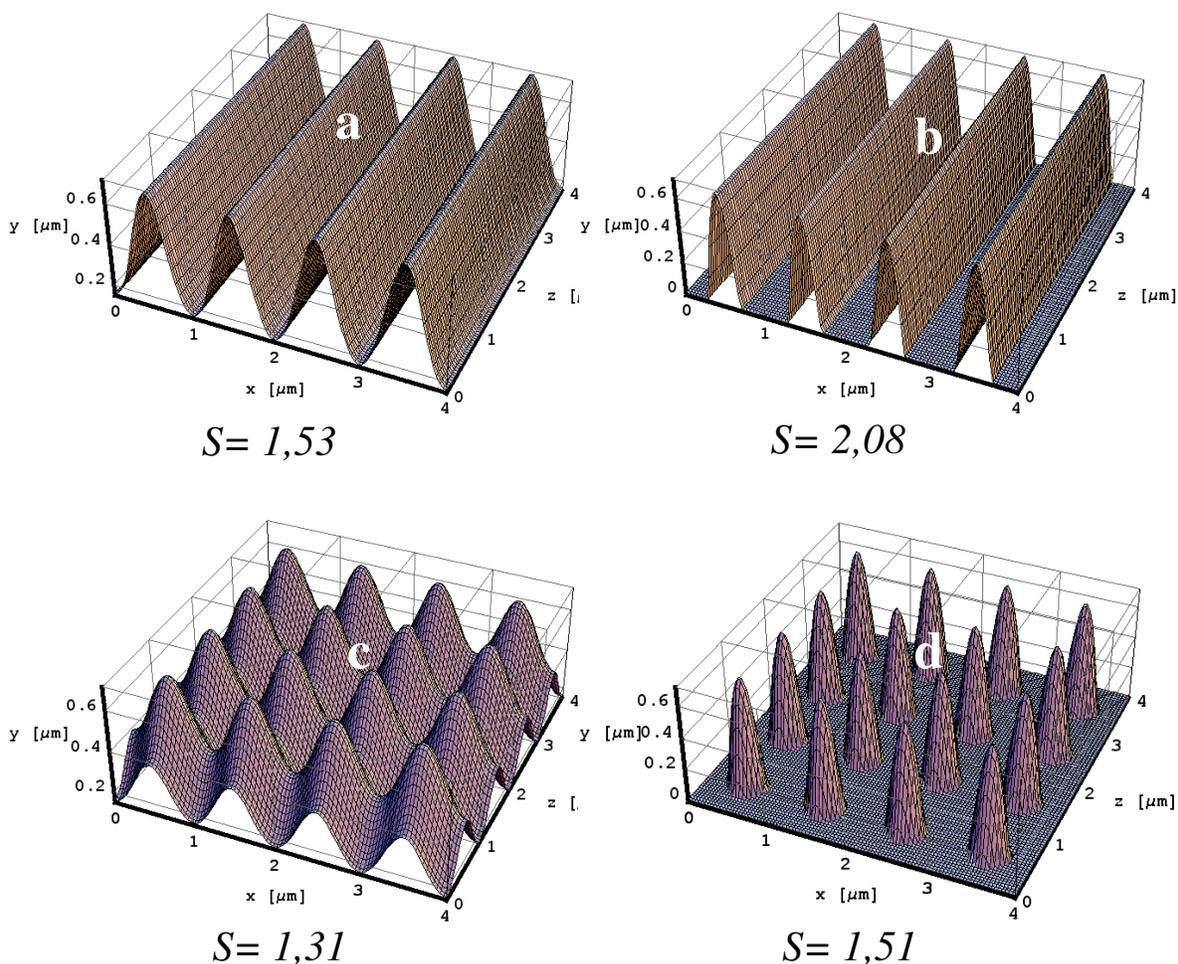


Figura Ap.2. 3: Exemplos de perfis unidimensionais e bidimensionais estimados (Eq.2.33) como resultado da litografia interferométrica de filmes de fotorresina ($w_0=0,7\mu\text{m}$) e seus respectivos fatores de aumento de área S : a) arranjo unidimensional ($\Lambda_1=1\mu\text{m}$) com perfil senoidal e $S=1,53$; b) arranjo unidimensional ($\Lambda_1=1\mu\text{m}$) onde a razão largura da estrutura/período é $d/\Lambda\approx 0,45$ resultando em $S=2,08$; c) arranjo bidimensional ($\Lambda_1=\Lambda_2=1\mu\text{m}$) com perfil senoidal e $S=1,31$; d) arranjo bidimensional ($\Lambda_1=\Lambda_2=1\mu\text{m}$) onde a razão largura da estrutura/período é $d_2/\Lambda\approx 0,35$ o que corresponde a $S=1,51$.

5.1 Referências

- [1] L. E. Gutierrez-Rivera, E. J. de Carvalho, M. A. Silva and L. Cescato, "Metallic submicrometer sieves fabricated by interferometric lithography and electroforming," J. Micromech. Microeng., 15, 1932-1937, (2005).

- [2] E. J. Carvalho, L. H. Gutierrez, L. H. D. Cescato, “Processo de Fabricação de Peneiras Sub Micrométricas e Peneiras Assim Obtidas”, N^o no INPI: PI0404934-9.
- [3] John D. Joannopoulos, Robert D. Meade and Joshua N. Winn: “Photonic Crystals: Molding the Flow of the Light”, Princeton University Press, (1995).
- [4] F. Quiñónez, J. W. Menezes, V. F. Rodriguez-Esquerre, H. Hernandez-Figueroa, R. D. Mansano and L. Cescato, “Band gap of hexagonal 2D photonic crystals with elliptical holes recorded by interference lithography”, *Opt. Express*, **14**, 4873-4879, (2006).
- [5] Elso L. Rigon, “Gravacao e caracterizacao de nanoestruturas bidimensionais em relevo”, Dissertação de mestrado, IFGW/UNICAMP, 2003.
- [6] Fabíola A. Quinonez, “Cristais fotonicos 2D: projeto e fabricação”, Dissertação de mestrado, IFGW/UNICAMP, 2006.
- [7] J. W. Menezes, L. Cescato, E. J. de Carvalho, and E. S. Braga, “Recording different geometries of 2D hexagonal photonic crystals by choosing the phase between two-beam interference exposures”, *Optics Express*, **14**(19), 8578-8583, (2006).
- [8] R. Figueroa, A. Gorenstein, A. Lourenço, E. J. Carvalho, L. Cescato, “Arquitetura de Filmes Finos para Utilização em Cátodos de Micro-baterias”, *Anais do XXVII ENFMC*, pág. 310, 2004.

APÊNDICE 3

PARÂMETROS DOS PROCESSOS DE CORROSÃO POR PLASMA RIE

3.1 Processo de corrosão do SiO₂

- Atmosfera: CF₄
- Fluxo de CF₄: 100sccm
- Potência da fonte de RF: 50W
- Frequência do RF: 13,56MHz
- Tensão de auto-polarização (V_{DCBias}): -20V
- Pressão do reator (durante a corrosão): 1×10^{-1} mBarr
- Taxa de corrosão (horizontal) do SiO₂ ≈ 80 Angstroms/min

3.2 Processo de corrosão do Si

3.2.1 Atmosfera de SF₆ puro

- Fluxo de SF₆: 300sccm
- Potência da fonte de RF: 50W
- Frequência do RF: 13,56MHz
- Tensão de auto-polarização (V_{DCBias}): -20V
- Pressão do reator (durante a corrosão): $5,3 \times 10^{-2}$ mBarr
- Taxa de corrosão do Si na direção vertical ≈ 780 Angstroms/min
- Taxa de corrosão do Si na direção horizontal ≈ 380 Angstroms/min

3.2.2 *Atmosfera de SF₆/O₂*

- Fluxo de SF₆: 30sccm
- Fluxo de O₂: 10sccm
- Potência da fonte de RF: 50W
- Frequência do RF: 13,56MHz
- Tensão de auto-polarização (VDCBias): -20V
- Pressão do reator (durante a corrosão): 5×10^{-2} mBarr
- Taxa de corrosão do Si na direção vertical ≈ 720 Angstroms/min
- Taxa de corrosão do Si na direção horizontal ≈ 190 Angstroms/min