UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FEEC – FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO DSIF – DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES INSTRUMENTOS E FOTÔNICA

MICRO E NANOFABRICAÇÃO (FABRICAÇÃO DE CONTATOS ELÉTRICOS) POR FEIXE DE ÍONS FOCALIZADOS

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Autor: Marcelo Macchi da SilvaOrientador: Prof. Dr. Jacobus Willibrordus Swart

Co-orientador: Dr. Stanislav Moschkalev

Banca examinadora:

- Prof. Dr. Jacobus Willibrordus Swart FEEC/UNICAMP
- Prof. Dr. José Alexandre Diniz FEEC/UNICAMP
- Prof. Dr. Peter Jurgen Tatsch FEEC/UNICAMP
- Prof. Dr. Márcio Alberto Araújo Pudenzi IFGW/UNICAMP

Campinas - junho 2007

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

Si38m	Silva, Marcelo Macchi da Micro e nanofabricação (fabricação de contatos elétricos) por feixe de íons focalizados / Marcelo Macchi da SilvaCampinas, SP: [s.n.], 2007.
	Orientadores: Jacobus Willibrordus Swart, Stanislav Moshkalev. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.
	1. Feixe de íons focalizados. I. Swart, Jacobus Willibrordus. II. Moshkalev, Stanislav. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Titulo em Inglês: Micro and nano (manufacture of electrical contacts) with focused ion beam
Palavras-chave em Inglês: Focused ion beam
Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica
Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica
Banca examinadora: Márcio Alberto Araújo Pudenzi, José Alexandre Diniz, Peter Jürgen Tatsch
Data da defesa: 25/06/2007
Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA – TESE DE MESTRADO

Candidato(a):	Marcelo Macchi da Silva	
Data da Defesa:	25 de junho de 2007	
Titulo da Tese:	"Micro e Nanofabricação (Fabricação de Contatos Elétricos) por Feixe de Íons Focalizados."	

Prof. Dr. Jacobus Willibrordus Swa	rt (Presidente): Jacobusel. fesar
Prof Dr. Márcio Alberto Araújo Pu	denzi: 2 August Judinesi
TIOI. DI. Marcio Alberto Alaujo I e	dental free of the original states of the st
Prof. Dr. José Alexandre Diniz:	Jase Alundu wing
Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch:	Piter finom Ostav.

iii

0

Dedico este trabalho à minha família. Alicerce gerador da força que me impele as conquistas de uma vida digna. A vocês, meus amados pais e irmã.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser finalizado sem o auxílio de diversas pessoas e instituições às quais presto minha homenagem:

- ✓ Ao meu orientador, Prof. Jacobus W. Swart e ao meu co-orientador, Dr. Stanislav Moskalev, pela orientação e por me propiciarem a oportunidade de realizar este trabalho;
- ✓ Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Moreira pela grande amizade;
- ✓ Ao José Godoy Filho, pelos processos de oxidação térmica pela amizade;
- ✓ À Regina Aparecida, pelos processos de limpeza e pela amizade;
- ✓ A todos os funcionários do CCS, que com seus serviços e amizade contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho;
- ✓ Em especial, aos amigos que fiz no CCS. Amizades que transformaram situações difíceis em momentos agradáveis e que, com certeza, vou levar pra vida toda;
- ✓ À agencia e CNPq, pelo suporte financeiro.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes entidades:

- ≻ CNPq
- ➢ CCS/Unicamp
- ➢ FEEC/Unicamp
- ➢ IFGW/Unicamp
- > LNLS

Resumo

A nanotecnologia e uma área nova e promissora que englobam muitas disciplinas de ciência e engenharia. Seu rápido crescimento nas ultimas duas décadas é devido ao crescimento simultâneo na fabricação e caracterização de materiais em escala nanométrica. O objetivo deste trabalho é desenvolver uma técnica de processo híbrido para a fabricação de micro e nanocontatos assim como sua caracterização elétrica. Esse processo híbrido combina a fotolitografia seguida da técnica de *lift-off* e a deposição de platina por FIB. Para determinar a resistividade da platina depositada por FIB (*Focuded Ion Beam*), foram fabricas estruturas quadradas variando sua espessura de 5 nm – 100 nm e sua área 150 μ m x 150 μ m e 20 μ m x 20 μ m. Resistores com comprimento de 30 μ m variando sua área de secção (50 nm x 50 nm – 1 μ m x 1 μ m) foram fabricados a fim de uma melhor na caracterização do processo de deposição do filme de Pt assim como sua caracterização elétrica. As medidas elétricas foram realizadas na estação Keythley 4200 SCS, onde foi utilizado o método de quatro pontas nas estruturas quadradas para a caracterização da resistividade. Nos resistores utilizamos a configuração de dois terminais para a caracterização de resistência dos nanocontatos.

Nanoscale science and technology is a young and burgeoning field that encompasses nearly every discipline of science and engineering, the rapid growth of the field in the past decades has been enable by the sustained advances in the fabrication and characterization of materials. This work presents the hybrid process for fabrication of micro and nanocontacts, this process include the lift – off technique and platinum deposited by FIB. For measurements, two types of test structures were fabricated: (i) 150 x 150 μ m and 20 x 20 μ m squares with thickness of 5, 10, 30 and 100 nm, and (ii) 30 μ m long resistors with variable cross – section (50 nm x 50 nm to 1 μ m x 1 μ m). The Pt film resistivity has been measured by a four points probe method.

Índice

	1
Capitulo 1 – Introdução	1
1.1 – Introdução Geral	2
1.2 – Objetivo da Dissertação	4
1.3 – Organização da Dissertação	5
Capitulo 2 – Técnicas de Obtenção de Micro e Nanocontatos	7
2.1 – Litografia	8
2.1.1 – Fotolitografia	9
2.1.2 – Litografia por feixes de Elétrons	16
2.1.3 – Litografia por Raio – X	17
2.1.4 – Resistes	18
2.2 - Lift - Off	21
2.3 – FIB (Focused Ion Beam)	22
2.3.1 – Detecção de imagem	23
2.3.2 - Corrosão do substrato	24
2.3.3 – Deposição	24
2.4 – Propriedades elétricas de filmes fino metálicos	25
2.4.1 - Corrente elétrica	25
2.4.2 – Resistência e lei de Ohm	26
2.4.3 – Condução elétrica	27
2.4.4 – Teoria dos elétrons livres em metais	28
2.5 – Método de caracterização elétrica de filmes finos	31
Capitulo 3 – Procedimentos Experimentais	33
3.1 – Fotolitografia	35
3.1.1 – Desidratação do Substrato	36
3.1.2 – Aplicação do Promotor de Aderência	37
3.1.3 – Aplicação do Fotorresiste	37
3.1.4 – Cura para Estabilização do Fotorresiste	37
3.1.5 – Exposição de Fotorresiste	39

3.1.6 – Revelação	41
3.1.7 – Remoção dos resíduos de fotorresiste	42
3.1.8 – Evaporação de Ti-Au e Ti-Pt	42
3.1.9 - Lift-off	42
3.1.10 – Caracterização Elétrica dos Pads	43
3.2 – Deposição de Pt por FIB	43
3.2.1 – Deposição de Pt por FIB (Íon)	44
3.2.2 – Deposição de Pt por FIB (Elétrons)	47
3.3 – Caracterização Elétrica	47
Capitulo 4 – Resultados Experimentais	48
4.1 – Caracterização da Espessura do Óxido	49
4.2 – Caracterização do processo de fotogravação	49
4.2.1 – Caracterização da espessura do fotorresiste	49
4.2.2 – Processo proposto para a etapa de fotogravação utilizando fotorresiste AZ 5206	51
4.3 – Caracterização elétrica dos filmes de Au – Ti e Pt – Ti	56
4.4 – Caracterização do processo de deposição de platina por FIB	57
4.5 – Caracterização elétrica da platina depositada por FIB	62
Capitulo 5 – Conclusão	67
Referências Bibliográficas	70
Anexo A – Tecnologia Planar de Dispositivos	

Lista De Abreviaturas

CD = Critical Dimension CMOS = Complementary Metal Oxide Semiconductor DNQ = Dizonaphthoquinone EBL = Electron Beam Lithography FIB = Focused Íon Beam MBE = Molecular Beam Epitaxy MEMS = Micro Electrical Mechanical System MTF = Modulation Transfer Function NEMS = Nano Electrical Mechanical System SEM = Scanning Electron Microscopy TEM = Transmission Electron Microscopy

Lista De Figuras

Figura 1.1: Evolução nas dimensões mínimas em circuitos integrados	2
Figura 1.2: Estrutura proposta pra caracterização elétrica de nanodispositivos	5
Figura 2.1: Espectro típico de emissão das lâmpadas de mercúrio	10
Figura 2.2: Sistemas de exposição por proximidade	10
Figura 2.3: Sistemas de exposição por contato	11
Figura 2.4: Fotoprojetores (step and repeat)	12
Figura 2.5: Ângulo da lente	12
Figura 2.6: Distribuição esquemática da intensidade luminosa	13
Figura 2.7: ângulo da lente	14
Figura 2.8: Simulação Monte Carlo do espalhamento de elétrons para diferentes energias; (a) 10 kV ; (b) 20 kV	16
Figura 2.9: (a) Perfil ideal de resiste; (b) Resiste negativo com coeficiente de absorção elevado; (c) Resiste negativo com coeficiente de absorção muito baixo	17
Figura 2.10: Exemplo da curva de contraste para um fotorresiste positivo	18
Figura 2.11: Mecanismo fotoquímico do processo de exposição do resiste de dois componentes	19
Figura 2.12: Ângulo das paredes verticais necessárias para o <i>lift – off</i>	20
Figura 2.13: Esquemático FIB/SEM	22
Figura 2.14: Deposição de metais utilizando feixe de íons focalizados	23
Figura 2.15: Potencial elétrico assumido no modelo	25
Figura 2.16: Configuração quatro pontas	29
Figura 3.1: Seqüência de fabricação: (a) Aplicação do fotorresiste; (b) Exposição do	24

Figura 3.1: Sequência de fabricação: (a) Aplicação do fotorresiste; (b) Exposição do fotorresiste; (c) Revelação; (d) Lift - off Au; (e) Deposição por FIB; (f) Resistor fabricado (*lift - off +* FIB); (g) Estrutura proposta pra caracterização elétrica de

nanodispositivos

Figura3.2: Fluxograma com as etapas de fabricação para obtenção dos pads	36
Figura 3.3: Evaporação do solvente durante a cura do fotorresiste	38
Figura 3.4: Máscara utilizada para obtenção da resolução máxima: (a) Linhas periódicas com largura e espaçamento iguais; (b) Estruturas que variam seu espaçamento	40
Figura 3.5: Fotoalinhadora Karl Suss MJB Standart	40
Figura 3.6: Dual-Beam system modelo NOVA 200 Nanolab da FEI Co	43
Figura 3.7: Estruturas fabricadas para caracterização elétrica da Pt depositada por FIB; (a) Quadrados de 150 μ m x 150 μ m; (b) Quadrados de 20 μ m x 20 μ m	44
Figura 3.8: Resistor com área de secção de 1 μ m ²	45
Figura 3.9: Estrutura para caracterização de fuga entre linhas estrutura com superposição (S) de 5 μ m e distância entre linhas (D) 200 nm	46
Figura 4.1: Espessura do filme versus velocidade do spinner	50
Figura 4.2: Espessura do fotorresiste diluído em thinner	50
Figura4.3: Resolução do processo utilizando com o AZ 5206 distancia mínima entra estruturas	51
Figura4.4: Resolução do processo utilizando com o AZ 5206 linhas periódicas	52
Figura 4.5: Resolução do processo utilizando com o AZ 5206 com 0,1 µm de espessura em linhas periódicas	53
Figura 4.6: Processo reverso	54
Figura 4.7: Resolução máxima obtida no processo de lift-off	55
Figura: 4.8: Imagem SEM de <i>pads</i> de Au-Ti, área 100 x 100 µm, espessura 50 nm	56
Figura:4.9: Imagem SEM do resistor com secção transversal igual a 50 x 50 nm^2	58
Figura 4.10: Imagem SEM do resistor com secção transversal igual a 50 x 50 nm^2 , imagem ampliada da região do <i>pad</i>	58

Figura 4.11: Imagem SEM de um corte, resistor com secção transversal de 1 x 1 μ m ²	59
Figura 4.12: Imagem SEM de um corte, resistor com secção transversal de 500 x 500 m^2	60
Figura 4.13: Imagem SEM de um resistor com secção transversal de 500 x 500 m^2	61
Figura 4.14 : Imagem SEM de um resistor com secção transversal de 500 x 500 nm^2 , imagem ampliada da região do <i>pad</i> .	61
Figura 4.15: Resistividade versus a espessura, estrutura com área de 150 x 150 μ m ²	62
Figura 4.16: Resistividade versus a espessura, estrutura com área de 20 x 20 μ m ²	63
Figura 4.17: Log da resistência versus o comprimento pela secção transversal para valores medidos e calculados	63
Figura A.1: Esquemático do Forno Térmico Convencional	76

Lista De Tabelas

Tabela 3.1: Variáveis do processo de fotolitografia AZ 5206; processo direto com espessuras de 0,6 μ m e 0,1 μ m; processo reverso com espessura de 0,6 μ m 35

Tabela 3.2: Variáveis para a fabricação de quadrados de 150 μ m x 150 μ m e 20 μ m x 44 20 μ m variando sua espessura (5 – 100) nm

Tabela 3.3: Variáveis para a fabricação de resistores com largura de 30 µm variando 45 sua área de secção

Tabela 3.4: Variáveis para a fabricação de quadrados de 20 μ m x 20 μ m variando sua 47 espessura (5 – 100) nm e resistores com largura de 30 μ m variando sua área de secção

Tabela 4.1: Resultados *lift-off*, espessura do fotorresiste em relação à espessura do 55 filme

Tabela 4.2: Resistividade de filmes metálicos depositados por evaporação por feixe de57elétrons

Tabela 4.3: Resultados de fuga entre linhas de platina

Tabela 4.4: Resultados de fuga entre linhas de platina, com processo de *milling* antes65da deposição65

Tabela 4.5: Resistividade da Pt depositada em processo assistido por elétrons, estruturas com área de 20 x 20 μ m² 65

Tabela 4.6: Resistência medida para resistores fabricados em processo assistido por 55 elétrons

Tabela A.1: Seqüência do processo de oxidação65

64

Capítulo 1 Introdução

1.1 - Introdução Geral

Os dispositivos eletrônicos tiveram rápido desenvolvimento em seu tamanho, custo e desempenho nas últimas décadas, e isso permitiu que a indústria de semicondutores produzisse consecutivas gerações de circuitos integrados aumentando a densidade de dispositivos por área. O fundador da Intel, Gordon Moore, constatou que a cada 18 meses a capacidade de processamento dos computadores dobra, enquanto os custos permanecem constantes, ver Figura 1.1 [1]. Esta evolução foi possível graças a avanços tecnológicos nos processos de fabricação em geral e em especial, no processo de fotolitografia.



Figura 1.1: Evolução nas dimensões mínimas em circuitos integrados, lei de Moore [1].

A diminuição dos transistores deve seguir regras de escalonamento [2] que servem como guia para projetos das próximas gerações tecnológicas. Em 1984, G. Baccarani propôs uma lei generalizada para o escalonamento que não traz apenas reduções nas dimensões do dispositivo, mas também uma redução na polarização e concentração de dopantes [2, 3].

Na indústria de semicondutores, 60% do tempo total gasto para a fabricação de uma lâmina é destinado às etapas de litografia. Isto ocorre porque até 23 etapas litográficas podem ser necessárias para a fabricação de um circuito CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*). Alem disso, estima-se que a litografia corresponda a 35% do custo total de fabricação de um circuito integrado [4].

Essa enorme fatia no custo e no tempo de fabricação dos circuitos integrados tem levado pesquisadores do mundo inteiro a desenvolver diferentes técnicas de litografia que podem chegar a resoluções com dezenas de nanometros. No entanto essas técnicas de nanolitografia são muito lentas, com baixo *throughput* (número de lâminas processadas por hora), isso trás uma limitação econômica quando comparada a fotolitografia que tem alto *throughput*. O custo do processo litográfico por nível é mostrado na relação 1.1 [5]:

$$\frac{Custo}{Nivel} = \frac{Ferramenta}{Throughput} + \frac{Máscara}{Tempo} + processo$$
(1.1)

A primeira parcela da soma do custo por nível mostra a relação da ferramenta de exposição do processo pelo tempo que essa ferramenta processa *N* laminas em uma hora. Esta parcela é o fator dominante no custo. A segunda parcela mostra a relação do custo de fabricação da máscara pelo tempo que ela será utilizada. A terceira parcela é a soma do custo do processo com produtos químicos como resiste e revelador [5].

Como mencionado anteriormente, no ambiente de pesquisa a busca por padrões na ordem dezenas de nanometros vem sendo impulsionada não apenas para a aplicação na fabricação de circuitos integrados, mas também para a fabricação de nanodispositivos e nanoestruturas.

A nanotecnologia e uma área nova e promissora que engloba muitas disciplinas de ciência e engenharia, e seu rápido crescimento nas ultimas duas décadas é devido ao crescimento simultâneo na fabricação e caracterização de materiais em escala nanométrica. A nanofabricação utiliza duas metodologias básicas de processo: *top-down* e *bottom-up* [6]. O método de *top-down* utiliza grandes ferramentas que têm a capacidade de "esculpir" estruturas na escala nanométrica. O método *bottom-up* envolve as variadas técnicas para alinhar/aglomerar individualmente átomos ou moléculas através de fenômenos físicos e químicos. Como exemplo, a ferramenta MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) tem a capacidade

de crescer filmes em escala atômica seguindo a orientação do substrato (crescimento epitaxial). Os avanços na área de fabricação vêm acompanhados pelo desenvolvimento das técnicas de caracterização como: caracterização de perfil, imagem e rugosidade em escala nanométrica.

O equipamento utilizado neste trabalho, o sistema FIB-SEM (*Dual-beam system - Focused Ion Beam / Scanning Electron Microscope*), é um exemplo da técnica *top-down* e pode ser considerado como uma ferramenta essencial para fabricação das novas gerações de MEMS e NEMS (*Micro and Nano Electro-Mechanical Systems*). O sistema permite gravar padrões na superfície diretamente, sem o uso de máscaras, possibilitando a prototipagem rápida de dispositivos, pode ser usado também para a deposição de filmes finos de metais e dielétricos e, além disso, pode obter imagens de alta resolução através de microscopia eletrônica de varredura.

Nossos resultados experimentais para a resistividade nas estruturas depositadas por FIB foram comparados com os dados de outros autores [7, 8, 9]. Vale ressaltar que o filme de platina depositado mostra um valor relativamente alto quanto comparado com o valor da resistividade de metal *bulk*, devido à presença de contaminantes como carbono, gálio e oxigênio. Entretanto, a condutância dos padrões gravados por FIB é alta o suficiente para fazer nanocontatos de boa qualidade e fabricar nanodispositivos.

1.2 – Objetivo da dissertação

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma técnica de processo híbrido para a fabricação de micro e nanocontatos, assim como sua caracterização elétrica. Esse processo híbrido combina o processo de fotolitografia (para gravar padrões micrométricos) seguida pela técnica *lift-off* de deposição de metal (geralmente, Au/Ti) e a deposição de platina por FIB.

A estrutura proposta para caracterização de nanodispositivos é mostrada na figura 1.2, onde as regiões micrométricas (*pads*) são fabricadas pelo processo de fotolitografia através da técnica de *lift – off*, enquanto as regiões em escala nanométricas foram fabricadas por deposição de platina assistida por feixe de íons ou elétrons focalizados. A caracterização elétrica dos filmes metálicos, tanto os filmes depositados por evaporação por feixe de elétrons (FEB) e por íons (FIB), foram feitas pelo método de quatro pontas [10].



Figura 1.2: Estrutura proposta para caracterização elétrica de nanodispositivos.

1.3 - Organização da dissertação

Capítulo 2 – Neste capítulo apresentaremos algumas técnicas para a obtenção de micro e nanocontatos. Estas técnicas são: fotolitografia e litografia por feixe de elétrons, que empregam a técnica de *lift-off*, e a deposição de filme de platina assistida por feixes de elétrons ou íons focalizados utilizando a ferramenta FIB / SEM. Descrevemos com detalhes algumas dessas técnicas usadas para a obtenção de contatos assim como as propriedades elétricas dos filmes metálicos depositados.

Capítulo 3 - Neste capítulo mostraremos as etapas de processos necessárias para a fabricação de micro e nanocontatos, onde as regiões micrométricas (*pads*) são fabricadas pelo processo de fotolitografia seguido pela técnica de *lift – off*. As regiões em escala nanométricas foram fabricadas por deposição de platina assistida por feixe de íons ou elétrons focalizados. Mostraremos também a estrutura proposta para a caracterização elétrica de nanodispositivos.

Capítulo 4 - Neste capítulo mostraremos todos os resultados obtidos, tanto os resultados referentes à fabricação incluindo as etapas de fotogravação e deposição de platina assistida por feixe de íons ou elétrons, como também toda a caracterização elétrica dos *pads* e das estruturas fabricadas no FIB.

Capítulo 5 – Neste capítulo destacaremos as conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

Anexo A – Tecnologia planar da fabricação – neste anexo descreveremos as etapas de fabricação utilizadas na tecnologia de fabricação de dispositivos.

Capítulo 2 Técnicas de Obtenção de Micro e Nanocontatos

Na indústria de semicondutores e no ambiente de pesquisa existem diferentes técnicas para fabricação de micro e nanocontatos. Estas técnicas incluem: fotolitografia e litografia por feixe de elétrons, que empregam a técnica de *lift – off*, a deposição de platina assistida por feixes de elétrons ou íons focalizados utilizando a ferramenta FIB / SEM (*Dual-Beam System - Focused Ion Beam / Scanning Electron Microscope*). Obviamente todos estes processos produzem diferentes tipos de resultados, e os parâmetros a serem controlados também diferem de uma técnica para a outra. Neste capítulo descrevemos resumidamente algumas dessas técnicas usadas para a obtenção dos contatos assim como as propriedades elétricas em filmes metálicos.

2.1 – Litografia:

A microlitografia diz respeito aos diferentes meios para definir e realizar um conjunto de padrões que será transferido ao substrato através de processos subseqüentes no processo de tecnologia planar como corrosão, implantação iônica e *lift – off.* O rápido desenvolvimento da microlitografia teve início com a litografia óptica na década de 1970 [11].

Em um processo litográfico, a resolução é definida de acordo com o tipo de sistema e processo litográfico empregado. O menor padrão que se deseja produzir (livre de falhas indesejáveis e com um perfil adequado) define a dimensão crítica (*critical dimension - CD*). O controle da dimensão crítica (*CD - control*) é a habilidade de manter os padrões gravados pelo processo litográfico dentro de limites de variação especificados pelo processo, seja em várias regiões de uma mesma amostra ou de uma lâmina para outra [4, 12].

Depois de feita a gravação e garantida a obtenção da dimensão critica, deve-se verificar a sua acurácia de registro, ou seja, se seu posicionamento absoluto sobre a superfície da lâmina coincide com o desejado [4,12]. As etapas de micro e nanofabricação são realizadas nível a nível, verificando o alinhamento de cada camada em relação à outra. Com o alinhamento é possível à execução de vários níveis de fotogravação em seus devidos lugares na lâmina, como foi determinado pelo projeto.

O alinhamento é realizado a partir de marcas de alinhamento que são desenhadas nas máscaras, e a precisão do alinhamento depende do sistema mecânico de posicionamento da mesa, do projeto das marcas de alinhamento e do sistema utilizado para o reconhecimento das marcas. Sendo assim, devemos garantir o posicionamento entre níveis, especificandose uma tolerância de registro entre camadas (*overlay* ou *registration tolerance*). Esta tolerância depende das regras de projeto e muitos projetos necessitam de uma tolerância de registro de no máximo 1/5 da dimensão crítica [4, 12].

2.1.1 – Fotolitografia:

O processo de fotolitografia tem a função de obter uma mascara de fotorresiste sobre o substrato, que fará uma proteção seletiva deste substrato durante o processo subseqüente, por exemplo: corrosão do substrato, implantação de íons ou *lift-off*.

Inicialmente são feitos os projetos das máscaras onde são determinados os padrões que serão transferidos para o filme de fotorresiste, ver Capítulo 3.

O processo de fotolitografia é constituído pelas seguintes etapas: primeiro, uma gota de material fotossensível (fotorresiste) é aplicada sobre o substrato, e por centrifugação em um *spinner* é obtido um filme fino com espessura constante. A próxima etapa é a cura do fotorresiste, realizada em estufa ou placa quente para a evaporação do solvente do fotorresiste. Em seguida, é feita uma exposição do filme fotossensível utilizando um sistema de exposição com uma lâmpada de mercúrio, como é mostrado na figura 2.1. A máscara contém partes claras e opacas que definem o padrão que será transferido ao filme de fotorresiste.

Existem dois tipos de fotorresiste: positivo e negativo. No caso do fotorresiste positivo, as áreas do filme de fotorresiste expostas à luz ultravioleta apresentam um aumento na taxa de dissolução em um solvente específico. Quando é utilizado fotorresiste negativo, as áreas do fotorresiste expostas à luz ultravioleta apresentam diminuição na taxa de dissolução em um solvente específico [12].



Figura 2.1 Exposição do filme de fotorresiste [12].

Após a exposição, a revelação química do fotorresiste é realizada. O revelador dissolve as partes expostas ou não expostas (dependendo do tipo de fotorresiste utilizado no processo), como é mostrado na figura 2.2. Após o processo de revelação, temos uma máscara de fotorresiste que fará a proteção do substrato durante o processo subseqüente que pode ser de corrosão ou deposição de filmes. Uma explicação resumida de cada etapa será mostrada no Capítulo 3.



Figura 2.2 O filme de fotorresiste positivo e negativo após exposição e revelação [11].

A dose na etapa de exposição é definida como a energia recebida durante a exposição do resiste por unidade de área, como mostra a equação 2.1 [12]:

$$D = I \cdot \Delta t \tag{2.1},$$

sendo *D* a dose de energia em (mJ/cm²), *I* é a intensidade de luz da fonte em (mW/cm²) e Δt é o tempo de exposição. Uma outra variável que envolve a etapa de exposição é o comprimento de onda λ (nm), veremos no decorrer do Capítulo sua importância na resolução do processo de fotolitografia. A Figura 2.3 mostra o espectro típico de emissão das lâmpadas de mercúrio (Hg) de alta pressão usadas para fotogravação [2].



Figura 2.3: Espectro típico de emissão das lâmpadas de mercúrio [2].

Existem três métodos de exposição: sistema de exposição por contato, proximidade e sistema de exposição por projeção [2, 12].

Os sistemas de exposição por contato ou proximidade são exemplos dos equipamentos mais simples empregados no processo de fotolitografia. A técnica utiliza a imagem projetada através de uma máscara que pode estar em contato, quando a distância entre o substrato e a máscara for zero (s = 0), ou em proximidade quando o substrato for a uma distancia (s \neq 0) da máscara. Os dois modos de exposição são mostrados nas figuras 2.4 e 2.5.

O principal problema do sistema por contato é a degradação da máscara, enquanto a maior limitação do sistema por proximidade é associada à difração da luz, que degrada a

qualidade da imagem projetada. Esse efeito é tanto maior quanto o comprimento de onda e a distância s.



Figura 2.4: Sistema de exposição por proximidade [12].



Figura 2.5: Sistema de exposição por contato [12].

As limitações impostas pela difração nos modos de exposição por proximidade conduziram ao desenvolvimento de técnicas na qual a imagem da máscara é projetada através de lentes sobre a amostra. O sistema de lentes é o elemento mais importante na projeção, e sua função é coletar a luz que atravessa a mascara e formar a imagem no filme de fotorresiste. A qualidade óptica do sistema de projeção de imagem é avaliada pela resolução, contraste e tamanho da imagem [12]. O fotoprojetor (*step and repeat*) que esta ilustrado na figura 2.6, permite a obtenção de uma melhor resolução à custo de um baixo rendimento de produção. O alinhamento durante a repetição pode ser controlado com um sistema interferométrico que ajusta o alinhamento etapa por etapa [12].



Figura 2.6: Fotoprojetor step and repeat [12].

A quantidade de luz difratada, que pode ser coletada pela lente, depende da abertura numérica *NA*, que é definida pelo ângulo máximo de aceitação da lente, conforme a equação 2.2 [11]:

$$NA = n \cdot \sin(\Theta) \tag{2.2},$$

onde *n* é o índice de refração no plano da imagem e 2θ é o ângulo da lente como ilustra a figura 2.7 [11].



Figura 2.7: ângulo da lente [11].

Como explicado no início do Capítulo, definimos resolução de um processo litográfico como sendo a mínima dimensão que se pode obter no resiste que estejam livres de falhas indesejáveis e que tenha um perfil adequado. A equação 2.3 mostra a dependência da resolução do comprimento de onda λ e do número de abertura *NA* [4, 11].

$$R = K_1 \cdot \frac{\lambda}{NA} \tag{2.3},$$

onde K_1 é uma constante que depende das condições de processo e da técnica litográfica empregada [4].

Para obter estruturas fiéis à máscara utilizada, sobre todo o filme de fotorresiste, é necessário que a imagem projetada esteja no plano focal em toda a espessura do filme. Uma tolerância de desfocalização chamada de profundidade de foco (*depth of focus*) é admitida e é definida pelo critério de Rayleigh [4, 11, 12]:

$$DOF = K_2 \cdot \frac{\lambda}{\left(NA\right)^2} \tag{2.4}$$

onde e K_2 é uma constante que depende do sistema óptico empregado. Observando as equações discutidas acima, notamos que quanto mais a resolução for aumentada mais a profundidade de foco diminui. O limite teórico de K_1 é definido pelo limite de resolução de Rayleigh [11].

A qualidade de imagens (contraste) obtidas com os projetores ópticos pode ser definida como função de transferência de modulação (*Modulation Transfer Function* - MTF) [12]. Esta função é definida pela modulação da imagem produzida por uma rede de difração como mostrado pela equação 2.5:

$$MTF = \frac{M1}{M2} = \frac{Imax - Imin}{Imax + Imin}$$
(2.5)

onde I_{max} e I_{min} são os valores locais extremos da intensidade luminosa na imagem, e a razão I_{max}/I_{min} é chamada de contraste da máscara. A figura 2.8 mostra a distribuição esquemática de intensidade luminosa para uma rede de difração.



Figura 2.8: Distribuição esquemática da intensidade luminosa [12].

A modulação é uma função da largura da linha, do espaço entre as linhas, da distância *s* do sistema de exposição e do comprimento de onda. Uma razão da perda de MTF durante a projeção da imagem no filme vem da refletividade dos padrões absorventes da máscara que provocam espalhamento da luz sobre as partes opacas da máscara [12, 13].

2.1.2 – Litografia por Feixes de Elétrons

A litografia por feixes focalizados de elétrons (*Electron Beam Lithography* - EBL) é uma técnica utilizada para a formação de padrões submicrométricos. Para gravação dos padrões é utilizado um filme sensível à exposição aos elétrons. O pequeno comprimento de onda, associado aos elétrons, permite diminuir os efeitos de difração. A boa resolução da EBL reunida com excelente profundidade de foco [4] faz com que a EBL seja uns dos métodos preferenciais para os componentes nanométricos com resolução até 10nm [14, 15],

Entretanto, devemos considerar a interação do feixe de elétron com o substrato, além do espalhamento direto (*forward scattering*). Como os elétrons penetram no substrato, alguns podem inverter o sentido de sua trajetória devido ao retroespalhamento (*backscattering*) [4, 11], assim voltando à superfície do substrato e sensibilizando o resiste em áreas não expostas. Esse retroespalhamento é altamente dependente da energia incidente [4]. Os fenômenos do espalhamento implicam em alargamento dos padrões (através do efeito de proximidade), contribuindo para uma perda da resolução.

Os efeitos de proximidade foram estudados por diversos autores, experimental e teoricamente [11]. O fluxo de partículas em qualquer ponto pode ser modelado analiticamente ou pelo método de Monte Carlo em função de parâmetros tais como: energia dos elétrons incidentes, número atômico e densidade de material do substrato [11, 13]. Como exemplo, a figura 2.9 mostra uma simulação do espalhamento para diferentes energias [11].



Figura 2.9: Simulação Monte Carlo do espalhamento de elétrons para diferentes energias; (a) 10 kV; (b) 20 kV [11].

A maior desvantagem da litografia por feixe de elétrons é, sem duvida, o tempo alto de exposição por lâmina (baixo *throughput*) [4, 16]. Esse tempo inclui: o tempo para carregar e descarregar a lâmina, preparação do equipamento e o tempo de exposição. A principal causa da lentidão é devida ao número de exposições [4].

Se aplicarmos o critério de Rayleigh, podemos calcular a resolução e a profundidade de foco. Mesmo com o alto tempo de processo, resoluções extremamente elevadas podem ser obtidas empregando-se feixe de elétrons com diâmetro entre 10 nm a 50 nm [4].

2.1.3 – Litografia por Raio – X

A litografia por raios-X emprega um sistema por proximidade, onde uma máscara contendo uma réplica em escala 1:1 das geometrias a serem produzidas é colocada a uma

distância da ordem de 10 μ m [4]. Essa técnica utiliza comprimento de onda em torno de 1nm e pode obter resoluções menores que 100 nm [4].

O principal problema encontrado diz respeito à fabricação das máscaras sem defeitos em escala 1:1 e, com isso, o custo envolvido é extremamente alto.

2.1.4 – Resistes

O grande crescimento na indústria de semicondutores vem sendo abastecido, em parte, pelo desenvolvimento dos processos de litografia e da tecnologia dos resistes. Os resistes fotossensíveis (fotorresiste) são classificados em positivo e negativo. O fotorresiste positivo é inicialmente um polímero insolúvel na solução utilizada como revelador e quando exposto, o resiste se degrada ficando solúvel ao revelador. O fotorresiste negativo é solúvel ao revelador e durante a exposição se polimeriza, tornando-se insolúvel.

No processo de litografia desejamos que o resiste seja revelado na direção perpendicular ao substrato, como mostra a figura 2.10 (a). A deformação/inclinação no perfil não depende apenas da intensidade de difração, mas também da absorção de energia no resiste durante a exposição [4]. Por exemplo, para um coeficiente de absorção alto, o perfil resultante em resiste negativo (i.e., sem a exposição, o resiste é completamente removido da superfície da lâmina) tem a forma de um cogumelo como mostra a figura 2.10 (b). Por outro lado, para mesmo tipo do resiste, um coeficiente de absorção baixo implica em um perfil triangular, ver figura 2.10 (c) [4].



Figura 2.10: (a) Perfil ideal de resiste; (b) Resiste negativo com coeficiente de absorção elevado; (c) Resiste negativo com coeficiente de absorção muito baixo [4].

A figura 2.11 mostra a curva característica de um resiste. A curva descreve a espessura do resiste remanescente versus a dose de exposição, e é conhecida como curva de contraste [12].



Figura 2.11: Exemplo da curva de contraste para um fotorresiste positivo [12].

Algumas características da curva podem ser notadas. Primeiro, há uma região plana com baixa dose onde a espessura final do resiste é pouco menor da espessura antes da exposição. Isso se deve ao fato que o revelador remove parcialmente o resiste nas áreas não expostas. Segundo, podemos notar que em torno de D_0 o fotorresiste é completamente removido. A inclinação da curva determina o contraste γ do resiste como mostra a equação 2.6 [12]:

$$\gamma = \left[\ln \cdot \left(\frac{D_0}{D_1} \right) \right]^{-1} \tag{2.6},$$

onde

 D_0 é a energia de exposição necessária para remoção total do filme de fotorresiste no processo de revelação, e D_1 é o ponto dado pelo cruzamento da prolongação da reta

horizontal que passa pela espessura remanescente e da reta aproximando a parte da curva com inclinação.

O contraste do filme de fotorresiste se modifica em diferentes temperaturas e tempos de cura para estabilização do filme, pois o coeficiente de solubilidade do filme na solução reveladora depende da quantidade de solvente remanescente e da distribuição da mesma no filme [11, 12].

A maioria dos fotorresistes usados em processos de litografia com luz na faixa de UV médio (linhas g, h e i) utiliza como um componente sensível o DNQ (*dizonaphthoquinone*). Este tipo de resiste é composto por dois componentes básicos: matriz (resina novolac) e Sensibilizador (DNQ), com adição de um solvente orgânico [12, 17].

A resina novolac é a matriz responsável pelas propriedades físicas requeridas do fotorresiste, serve de suporte básico e estabelece as propriedades mecânicas do fotorresiste. Ela é responsável pela proteção oferecida pela máscara de fotorresiste durante os processos de corrosão, implantação iônica ou deposição [2, 12].

O DNQ tem uma estrutura molecular que se modifica com a exposição, alterando a taxa de dissolução do resiste em ambiente aquoso [12, 17]. A figura 2.12 mostra o mecanismo fotoquímico do processo de exposição do resiste de dois componentes [17].

O solvente é utilizado para controlar a viscosidade de modo que o resiste seja espalhado de forma uniforme e fina por toda a superfície do substrato.



Figura 2.12: mecanismo fotoquímico do processo de exposição do resiste de dois componentes [17].

Infelizmente, os fotorresistes DNQ Novolac não são adequados às necessidades das tecnologias com estruturas menores que 0,5 μ m, pois nestes casos os comprimentos de onda que devem ser utilizados na exposição são de ultravioleta profundo (DUV – λ = 200

nm). A absorção do polímero nesta região do espectro é muito forte, fazendo com que apenas a camada de superfície do resiste seja sensibilizada [4, 12].

A solução para o problema da sensibilidade é a utilização de resistes quimicamente amplificados [4]. Esse resiste é de grande interesse em litografia por raios X e por feixes de elétrons, principalmente porque aumenta a sensibilidade, o que é essencial para estes sistemas que empregam fontes de menor energia. Os resistes deste tipo possibilitam o uso de polímeros com menor coeficiente de absorção, o que permite sensibilizar resistes mais espessos e obter perfis desejados [4].

Outro resiste muito comum na litografia por feixe de elétrons é o PMMA (polimetilmetacrilato). Sob a exposição do feixe de elétrons, a cadeia do polímero do PMMA sofre cisão que reduz o peso molecular o material. Essa redução faz o PMMA dissolver-se mais rápido em um revelador do que a região não exposta [14, 15].

2.2 – Lift-Off

Lift - off é um método simples e muito utilizado na definição de estruturas metálicas. Neste processo o metal é evaporado sobre toda superfície da amostra com fotorresiste revelado, fixando-se sobre as zonas livres de fotorresiste. Com a posterior remoção do resiste, o metal depositado sobre ele também é removido restando apenas o metal fixo no substrato.

No entanto esse processo necessita de algumas condições específicas [12, 18]:

- O ângulo das paredes verticais dos padrões fotogravados deve ser < 90°, isto impede que o filme metálico depositado seja contínuo impedindo sua remoção. Quando temos filmes metálicos contínuos, é necessário utilizar o ultra som para a remoção do filme.
- O fotorresiste deve ter resistência suficiente a temperatura do processo de evaporação, para impedir a distorção dos padrões durante o processo.
- A remoção total do fotorresiste nas regiões onde o metal será depositado para assegurar uma boa aderência.

O perfil adequado do fotorresiste é geralmente obtido pelo processo de multicamadas ou pelo processo de inversão.
A figura 2.13 mostra a seqüência de etapas para a realização do processo *lift-off*. A primeira etapa é a gravação do fotorresiste com angulo das paredes negativo ($< 90^{\circ}$). Em seguida, o metal é evaporado em toda a amostra, e depois da remoção final do fotorresiste apenas o metal restará sobre o substrato.



Figura 2.13: Seqüência para o lift - off.

2.3 – FIB (Focused Ion Beam)

O FIB (*Focused Ion Beam* ou Feixe de Íons Focalizado) opera de modo semelhante com o SEM (*Scanning Electron Microscope*), fazendo varredura da superfície por feixe de íons. Na sua interação com a superfície, o feixe produz várias partículas secundárias (íons, átomos e elétrons) [7, 8, 9, 19]. Inicialmente, os FIBs foram empregados basicamente para a inspeção e correção de falhas de micro- e nanoestruturas ou para preparação de amostras para TEM (*Transmission Electron Microscope*). Nos últimos anos, devido à redução de

custos e ao aumento das funções disponíveis, os FIBs passaram a ser utilizados, cada vez mais, para a análise e modificação de vários materiais, com resolução micro e nanométrica. Além de simples *milling*, o feixe de Ga pode também induzir, localmente, a corrosão ou deposição de diferentes materiais (e.g., metais como Pt e W ou dielétricos como SiO₂) com alta resolução determinada pelo diâmetro do feixe [9]. Vale ressaltar que o processo grava padrões na superfície diretamente, sem uso de máscaras, o que é essencial para fins de pesquisa e prototipagem rápida de dispositivos, e pode ser aplicado ou adaptado para variedade extremamente grande de matérias e tecnologias, além do uso em caracterização de materiais nanoestruturados (tanto condutores como isolantes). Neste capítulo mostraremos os três modos de operação do FIB: imagem, corrosão e deposição.

2.3.1 – Detecção imagem

A aquisição de imagens é realizada em baixa corrente (1 - 4 pA), em que as partículas secundárias (tanto íons como elétrons) podem ser coletadas por um detector para formar a imagem da superfície [9].

Em sua versão mais completa (FIB/SEM), o equipamento possui duas colunas: de íons (o próprio FIB) e de elétrons (SEM), alinhadas para o mesmo ponto na superfície como mostra a figura 2.14, a imagem pode ser adquirida utilizando as duas colunas.



Figura 2.14: esquemático FIB/SEM.

2.3.2 - Corrosão do substrato

A corrosão ou pulverização do substrato (*milling*) é realizada em alta corrente (70 pA - 1 nA), quando o feixe de gálio incide na superfície e uma fração significativa do material pode ser removida formando um buraco, canal ou produzindo corte da estrutura [9].

2.3.3 – Deposição

A ferramenta FIB pode ser utilizada para a deposição de metais como a platina. Para aplicações em circuitos integrados e dispositivos eletrônicos, a platina é uma excelente escolha, pois além de ser inerte no ar, quando depositada sobre a superfície do silício, não causa contaminação no circuito ou dispositivo [8].

A deposição de platina utilizando feixe de íons focalizados é feita através de injeção de um gás orgâno-metálico (*trimethylcyclopentadienyl-platinum* ((CH₃)3CH₃C₅H₄Pt). Onde o feixe de íons varre a amostra, as moléculas são adsorvidas e o filme é formado. A figura 2.15 mostra o processo de deposição por FIB [7, 8, 9]. Segundo Tao [9], esse filme de platina é composto de 46% de platina, 24% de carbono, 28% de gálio e 2% de oxigênio, e sua resistividade varia de 70 – 700 $\mu\Omega$.cm.



Figura 2.15: deposição de metais utilizando feixe de íons focalizados [9].

Alguns resíduos de moléculas do gás percussor e gálio do feixe de íons inevitavelmente são adsorvidos em regiões perto do filme da platina depositada, este efeito é conhecido como *halo effect* [20]. Algumas técnicas para a remoção destas moléculas, bem como a caracterização elétrica da platina depositada por feixe de íons e elétrons focalizados, serão mostradas no próximo capítulo.

2.4 - Propriedades elétricas de filmes metálicos

2.4.1 – Corrente elétrica

A corrente elétrica é definida como o limite diferencial da razão entre a quantidade de carga, passando através de uma área definida de secção *A*, e o tempo necessário para atravessar essa seção [21].

$$I = \frac{dQ}{dt} \tag{2.7}$$

A unidade SI de corrente elétrica é o ampère (A), definido como a razão entre um Coulomb e um segundo.

2.4.2 – Resistência e lei de Ohm

Sob a ação de um campo elétrico no interior do condutor, as cargas se deslocam originando uma corrente. Para estudarmos esse movimento de cargas continuemos a considerar o condutor da secção 2.4.1. A grandeza densidade de corrente J no condutor é definida como, a corrente por unidade de área [21].

$$J = \frac{I}{A} \tag{2.8}$$

Já mostramos que em um condutor há uma densidade de corrente e um campo elétrico. Quando se mantém uma diferença de potencial entre os terminais dele constante, a corrente elétrica no condutor também será constante. Para condutores ôhmicos a densidade de corrente é proporcional ao campo elétrico aplicado no mesmo [21].

$$J = \sigma E \tag{2.9},$$

onde σ é denominada condutividade do condutor. A equação 2.9 é conhecida com lei de Ohm.

Aplicando – se uma diferença de potencial Vb – Va nos terminais do condutor, temos um campo elétrico e uma corrente elétrica no condutor. Se o campo elétrico for por hipótese uniforme, a diferença de potencial V = Vb – Va estará relacionada com o campo elétrico pela expressão [21].

$$V = El \tag{2.10}$$

Onde $l \notin o$ comprimento do condutor.

Podemos então escrever a densidade de corrente em um condutor como

$$J = \sigma \frac{V}{l} \tag{2.11}$$

A diferença de potencial pode ser escrita como

$$V = \left(\frac{l}{\sigma A}\right)I \tag{2.12}$$

A grandeza $l/\sigma A$ define a resistência elétrica R do condutor. Deste resultado verificamos que a resistência elétrica é medida em volts por ampere, que igual a um ohm (Ω). A resistividade ρ (Ω .m) do material é definida com $1/\sigma$, com essa definição podemos escrever a resistência elétrica como:

$$R = \rho \frac{l}{A} \tag{2.13}$$

Todo material ôhmico tem sua resistividade característica, que é um parâmetro que depende das propriedades do material. Por outro lado, como se pode ver na equação, a resistência elétrica de um material depende apenas de sua geometria [21].

2.4.3 – Condução elétrica

Num condutor, os elétrons são considerados livres (podem se deslocar entre os átomos da rede) e sua quantidade é proporcional ao número de átomos no metal. Na ausência de campo elétrico, os elétrons se movem de maneira caótica no condutor com velocidade $v_{\text{TÉRMICO}}$.

Esses elétrons, de fato, não são totalmente livres, pois estão confinados no condutor, e efetuam freqüentes colisões com os átomos da rede cristalina. Estas colisões são responsáveis pelo mecanismo predominante da resistividade de um metal a temperatura ambiente. Ao aplicarmos um campo elétrico, a situação se altera, e passamos a ter uma

dinâmica diferente no movimento dos elétrons. Os elétrons migram na direção oposta do campo elétrico com uma velocidade v_d [21, 22]:

$$v_d = \frac{qE}{m}\tau \tag{2.14}$$

onde q é a carga do elétron e τ é o tempo médio entre as colisões.

O tempo τ está relacionado com a distância media percorrida por elétrons entre as colisões l_0 (caminho livre médio) e com a velocidade térmica media $v_{\text{TÉRMICO}}$, através da expressão:

$$\tau = \frac{l_0}{v_{TÉRMICO}} \tag{2.15}$$

onde $v_{\text{TÉRMICO}} = (8\text{KT}/\pi m)$ [21].

Continuando nossa análise para o condutor "ideal" descrito na secção 2.4.1, como mencionado, somente a resistência altera com a geometria do condutor. Isso não é verdade, se diminuirmos a espessura do condutor na ordem de l_0 . Trabalhos recentes [21, 23, 24, 25] mostram que é necessário envolver a teoria quântica para calcular a condutividade elétrica em filmes ultrafinos metálicos quando as seguintes condições são obedecidas [21]:

- A espessura do filme é menor ou igual que o caminho livre médio;
- A rugosidade da superfície é menor ou igual ao comprimento de onda de Fermi;
- Há uma quantização dos níveis de energia ao longo da espessura do filme.

Neste trabalho não entraremos no mérito quântico para condução de filmes metálicos. Esse assunto pode ser encontrado em Guy Fishman [26, 27].

2.4.4 – Teoria dos elétrons livres em metais.

O modelo do elétron livre em metais foi proposto por Arnold Sommerfeld em 1928. O modelo assume que o elétron é livre dentro do metal e sujeito às seguintes condições [22]:

• As bordas do metal formam uma barreira de potencial de altura infinita que impede a sua saída do mesmo (isto é sugerido tendo em vista que, em condições normais, com temperatura do material não muito alta, os elétrons não deixam o metal);

• O potencial interno é uniforme.

A figura 2.16 ilustra o potencial elétrico assumido no modelo. A aproximação do potencial interno como sendo uniforme representa uma aproximação grosseira da realidade, tendo em vista que, em torno de cada núcleo dos átomos, temos um potencial Coulombiano variando com a distância [22].



Figura 2.16: Potencial elétrico assumido no modelo [22].

Os elétrons de valência em um metal não estão firmemente ligados aos átomos e têm relativa liberdade de se deslocarem no material. No metal, o elétron pode então assumir energias, ou ocupar os estados, definidos pela relação [21, 22]:

$$E = \frac{\hbar\pi^2}{2mL^2} \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right)$$
(2.16)

onde n_x , n_y e n_z são números inteiros e positivos.

Ao tratarmos números quânticos n assumindo com variáveis continuas, a densidade de estados com energias entre $E \in E + dE$ é dado por [21]:

$$Z(E)dE = CE^{1/2}dE (2.17)$$

onde C é um parâmetro:

$$C = 4\pi L^3 \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}$$
(2.18)

A probabilidade de ocupação de estados quânticos é dada pela função chamada de "função de distribuição de Fermi-Dirac", que foi desenvolvida considerando as seguintes condições, que se aplicam no caso dos elétrons:

- O princípio de exclusão de Pauli;
- As partículas são todas idênticas;
- O número total de partículas é conservado;
- A energia total do sistema é conservada.

A função estatística obtida com estas condições é dada como [22]:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/KT} + 1}$$
(2.19)

onde $E_{\rm F}$ é a energia de Fermi.

A temperatura 0 K observa – se que f(E) = 1, e isto significa que a essa temperatura todos os estados de energia que estão abaixo do nível de energia E_F estão ocupados por elétrons. Assim, o número total de estados com energia menor que este nível deve ser igual ao total de elétrons no sistema. Todos os estados com energia acima do nível E_F estarão desocupados e, portanto com probabilidade de ocupação zero. Ao aumentarmos a temperatura do material, alguns dos elétrons receberão energia térmica, a partir da vibração da rede de átomos. Desta forma, estes elétrons irão ocupar estados de energia quânticos maior, deixando o seu estado original desocupado.

Para calcularmos os estados em cada energia que devem estar ocupados e desocupados, basta fazermos o produto das duas funções: N(E) = Z(E). f (E) [22].

2.5 - Método de caracterização elétrica de filmes finos.

A técnica de medida de quatro pontas é amplamente usada para a medida de resistividades e resistências de folha. Em 1958 Van der Pauw [10] demonstrou um método para caracterização da resistividade em filmes finos em numa amostra de qualquer forma com superfície plana e com espessura menor que seu comprimento e largura. No método de quatro pontas, como mostra a figura 2.17, a corrente é aplicada entre os terminais 1 e 2 e medimos a diferença de potencial entre os terminais 3 e 4.



Figura 2.17: Configuração quatro pontas.

Neste temos:

$$R_{V_{I}} = \frac{V_{43}}{I_{12}} \tag{2.20}$$

Através da equação de van der Pauw podemos calcular a resistência de folha R_s que é medida em Ω/\Box :

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot R_{V_I} \tag{2.20}$$

Com o valor da espessura podemos calcular a resistividade do filme [8, 10, 28]:

$$\rho = \frac{\pi \cdot t}{\ln(2)} \cdot R_{V/I} \tag{2.22}$$

Capítulo 3 Procedimento Experimental

Neste capítulo mostraremos as etapas de processos necessários para a fabricação de micro e nanocontatos. A seqüência das etapas para a fabricação da estrutura proposta para caracterização de nanodispositivos é mostrada na figura 3.1, onde as regiões micrométricas (*pads*) são fabricadas pelo processo de fotolitografia através da técnica de *lift – off*, que é mostrada nas figuras 3.1 (a) até 3.1 (d). As regiões em escala nanométrica foram fabricadas por deposição de platina assistida por feixe de íons ou elétrons focalizados, como mostrado nas figuras 3.1 (e) e 3.1 (f). A estrutura proposta para a caracterização elétrica de nanodispositivos é mostrada na figura 3.1 (g).



Figura 3.1: Seqüência de fabricação; (a) Aplicação do fotorresiste; (b) Exposição do fotorresiste; (c) Revelação; (d) *Lift – off* Au; (e) Deposição por FIB; (f) Resistor fabricado (*lift - off +* FIB); (g) Estrutura proposta pra caracterização elétrica de nanodispositivos.

A caracterização elétrica dos filmes metálicos tanto dos filmes evaporados por feixe de elétrons como dos depositados por FIB, foi realizada pelo método de quatro pontas [8, 10, 28].

3.1 – Fotolitografia

O objetivo deste experimento foi encontrar melhores condições para a obtenção da máxima resolução e fabricação de *pads* e linhas utilizando o processo de fotolitografia com o fotorresiste AZ 5206 seguido da técnica de *lift – off.* A tabela 3.1 mostra as variáveis estudadas para caracterização do processo de fotolitografia direto e inverso. O processo foi realizado utilizando o fotorresiste AZ 5206 com espessuras de 0,6 μ m e 0,1 μ m a fim de encontrar a resolução máxima do processo, ver item 3.14.

O processo $0,1 \ \mu m$ foi desenvolvido como uma parte do processo litográfico híbrido que combina as técnicas de fotolitografia e a litografia por feixe de elétrons [29, 30, 31].

Etapa do Processo	AZ 5206 (0,6 μm)	AZ 5206(0,1 μm)	Processo de inversão (0,6 μm)
Desidratação do Substrato	Temperatura: 150°C Tempo: 5 minutos	Temperatura: 150°C Tempo: 5 minutos	Temperatura: 150°C Tempo: 5 minutos
Aplicação do Fotorresite	Velocidade: 5000 RPM Tempo: 40 segundos	Velocidade: 5000 RPM Tempo: 40 segundos	Velocidade: 5000 RPM Tempo: 40 segundos
Cura do Fotorresite	Temperatura: 118°C Tempo: 2 minutos	Temperatura: 118°C Tempo: 2 minutos	Temperatura 118°C Tempo: 2 minutos
Exposição do Fotorresiste	10-15-20 segundos	10-15-20 segundos	10-15-20 segundos
Bake	-	-	Temperatura: 100°C Tempo: 45 segundos
<i>Flood</i> (iluminação sem mascara)	-	-	1 segundo
Revelação do Fotorresiste	Solução:1:1 (MIF312 H2O) Tempo: ~15 segundos	Solução:1:1,5 (MIF312 H2O) Tempo: ~15 segundos	Solução:1:1 (MIF312 H2O) Tempo: ~15 segundos

Tabela 3.1: variáveis do processo de fotolitografia AZ 5206; processo direto com espessuras de 0,6 µm e 0,1 µm; processo reverso com espessura de 0,6 µm.

A figura 3.2 mostra o fluxograma do processo de fotolitografia utilizado para a fabricação dos *pads*, nos próximos itens mostraremos detalhadamente a função de cada etapa mostrada na figura 3.2. O processo foi todo realizado em laminas de silício com espessura do óxido de 400 nm, o processo de oxidação térmica e limpeza da amostra são mostrados no anexo A.



Figura 3.2: Fluxograma com as etapas de fabricação para obtenção do pads.

3.1.2 - Desidratação do Substrato

O objetivo desta etapa é aumentar a aderência do filme de fotorresiste ao substrato. A desidratação da lâmina é feita por evaporação, através do aquecimento do substrato em uma estufa ou placa quente, diminuindo assim a umidade na superfície da lâmina.

A etapa de desidratação do substrato foi realizada em placa quente com temperatura de 118°C durante 2 minutos.

3.1.3 - Aplicação do Promotor de Aderência

A aplicação do promotor de aderência se faz necessária devido às propriedades do substrato e/ou condições da sala como temperatura e umidade, e sua aplicação é feita em uma centrifuga (*spinner*).

O promotor de aderência utilizado foi o HMDS (Hexa Metil Di Silana). Quando ele é aplicado sobre o substrato, ocorrem dois tipos de reações: na primeira etapa o HMDS remove a água na superfície do substrato e na segunda etapa reduz a energia superficial pelas reações com as ligações ativas de hidrogênio [12, 32].

3.1.4 - Aplicação do Fotorresiste

O objetivo desta etapa é a aplicação de um filme uniforme de fotorresiste sobre o substrato com espessura controlada. Primeiro, uma porção de fotorresiste é colocada sobre o substrato, depois a centrífuga (*spinner*) é acionada para distribuir o resiste em toda superfície da lâmina. Para obtermos um filme continuo e uniforme com boas propriedades mecânicas (isto é, garantir que o resiste não tenha problema de aderência durante a etapa de revelação) devemos manter a umidade do ambiente constante entre 40% - 50%.

O fotorresiste utilizado foi o AZ 5206. Para obter um filme com espessura de 0,6 μ m, a velocidade de rotação da centrífuga deve ser mantida em torno de 5000 RPM [12, 33]. A fim de obter um filme mais fino e aumentar a resolução, diluímos o fotorresiste com thinner AZ 1500 em uma solução 1:1. Este processo resultou num resiste com espessura na ordem de 0,1 μ m.

3.1.5 - Cura para Estabilização do Fotorresiste

Na etapa da cura do fotorresiste (*soft - baking*), é realizado o controle do volume de solvente presente no filme, utilizando as variáveis de processo: temperatura e tempo. A etapa de cura do fotorresiste afeta significativamente a qualidade do processo de

fotolitografia incluindo: contraste, velocidade de revelação, resolução, adesão e erosão do fotorresiste não exposto durante a etapa de revelação [34].

Os equipamentos mais utilizados para o processo de cura do filme de fotorresiste são a estufa e a placa quente. Na estufa o aquecimento ocorre a partir da superfície para o interior do filme, provocando durante o processo o aparecimento de uma camada superficial com baixa concentração de solvente [12].

Na placa quente, primeiramente, a lâmina é aquecida, e depois a lâmina aquece o filme. Deste modo, o aquecimento ocorre da interface entre o substrato e o filme para a superfície do filme. O tratamento térmico do filme de resiste em placa quente envolve três passos: a difusão do solvente no filme, a evaporação do solvente e o transporte do vapor [34]. Um esquema do processo de cura é mostrado na figura 3.3. Neste trabalho, a etapa de desidratação do substrato foi realizada em placa quente com temperatura de 118°C durante 2 minutos [12].



Placa Quente

Figura 3.3: Evaporação do solvente durante a cura do fotorresiste.

3.1.5 - Exposição de Fotorresiste

O objetivo desta etapa é definir, através da exposição à radiação UV, as áreas que serão removidas no processo seguinte de revelação. Nesta etapa é utilizada uma fotoalinhadora para fazer o alinhamento e a exposição do filme através de uma máscara.

A máscara é constituída por um material transparente e plano, o material mais utilizado na fabricação de máscaras é o quartzo. Inicialmente é feita uma evaporação de um filme opaco, por exemplo, Cr ou Cr_2O_3 , e sobre este filme é aplicada uma camada de emulsão foto-sensível ou elétron-sensível. Imprime-se neste filme de emulsão o padrão geométrico desejado para a fabricação do circuito integrado, por um dos seguintes processos [22]:

- Escrita direta sobre a emulsão por "flashes" de luz, comandada por computador;
- Escrita direta sobre a emulsão por feixe de elétrons, comandada por computador.

Os últimos dois processos são os mais usuais atualmente. Após esta etapa, é realizada a revelação química da emulsão (similar à revelação de fotografia), que dissolve a área exposta e sensibilizada da emulsão. Em seguida, uma etapa de corrosão química remove o metal das áreas não mais cobertas por emulsão. Depois o restante da emulsão é removido por um solvente, já que não se necessita mais dele. A Fig. 3.4 mostra a fotografia da máscara utilizada neste trabalho para a obtenção da resolução máxima do processo de fotogravação utilizando o fotorresiste AZ 5206. A figura 3.4 (a) mostra a fotografia da máscara onde temos linhas periódicas com sua largura igual ao espaçamento entre linhas que variam de 0,5 µm até 3 µm. Na figura 3.4 (b) temos estruturas com espaçamento que varia a partir de 0,5 µm.



Figura 3.4: Máscara utilizada para obtenção da resolução máxima; (a) linhas periódicas com largura e espaçamento iguais; (b) estruturas com variação do espaçamento.

A exposição dos filmes de fotorresiste foi realizada pelo método de contato em uma fotoalinhadora *Karl Suss MJB Standard*. A figura 3.5 mostra a fotoalinhadora *Karl Suss MJB Standart* do CCS-UNICAMP.



Figura 3.5: Fotoalinhadora Karl Suss MJB Standart.

Esta fotoalinhadora é equipada com uma fonte de luz ultravioleta e um sistema óptico - mecânico de precisão que permite uma resolução de 1,5 μ m e uma precisão de alinhamento de ± 0,2 μ m [35]. A fonte de luz é constituída de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 200 W de potência com comprimento de onda de 450 nm. O feixe luminoso fornece intensidade luminosa constante numa área circular de 4 polegadas.

A exposição do filme de fotorresiste à luz ultravioleta foi realizada com intensidade de 9 mW/cm² com a variação do tempo de exposição entre 10 s, 15 s, 20 s.

3.1.6 - Revelação

O objetivo desta etapa é a remoção do filme de fotorresiste nas áreas irradiadas durante o processo de exposição e preservação do filme nas áreas não expostas. Existem dois modos principais de revelação: revelação em meio solvente e revelação seca [13].

A revelação em meio solvente é baseada na diferença da solubilidade entre as zonas irradiadas e não irradiadas [13].

Um dos fatores que limitam a resolução do processo de fotolitografia na etapa de revelação por meio solvente é a falta de aderência do filme de fotorresiste ao substrato e o aumento do volume das estruturas devido ao solvente do revelador [34].

O processo de revelação seca tem como principal vantagem a eliminação dos fenômenos que limitam a resolução no processo de revelação em meio solvente. A possibilidade de realizar sob o vácuo todas as etapas do processo de fotolitografia é muito atrativa, pois diminui os riscos de contaminação pelo ambiente. Existem dois tipos de revelação a seco, em vapor e em plasma.

A revelação em vapor permite a não utilização do solvente, pois a resina é despolimerizada sob o efeito da radiação e os produtos gasosos formados são eliminados sob vácuo ou tratamento térmico [13].

A revelação seca em plasma, na maioria dos casos é realizada em um plasma de oxigênio. Essa revelação é baseada na diferença da velocidade de ataque ao fotorresiste pelas espécies do plasma em função da dose recebida.

Neste trabalho utilizamos a revelação em meio solvente. O revelador utilizado foi o 312 MIF (*Metal Ion Free*), optamos pela utilização deste revelador por não conter íons

metálicos e, conseqüentemente, não gerar cargas móveis na amostra. Para revelar as estruturas dos filmes de fotorresiste com 0,6 μ m de espessura, o revelador foi diluído em água D.I. (deionizada) numa solução de 1:1. Para espessuras de filmes menores (0,1 μ m), aumentamos a quantidade de água na solução até 1:1,5.

3.1.7 - Remoção dos Resíduos de Fotorresiste

Nesta etapa, se necessário, serão removidos os resíduos de fotorresistes remanescentes do processo de revelação. Este processo é realizado no plasma barril de O_2 . Uma boa limpeza nas regiões reveladas se faz necessário para o processo de *lift-off*.

3.1.8 - Evaporação de Au - Ti e Pt - Ti

O objetivo desta etapa é evaporar um filme metálico continuo em toda superfície da amostra. Foram usados os seguintes metais: Pt –Ti, Au – Ti, depositados por técnicas de evaporação térmica (feixe de elétrons), com espessuras de 10 – 100 nm. O processo de evaporação foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD) do Instituto de Física da UNICAMP. O processo de evaporação é descrito no anexo A.

3.1.9 - Lift-off

Lift - off é um método simples e muito utilizado na definição de estruturas metálicas como visto no capítulo anterior. O objetivo desta etapa é a definição da resolução máxima de linhas metálicas utilizando o processo de fotogravação proposto, que é mostrado no capítulo 4, e também para a formação dos *pads* mostrados na figura 3.1 (d).

3.1.10 - Caracterização Elétrica dos Pads

O método utilizado para a caracterização elétrica foi o de quatro pontas, descrito no capitulo 2 [8, 10, 28].

3.2 – Deposição de Pt por FIB

Como discutido no capitulo anterior, podemos utilizar o FIB para a deposição de metais com platina. Neste item mostraremos diversas estruturas para a caracterização elétrica da Pt, tanto para o processo assistido por íons como por elétrons. Neste trabalho utilizamos um *Dual-Beam system* modelo NOVA 200 Nanolab da FEI Co que pode depositar platina em processos assistidos por elétrons ou íons. A figura 3.6 mostra a fotografia do equipamento utilizado.



Figura 3.6: Dual-Beam system modelo NOVA 200 Nanolab da FEI Co.

3.2.1 - Deposição de Pt por FIB (Íons)

Os filmes de platina depositados por feixe de íons focalizado contêm, além de platina, átomos de Ga (oriundos do feixe de íons), carbono (proveniente do gás precursor) e oxigênio residual. Estes contaminantes influenciam nas propriedades físicas do material como a resistividade [7]. Para determinar a resistividade da platina depositada por FIB (íons), foram fabricadas estruturas quadradas, variando sua espessura (de 5 nm a 100 nm) e sua área (150 μ m x 150 μ m e 20 μ m x 20 μ m). A figura 3.7 (a) mostra o quadrado com 150 μ m x 150 μ m de área e 100 nm de espessura, e a figura 3.7 (b) mostra quadrados com 20 μ m x 20 μ m e espessura de 5 nm. A tabela 3.2 mostra as variáveis do processo de fabricação para filmes com espessuras de 5 nm ate 100 nm.



Figura 3.7: estruturas fabricadas para caracterização elétrica da Pt depositada por FIB; (a) quadrados de 150 µm x 150 µm; (b) quadrados de 20 µm x 20 µm (no centro).

Estrutura	Energia	Corrente	Tempo
Quadrado 150 µm x 150 µm Espessura 5 nm		0,5 nA	7min 36seg
Quadrado 150 µm x 150 µm Espessura 10 nm		0,5 nA	15min 5seg
Quadrado 150 µm x 150 µm Espessura 30 nm		0,5 nA	44min57seg
Quadrado 150 µm x 150 µm Espessura 100 nm	30 kV	3 nA	25min 5seg
Quadrado 20 µm x 20 µm Espessura 5 nm	50 K V	50 pA	1mim20seg
Quadrado 20 µm x 20 µm Espessura 10 nm		0,3 nA	27seg
Quadrado 20 µm x 20 µm Espessura 30 nm		0,3 nA	1min 20seg
Quadrado 20 µm x 20 µm Espessura 100 nm		0,5 nA	2min 40seg

Tabela 3.2: Variáveis para a fabricação de quadrados de 150 μm x 150 μm e 20 μm x 20 μm variando sua espessura (5 – 100) nm.

Resistores com comprimento de 30 μ m variando sua área de secção (50 nm x 50 nm - 1 μ m x 1 μ m) foram fabricado afim de uma melhor caracterização do processo de deposição do filme de Pt assim como sua caracterização elétrica. A figura 3.8 mostra a imagem do resistor com área de secção de 1 μ m x 1 μ m. A tabela 3.3 mostra as variáveis do processo de fabricação para os resistores.

Para a caracterização de fuga entre linhas foram fabricadas estruturas como mostra a figura 3.9. As estruturas têm superposição de 5 μ m, as distâncias entre as linhas variam de 200 nm até 1 μ m e as espessuras variam de 30 nm a 150 nm.

Tabela 3.3: Variáveis para a fabricação de resistores com largura de 30 µm variando sua área de secção.

Estrutura	Energia	Corrente	Tempo
Resistor 1µm x 1 µm		0,5 nA	4min 6seg
Resistor 500 nm x 500 nm		0,3 nA	1min 47seg
Resistor 300 nm x 300 m	30kV	0,1 nA	1 min 4seg
Resistor 100 nm x 100 nm		50 pA	48seg
Resistor 50 nm x 50 nm		30 pA	12seg



Figura 3.8: Resistor com área de secção de 1 µm².



Figura 3.9: Estrutura para caracterização de fuga entre linhas com superposição (S) de 5 µm e distância entre linhas (D) 200 nm.

Como discutido anteriormente, no processo de deposição de platina por feixe de íons ou elétrons focalizados formam regiões onde moléculas contendo Pt são adsorvidas na superfície ao redor da estrutura depositada (efeito *halo*) [8, 19].

Existem alguns métodos para a diminuição do efeito e remoção dessas moléculas. Para a diminuição da difusão das moléculas na superfície foi realizado um *milling* de 5 nm como mostra a figura 3.9, e para a remoção das moléculas as amostras foram submetidas ao processo de plasma barril de O_2 , as variáveis do processo de plasma estão listadas abaixo:

- 150 mtorr
- fluxo $O_2 10$ sccm
- 25 W
- 5 minutos

3.2.2 - Deposição de Pt por FIB (Elétrons)

Assim como o processo de deposição de platina por feixe de íons, o processo assistido por elétrons também ocasiona numa platina contaminada. Porém, na deposição assistida por elétrons a percentagem destes contaminantes, como carbono, é maior.

Para a caracterização elétrica da platina depositada por feixe de elétrons focalizados foram fabricadas estruturas semelhantes mostradas nas figuras 3.7 (b) e 3.8. A tabela 3.4 mostra as variáveis no processo de fabricação por elétrons tanto para as estruturas quadradas como para os resistores.

100) nm e resistores com largura de 30 µm variando sua área de secção.			
Estrutura	Energia	Corrente	Tempo
Quadrado 20 µm x 20 µm		0.4 p.4	3min 2200g

Tabela 3.4: Variáveis para a fabricação de quadrados de 20 µm x 20 µm variando sua espessura (5 -

Estrutura	Energia	Corrente	Tempo
Quadrado 20 µm x 20 µm Espessura 10 nm		0,4 pA	3min 22seg
Quadrado 20 µm x 20 µm Espessura 30 nm		O,4 pA	21min
Quadrado 20 µm x 20 µm Espessura 100 nm	5 kV	1,6 nA	52min 2seg
Resistor 500 nm x 500 nm		1,4 nA	14min 4seg
Resistor 400 nm x 400 nm		1,4 nA	9min 51min
Resistor 300 nm x 300 nm		0,4 nA	8min 54seg
Resistor 200 nm x 200 nm		0.4 nA	2min 13seg

3.3 – Caracterização Elétrica

As medidas elétricas foram realizadas utilizando uma *probe station* e uma estação de medidas Keythley 4200 SCS, aplicando o método de quatro pontas nas estruturas quadradas para a caracterização da resistividade, enquanto nos resistores utilizamos a configuração de dois terminais para a caracterização de resistência dos nanocontatos.

Capítulo 4 Resultados Experimentais

Neste capítulo mostraremos os resultados encontrados, incluindo as etapas de fotogravação e deposição de platina assistida por feixe de íons ou elétrons e também toda a caracterização elétrica dos *pads* e das estruturas fabricadas no FIB.

4.1 – Caracterização da espessura do óxido

A espessura dos filmes de óxido usados em nossas amostras foi caracterizada no interferômetro. Utilizamos filmes de óxido de 400 nm em todas as amostras.

4.2 - Caracterização do processo de fotogravação

Mostraremos neste item os resultados obtidos na caracterização do processo de fotogravação utilizando o fotorresiste AZ 5206 tanto seu processo direto como inverso.

4.2.1 – Caracterização da espessura do fotorresiste

O fotorresiste utilizado foi o AZ 5206; utilizamos espessuras de 0,6 μ m e também diluímos o fotorresiste até chegar em uma espessura próxima a 0,1 μ m. Para a caracterização do filme de fotorresiste com espessura de 0,6 μ m utilizamos o interferômetro (o índice de refração de fotorresiste é 1,688 [33]). A figura 4.1 mostra a curva da espessura do fotorresiste versus a velocidade de rotação, com tempo de 40 segundos.

Para trabalharmos com espessura de 0,6 μ m, utilizamos uma rotação do *spinner* de 5000 RPM durante 40 segundos. A fim de aumentar a resolução no processo de fotolitografia e também para a caracterização do processo hibrido (que reúne as técnicas de fotogravação e litografia por feixe de elétrons), o fotorresiste foi diluído utilizando o thinner AZ 1500 numa solução 1:1. Este processo resultou num filme de fotorresiste com espessura $\approx 0,1 \mu$ m que foi caracterizado no perfilometro *Dectak* com mostra a figura 4.2.



Figura 4.1: Espessura do filme versus velocidade do spinner, tempo de rotação de 40 segundos.



Figura 4.2: Espessura do fotorresiste diluído em thinner.

4.2.2 – Processo proposto para a etapa de fotogravação utilizando fotorresiste AZ 5206

Para o processo direto propomos a receita mostrada a seguir:

- Desidratação do substrato 150°C durante 5minutos;
- Velocidade de rotação do *spinner* 5000 rpm por 40 segundos;
- Temperatura para cura do fotorresiste 118°C durante 2 minutos;
- Tempo de exposição 15 segundos;
- Revelação, solução 1:1 (MIF 312: H₂O) durante 20 segundos.

Os resultados do processo de fotogravação são mostrados nas figuras 4.3 (variando distância mínima entre estruturas) e 4.4 (variando a largura das linhas periódicas).



Figura4.3: Resolução do processo com o AZ 5206 variando distância mínima (em µm) entre estruturas.



Figura4.4: Resolução do processo com o AZ 5206 variando a largura (em µm) das linhas periódicas.

Para o processo direto para o fotorresiste diluído com espessura de 0,1 µm propomos a receita mostrada a seguir:

- Diluição do fotorresiste numa solução 1:1 com o thinner AZ 1500;
- Desidratação do substrato 150°C durante 5minutos;
- Velocidade de rotação do *spinner* 5000 rpm por 40 segundos;
- Temperatura para cura do fotorresiste 118°C durante 2 minutos;
- Tempo de exposição 10 segundos;
- Revelação, solução 1:1,5 (MIF 312: H₂O) durante 20 segundos.

O resultado do processo de fotogravação é mostrado na figura 4.5:



Figura 4.5: Resolução do processo utilizando com o AZ 5206 com 0,1 µm de espessura linhas periódicas.

O processo de fotogravação utilizando o fotorresiste AZ 5206 com espessuras de 0,6 μ m e 0,1 μ m apresentou resolução da ordem de 0,8 μ m, porém com relativamente baixa repetibilidade (menor de 50% na mesma amostra). O processo se mostrou repetitivo, com rendimento acima de 95% das estruturas iguais a 1 μ m, sendo que os 5% de falhas nas estruturas devem-se a falta de uniformidade no filme da fotorresiste perto da região onde a lamina foi clivada. O processo com espessura 0,1 μ m resultou numa melhora da qualidade (menor rugosidade da borda) dos padrões fabricados.

Para o processo com inversão propomos a receita mostrada a seguir:

- Desidratação do substrato 150°C durante 5minutos;
- Velocidade de rotação do *spinner* 5000 rpm por 40 segundos;
- Temperatura para cura do fotorresiste 118°C durante 2 minutos;
- Tempo de exposição 15 segundos;
- Cura 100°C durante 45 segundos;

- Exposição *flood* (sem máscara) 1 segundo;
- Revelação, solução 1:1 (MIF 312: H₂O) durante 20 segundos.

A figura 4.6 mostra o resultado do processo com inversão, para o qual a máscara utilizada foi a mesma para a fabricação dos *pads*. Essa máscara contém estruturas quadradas de $150 \times 150 \mu m$ com espaçamento de $30 \mu m$.



Figura 4.6: Processo com inversão.

A figura 4.7 mostra a resolução máxima obtida no processo de *lift – off*. Essa estrutura foi fabricada utilizando o fotorresiste AZ 5206 com 0,6 μ m de espessura e foram depositadas camadas de ouro–titânio e platina-titânio (40 nm – 10 nm). A figura 4.8 mostra os *pads* fabricados. Esta estrutura faz parte da primeira etapa de fabricação de nanocontatos.



Figura 4.7: Resolução máxima obtida no processo de lift-off.

A tabela 4.1 mostra a espessura do fotorresiste em relação à espessura do filme evaporado para a realização da etapa de lift - off.

Metal	Espessura do Metal (nm)	Fotorresiste Utilizado
	100	AZ 5206 (0,6 μm)
Au – Ti ou Pt - Ti	50	AZ 5206 (0,6 μm)
	10	AZ 5206 (0,1 μm)



Figura: 4.8: Imagem SEM de pads de Au-Ti, área 100 x 100 µm, espessura 50 nm.

Os filmes metálicos evaporados utilizando a evaporadora por feixe de elétrons, foram fabricados com espessuras que variaram entre 10 nm e 100 nm. O processo proposto para AZ 5206 teve excelentes resultados para a etapa de lift - off.

4.3 - Caracterização elétrica dos filmes de Au - Ti e Pt - Ti

Foram fabricadas estruturas (*pads* 150 x 150 μ m) de Au – Ti e Pt – Ti variando sua espessura (10 nm – 100 nm). A tabela 4.2 mostra os valores da resistividade obtidos. Todas as estruturas foram fabricadas com cinco repetições e foram efetuadas cinco medidas por amostra, no mesmo e em diferentes *dies*. O método utilizado para a caracterização elétrica foi o método de quatro pontas, essa técnica assim como as equações utilizadas no cálculo da resistividade, foram descritas no capitulo 2. Os valores foram comparados com os valores da resistividade de *bulk* do Au (2.2 μ Ω.cm) e da Pt (10.4 μ Ω.cm) [7, 21, 22].

Tubela natifesisti fladae de finites inclaneos depositados por etaporação por tente de etere		
Amostra	Resistividade ($\mu \Omega.cm$)	
Au – Ti (9 – 1 nm)	10,57	
Au – Ti (40 – 10 nm)	6,47	
Au – Ti (90 – 10 nm)	5,6	
Au – bulk	2,2	
Pt – Ti (9 – 1 nm)	25,7	
Pt – Ti (40 – 10 nm)	22,3	
Pt – Ti (90 – 10 nm)	12,7	
Pt – bulk	10	

Tabela 4.2: resistividade de filmes metálicos depositados por evaporação por feixe de elétrons

4.4 - Caracterização do processo de deposição de platina por FIB

As variáveis que foram utilizadas para a fabricação de diversas estruturas-teste (área, largura, espessura e o feixe utilizado no processo de deposição: íons ou elétrons) foram mostradas no capítulo anterior, secção 3.2.

Discutiremos a seguir os resultados das estruturas depositadas. Atenção especial foi dada à fabricação das linhas, tendo em vista que o principal objetivo deste trabalho é a fabricação de contatos elétricos em escala nano e micrométrica. O FIB mostrou ser uma ferramenta com grande potencial para a fabricação de linhas com largura nanométrica. A figura 4.9 mostra a imagem do resistor com secção transversal igual a 50 x 50 nm², onde os principais parâmetros do processo foram: tensão 30 kV, corrente 30 pA e tempo do processo de 12 segundos. A figura 4.10 mostra a imagem ampliada da região do *pad*.




 HV
 mag
 HFW
 WD
 1 μm

 5.00 kV
 49 495 x
 2.59 μm
 4.8 mm
 xt780

 Figura 4.10: Imagem SEM do resistor com secção transversal igual a 50 x 50 nm², imagem ampliada da região do *pad*.

Também foram fabricadas estruturas na escala micrométrica. A figura 4.11 mostra o corte de um resistor com secção transversal de 1 x 1 μ m² onde os parâmetros do processo foram: tensão 30 kV, corrente 0,5 nA e tempo de deposição 4 minutos 6 segundos. A figura 4.12 mostra o corte de um resistor com área de secção de 500 x 500 nm² (tensão 30 kV, corrente 0,3 nA, tempo - 1 minuto 47 segundos).



Figura 4.11: Imagem SEM de um corte do resistor com secção transversal de 1 x 1µm².



Figura 4.12: Imagem SEM de um corte do resistor com secção transversal de 500 x 500 nm².

As imagens mostram um perfil arredondado principalmente em estruturas menores e um alargamento de ~ 20% da linha.

O processo de deposição de Pt assistido por elétrons, além de ser um processo mais lento, produz um filme com características elétricas piores comparando com o processo por íons. A figura 4.13 mostra um resistor depositado no processo assistido por elétrons, com secção transversal de 500 x 500 nm², os parâmetros do processo são: tensão 5 kV, corrente 0,3 nA, tempo do processo de 1 minuto 47 segundos. A figura 4.14 mostra a imagem ampliada da região do *pad*.





Figura 4.14 : Imagem SEM de um resistor com secção transversal de 500 x 500 nm², imagem ampliada da região do *pad*.

4.5 - Caracterização elétrica da platina depositada por FIB

A caracterização elétrica (a resistividade) dos filmes de Pt depositados por FIB foi realizada através do método de quatro pontas. As estruturas utilizadas foram mostradas nas figuras no capítulo 3. Para o processo assistido por íons, a curva característica da resistividade versus a espessura é mostrada nas figuras 4.15 (estrutura com área de 150 x 150 μ m) e 4.15 (estrutura com área de 20 x 20 μ m).

Observamos que para filmes com espessuras menores que 30 nm temos um aumento rápido de resistividade. Isto indica que provavelmente que a espessura do filme (< 30 nm) esteja na ordem do caminho livre médio dos elétrons [20]. Nas estruturas de 150 x 150 μ m com 5 nm de espessura observamos um valor na resistividade extremamente alto. Em parte, isto pode ser devido à danificação da estrutura pelas pontas de prova comprometendo a medida. O valor de resistividade obtido para filmes de 30 nm é $\rho \approx 1,6$. $10^{-3} \Omega.$ cm, para filmes de 100 nm o valor é $\rho \approx 8,3.10^{-4} \Omega.$ cm.



Figura 4.15: Resistividade versus a espessura, estrutura com área de 150 x 150 µm².



Figura 4.16: Resistividade versus a espessura, estrutura com área de 20 x 20 μ m². Os valores medidos nos resistores foram comparados com valores calculados utilizando a relação $R = \rho$ (*L/A*), onde ρ é a resistividade da platina medida ($\rho = 8,3 \times 10^{-4}$ Ω .cm), *L* é o comprimento e *A* é a secção transversal. A figura 4.17 mostra os valores da resistência versus o comprimento pela secção transversal, para valores medidos e calculados.



Figura 4.17: Log da resistência versus o comprimento pela secção transversal para valores medidos e calculados.

Para os resistores com secção transversal 50 x 50 nm², o valor na resistência é bem alto (6 M Ω), sendo quase duas ordens de grandeza maior comparando com o valor estimado. Isto se deve, provavelmente, ao fato que as duas dimensões laterais do filme estão na ordem do caminho livre médio dos elétrons.

Para a análise de fuga entre as linhas de platina, foram fabricadas estruturas paralelas com sobreposição de 5 μ m, como mostra a figura 3.9 do capitulo 3, onde variamos a espessura da linha e a distancia entre as linhas. Para diminuir o efeito *halo* (deposição de impurezas em volta do padrão fabricado), foi realizado um processo de *milling* de 5 nm antes da deposição, com intuito de diminuir a difusão de impurezas ao longo da superfície de SiO₂. Após a deposição, as amostras ainda foram submetidas ao processo de plasma O₂ durante 5 minutos, para remoção das impurezas. A tabela 4.3 mostra o resultado para estruturas fabricadas sobre o SiO₂, e a tabela 4.4 mostra os resultados para estruturas fabricadas após o processo de *milling* da superfície. Nas tabelas, é possível observar uma diminuição do efeito *halo* com *milling* antes do processo FIB, e maior redução da corrente de fuga depois de processo por plasma O₂, especialmente para filmes de Pt mais finos.

Tabela 4.5. Resultados de luga entre minas de platina.				
Espessura (nm)	Distancia (nm)	Resistência (Ω)	Resistência (Ω)	
			apos piasina	
30	200	2,42 e5	2,94 e5	
	300	1,52 e5	Aberto	
	400	3,2 e5	Aberto	
	500	2,87 e5	Aberto	
	1000	Aberto	Aberto	
100	200	1,93 e4	2,11 e4	
	300	2,63 e4	2,46 e4	
	400	2,2 e4	2,38 e4	
	500	2,17 e4	3,02 e4	
	1000	4,2 e5	Aberto	
150	200	1,49e4	1,55 e4	
	300	1,43e4	1,39 e4	
	400	1,61 e4	0,76 e4	
	500	1,38 e4	1,4 e4	
	1000	2,69 e4	Aberto	

Tabela 4.3: Resultados de fuga entre linhas de platina.

Espessura (nm)	Distancia (nm)	Resistência (Ω)	Resistência (Ω)
			após plasma
30	200	2,16 e5	Aberto
	300	2,5 e5	Aberto
	400	Aberto	Aberto
	500	Aberto	Aberto
	1000	Aberto	Aberto
100	200	3,34 e4	5,81 e4
	300	5,33 e4	1,57 e 5
	400	7,84 e4	4,5 e5
	500	7,26 e4	1,57 e6
	1000	Aberto	Aberto
150	200	3,48 e4	1,69 e5
	300	3,14 e4	1 e5
	400	3,24 e4	9,81 e4
	500	3,28 e4	2,14 e5
	1000	Aberto	Aberto

Tabela 4.4: Resultados de fuga entre linhas de platina, com processo de milling antes da deposição.

Na caracterização elétrica da platina depositada no processo assistido por elétrons, foram fabricadas as mesmas estruturas do processo assistido por íons. Os resultados obtidos da resistividade para o processo assistido por elétrons são mostrados na tabela 4.5.

Tabela 4.5: resistividade da Pt depositada em processo assistido por elétrons, estruturas com área de $20 \times 20 \ \mu m^2$.

Espessura (nm)	Resistividade (Ω.cm)	
10	0,6	
100	1x10 ⁻²	

A tabela 4.6 mostra o valor da resistência dos resistores com comprimento de 30 μ m, fabricados em processo assistido por elétrons onde variamos a secção transversal na faixa de 200 x 200 – 500 x 500 nm².

Tabela 4.0: Resistencia medida para resistore	es fabricados em processo assistido por eletrons.	
Secção transversal (nm ²)	Resistência (MΩ)	
200 x 200	40	
400 x 400	3,5	
500 x 500	1,5	

Tabela 4.6: Resistência medida para resistores fabricados em processo assistido por elétrons.

Vale ressaltar que o processo de deposição de filme de Pt por feixe de elétrons resulta em resistividade relativamente alta. Porém, este processo pode ser considerado como uma alternativa interessante para fabricação de nanocontatos de comprimento pequeno (<0,5 - 1µm), ou em situações onde é necessário diminuir ao máximo os danos induzidos por feixe de íons em estruturas pesquisadas. Outra alternativa: processo em duas etapas: (i) primeiramente, uma deposição de filme de Pt por feixe de elétrons com espessura de 30 nm (onde maior parte de íon de Ga com energias de 30 keV possa ser absorvida), (ii) em seguida, uma deposição de filme de Pt por íons por cima do filme depositado por elétrons. Neste caso, os danos a superfície seriam mínimazadas, e a resistência final dos contatos aceitável.

Capítulo 5 Conclusão

Neste trabalho foi realizada a caracterização das etapas de fabricação para a obtenção de nanocontatos utilizando o processo de fotogravação empregando o fotorresiste AZ 5206 e a deposição de platina depositada por feixe de elétrons e íons focalizados.

Os processos de fotogravação utilizando o fotorresiste AZ 5206 com espessuras de 0,6 μ m e 0,1 μ m, tanto o processo direto como inverso, foram caracterizados a partir dos resultados adquiridos em trabalhos anteriores [12]. Para estruturas periódicas, o processo apresentou resolução de 0,8 μ m, porém com relativa baixa repetibilidade. O processo se mostrou bastante repetitivo para estruturas iguais a 1 μ m. Em estruturas periódicas com a variação do espaçamento entre elas, a resolução obtida foi de 1 μ m. O processo utilizando o fotorresiste com espessura 0,1 μ m resultou numa melhora da qualidade dos padrões fabricados. Esse processo foi desenvolvido como uma parte do processo litográfico hibrido que combina as técnicas de fotolitografia e litografia por feixe de elétrons.

A etapa de *lift-off* foi caracterizada utilizando filmes metálicos de Au – Ti e Pt – Ti variando sua espessura entre 10, 50 e 100 nm. Os filmes metálicos foram evaporados no LPD (Laboratório de Pesquisa de Dispositivos) do Instituto de Física da UNICAMP. O processo utilizado foi a evaporação por feixe de elétrons. O processo proposto para o resiste AZ 5206 teve excelentes resultados na etapa de *lift – off*, onde utilizamos os fotorresistes com espessura de 0,6 µm para os filmes de 50 e 100 nm e o fotorresiste com 0,1 µm de espessura para os filmes de 10 nm.

Varais estruturas-teste foram fabricadas para a caracterização elétrica dos filmes de platina depositados em processos assistidos por feixes de íons e de elétrons. A resistividade encontrada para filmes de platina depositada por íons é de $\rho \approx 8,3$. $10^{-4} \Omega$.cm para estruturas com espessura de 100 nm. Para comparação, os valores típicos da resistividade desse material variam de 70 a 700 $\mu\Omega$.cm [7], e a resistividade do material *bulk* para platina é aproximadamente 10 $\mu\Omega$.cm. O valor da resistividade encontrado para estruturas depositadas em processo assistido por elétrons é de aproximadamente 1. $10^{-2} \Omega$.cm, para estruturas com espessura de 100 nm. Esse alto valor alto da resistividade limita a utilização dos filmes de platina depositados por elétrons em aplicações como nanocontatos, mas o processo pode ser utilizado em certas condições (exemplo: fabricação de resistores curtos), como uma alternativa que apresenta danos menores ao substrato e às nanoestruturas contatadas. Observamos também a dependência da resistividade com espessura do filme,

onde seu valor aumenta quando é aproximadamente igual ao caminho livre médio dos elétrons (~10 - 20 nm).

Foram fabricados também resistores, e os valores da resistência elétrica medidos foram comparados com valores calculados a partir do valor da resistividade encontrado para o processo de deposição assistida por íons como por elétrons.

O processo de deposição de platina utilizando a ferramenta FIB resulta em um efeito conhecido como *halo effect* (impurezas de carbono e gálio ao redor da estrutura depositada) resultando em uma fuga entre as estruturas depositadas. A utilização de plasma de oxigênio ou a realização de *milling* antes do processo de deposição mostraram-se processos eficientes para a diminuição da corrente de fuga.

A principal motivação deste estudo é a caracterização elétrica dos filmes de platina depositados por FIB. Os resultados obtidos neste trabalho serão utilizados em projetos subseqüentes na área de nanodispositivos.

[1] Gordon E. Moore, "*Cramming more components onto integrated circuits Electronics*", Vol. 38, Number 8, April 19, 1965

[2] Livro texto do curso de extensão: Oficina de Microfabricação: Projeto e construção de CI's MOS, CCS e DSIF/FEEC Unicamp.

[3] G. Baccarani, M. R. Wordeman e R. H. Dennard, "Generalized Scaling Theory and Its Application to a 1/4 Micrometer MOSFET Design", *IEEE* Trans. Electron Devices, vol. 31, pp. 452-462, 1984.

[4] A. C. Seabra, "*Litografia para Microeletrônica*", disponível em http://www.lsi.usp.br/~acseabra/pos/5838.html.

[5] LLOYD R. HARRIOTT, *Limits of Lithography*, Proceedings of the IEEE, Vol. 89, pp. 366-374 NO. 3, 2001.

[6] Massiliano Di Ventra, Stephane Eroy e James R. Helflin, "*Introduction to Nanoscale Science and Technology*", Springer, New York, USA.

[7] Tao Tao, Jae Sang Ho e John Melngailis, "Focused Íon Beam Induced Deposition of Platinum", J. Vac Sci Technol B 8 (6) pp. 1826-1829 Nov/Dec 1990.

[8] Steward Smith, Anthony J. Walton, Sue Bond, Alan W. S. Ross, J. Tom M. Stevenson e Alan M. Gundlach, "*Electrical Characterization of Platinum Deposited by Focused Íon Beam*", IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, Vol. 16, NO. 2, p. 199-206, 2003.

[9] M.S.H. Go, "Focused Ion Beam fabrication of junctions in the Charge Density Wave Conductor NbSe3", tese de mestrado, Univ. of technology Delft. Delft, Holanda, 2001.

[10] L. J. van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and hall effects of discs with arbitrary shape," Phillips Res. Rep., vol. 13, pp. 1–9, Jan. 1958.

[11] P. Rai-Choudrury, "Handbook of Microlitography and Microfabrication", Vol. 1: Microlithography, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, Washington, USA.

[12] Memer Paschoal Fioravante Junior, "*Caracterização e Otimização dos Processos da Fotolitografia Aplicados na Fabricação de Dispositivos Micrométricos MOS e Microsistemas*", tese de mestrado, UNICAMP, Campinas, Brasil, 2004.

[13] Malek, C. K., "Introdução à microlitografia e sua aplicação a microeletônica", apostila do curso de microlitografia, IFUSP e LNLS, 1990.

[14] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Meijas, A. Lebib, L. Manim, L. Couraud e H. Launois, "*Electron Beam Lithography: Resolution Limits and Applicatons*", Applied Surface Science, 164 (2000), pp. 111-117.

[15] F. Lehmann, G. Richer, T. Borzenko, V. Hock, G. Schmidt e L. W. Molenkamp, " *Fabrication of sub-10-nm Au – Pd Structures Using 30 Kev Electron Beam Lithograthy and Lift – Off*", Microelectronic Engineering 25 (2003), pp 327-333.

[16] S. M. Sze, " *Semiconductor Devices Physics and Technology*", ATeT Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey, USA.

[17] Andrew Wagner, "*Resist Sensitivity and Contrast Experiment*", Microelectronics Engieering Department, Rochester Institute of Technology, disponível em < http://www.rit.edu/~ajw8557/files/Resist%20Sensitivity%20and%20Contrast%20Experime nt.pdf >.

[18] Medhat A. Toukhy e Ping-Hung Lu, "All i-line T-gate Processa ns Materials", AZ Electronics Materials, USA.

[19] – Ampere A. Tseng, "*Recent Developments in Nanofabrication Using Íon Projection Lithography*", Small, NO. 6, pp 594-608, 2005.

[20] Dong-Su Ko, Yong Min Park, Sung-Dae Kim, Young-Woon Kim, "Effective Removal of Ga Residue From Focude Ion Beam Using a Plasma Clear", Ultramicroscopy 107 (2007), pp 369-373.

[21] Reginaldo de Jesus Costa faria, "*Resistividade Elétrica da Filmes Finos Nanoestruturados de Platina e Ouro*", Tese de Mestrado, IFUSP, São Paulo, Brasil, 2004.

[22] J. W. Swart, "Materiais Elétricos", notas de aula do curso de materiais elétricos, Unicamp.

[23] M. C. Salvador, A. R. Vaz, R. J. C. Farias e Cattani, "*Electrical Resistivity of Nanostructured Platinum and Gold Thin Filmes*", Surface Review and Letters, Vol. 11, NO. 2, pp 223-227, 2004.

[24] – M. C. Salvador, A. R. Vaz, R. J. C. Farias e Cattani, "*Measurement of Electrical Resistivity of Nanostructured Platinum Thin Films and Quantum Mechanical Estimates*", Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, Vols. 20-21, pp 775-780, 2004.

[25] Maureen Tay, Kebin Li e Yihong Wu, " *Electrical Transport Properties of Ultrathin Metallic Films*", J. Vac Sci Technol B 23 (4) pp. 1412-1416 Jul/Aug 2005.

[26] Fishman, Calecki, " *Surface-Induced of Ultathim Metallic Films: A Limt Law*", Physical Review Letters, 62, 1302-1305, 1989.

[27] C. R. Telllier e A. J. Tosser, *Size Efects in Thin Films*", Elsevier Scientific Plublishing Company, 1982.

[28] M. G. Buehler, S. D. Grant, and W. R. Thurber, "Bridge and van der Pauw sheet resistors for characterizing the line width of conducting layers," J. Electrochem. Soc.— Solid State Technol., vol. 125, no. 4, pp. 650–654, Apr. 1978.

[29] E. Tsurukiri, A. Tsukamoto, Y. Soutome, T. Fukazawa, K. Takagi, K. Saitoh e I. Kurosawa, "*New Patterning Process Based on Electron Beam and Optical Lithography for Higth-Tc Superconducting devices*", Physica C, pp 1328-1331, 2003.

[30] Stevem Steen, Sharee J. McNab, Lidija Seakaric, Inna Babich, Jyotiva Patel, Jim B., Michael Roks, David M. Fried, Anna Topol, Jim Brancaccio, Roy Yu, John Hergenrother, James Dyle, Rom Nunes, Ramam Viswanathan e Mary Rothwell, "*Hybrid Lithography. A Method to Study Process Integration and Device Performance for Advanced Devices Nodes*", Microelectronics Engineering, 83, pp. 754-761, 2006.

[31] H. Takano, H. Nakano e Y. Hirose, *Electron-beam/ultraviolet Hybrid Exposure Combined With Novel Bilayer Resist System for 0.25µm T-shaped Gate Fabrication Process*", J. Vac Sci Technol B 14 (6) pp. 3483-3488 Nov/Dec 1996.

[32] J. Bauer and G. Drescher, "Surface tension, adhesion and wetting of materials for photolithographic process"; J. Vac Sci Technol B 14 (4) pp. 2485-2492 jul/aug 1996.

[33] Datasheet AZ5200, 'AZ5200-E, Clariant.

[34] Wei-Jung Lin, Wen-Chang Chen, "*Theoretical Analysis of Baking Process in Two Polymer/Solvent Systems: PMMA/Anisole and PMDA-ODA/NMP*", Jornal of The Eletrochemical Society, 148(11) pp G621-G626, 2001.

[35] Manual Karl Suss MJB3 Standart.

Anexo A Tecnologia Planar de Fabricação

O processo planar constitui o princípio fundamental dos processos de fabricação de dispositivos e circuitos integrados. Ele permite a moldagem localizada da superfície do semicondutor: dopando-o, removendo-o por ataque químico, contactando-o por linha metálica ou de outras formas. Neste anexo descrevemos as etapas de fabricação realizadas neste trabalho.

A.1 – Limpeza de Lâminas

Antes de iniciar qualquer tipo de processo nas lâminas de silício, a limpeza é fundamental em qualquer etapa do processo de micro/nanofabricação. Para termos uma limpeza eficaz e com a menor quantidade de impurezas possível, utilizamos a limpeza como mostrado a seguir.

• H₂SO₄ + H₂O₂ (solução "piranha") numa proporção 4:1.

Utilizada para remover principalmente impurezas orgânicas presentes na superfície das laminas de silício;

• HF + H₂O numa proporção de 1:10.

Utilizada para remover o óxido nativo da lamina;

• NH₄OH + H₂O₂ + H₂O numa proporção de 1:1:5.

Utilizada para remover compostos orgânicos e metais do grupo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd);

• HCl + H₂O₂ + H₂O numa proporção de 1:1:5.

Utilizada para retirar íons alcalinos e hidróxilos de Fe⁺³, Al⁺³, Mg⁺³.

Os reagentes empregados neste processo de limpeza devem ser de alto grau de pureza (grau CMOS) e as soluções colocadas em béqueres limpos e aquecidos a 80 °C em uma placa quente (barquetas e pinças que serão utilizadas também devem estar limpas). As lâminas devem ser processadas por 10 minutos em cada solução exceto na segunda etapa (HF + $H_2O / 1:10 / 30$ segundos) e antes de passar de uma solução para outra, a lâmina deve ser lavada em água D.I. (deionizada) corrente por 3 minutos e depois deixar as lâminas por

mais 3 minutos dentro do béquer com água. Ao finalizar a limpeza as lâminas devem ser secas com nitrogênio e guardadas em recipiente limpo e apropriado para o transporte.

Caso a lamina já tenha um filme crescido ou depositado utilizamos as seguintes etapas de limpeza:

- Acetona
- Álcool isopropanol

As laminas devem ser processadas durante 10 minutos a uma temperatura de 50 °C.

Ao finalizar a limpeza as lâminas devem ser secas com nitrogênio e guardadas em recipiente limpo e apropriado para o transporte, essa limpeza é recomendada antes do processo de fotolitografia e depois para a remoção do fotorresiste.

A.2 – Obtenção de óxidos através de forno convencional

Basicamente, o óxido de silício térmico é crescido através do processo químico de reação do silício do substrato com a espécie oxidante (O₂ e/ou H₂O). No forno de oxidação térmica convencional, os substratos são aquecidos por um gás (espécie oxidante) que é introduzido no ambiente. Este gás é aquecido pela energia térmica dissipada em uma resistência elétrica (Figura A.1). Os principais mecanismos de aquecimento existentes na câmara são: a convecção (condução térmica) através do gás quente. Como estes dois mecanismos transportam a energia térmica (calor) através da matéria, eles são bastantes lentos. Podemos também transmitir calor através de radiação, que é mais rápido, mas a resistência elétrica utilizada nos fornos convencionais, não é uma boa fonte de radiação. Portanto, devido à grande massa térmica do gás existente na câmara de processo, um forno térmico terá baixas taxas de aquecimento. Por este motivo, a utilização dos fornos térmicos convencionais impõe sérias limitações para o controle dos processos de fabricação de dispositivos semicondutores de dimensões reduzidas e de lâminas com diâmetros grandes. A seqüência do processo de oxidação é mostrada na tabela A.1.



Figura A.1- Esquemático do Forno Térmico Convencional [2]

Tabela A.1. sequencia do processo de oxidação [2]		
Ambiente do forno	Tempo (min)	
N_2	>3	
O_2	10	
$O_2 + H_2O$	180	
N_2	10	
N_2	>3	

Tabela A.1: seqüência do	processo de oxidação [2
--------------------------	-------------------------

<u>N₂ > 3 min.</u>: As lâminas de silício devem ser inseridas lentamente ao forno a fim de não causar um estresse térmico decorrente da diferença da temperatura ambiente e do forno (1000 °C).

<u>O₂ por 10 min.</u>: Nesta etapa é feita a oxidação seca, onde se forma um óxido de boa qualidade na interface óxido-silício de aproximadamente $0,02 \mu m$.

<u> $O_2 + H_2O$ por 180 min.</u>: Nesta etapa é feita a oxidação úmida, onde se forma um óxido de aproximadamente 0,7 µm. Com as moléculas de H₂O se torna mais fácil a difusão sobre a camada de óxido criada anteriormente.

<u>N₂ por 10 min.</u>: recozimento para reorganizar a estrutura do óxido; elimina o excesso de hidrogênio.

<u>N₂ > 3 min.</u>: Partindo-se do mesmo principio da primeira etapa da oxidação, as lâminas de silício devem ser retiradas lentamente do forno a fim de não causar um estresse térmico decorrente da diferença da temperatura ambiente e do forno (1000 °C).

A.3 – Deposição por evaporação

A deposição de filmes finos pode ser realizada pelo aquecimento do material fonte dos filmes em um ambiente de alto vácuo. O material aquecido se evapora e se deposita nos substratos e nas paredes da câmara de processo.

O processo de evaporação permite altas taxa de deposição (como 0,5 mm/min para o Al) sem causar danos à superfície do substrato devido à baixa energia das espécies incidentes, contaminação mínima do filme pelo gás residual devido ao alto vácuo e pouco aquecimento do substrato (o aquecimento decorre apenas do calor de condensação do filme e da radiação da fonte).

A uniformidade da espessura do filme é obtida distribuindo-se as amostras em um suporte tipo sistema planetário que, durante a evaporação, gira em torno do eixo vertical da câmara de processo enquanto que os vários suportes giram em torno de um eixo secundário. Normalmente os evaporadores possuem um sistema de monitoração da espessura que atua durante o processo (cristal piezelétrico). Podem-se evaporar ligas diretamente ou forma-las durante a deposição pela evaporação simultânea de dois ou mais materiais. De qualquer modo, o controle da composição sempre é difícil pela diferença das taxas de evaporação dos vários materiais. Filmes de multi-camadas podem ser obtidos pela evaporação seqüencial dos materiais que compõe o filme.

A pressão residual na câmara de um sistema convencional de evaporação, antes de uma deposição, vale tipicamente 5 x 10^{-7} torr. Existem basicamente três tipos de sistemas de evaporação, que diferem pelo seu método de aquecimento: aquecimento resístivo, aquecimento por feixe de elétrons e aquecimento indutivo.

No aquecimento resistivo coloca-se o material fonte em uma barquinha metálica ou suspenso por um filamento de W. Por efeito Joule (passagem de corrente) processa-se então o aquecimento do suporte fundindo o metal fonte. Embora muito simples, a evaporação por aquecimento resistivo apresenta varias restrições:

- metais refratários não podem ser evaporados devido ao seu alto ponto de fusão;
- evaporação do material do filamento pode contaminar o filme;
- não se consegue controlar com precisão a espessura do filme;

não se consegue controlar a composição de ligas.

Na evaporação por feixe de elétrons um feixe de elétrons de alta energia (5 a 30 keV), extraído de um ânodo e direcionado por um campo magnético, bombardeia o material a ser evaporado. O feixe de elétrons pode fundir e evaporar qualquer material desde que consiga suprir energia suficiente. Podem-se alcançar taxas de deposição de até 0,5 mm/min. O material fonte é colocado em um cadinho resfriado. Como o feixe de elétrons é focalizado e varrido de maneira controlada sobre o alvo, apenas o material fonte é fundido, permitindo a obtenção de filmes de alta pureza.

O grande problema deste tipo de evaporador é a produção de raios-X causada pelo freamento dos elétrons no alvo. A radiação pode provocar danos ao óxido de porta dos dispositivos MOS.

Evaporação por aquecimento indutivo o aquecimento é produzido por uma fonte de rf. O cadinho que suporta o material fonte normalmente é de BN (*Boron Nitride*), envolto por uma bobina resfriada à qual se aplica o sinal de rf. Este sistema não produz radiação ionizante, mas apresenta a desvantagem do contato direto entre o material fonte e o cadinho, o que pode provocar a contaminação do filme depositado.