RICARDO TARDELLI CATELLI

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO LITOGRÁFICO TRI-
DIMENSIONAL PARA APLICAÇÃO EM MICROÓPTICA
INTEGRADA**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

São Paulo

2010

RICARDO TARDELLI CATELLI

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO LITOGRÁFICO TRI-
DIMENSIONAL PARA APLICAÇÃO EM MICROÓPTICA
INTEGRADA**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Microeletrônica

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Seabra

São Paulo

2010

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 20 de agosto de 2010.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Catelli, Ricardo Tardelli

**Desenvolvimento de processo litográfico tri-dimensional
para aplicação em microóptica integrada / R.T. Catelli. -- ed.rev.
--São Paulo, 2010.
p.118**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrô-
nicos.**

**1. Litografia 2. Microeletrônica 3. Óptica eletrônica I.Univer-
sidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Enge-
nharia de Sistemas Eletrônicos II. t.**

À minha Mãe,
Maria Angela Tardelli

Ao meu Pai,
Carlos Roberto Catelli

Ao meu Irmão,
Rafael Tardelli Catelli

Ao exemplo dos meus Avós

AGRADECIMENTOS

À minha tia, Maria Helena Catelli de Carvalho, pela fundamental contribuição para a conclusão deste trabalho.

Especial ao Professor Sebastião Gomes dos Santos Filho pela sua dedicação aos alunos, à Escola, à Engenharia e pelo apoio a este trabalho.

Aos professores ministrantes das disciplinas do curso de Pós Graduação: Dr. Murilo Araujo Romero, Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho, Dr. Luiz Gonçalves Neto, Dr. João Antônio Martino, Marcelo Antonio Pavanello, Dr. Antonio Carlos Seabra.

Aos professores que participaram dos Exames de Qualificação e Defesa: Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho, Walter Jaimes Salcedo, Dr. Fernando Josepetti Fonseca, Dr. Stanislav Moshkalev, Dr. João Antônio Martino, Dr. Nilton Itiro Morimoto.

Ao Dr. Michael Kahl, pela colaboração na correção do efeito de proximidade; à equipe do Prof. Dr. Bahram Jalali, por me receber no Photonics Laboratory da UCLA; a Rob Hardman, pelos dados de densidade do resiste SU-8; a Sebastião Gomes dos Santos Filho (LSI - USP), Mônica Alonso Cotta e Klaus Orian Vícaro (Instituto de Física Gleb Wataghin – Unicamp) e Maria Cecília Barbosa da S Salvadori e Deilton Reis Martins (Instituto de Física da USP – Física Aplicada), pelas medidas AFM.

Aos colegas dos cursos de Pós Graduação da Escola Politécnica da USP e da Escola de Engenharia de São Carlos da USP.

Este trabalho foi financiado pela FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um processo de fabricação de elementos micro-ópticos utilizando-se litografia por feixe de elétrons, empregando o resiste SU-8, negativo e amplificado quimicamente, sobre substrato de Si. Para tanto, é realizado o estudo dos parâmetros do efeito de proximidade α , β e η para se modelar e controlar os efeitos do espalhamento dos elétrons no resiste e no substrato, e se altera o processamento convencional do SU-8 para se obter um processo com baixo contraste. A determinação dos parâmetros do efeito de proximidade para o sistema de escrita direta e amostra SU-8 / Si é feita experimentalmente e por simulação de Monte Carlo. Particularmente, verifica-se a dependência dos mesmos com a profundidade do resiste. Primeiramente utilizando o software PROXY, obtêm-se α , β e η da observação de padrões de teste revelados. Chega-se a 4 μ m para o parâmetro (β) que mede o retroespalhamento dos elétrons pelo substrato e 0,7 para a relação (η) entre a intensidade destes com aquela dos elétrons diretamente espalhados pelo resiste (alcance dado por α). Ainda, com esses dados, estima-se o diâmetro do feixe do microscópio eletrônico de varredura a partir da equação de aproximação de espalhamento direto para pequenos ângulos ($\alpha = 128$ nm na superfície do resiste) e se determina a resolução lateral do processo ($\alpha = 800$ nm na interface resiste/ substrato, para um filme de 2,4 μ m). Em seguida, usa-se o software CASINO para se calcular os parâmetros de proximidade a partir da curva de densidade de energia dissipada no resiste obtida pela simulação da trajetória de espalhamento dos elétrons. Confrontam-se, finalmente, os valores obtidos pelos dois métodos. Em relação ao processamento do resiste SU-8, são determinadas as condições experimentais para a fabricação de estruturas tridimensionais por litografia de feixe de elétrons. Especificamente, busca-se desenvolver um processo com características (espessura, contraste, sensibilidade e rugosidade) adequadas para a fabricação de micro-dispositivos ópticos. Inicia-se com o levantamento das curvas de contraste e da sensibilidade do SU-8 para determinadas temperaturas de aquecimento pós-exposição. Obtém-se contraste abaixo de 1 para aquecimento pós-exposição abaixo da temperatura de transição vítrea do resiste, mantendo-se sensibilidade elevada (2 μ C/cm²). Em seguida, mede-se a rugosidade da superfície do filme revelado para diferentes doses de exposição. Para finalizar, submete-se a amostra a um processo de cura e escoamento térmico, para melhorar a dureza e a rugosidade do resiste a ser utilizado como dispositivo final. Consegue-se um valor de rugosidade (40nm) inferior a 20 vezes o comprimento de onda de diodo laser de eletrônica de consumo. Por fim, é produzido um dispositivo com perfil discretizado em 16 níveis como prova de conceito.

ABSTRACT

This work aims at developing an electron-beam lithography process for the fabrication of microoptical elements using the negative tone chemically amplified resist SU-8 on Si substrate. A study of the proximity effect parameters α , β and η is carried out to model and control the electron scattering both in the resist and in the substrate, and the SU-8 standard processing conditions are changed to achieve a low contrast process. The determination of the SU-8 / Si proximity effect parameters and its dependence with resist depth is done employing an experimental method and through Monte Carlo simulations. First, α , β and η are obtained comparing exposed patterns calculated by the software PROXY. β , the parameter which measures the backscattering of the electrons by the substrate, is equal to $4\mu\text{m}$ and the value of η , the ratio of the dose contribution of backscattered electrons to that of the forward scattered (related to α), is 0.7. The extrapolation of exposed patterns data is used to estimate the scanning electron microscope beam diameter through the equation for low angle scattering ($\alpha = 128\text{nm}$ at the resist surface) and the lateral resolution of the process is determined ($\alpha = 800\text{nm}$ at the resist/ substrate interface, for a $2.4\mu\text{m}$ film). With aid of the software CASINO, Monte Carlo simulations of the scattering trajectories of electrons in substrate and resist materials are calculated, recording the energy that they dissipate through collisions along their path. The results obtained representing the profile of the energy dissipated in the resist are used to determine the proximity effect parameters. The experimental method results are compared to that obtained by simulation. Regarding the SU-8 processing, the process parameters for the fabrication of three-dimensional structures by electron-beam lithography are determined. The process is designed to have specifications (thickness, contrast, sensitivity and surface roughness) suitable for microoptical elements fabrication. It begins with the determination of the SU-8 contrast curve and its sensitivity for specific post-exposure bake temperatures. A below the unit contrast process with high sensitivity ($2\mu\text{C}/\text{cm}^2$) is achieved postannealing the sample below the resist glass transition temperature. The film surface roughness is measured after resist development for different exposure doses, and a controlled hardbake (cure) and reflow is carried to enhance both the mechanical properties and the surface roughness of the structures that will remain as part of the final device. A RMS roughness of 40nm , lower than 20 times the wavelength of consumer electronics laser diode, is obtained. The electron-beam process designed is applied to the fabrication of a microelement with a 16-level profile discretization.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	22
2.1 Efeito de Proximidade.....	22
2.1.1 Efeito de Proximidade em Litografia por Feixe de Elétrons.....	22
2.1.2 Métodos de Avaliação e Correção dos Parâmetros de Proximidade.....	26
2.1.2.1 Método de determinação experimental.....	26
2.1.2.2 Método de simulação Monte Carlo.....	30
2.1.2.3 Método de Correção do Efeito de Proximidade.....	37
2.2 Resiste SU-8.....	40
2.3 Demultiplexadores WDM.....	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 Obtenção das amostras.....	49
3.2 Arquivos de exposição.....	52
3.3 Simulador Monte Carlo.....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 Parâmetros do Efeito de Proximidade.....	56
4.1.1 Determinação experimental.....	56
4.1.2 Determinação por simulação Monte Carlo.....	67
4.1.3 Comparação dos Resultados Experimentais com Simulações Monte Carlo.....	72
4.2 Determinação Experimental das Condições de Processamento do Resiste.....	76
4.2.1 Curvas de Contraste.....	77
4.2.2 Rugosidade do Filme de Resiste Revelado.....	87
4.2.3 Tratamento Térmico do Filme de Resiste Revelado.....	91
4.3 Determinação da Taxa de Revelação.....	97
4.4 Fabricação de Estruturas 3D.....	101
5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	109
6. REFERÊNCIAS.....	111
7. APÊNDICE A – Modelagem em simulações Monte Carlo.....	115

LISTA DE FIGURAS

FIG. 2.1 - (a) Trajetória simulada de elétrons diretamente (azul) e retro espalhados (vermelho) na amostra resiste/ substrato: a incidência do feixe de elétrons em um ponto de exposição resulta em uma distribuição radial de energia absorvida no resiste, (b) A incidência do feixe de elétrons em duas posições distintas da área de varredura pode fazer com que uma região receba energia proveniente do feixe incidindo em outro ponto, que pode estar dentro da área de exposição de uma mesma estrutura ou de outras distintas. Para esta simulação empregou-se o software CASINO disponível no PSI/EPUSP.....	22
(cont.) FIG. 2.1 - (a) Trajetória simulada de elétrons diretamente (azul) e retro espalhados (vermelho) na amostra resiste/ substrato: a incidência do feixe de elétrons em um ponto de exposição resulta em uma distribuição radial de energia absorvida no resiste, (b) A incidência do feixe de elétrons em duas posições distintas da área de varredura pode fazer com que uma região receba energia proveniente do feixe incidindo em outro ponto, que pode estar dentro da área de exposição de uma mesma estrutura ou de outras distintas. Para esta simulação empregou-se o software CASINO disponível no PSI/EPUSP.	23
FIG. 2.2 – Logaritmo da densidade de energia dissipada (em unidades de $\text{GJ}/\text{m}^3\text{C}$) em função da distância lateral na interface resiste/ substrato [14].....	24
FIG. 2.3 – Padrão de teste usado na determinação de α ; cada arquivo contém certo número dessas estruturas contemplando faixa de possíveis valores de α . Para o cálculo da estrutura considera-se principalmente a perda de dose em cada linha devido ao espalhamento direto [17].	27
FIG. 2.4 – Determinando α . Em sendo a parte inferior das linhas super-exposta e a região superior das mesmas, sub-exposta, deverá haver uma fronteira clara entre as linhas após a revelação. Se o valor de α for correto, a fronteira formada entre elementos verticais super e sub-expostos será uma reta horizontal [17].	28
FIG. 2.5 – Padrão de teste usado na determinação de β ; para o cálculo considera-se a contribuição dos elétrons retroespalhados das linhas laterais na dose de exposição das linhas centrais [17].	28
FIG. 2.6 – Determinando β . A inclinação das linhas centrais após a revelação do resiste indica a relação entre o valor atribuído a β e o experimental.	29
FIG. 2.7 – Exemplo de estrutura de teste de arquivo de base de dados usado na determinação de η . Para calcular o padrão atribuiu-se $\alpha = 0,1\mu\text{m}$, $\beta = 3,5\mu\text{m}$, $\eta = 0,75$ e passo de exposição de 20nm. As doses dentro de cada retângulo variam entre ~70% e 260% da dose de saturação.....	29
FIG. 2.8 – Seqüência de eventos de espalhamento em simulação Monte Carlo. x_i , y_i e z_i são as coordenadas, θ_i e χ_i , os ângulo de desvio e azimuth, s_i é o comprimento de passo e E_i , a energia do elétron na i -ésima colisão [23].	32
FIG. 2.9 – (a) Seção transversal diferencial $d\sigma/d\Omega$ ilustrada com o modelo clássico de espalhamento de elétrons por um núcleo atômico (b) Modelo ondulatório para espalhamento elástico: onda plana incidente com vetor de onda k_0 gera onda esférica com amplitude $f(\theta)$. A direção de espalhamento é dada por θ ou $q = k - k_0$, sendo $ k = k_0 = 1/\lambda$ [20].	32
FIG. 2.10 – Diferença conceitual entre as abordagens para a perda de energia dos elétrons primários. A linha tracejada representa a redução contínua de energia pela teoria de	

Bethe. Acrescentando-se perdas discretas de energia – correspondentes a colisões que produzem secundários velozes - tem-se o modelo híbrido com mudanças abruptas no espectro de energia dos elétrons primários no decorrer de suas trajetórias [22].	34
FIG. 2.11 – Simulação Monte Carlo mostrando o caminho percorrido por elétrons primários (a) e secundários (b) em resiste sem substrato para incidência do feixe em um ponto [22].	35
FIG. 2.12 – Linhas de contorno equienergéticas a partir de simulações Monte Carlo em que o feixe de elétrons é varrido ao longo de uma linha ideal sem (a) e com (b) substrato [22].	35
FIG. 2.13 – Exemplo de forma geométrica 3D (a) vista isométrica (b) vista em corte (c) topografia discretizada (d) seção transversal da estrutura discretizada (e) exemplo de arquivo de base de dados (equivalente à vista de topo) em que cada cor indica uma dose que deve ser absorvida na região para se ter a topografia desejada.	38
FIG. 2.15 – (a) Estruturas com alta razão de aspecto (à esquerda colunas com dimensão lateral de 10 e 5 μm em filme de 50 μm) [34,37] (b) superfície de relevo contínuo (à direita combinam-se transições abruptas) [37, 38].	42
FIG. 2.16 – Cadeia de guias de onda (AWG) para demultiplexação de sinais ópticos.	45
FIG. 2.17 – Demultiplexadores baseados em filtros: (a) Bragg em Mack-Zehnder (b) Bragg entre circuladores [42] (c) Filtros de interferência dielétricos (DIF) em conjunto com elementos ópticos difrativos (DOE) [48].	46
FIG. 2.18 – DMUXes com elementos dispersivos (a) estrutura difrativa planar auxiliada por lentes [44] (b) lente de Fresnel (difrativa e refrativa) [53].	47
FIG. 2.19 – Estrutura difrativa plana constituída por um conjunto de reentrâncias em um substrato [52].	47
FIG. 3.1 – (a) Curvas de espalhamento do resiste SU-8 sobre substrato de Si (b) Ciclo térmico de aquecimento pré-exposição (pós-espalhamento) e (c) pós-exposição (PEB).	50
FIG. 3.2 – Etapas do processo para a obtenção de estruturas em resiste SU-8 (as etapas opcionais estão em tracejado).	52
FIG. 4.1 - Efeito de proximidade em litografia por feixe de elétrons, que pode ser modelado por duas funções gaussianas que descrevem o espalhamento direto (α) e o retroespalhamento (β) [59].	59
FIG. 4.2 – Determinação experimental de α em função da espessura do filme de SU-8 10. As diferentes espessuras foram obtidas com diferentes soluções do resiste em ciclopentanona [35]. As linhas vermelhas foram adicionadas para facilitar a visualização dos retângulos remanescentes. Os valores atribuídos para cada padrão estão indicados. Para $h=1,2\mu\text{m}$, $\alpha=175\text{nm}$ e não há foto.	60
FIG. 4.3 – Determinação experimental de β pela inclinação nas linhas estreitas entre os conjuntos verticais de retângulos: de cima para baixo $\beta > 3,5\mu\text{m}$, $\beta \cong 4\mu\text{m}$, $\beta < 4,5\mu\text{m}$. Note-se que a estrutura relevante é aquela indicada na figura por uma circunferência vermelha.	61
FIG. 4.4 – Conjuntos de estruturas obtidas para a determinação de η para filmes de SU-8 10 de (a) 450nm (b) 894nm (c) 1642nm (d) 2282nm. Os valores indicados são aqueles atribuídos a η no software PROXY para o cálculo das doses de exposição dos retângulos dos padrões de teste.	62
(cont.) FIG. 4.4 – Conjuntos de estruturas obtidas para a determinação de η para filmes de SU-8 10 de (a) 450nm (b) 894nm (c) 1642nm (d) 2282nm. Os valores indicados são aqueles atribuídos a η no software PROXY para o cálculo das doses de exposição dos retângulos dos padrões de teste.	63

FIG. 4.5 – Comparação entre dados experimentais de α obtidos neste trabalho com a interpolação dos dados de [17] para PMMA.	65
FIG. 4.6 – Gráficos do software CASINO da densidade de energia dissipada em função da distancia lateral usados na determinação de α (o valor medido é aquele no fundo do resiste).....	68
FIG. 4.7 – Gráfico do software CASINO da densidade de energia dissipada em função da distancia lateral usado na determinação de β (o valor medido é aquele na superfície do resiste).....	69
FIG. 4.8 – Gráfico do logaritmo neperiano da densidade de energia dissipada versus r^2 para a simulação Monte Carlo de diferentes espessuras de resiste SU-8 sem substrato para a determinação de α e c_f pela equação $\ln(I_f) = -r^2/\alpha^2 + \ln(c_f)$ (o valor medido é aquele no fundo do resiste).	70
FIG. 4.10 – Gráfico comparativo entre a dependência linear de α^2 com h^3 para os resultados obtidos experimentalmente pelo método preposto em [7] e aqueles, pelo simulador CASINO.	72
FIG. 4.11 – Comparação entre os ciclos térmicos da etapa de PEB para se obter (a) estruturas de alta razão de aspecto e (b) processo de baixo contraste.....	77
FIG. 4.12 – Arquivo de exposição usado no levantamento das curvas de contraste de filmes de resiste de SU-8 10 com $\sim 4,5\mu\text{m}$ de espessura. As doses de exposição variam de 0,05 a $31\mu\text{C}/\text{cm}^2$	78
FIG. 4.13 – Vista de topo de uma amostra usada na determinação das curvas de contraste do processo. São preparados conjuntos para cada uma das 5 temperaturas de PEB.	79
FIG. 4.14 – Curvas de contraste normalizadas para diferentes temperaturas de aquecimento pós-exposição de filmes de SU-8 10 de $\sim 4,5\mu\text{m}$	80
FIG. 4.15 – Curva de contraste do processo empregando o resiste SU-8 2002, $T_{PEB} = 35^\circ\text{C}$, passo de exposição de $32\text{nm} \times 32\text{nm}$ e corrente do feixe de 1pA	84
FIG. 4.16 – Círculo de diâmetro de cerca de $50\mu\text{m}$ exposto com $0,7\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Pode-se ver a rugosidade e a marca de arraste horizontal promovido pela ponta do perfilômetro, decorrentes da baixa dose usada.	85
FIG. 4.17 – Medidas topográficas com AFM modo contato: (a) $2,402\mu\text{m}$ para $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) $1,578\mu\text{m}$ para $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) $909,88\text{nm}$ para $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $1,380\mu\text{m}$ para $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$	86
FIG. 4.18 – Medidas de rugosidade de superfícies expostas com (a) $0,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) $0,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$	87
(cont.) FIG. 4.18 – Medidas de rugosidade de superfícies expostas com (a) $0,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) $0,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$	88
(cont.) FIG. 4.18 – Medidas de rugosidade de superfícies expostas com (a) $0,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) $0,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$	89
FIG. 4.19 – (a) Visão geral de alguns discos de levantamento de curvas de contraste antes da etapa de tratamento térmico (b) após o aquecimento a 270°C por 23h nota-se a mudança de coloração (espessura) dos mesmos (c) em detalhe a estrutura exposta com $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) a rugosidade parece ser reduzida com a cura.	92
FIG. 4.20 – Curva de contraste do processo empregando o resiste SU-8 2002, $T_{PEB} = 35^\circ\text{C}$, passo de exposição de $32\text{nm} \times 32\text{nm}$ e corrente do feixe de 1pA (a) após aquecimento a 270°C por 23h (b) comparação com a curva sem tratamento térmico (as espessuras remanescentes são normalizadas e o eixo de doses está em escala linear).....	93
FIG. 4.21 – Medidas de rugosidade de superfícies expostas com (a) $0,7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) $0,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ após tratamento térmico. Há redução significativa dos valores absolutos. Notar que na Fig. 4.18 a escala em z é de $300\text{nm}/\text{div}$ e nesta figura, $100\text{nm}/\text{div}$	94

(cont.) FIG. 4.21 – Medidas de rugosidade de superfícies expostas com (a) $0,7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) $0,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ após tratamento térmico. Há redução significativa dos valores absolutos. Notar que na Fig. 4.18 a escala em z é de 300nm/div e nesta figura, 100nm/div.....	95
(cont.) FIG. 4.21 – Medidas de rugosidade de superfícies expostas com (a) $0,7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) $0,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ após tratamento térmico. Há redução significativa dos valores absolutos. Notar que na Fig. 4.18 a escala em z é de 300nm/div e nesta figura, 100nm/div.....	96
Fig. 4.22 – Arranjo desenvolvido para se medir a variação da espessura de um filme de resiste em função do tempo: (a) diagrama interferômetro (b) osciloscópio e montagem (c) montagem em detalhe.....	98
(cont.) Fig. 4.22 – Arranjo desenvolvido para se medir a variação da espessura de um filme de resiste em função do tempo: (a) diagrama interferômetro (b) osciloscópio e montagem (c) montagem em detalhe.	99
Figura 4.23 – Figuras de interferência obtidas com interferômetro para (a) SNR200 e (b) SU-8.....	100
FIG. 4.24 – Estrutura semelhante a uma lente de Fresnel projetada em CAD: (a) seção transversal (b) vista em ângulo. A estrutura é composta por 100 anéis concêntricos de $0,5\mu\text{m}$ de lado e 100nm de altura; o diâmetro total é de $100\mu\text{m}$	102
FIG. 4.25 – Tela do software NanoMaker com o arquivo gráfico utilizado para escrita de estrutura semelhante a uma lente de Fresnel. A escala de doses à direita da estrutura é dada em porcentagem em relação a $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$	103
FIG. 4.26 – Imagens do elemento óptico difrativo (a-c) microscópio eletrônico de varredura (d-e) microscópio ótico.....	105
(cont.) FIG. 4.26 – Imagens do elemento óptico difrativo (a-c) microscópio eletrônico de varredura (d-e) microscópio ótico.....	106
(cont.) FIG. 4.26 – Imagens do elemento óptico difrativo (a-c) microscópio eletrônico de varredura (d-e) microscópio ótico.....	107

LISTA DE TABELAS

TABELA I – Valores experimentais de α , β e η pelo método proposto por [7] para diferentes espessuras de filme de SU-8 10 (usou-se um mesmo conjunto de amostras para α e β e outro separado para η , daí a medição em espessuras diferentes embora próximas).....	64
TABELA II – Valores simulados de α , β e η pelo método de Monte Carlo para diferentes espessuras de filme de SU-8.	71
TABELA III – Valores experimentais e simulados de α na interface resiste / substrato para diferentes espessuras de filme.....	72
TABELA IV – Valores experimentais e simulados de β na superfície do resiste para diferentes espessuras de filme.....	73
TABELA V – Valores experimentais e simulados de η para diferentes espessuras de filme. ...	74
TABELA VI – Valores de rugosidade RMS obtidos por medidas com AFM para estruturas (largas) expostas em SU-8 2002 com doses inferiores a $2\mu\text{C}/\text{cm}^2$	90
TABELA VII – Valores de rugosidade RMS antes e após o tratamento térmico a 270°C por 23h obtidos por medidas com AFM para estruturas (largas) expostas em SU-8 2002 com doses inferiores a $2\mu\text{C}/\text{cm}^2$	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LSI	Laboratório de Sistemas Integráveis
PSI	Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
MEMS	<i>Micro-Electro-Mechanical Systems</i> , Micromáquinas
CWDM	<i>Coarse Wavelength Division Multiplexing</i>
PGMEA	Acetato de éter monometílico de propilenoglicol
GBL	Gama-butirolactona
MIBK	Metilisobutilcetona
PEB	<i>Post Exposure Bake</i> , Aquecimento pós-exposição
WDM	<i>Wavelength Division Multiplexing</i> , Multiplexação com divisão em comprimento de onda
DWDM	<i>Dense WDM</i>
EDFA	<i>Erbium Doped-Fiber Amplifiers</i> , Amplificadores de fibra com dopagem de érbio
FTTR	<i>Fixed tuned Transmitter and Tunable Receiver</i> , Transmissor com sintonia fixa e receptor com sintonia variável
DMUX	Demultiplexador
AWG	<i>Arrayed waveguide grating</i> , Cadeia de redes de guias de onda
FBG	<i>Fiber Bragg Grating</i> , Redes de Bragg
DIF	<i>Dielectric Interference Filter</i> , Filmes de interferência dielétricos
DOE	<i>Diffraction Optical Elements</i> , Elementos Ópticos Difrativos
FET	<i>Field Emission Transistor</i> , Transistor de Efeito de Campo
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i> , Microscópio de Força Atômica
FWHM	<i>Full width half maximum</i> , Largura a meia altura

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Parâmetro do efeito de proximidade abertura espalhamento direto
β	Parâmetro do efeito de proximidade abertura retroespalhamento
η	Parâmetro do efeito de proximidade relação intensidades retroespalhamento e direta
λ	Comprimento de onda
I_f	Intensidade elétrons espalhados diretamente
I_b	Intensidade elétrons retroespalhados
α_0	Valor de α na superfície do resiste
h	Espessura/ profundidade filme resiste
A_I	Constante fenomenológica espalhamento ângulos pequenos
E_0	Tensão de aceleração feixe de elétrons
ΔE	Transferência de energia
ω_p	Frequência de oscilação induzida
θ	Ângulo de desvio
χ	Azimute
s	Comprimento de passo
Λ	Livre caminho médio
R	Variável pseudo-aleatória
b	Parâmetro de impacto
$d\sigma$	Distância entre elétrons e núcleo
$d\Omega$	Ângulo sólido de escape elétrons
$d\sigma/d\Omega$	Seção transversal diferencial
p^{el}	Probabilidade de ocorrência de um evento elástico
σ_{el}	Seção de choque elástica
σ_{tot}	Seção de choque total
ϵ	Energia transferida ΔE normalizada
dE_m/ds	Poder de frenagem fórmula de Bethe
$T(x,y)$	Dose de exposição
$D(x,y)$	Dose de absorvida
$K(x,y)$	Coefficiente ponderação método correção efeito proximidade
S_j	Área que delimita os elementos correção efeito proximidade
$D_{ideal}(x,y)$	Distribuição de doses uniforme idealmente absorvida pelo resiste
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{PEB}	Temperatura de aquecimento pós-exposição
f	Frequência de varredura sistema escrita direta
I	Corrente feixe exposição

X	Passo exposição direção x
Y	Passo exposição direção y
α_{exp}	Valor experimental de α
β_{exp}	Valor experimental de β
η_{exp}	Valor experimental de η
c_f	Amplitude gaussiana espalhamento direto
c_b	Amplitude gaussiana retroespalhamento
α_{sim}	Valor de α simulação Monte Carlo
β_{sim}	Valor de β simulação Monte Carlo
η_{sim}	Valor de η simulação Monte Carlo
$\bar{h}_s$	Maior altura revelada normalizada
$\bar{h}_{min}$	Menor altura revelada normalizada
D_s	Dose de saturação
D_{min}	Dose mínima
γ	Contraste resiste/ processo
f_{max}	Frequência máxima de varredura sistema escrita direta
R_q	Rugosidade RMS
Z	Altura estrutura revelada
Z_{ave}	Valor médio de Z
R_a	Rugosidade Média
Z_{cp}	Valor de Z do plano central
R_{max}	Valor pico-a-pico rugosidade
$Z_{extrapolada}$	Valor Z por extrapolação curva contraste
R_{qtt}	Rugosidade RMS após tratamento térmico
Z_{tt}	Altura estrutura revelada após tratamento térmico
r_{max}	Taxa máxima de revelação para resiste não exposto
r_{min}	Taxa de revelação mínima para áreas completamente expostas
m	Concentração relativa espécies sensíveis à radiação
E	Energia depositada por unidade de volume
C	Constante de taxa de exposição
n_d	Seletividade de dissolução
m_{TH}	Valor de limiar de m
n	Número de níveis discretização 3D
$H(x,y)$	Altura do elemento de área estrutura 3D

1. INTRODUÇÃO

As técnicas de fabricação de microeletrônica têm sido utilizadas em outras áreas de aplicação, notadamente na fabricação de sensores [1], micro-máquinas [2] e elementos microópticos [3]. Em particular, a aplicação dessas técnicas em microóptica tem possibilitado o desenvolvimento de elementos que dificilmente seriam implementados utilizando-se técnicas tradicionais de abrasão e polimento e que exibem novas e inusitadas propriedades ópticas, que excedem aquelas obtidas com lentes, prismas e espelhos convencionais. O emprego de técnicas de microeletrônica permite ainda a integração dos elementos microópticos produzidos, agregando funcionalidade a sistemas.

Este trabalho visa estudar a etapa de litografia por feixe de elétrons para aplicação na fabricação de elementos microópticos planares por escrita direta a partir de um arquivo (base de dados) contendo as informações topográficas da estrutura. Com os resultados obtidos e o processo e a metodologia desenvolvidos, deve-se viabilizar a geração de microestruturas tridimensionais quaisquer em filmes poliméricos com espessuras entre 2 e 5 μm , empregando-se apenas um passo litográfico. Alguns exemplos de elementos fabricados segundo essa técnica são apresentados na Fig. 1.1.

FIG. 1.1 – Elementos microópticos de relevo contínuo: (a) Microestrutura básica de elementos que podem ser fabricados por escrita direta. Dependendo do tipo de microestrutura e de suas dimensões, os elementos podem ter propriedades ópticas que são predominantemente: (b) refrativas, (c) difrativas ou (d) refrativas e difrativas. [3].

Deve-se observar que a fabricação desses elementos por escrita direta, sem a utilização de máscaras, permite obter microestruturas complexas diretamente a partir da base de dados em computador por meio de uma única etapa de exposição e por meio do processamento adequado. A flexibilidade e rapidez dessa técnica tornam adequada a sua utilização no

desenvolvimento de novos dispositivos e, particularmente no caso de microelementos ópticos, tem a vantagem de possibilitar a fabricação de moldes para produção em massa a baixo custo.

Considera-se que os elementos microópticos apresentados na Fig. 1.1 são planares quando a máxima modulação em amplitude do relevo é menor que $5\mu\text{m}$. São considerados relevos contínuos aqueles não discretizados na forma binária. Estes últimos podem possuir 8 níveis de altura ou mais [4], enquanto os primeiros possuem infinitos níveis contínuos.

A tecnologia de fabricação atual é mais adequada à construção de microestruturas ópticas binárias, sendo que a tecnologia de fabricação de microestruturas ópticas contínuas ainda se encontra no estágio de desenvolvimento em laboratórios de pesquisa [3]. A técnica de litografia por feixe de elétrons, na qual é possível variar a dose de exposição localmente, é a preferida [5] para se fabricar estruturas ópticas contínuas ou binárias com vários níveis e não requer o uso de várias máscaras binárias ou em tons de cinza. Essas máscaras são utilizadas em equipamentos comerciais de exposição óptica do tipo *steppers* para alcançar as resoluções submicrométricas requeridas e sua fabricação é realizada através de escrita por feixe de elétrons ou de laser. As técnicas que empregam máscaras binárias precisam possuir capacidade submicrométrica no alinhamento interníveis. Já a utilização de máscaras em tons de cinza, embora tenha as vantagens da exposição simultânea de padrões, requer definição de sub-*pixels* com dimensões submicrométricas. Isso ocorre porque geralmente os tons de cinza são produzidos por um reticulado binário de pontos de diferentes tamanhos ou densidades, com dimensão ou espaçamento abaixo da resolução do processo litográfico. Essa limitação de definição sub-*pixels* é eliminada na tecnologia de fabricação *true gray-tone* desenvolvida pela Canyon Materials [6]. Nesta, a máscara é produzida a partir de uma lâmina de vidro com íons de prata, na qual se consegue modular local e diretamente a transparência ou estrutura óptica pela incidência de um feixe de elétrons.

Atualmente são duas as tecnologias predominantes no desenvolvimento de microestruturas de relevo contínuo por escrita direta: escrita por feixe de laser e escrita por feixe de elétrons [6]. Na primeira, a exposição do resiste é realizada pela movimentação de uma mesa de suporte ao substrato sob um feixe laser focalizado. O posicionamento deve ser sincronizado com a modulação da intensidade do feixe e demanda alta precisão ($<100\text{nm}$). Pode-se usar resistes comerciais desenvolvidos para litografia de semicondutores para exposição com laser, cuidando-se para alterar seu processamento de modo que a espessura revelada não varie

abruptamente com a intensidade do feixe. A resolução lateral, determinada pela focalização do feixe (gaussiano), está na faixa dos 0,5-1 μ m (excluindo-se erros de posicionamento) e não sofre efeito de espalhamento como nas técnicas de exposição óptica (pelo reticulado da máscara) e por feixe de elétrons (pelo resiste e substrato). O controle de altura da estrutura produzida é de 1-2% e a rugosidade (RMS) está entre 25-100nm [3]. A escrita por feixe de elétrons é a técnica mais adequada quando se necessita de resolução abaixo do micron (para filmes espessos, a resolução é reduzida pelo espalhamento dos elétrons e se aproxima daquela obtida por laser), grande flexibilidade e se pode sacrificar a produtividade, além de ser a técnica mais adequada para o estudo de processos e dispositivos inovadores em ambiente acadêmico. Em particular, como o Laboratório de Sistemas Integráveis do Departamento de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LSI-PSI/EPUSP) já possui praticamente toda a infraestrutura necessária para escrita direta por feixe de elétrons, optou-se por utilizá-la no trabalho. Para sua aplicação, deve-se estudar cuidadosamente a interação entre elétrons, resiste e substrato, visando estabelecer modelos capazes de estimar a espessura (altura) final de cada elemento óptico difrativo em função de sua dose de exposição e da de outros elementos difrativos próximos que estão sendo expostos concomitantemente, e determinar a resolução lateral considerando o espalhamento direto do feixe. Deve-se ainda estudar a metodologia de escrita, garantindo o controle e a estabilidade da intensidade e do posicionamento do feixe durante o processo de exposição; bem como analisar o comportamento e a sensibilidade do resiste no processo litográfico até a revelação. A resolução lateral, os controles da espessura revelada e da rugosidade determinarão a qualidade da imagem e a eficiência do dispositivo produzido.

Este trabalho tem como principais objetivos:

- 1) Determinar os parâmetros do efeito de proximidade (medida do espalhamento dos elétrons na amostra) segundo o método experimental proposto por Dubonos et al. [7] e por simulação Monte Carlo e, posteriormente, confrontar os resultados obtidos pelos dois procedimentos tendo em vista a influência do efeito em estruturas tridimensionais em filmes finos (< 5 μ m);
- 2) Desenvolver um processo de litografia por feixe de elétrons adequado ao estudo e à fabricação de estruturas tridimensionais em filmes finos. Nesta etapa será investigado principalmente o comportamento das curvas de contraste do resiste SU-8, visando obter baixo contraste para facilitar o delineamento de perfis (controle de espessura) e será feito um estudo

da etapa de aquecimento de estabilização, a fim de garantir uma rugosidade de superfície dentro dos valores esperados. O processo deve ter as seguintes características [3]:

- utilizar resiste com espessuras entre $2\mu\text{m}$ e $5\mu\text{m}$;
- possuir baixo contraste (da ordem de 1) e sensibilidade menor que $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$;
- possuir rugosidade de superfície melhor que 40nm ($\lambda/20$);
- possuir resolução lateral melhor que $1\mu\text{m}$;
- possuir precisão na espessura melhor que 5% para as estruturas obtidas

Para se obter essas características serão feitas modificações no processamento disponível até o momento no LSI-PSI/EPUSP, sendo este o primeiro trabalho no Laboratório a utilizar o resiste SU-8. Ainda, deve-se destacar que na data de elaboração deste trabalho, além de artigo do Autor [8], encontravam-se apenas três publicações com a aplicação do SU-8 em litografia por feixe de elétrons para fabricação de dispositivos microópticos [9, 10, 11], dado que a literatura se concentra em seu emprego para micromáquinas (MEMS);

3) Elaborar uma metodologia utilizando o programa (software) de exposição PROXY-WRITER [12] da fabricante Raith GmbH disponível no Laboratório para converter um arquivo de entrada com informações topográficas tridimensionais em doses locais de exposição considerando os itens (1) e (2). Paralelamente, desenvolver estratégias de exposição dos arquivos litográficos que resultem na melhor aproximação entre os resultados experimentais e aqueles esperados, considerando-se os aspectos de desempenho específico do microscópio eletrônico utilizado; e

4) Aplicar o processo e a metodologia desenvolvidos na fabricação de um microelemento óptico como prova de conceito. Escolheu-se para este trabalho, fabricar um elemento dispersivo com um perfil que se assemelha a uma lente de Fresnel. Tem-se como motivação o desenvolvimento de dispositivos para redes de baixo custo, como redes locais CWDM (*Coarse Wavelength Division Multiplexing*) operando em comprimentos de onda λ em torno de 800nm (diodo laser de eletrônica de consumo) e empregando fibras multimodo (baratas e de fácil manuseio [13]).

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Efeito de Proximidade

2.1.1 Efeito de Proximidade em Litografia por Feixe de Elétrons

O efeito de proximidade consiste no espalhamento do feixe de elétrons incidente na amostra, sensibilizando regiões do resiste fora da projeção do diâmetro do feixe. O desvio da trajetória original ocorre conforme os elétrons penetram o filme de resiste e se chocam com sua estrutura atômica, ocorrendo também retroespalhamento após colisões com o substrato, figura 2.1, e a produção de elétrons secundários.

(2.1a)

FIG. 2.1 - (a) Trajetória simulada de elétrons diretamente (azul) e retro espalhados (vermelho) na amostra resiste/ substrato: a incidência do feixe de elétrons em um ponto de exposição resulta em uma distribuição radial de energia absorvida no resiste, (b) A incidência do feixe de elétrons em duas posições distintas da área de varredura pode fazer com que uma região receba energia proveniente do feixe incidindo em outro ponto, que pode estar dentro da área de exposição de uma mesma estrutura ou de outras distintas. Para esta simulação empregou-se o software CASINO disponível no PSI/EPUSP.

(2.1b)

(cont.) FIG. 2.1 - (a) Trajetória simulada de elétrons diretamente (azul) e retro espalhados (vermelho) na amostra resiste/ substrato: a incidência do feixe de elétrons em um ponto de exposição resulta em uma distribuição radial de energia absorvida no resiste, (b) A incidência do feixe de elétrons em duas posições distintas da área de varredura pode fazer com que uma região receba energia proveniente do feixe incidindo em outro ponto, que pode estar dentro da área de exposição de uma mesma estrutura ou de outras distintas. Para esta simulação empregou-se o software CASINO disponível no PSI/EPUSP.

Dessa maneira, o efeito de proximidade em litografia por feixe de elétrons representa a contribuição para a dose de exposição em determinada posição no resiste de regiões próximas que foram também expostas (e vice-versa), deformando as estruturas. Assim um ponto recebe maior intensidade conforme aumenta a área exposta que o cerca, sendo o efeito limitado pela faixa de alcance dos elétrons retroespalhados da exposição em outros pontos próximos. Isto é, se a dose de exposição for mantida constante em cada ponto, pontos situados em áreas com maior densidade e/ ou tamanho de estruturas absorverão doses maiores do que aqueles envolvidos por regiões com menor número e/ ou dimensão de estruturas.

Em litografia de formas geométricas bidimensionais, isso pode significar a alteração das dimensões laterais dessas (por exemplo, o alargamento de linhas ou inversamente o estreitamento de vias) ou a limitação de densidade, espaçamento e resolução de estruturas. Já quando se deseja obter perfis tridimensionais em resistes, o efeito de proximidade pode ser visto como a deformação da topografia projetada, ou o desvio da altura especificada (ou da modulação de fase/ amplitude para elementos ópticos difrativos) em cada ponto do plano de

base. Portanto este é um efeito indesejável que deve ser considerado para uma correta exposição. Contudo, esse efeito pode trazer um benefício, possibilitando um mecanismo de controle de suavização das transições entre os níveis de estruturas tridimensionais.

Na figura 2.1, tem-se a trajetória de elétrons (que resulta em uma distribuição de intensidade de exposição) no plano vertical da amostra [14]. Observando-se a distribuição de energia depositada ou absorvida em um dado plano horizontal (por exemplo, na interface resiste / substrato ou na superfície do resiste) figura 2.2, verifica-se que esta pode ser aproximada por duas funções gaussianas [15, 16] – equação 1a.

FIG. 2.2 – Logaritmo da densidade de energia dissipada (em unidades de GJ/m³C) em função da distância lateral na interface resiste/ substrato [14].

$$I(r; z) = I_f + I_b = \frac{1}{(1 + \eta)} \frac{1}{\pi \alpha^2(z)} e^{\frac{-r^2}{\alpha^2(z)}} + \frac{\eta}{(1 + \eta)} \frac{1}{\pi \beta^2} e^{\frac{-r^2}{\beta^2}} \quad (\text{eq. 1a})$$

$$\eta = k \frac{I_b}{I_f} \quad (\text{eq.1b})$$

A equação 1a descreve a dose normalizada absorvida em uma distância r do feixe incidente devido ao espalhamento direto no resiste (I_f) e devido ao retroespalhamento do substrato (I_b) – na definição original não se fala explicitamente em elétrons secundários, mas como os mesmos são produzidos na exposição, acabam estando incluídos no ajuste experimental. Para lidar com o efeito de proximidade, é essencial conhecer os parâmetros de proximidade α , β e η . α descreve a extensão de espalhamento direto em cada plano horizontal ao longo da

profundidade do resiste (corresponde ao valor de r em que a dose alcança $1/e$ devido apenas ao espalhamento direto). Em planos horizontais próximos à superfície do resiste, o valor de α se aproxima do raio do feixe de elétrons do sistema de litografia (por exemplo, 100nm). Conforme se avança ao longo da profundidade do resiste, o espalhamento dos elétrons vai se tornando mais significativo e se soma à dimensão finita do feixe (α pode atingir $\sim 0,5\mu\text{m}$ para $\sim 2\mu\text{m}$ de resiste), de acordo com a aproximação de espalhamento em ângulos pequenos [17] – equação 2,

$$\alpha^2 = \alpha_0^2 + A_I \cdot \frac{h^3}{E_0^2} \quad (\text{eq. 2})$$

sendo h a espessura do filme, E_0 , a energia de aceleração, α_0 , o raio do feixe (segundo-se a definição α de largura na intensidade $1/e$, ou calculando-se o equivalente a meia altura, FWHM) quando incide sobre a superfície do filme e A_I , uma constante fenomenológica. Além da posição vertical no resiste, α depende da composição química do mesmo, da tensão de aceleração dos elétrons (maior confinamento com maior tensão) e do foco do feixe. β descreve o alcance dos elétrons retroespalhados a partir do substrato (corresponde ao valor de r em que a dose alcança $1/e$ devido apenas aos elétrons retroespalhados). O valor de β é da ordem de algumas unidades de micron e à exceção de resistes significativamente espessos – em que o alcance dos elétrons na direção vertical e seu espalhamento direto passam a influir na distribuição dos elétrons retroespalhados – depende basicamente do material do substrato e da tensão de aceleração e, fracamente, da composição do resiste. η , por sua vez, descreve a relação entre as intensidades de retroespalhamento e a direta, isto é, a relação entre a energia absorvida pelo resiste dos elétrons que sofreram retroespalhamento e aquela depositada pelo espalhamento direto do feixe – equação 1b. Os valores de η encontrados em literatura variam com os métodos usados para sua determinação, na faixa de $\sim 0,5$ a 1 para substrato de Si [18, 19]. Este parâmetro depende principalmente da composição do substrato e em menor medida do resiste empregado e da energia em que os elétrons são acelerados.

Deve-se notar que o equacionamento apresentado nas equações 1 e 2 representa a formação da imagem latente no volume do resiste, ou simplesmente a distribuição de energia absorvida dos elétrons durante a exposição da amostra. Ou seja, essa imagem não é igual à topografia final da estrutura revelada em resiste, pois ainda se deve acrescentar o efeito de difusão das espécies químicas presentes no resiste (por exemplo, os ácidos fortes formados com a

incidência de elétrons) notadamente no aquecimento que sucede a exposição; bem como convoluir essa imagem pós-difusão com a característica (contraste) de revelação do processo.

2.1.2 Métodos de Avaliação e Correção dos Parâmetros de Proximidade

A determinação dos parâmetros do efeito de proximidade pode ser feita experimentalmente, técnica em que há convolução do efeito com o processamento da amostra; e por estudo teórico, como por exemplo, por simulação Monte Carlo, que por sua vez não inclui todos os fenômenos envolvidos como, em geral, desvios do feixe de elétrons de uma gaussiana ideal e efeitos de carregamento do resiste, e depende de simulação subsequente da difusão de espécies químicas. Nas seções que seguem, serão apresentados os aspectos conceituais de dois métodos para obtenção dos parâmetros de proximidade, um experimental, utilizado no software do sistema de escrita direta do trabalho, e outro por simulação Monte Carlo. Conclui-se o capítulo com a discussão teórica de um método de correção do efeito após o levantamento dos parâmetros α , β e η .

2.1.2.1 Método de determinação experimental

No método proposto por [7] e empregado neste trabalho com o pacote para tratamento de efeito de proximidade PROXY, a determinação dos parâmetros parte de arquivos de base de dados contendo informações de geometrias e doses de exposição para a geração de estruturas no resiste. Cada arquivo é constituído por um conjunto de estruturas especiais numericamente calculadas. Conjuntos distintos são calculados para cada um dos parâmetros α , β e η e a determinação dos mesmos se dá através da observação das estruturas reveladas. Já os métodos propostos anteriormente fazem uso da medição de padrões próximo às áreas superexpostas, para os quais a equação de proximidade pode ser resolvida analiticamente e se determinam os parâmetros pelo ajuste desta aos resultados experimentais. Porém, tais resultados, diferentemente do método empregado neste trabalho, podem ser influenciados pelo processo de revelação [17]. Ainda, não é possível avaliar adequadamente o erro contido nessas medições, de forma que uma baixa precisão em α leve a um grande erro em η . Por outro lado, no método aplicado em [7] a precisão na medida dos valores de α e β está próxima a 10% e na de η , a 20%. Este método pode ser realizado de forma rápida e experimentalmente simples com a exposição e revelação dos padrões de teste calculados pelo PROXY.

Na figura 2.3 é mostrada uma estrutura de teste gerada pela rotina de efeito de proximidade do programa de exposição PROXY para a determinação de α . Tal padrão é composto por linhas paralelas subdivididas em retângulos e com larguras variando de um valor menor do que α a aproximadamente 5α . As doses e dimensões das subestruturas são numericamente calculadas de maneira que se considere principalmente a perda de dose em cada linha devido ao espalhamento direto. Para o cálculo, atribuem-se valores iniciais para β e η e varia-se em cada conjunto de linhas (padrão de teste) o valor de α – entra-se também com o valor do passo de exposição nas direções x e y , procedimento que será detalhado no Capítulo 4 de Resultados e Discussão.

FIG. 2.3 – Padrão de teste usado na determinação de α ; cada arquivo contém certo número dessas estruturas contemplando faixa de possíveis valores de α . Para o cálculo da estrutura considera-se principalmente a perda de dose em cada linha devido ao espalhamento direto [17].

Caso os valores atribuídos estejam corretos, o padrão revelado apresentará uma fronteira especial na forma de uma linha reta horizontal. Os valores atribuídos a β e a η apenas movem essa linha para cima ou para baixo. Caso o valor conferido a α seja inferior ao real, a fronteira será uma linha inclinada com menor quantidade de retângulos do lado esquerdo; caso contrário, haverá menos retângulos à direita – figura 2.4.

FIG. 2.4 – Determinando α . Em sendo a parte inferior das linhas super-exposta e a região superior das mesmas, sub-exposta, deverá haver uma fronteira clara entre as linhas após a revelação. Se o valor de α for correto, a fronteira formada entre elementos verticais super e sub-expostos será uma reta horizontal [17].

A figura 2.5 ilustra uma estrutura de teste para a determinação de β . O padrão é formado por grupos de três linhas paralelas – subdivididas em retângulos de largura constante –, sendo uma linha estreita de prova central entre duas laterais mais largas. Os cálculos são feitos de forma que metade da dose das linhas centrais de prova provenha de exposição direta e o restante, da contribuição dos elétrons retroespalhados da exposição das linhas laterais [17]. Desse modo, varia-se a separação entre as linhas laterais de modo a se estimar o alcance do efeito de retroespalhamento.

FIG. 2.5 – Padrão de teste usado na determinação de β ; para o cálculo considera-se a contribuição dos elétrons retroespalhados das linhas laterais na dose de exposição das linhas centrais [17].

Desta vez, fixam-se os valores de α e η e varia-se o de β para o cálculo de cada padrão. É a inclinação das linhas de prova estreitas que indica a relação entre o valor usado no cálculo de β e seu valor experimental. Novamente, uma inclinação positiva indica valor real maior do que o assinalado, uma linha horizontal, valor correto e, uma inclinação negativa, valor real inferior ao atribuído para cálculo – figura 2.6.

FIG. 2.6 – Determinando β . A inclinação das linhas centrais após a revelação do resiste indica a relação entre o valor atribuído a β e o experimental.

No método utilizado para a determinação de η , as estruturas especiais e os padrões revelados são semelhantes àsquelas de α . Linhas paralelas subdivididas em retângulos e com larguras variando de um valor menor do que β a aproximadamente 5β são construídas – figura 2.7 -, nas quais as doses de todas as subestruturas são numericamente calculadas pela rotina de efeito de proximidade do programa de exposição PROXY usando um dado conjunto de parâmetros (atribuem-se valores iniciais para α , β e varia-se em cada conjunto de linhas o valor de η).

FIG. 2.7 – Exemplo de estrutura de teste de arquivo de base de dados usado na determinação de η . Para calcular o padrão atribuiu-se $\alpha = 0,1\mu\text{m}$, $\beta = 3,5\mu\text{m}$, $\eta = 0,75$ e passo de exposição de 20nm. As doses dentro de cada retângulo variam entre ~70% e 260% da dose de saturação.

Para um filme de PMMA de $0,5\mu\text{m}$ sobre Si, $\alpha \approx 75\text{nm}$, $\beta \approx 3,9\mu\text{m}$ e $\eta \approx 0,7$ [17]. A determinação de α e de β pode ser feita de maneira independente (se β for grande em comparação a α , como geralmente é o caso. No entanto, o resultado obtido com as estruturas de teste de η depende fortemente de η e também de β , e ambos os efeitos não podem ser claramente separados. Então, é importante que a distribuição de doses da estrutura seja calculada com o valor de β obtido experimentalmente. As linhas à esquerda dependem principalmente de β , enquanto as à direita, de η . Usando-se o valor real de β , tem-se fixada a altura do lado esquerdo. O valor real de η corresponderá ao conjunto de linhas em que a quantidade de retângulos revelada do lado esquerdo for aproximadamente a mesma do lado direito. Linhas com mais retângulos do lado esquerdo significam que o valor de η é menor do que aquele atribuído, e linhas maiores do lado direito indicam o oposto. A linha imaginária que une os retângulos superiores revelados não é reta.

2.1.2.2 Método de simulação Monte Carlo

A distribuição espacial de energia depositada no resiste em litografia por feixe de elétrons, isto é, quanto cada volume é sensibilizado pelos elétrons incidentes e espalhados, é uma informação útil para a determinação dos parâmetros de proximidade (incidência do feixe em um ponto) e, quando combinada com as características do processamento, para se determinar o perfil final de estruturas reveladas ou a resolução do processo. Com o método de Monte Carlo a trajetória de elétrons no resiste e no substrato pode ser simulada computacionalmente, fornecendo as sucessivas mudanças de direção e energia decorrentes de colisões com os átomos da amostra.

As interações dos elétrons com a estrutura atômica podem ser classificadas em espalhamentos elásticos e inelásticos. O primeiro tipo envolve choques de elétrons com os núcleos atômicos, em que a transferência de energia para o núcleo é desprezível dada a grande diferença de sua massa com a do elétron. Para elétrons de 30keV , considera-se que o núcleo permanece em repouso, e apenas em tensões de aceleração da ordem de MV ocorrem transferências com energia suficiente – de 10 a 30 eV - para deslocar um átomo para uma posição intersticial [20]. Em espalhamentos elásticos não são consideradas interações diretas dos elétrons incidentes e espalhados com a nuvem eletrônica dos elementos da amostra. Tais eventos englobam os choques inelásticos e envolvem transferência de energia. Os elétrons que se

propagam pela amostra devido aos processos inelásticos são gradativamente desacelerados e fornecem energia para sensibilizar o filme de resiste. Os principais processos e modelos de transferência de energia com excitação dos elétrons são detalhados no Apêndice A.

A figura 2.8 ilustra a trajetória em ziguezague de elétrons na simulação Monte Carlo. Para cada evento elástico ou inelástico que ocorre na posição x_n, y_n, z_n , calculam-se (usando números pseudo-aleatórios) os parâmetros ângulo de desvio θ_n , azimuth χ_n , comprimento de passo s_n e a perda de energia ΔE_n , que definem a posição $x_{n+1}, y_{n+1}, z_{n+1}$ da próxima colisão, e assim sucessivamente. O método de Monte Carlo se baseia no princípio de que se simulando uma quantidade suficiente de trajetórias (entre 10^4 e 10^5 elétrons) consegue-se precisão no valor médio estatístico da quantidade que se quer medir, por exemplo, a distribuição espacial de energia no resiste. Calcula-se o valor estatístico de cada parâmetro através da integração de sua distribuição de densidade de probabilidade com subsequente normalização [20-22]. Assim, um parâmetro x com densidade de probabilidade $p(x)$ definida no intervalo x_1, x_2

ocorre com probabilidade normalizada dada por
$$P(x) = \int_{x_1}^x p(x) dx \bigg/ \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx.$$

O comprimento de passo, para o caso de múltiplos espalhamentos, tem a distribuição $p(s) = \exp(-s/\Lambda)$ [20-24], em que Λ é o livre caminho médio. Definindo-se o intervalo $s_1 = 0$ e $s_2 = \infty$, tem-se $P(s) = 1 - \exp(-s/\Lambda)$. Igualando-se $P(s)$ a um número pseudo-aleatório R no intervalo entre 0 e 1, chega-se a $s = -\Lambda \ln(1 - R)$.

FIG. 2.8 – Sequência de eventos de espalhamento em simulação Monte Carlo. x_i , y_i e z_i são as coordenadas, θ_i e χ_i , os ângulo de desvio e azimute, s_i é o comprimento de passo e E_i , a energia do elétron na i -ésima colisão [23].

Para o cálculo da distribuição dos parâmetros de colisão θ e χ nas simulações, aplica-se o conceito de seção transversal diferencial, ilustrado na figura 2.9 para um espalhamento elástico. Elétrons que passam por uma área $d\sigma$ a uma distância do núcleo definida pelo parâmetro de impacto b sofrem uma força atrativa Coulombiana e escapam com uma abertura em ângulo sólido $d\Omega$, sendo espalhados em um ângulo θ – depreende-se da figura 2.9a que o ângulo de espalhamento varia inversamente com a velocidade dos elétrons e o parâmetro de impacto. A razão $d\sigma/d\Omega$ é definida como a seção transversal diferencial [20].

FIG. 2.9 – (a) Seção transversal diferencial $d\sigma/d\Omega$ ilustrada com o modelo clássico de espalhamento de elétrons por um núcleo atômico (b) Modelo ondulatório para espalhamento elástico: onda plana incidente com vetor de onda k_0 gera onda esférica com amplitude $f(\theta)$. A direção de espalhamento é dada por θ ou $q = k - k_0$, sendo $|k| = |k_0| = 1/\lambda$ [20].

O tratamento clássico ilustrado na figura 2.9a é usado no modelo teórico de Rutherford para descrever o espalhamento por um núcleo de partículas carregadas, que desconsidera a redução da atração Coulombiana pelos elétrons do átomo. Para incluir o efeito de encobrimento parcial do núcleo pela nuvem eletrônica em eventos elásticos, lança-se mão de uma abordagem da mecânica quântica (figura 2.9b) [20], em que o átomo produz um desvio de fase na onda plana incidente e se considera a existência do spin do elétron no modelo (na seção transversal diferencial de Mott) [20, 23, 26]. De posse da seção transversal diferencial é então possível se calcular a distribuição angular dos eventos de espalhamento – o parâmetro θ - integrando-a em $d\Omega$ ($d\Omega = 2\pi \sin(\theta)d\theta$). Em [20 e 25] considera-se χ com uma distribuição uniforme, isto é, $\chi = 2\pi R$.

Em cada passo da simulação deve-se determinar o tipo de espalhamento que acontece e com qual elemento esse ocorre (por exemplo, C, H ou O para o resiste ou Si para o substrato). A probabilidade p^{el} de um evento ser elástico é dada por $\sigma_{el} / \sigma_{tot}$ (σ_{el} e σ_{tot} as seções elástica e total, respectivamente) [20] ou A_{tot} / A_{el} [22]. Se $p^{el} > R$, tem-se espalhamento elástico, caso contrário, inelástico. Já a probabilidade de a colisão ser com um elemento particular a amostra é dada pela relação entre as seções transversais dos átomos quem compõem a mesma [14, 22].

Nos casos de choques inelásticos, modelos iniciais de Monte Carlo adotavam uma perda média de energia a cada passo de simulação, sem se tratar isoladamente os eventos inelásticos, dado que o processo de transferência de energia é complexo. Nesses modelos, o cálculo do parâmetro de colisão perda de energia ΔE é obtido a partir do poder de frenagem dE_m / ds ($-dE_m$, a perda média de energia), dado pela expressão de Bethe. Posteriormente, partiu-se para modelos híbridos [22-24], em que se combinam os processos discretos de perda de energia à aproximação de desaceleração contínua de Bethe – figura 2.10. Estima-se a transferência de energia ΔE nos processos discretos a partir das seções transversais diferenciais (geralmente de Møller) dadas por $d\sigma / d\epsilon$, em que ϵ é a energia transferida ΔE normalizada pela energia cinética E do elétron incidente.

FIG. 2.10 – Diferença conceitual entre as abordagens para a perda de energia dos elétrons primários. A linha tracejada representa a redução contínua de energia pela teoria de Bethe. Acrescentando-se perdas discretas de energia – correspondentes a colisões que produzem secundários velozes - tem-se o modelo híbrido com mudanças abruptas no espectro de energia dos elétrons primários no decorrer de suas trajetórias [22].

Modelagens iniciais também não incluíam o efeito de elétrons secundários – resultantes de processos discretos de transferência de energia - na distribuição espacial de energia absorvida [22]. Um elétron primário ou retroespalhado de alta energia (algumas dezenas de keV) transfere parte desta para elétrons dos átomos da amostra, que são excitados ou ionizados. Aqueles ionizados serão elétrons secundários com uma faixa de energia cinética variando de nula à metade da energia dos incidentes [22]. A simulação das trajetórias de elétrons primários e secundários é ilustrada na figura 2.11. Os elétrons secundários de baixa energia cinética não percorrem longas distâncias de forma a não interferir significativamente na resolução do processo [22], no entanto, contribuem com a dose localmente absorvida, o que tem impacto direto em estruturas multinível (em que a altura é função da dose). Já elétrons secundários com energia na faixa de alguns keV embora em menor quantidade [22] – os processos com menor transferência de energia são mais prováveis [20] - afetarão a distribuição espacial da energia depositada no resiste [22]. Isso porque elétrons secundários velozes percorrem distâncias relativamente longas em uma direção praticamente perpendicular a dos elétrons primários e são aproximadamente uma ordem de grandeza mais eficientes do que estes (de algumas dezenas de keV) para realizar mudanças químicas no resiste (geração de ácidos fortes em resistes negativos amplificados quimicamente ou cisão de cadeias poliméricas nos positivos) de acordo com a teoria de Bethe [22]. Além disso, no final da trajetória dos elétrons primários, muitos secundários são gerados dado que a seção transversal inelástica é proporcional a $1/E^2$ [22]. Como se pode ver na figura 2.10, para os elétrons secundários se considera apenas eventos elásticos e a perda contínua de energia de

Bethe (suas perdas discretas que gerariam elétrons de maior ordem têm maior importância em física de radiação [22, 23]).

FIG. 2.11 – Simulação Monte Carlo mostrando o caminho percorrido por elétrons primários (a) e secundários (b) em resiste sem substrato para incidência do feixe em um ponto [22].

Na figura 2.12 comparam-se as distribuições espaciais de densidade de energia depositada em resiste de cálculos Monte Carlo realizados com e sem produção de elétrons secundários [22].

FIG. 2.12 – Linhas de contorno equienergéticas a partir de simulações Monte Carlo em que o feixe de elétrons é varrido ao longo de uma linha ideal sem (a) e com (b) substrato [22].

Em ambos os casos da figura 2.12 pode-se notar que o efeito da inclusão de elétrons secundários nos cálculos é um aumento da dose absorvida em qualquer parte do resiste e, em especial, um alargamento do feixe na região próxima à superfície, o que piora a resolução. Segundo [22], nas simulações em que se considera a geração de elétrons secundários – tanto pelo feixe direto como pelo retroespalhado – há menores discrepâncias com resultados experimentais, desvios que também são atribuídos à incerteza no diâmetro do feixe incidente e a efeitos de carregamento. Deve-se notar que nas simulações em geral utilizam-se os átomos

que constituem a resina do resiste e não aqueles do foto-iniciador para as colisões. Ainda, são consideradas as energias depositadas em cada posição e não a formação individual de ácidos ou ligações. Outras diferenças com dados experimentais são discutidas no Apêndice A.

O método de Monte Carlo é principalmente útil na análise de quantidades, processos e comportamento de um sistema que dificilmente são esclarecidos por métodos experimentais. Para complementar a determinação experimental dos parâmetros de proximidade e aprofundar o entendimento teórico do fenômeno, bem como do processo de exposição, utiliza-se no trabalho uma ferramenta de simulação Monte Carlo – software CASINO, *Cambridge Algorithms for Scattering Interactions and Numerical Optimisation*, produzido pela Universidade de Cambridge em cooperação com Leica Lithography Systems. O software admite como parâmetros de entrada pelo usuário a tensão de aceleração e o número de elétrons simulados; a quantidade e o tamanho de células que armazenam a energia dissipada; a espessura dos materiais escolhidos para compor a amostra filme de resiste / substrato; e opta-se pela inclusão ou supressão de elétrons secundários. Há uma lista de materiais, dentre os quais o PMMA e o Si, que podem ser escolhidos para formar a amostra. Para se adicionar um novo material à lista (no caso o SU-8), fornece-se o valor de sua densidade e sua composição química. Não há outros parâmetros (físico / químicos) de entrada de modelagem do material.

As simulações são realizadas com um feixe de distribuição de Dirac e se faz a convolução do resultado com uma gaussiana cuja largura tenha o mesmo tamanho do feixe determinado experimentalmente pelo espalhamento em ângulos pequenos. O software CASINO fornece os dados da densidade de energia dissipada na trajetória de espalhamento dos elétrons (em unidades de $\text{GJ/m}^3\text{C}$) em função da distância lateral r , para um plano horizontal na superfície ou no fundo do resiste. O ajuste desses dados à equação 1a

$$I(r) = 1/\pi(1+\eta) \left[e^{\frac{-r^2}{\alpha^2}} 1/\alpha^2 + e^{\frac{-r^2}{\beta^2}} \eta/\beta^2 \right] \text{ permite a determinação de } \alpha, \beta \text{ e } \eta. \text{ Não há um}$$

módulo extra em que se simulem os efeitos da amplificação química.

O simulador utiliza a seção transversal diferencial de Rutherford para os eventos de espalhamento elástico em conjunto com a aproximação de redução contínua de energia de

Bethe. Adicionalmente, ao se incluírem elétrons secundários, adota-se a seção transversal de Møller para descrever os processos inelásticos.

Nas simulações Monte Carlo de sensibilização da camada de resiste realizadas, os dados do perfil de energia dissipada são armazenados em coordenadas cilíndricas (três dimensões). Os resultados podem ser subsequentemente usados para modelagem ou simulação dos processos de exposição e revelação de formas geométricas arbitrárias em resiste. O simulador CASINO também apresenta um modo em duas dimensões, em que a energia depositada no volume é somada em um plano em coordenadas cartesianas, para posterior estudo (da seção transversal) de linhas suficientemente longas, sejam estas isoladas, ou múltiplas (compondo, por exemplo, redes de difração). Porém, esse software Monte Carlo é bastante limitado (editor gráfico e complexidade de estruturas) para determinar o perfil final de estruturas tridimensionais obtidas após o processamento, além de não permitir o uso de resistes com espessuras superiores a 1 μm e, como dito anteriormente, é difícil estender o método para outros resistes além do PMMA, principalmente para resistes amplificados quimicamente como o SU-8.

2.1.2.3 Método de Correção do Efeito de Proximidade

Em resistes, a variação local de espessura revelada se dá pela quantidade de energia ou dose localmente absorvida. Isto é, antes de haver saturação, diferentes doses ou número de elétrons incidentes por unidade de área produzem, após a revelação, estruturas com alturas diferentes. Define-se assim, a curva de contraste do processo, que apresenta a espessura remanescente (normalizada ou não) de resiste pela dose de exposição.

Nas exposições feitas neste trabalho, o perfil de estruturas 3D é aproximado por diversos degraus que discretizam as variações de altura – figura 2.13. Assim, uma estrutura 3D discretizada pode ser imaginada como sendo composta por um conjunto de superfícies planas, cada qual com uma altura associada. Em geral essas superfícies são círculos, anéis ou polígonos quaisquer (incluindo aqueles com interior vazado). O sistema utilizado para escrita direta de estruturas em resistes faz uso de uma placa conversora digital-analógico, que a partir de um arquivo de base de dados gráfico, determina a quantidade de energia incidente sobre cada elemento de área (*pixel*) controlando a posição do feixe de elétrons e seu tempo de permanência em cada um deles. Com isso, para se obter uma estrutura 3D em patamares

pode-se editar um arquivo de exposição contendo as coordenadas (x,y) que delimitam os polígonos – arquivo gráfico bidimensional - e atribuir a cada um deles o nível de dose que se quer que seja absorvido – o que produz as variações de espessura revelada.

FIG. 2.13 – Exemplo de forma geométrica 3D (a) vista isométrica (b) vista em corte (c) topografia discretizada (d) seção transversal da estrutura discretizada (e) exemplo de arquivo de base de dados (equivalente à vista de topo) em que cada cor indica uma dose que deve ser absorvida na região para se ter a topografia desejada.

Todavia, como dito anteriormente, o efeito de proximidade faz com que a dose de exposição $T(x,y)$ – aquela provida pelo feixe na área de varredura de acordo com a placa controladora de posição e intensidade - seja redistribuída e, portanto, em geral, diferente daquela absorvida

$D(x,y)$ no resiste. Isto é, mantendo $T(x,y)$ constante dentro de um polígono resulta em uma distribuição não uniforme de $D(x,y)$ – e assim de espessura – na superfície do mesmo. Faz-se então, necessário corrigir os níveis de dose atribuídos a cada região do arquivo gráfico de exposição. O método de correção proposto por [27,28] e empregado pela versão atual do software utilizado neste trabalho tem como objetivo calcular a dose $T(x,y)$ não uniforme de exposição que após o efeito de proximidade produza uma dose absorvida aproximadamente constante dentro da área de varredura de cada polígono no resiste, de forma a reduzir, seguido o processamento da amostra, o erro na direção z das estruturas que se quer obter. Lembrando que a função de intensidade $I(r;z) = I(x,y,z)$ da equação 1a descreve o efeito de proximidade, tem-se que a energia absorvida em (x,y) ou a redistribuição de energia do feixe é dada pela convolução da dose de exposição $T(x,y)$ com a dupla gaussiana que representa o espalhamento – equação 3 [16]:

$$\frac{D(x, y, z)}{D_0} = \int dx' dy' I(x - x', y - y', z) \frac{T(x', y')}{T_0} \quad (\text{eq.3})$$

em que D_0 e T_0 definem a sensibilidade do resiste – quando negativo, é a dose para qual metade da espessura inicial permanece no substrato após a revelação.

O arquivo de base de dados gráfico é subdividido em regiões para as quais se aplicam os cálculos de correção. Deve-se observar que o efeito de α não pode ser completamente corrigido, apenas compensado se houver elementos (por exemplo, duas linhas) separados por distâncias menores que ou da ordem do feixe direto. Calcula-se inicialmente um coeficiente ponderado K_j dentro de cada uma daquelas regiões de acordo com a equação 4 [16],

$$K_j = \frac{\int dx dy I_1(x, y) D(x, y)}{S_j D_j} \quad (\text{eq.4})$$

sendo $I_1 = (1 + \eta)I_f$, S_j a área que delimita os elementos e D_j , a dose que deve ser absorvida internamente. A expressão básica empregada na correção do efeito de proximidade é dada pela equação 5,

$$K(x, y) \frac{T(x, y)}{T_0} + \eta \int dx' dy' I_2(x - x', y - y', z) \frac{T(x, y)}{T_0} = (1 + \eta) \frac{D(x, y)}{D_0} \quad (\text{eq.5})$$

$$K(x, y) = K_j, (x, y) \in S_j$$

em que $I_2 = \frac{(1 + \eta)}{\eta} I_b$ e $D(x, y)$ é retirada da curva de contraste do processo – embora esta curva dê a espessura remanescente pela dose de exposição $T(x, y)$, seu levantamento é feito com estruturas de dimensões $\gg \beta$, de maneira que a dose absorvida $D(x, y)$ no centro destas seja aproximadamente igual à de exposição. Resolve-se então a equação 5 por iterações – equação 6 [16] – podendo-se partir da solução inicial $T^0(x, y) = D_{ideal}(x, y)$, sendo $D_{ideal}(x, y)$ a distribuição de doses uniforme idealmente absorvida pelo resiste. Para a solução considera-se o valor máximo de α , dado na interface resiste / substrato ou na menor espessura revelada. A figura 2.14 ilustra a correção do efeito de proximidade para uma estrutura de relevo binário.

$$\frac{T^{k+1}(x, y)}{T_0} = \left[-\eta \int dx' dy' I_2(x - x', y - y', z) \frac{T^k(x, y)}{T_0} + (1 + \eta) \frac{D(x, y)}{D_0} \right] \frac{1}{K(x, y)} \quad (\text{eq.6})$$

FIG. 2.14 – Perfil de estrutura com relevo binário e correção da distribuição de doses de exposição para uma absorção uniforme de doses pelo resiste [28].

2.2 Resiste SU-8

SU-8 é um resiste negativo amplificado quimicamente à base de uma resina epóxi novolac (derivada de bisfenol-A). Este material de baixo custo apresenta aproximadamente 8 grupos

epóxi por molécula – grupos de um átomo de oxigênio ligado, em geral, entre dois átomos de carbono - de maneira que com exposição à radiação (feixe de elétrons, UV ou raios-x) é transformado em uma cadeia polimérica tridimensional com alta densidade de ligações cruzadas [29-33].

Aliando-se as propriedades dos outros compostos usados na engenharia química do resiste, este apresenta uma série de características adequadas para a utilização na fabricação de MEMS e outras aplicações (microfluídica, dielétricos em encapsulamento avançado de microcircuitos, nanoimpressão por PDMS, guias de onda ópticos, cabeças de leitura de discos magnéticos, entre outros) em que as estruturas provenientes de filmes espessos têm altas razões de aspecto. A alta transparência óptica do SU-8 acima de 360nm (mas alta absorção abaixo de 350nm) permite que a radiação seja absorvida de forma mais homogênea ao longo da profundidade do filme de resiste, conseguindo-se obter estruturas bastante espessas com paredes laterais praticamente verticais para exposições com UV próximo (350-400nm) [29, 34]. Somando-se a isso o alto contraste do processamento padrão e a alta resolução, alcançam-se altas razões de aspecto. Tal contraste e resolução provêm do baixo peso molecular da resina (além da dispersividade), propriedade que também permite a dissolução da resina em vários solventes, como acetato de éter monometílico de propilenoglicol (PGMEA), gama-butirolactona (GBL), ou metilisobutilcetona (MIBK), possibilitando a produção de diferentes soluções em uma ampla faixa de porcentagem de conteúdo de sólidos e, assim, filmes de 1µm a mais de 200µm de espessura [29, 34-36]. Por sua vez, a presença de funcionalidade aromática na composição química do resiste confere estabilidade térmica e química, tornando-o mais resistente a processos de plasma e eletro-deposição prolongados [29].

Para a aplicação desenvolvida neste trabalho – estruturas multinível visando à fabricação de microlentes para óptica difrativa n-binária – pode-se aproveitar a alta dureza mecânica, a transparência óptica, o índice de refração $>1,7$ e a alta aderência ao substrato, para a utilização da estrutura em resiste revelado como dispositivo final, não havendo transferência do perfil para o substrato. A alta sensibilidade do SU-8 faz com que o tempo de exposição de estruturas em grandes áreas – casos de dispositivos ópticos - seja reduzido significativamente. Todavia, para a fabricação de estruturas multinível é de interesse se ter um processo de baixo contraste, e assim deve-se alterar o processamento convencional do resiste. Na figura 2.15a são mostradas estruturas com alta razão de aspecto, contrastando com o perfil da figura 2.15b em que se apresentam estruturas com baixa razão de aspecto. Etapas posteriores de enrijecimento

ou escoamento térmico podem ser empregadas para aumentar dureza do dispositivo ou suavizar sua topografia.

(2.15a)

(2.15b)

FIG. 2.15 – (a) Estruturas com alta razão de aspecto (à esquerda colunas com dimensão lateral de 10 e 5 μm em filme de 50 μm) [34,37] (b) superfície de relevo contínuo (à direita combinam-se transições abruptas) [37, 38].

Os três principais componentes do resiste SU-8 são a resina EPON SU-8, o solvente (nas primeiras formulações do fabricante Microchem o GBL, agora a ciclopentanona) e o foto-iniciador (da família de sais triarilo-sulfônio, composto por anéis HSbF₆). Com a incidência de elétrons no resiste, as moléculas do foto-iniciador expostas à radiação geram ácidos fortes, que formam uma imagem latente no filme. Conforme energia térmica é suprida – na etapa de aquecimento pós-exposição (PEB, do inglês *post exposure bake*) - as espécies ácidas se difundem e catalisam as ligações cruzadas entre os grupos epóxi, alterando a solubilidade de tais regiões do resiste no revelador [39] – em um resiste negativo as regiões expostas têm sua solubilidade reduzida. Os ácidos são regenerados na cadeia de reações e usados na formação de ligações cruzadas subseqüentes, promovendo um mecanismo de ganho chamado amplificação química. Tal polimerização catiônica induzida por ácidos de Lewis ocorre por abertura do anel epóxi [29, 30]; há sistemas em que mecanismos diferentes de catalisação são encontrados [40]. Associando a alta funcionalidade (número por molécula) de grupos epóxi com a amplificação química, o resiste SU-8 apresenta sensibilidade elevada.

Nos primeiros resists negativos utilizados em litografia por feixe de elétrons a revelação líquida por solvente provocava um efeito de aumento de volume das estruturas remanescentes, resultando em degradação das formas e limitação de resolução. Em contrapartida, o baixo peso molecular, bem como a alta funcionalidade presentes no resist SU-8 reduzem a deformação e aumentam o controle sobre dimensões de duas maneiras [29]: limitando a difusão dos ácidos durante o PEB e reduzindo o efeito de inchaço do resist revelado.

O fenômeno de difusão dos catalisadores gerados com a incidência de elétrons depende da viscosidade do material [29, 41]. Por conseguinte, resists com temperatura de transição vítrea (T_g) consideravelmente inferior à temperatura de aquecimento pós-exposição (T_{PEB}) têm maior fluxo de catalisadores na matriz polimérica durante essa etapa do processamento e, portanto, apresentam maior distorção e menor controle das estruturas [29]. Para o SU-8, em que $T_g \approx 55^\circ\text{C}$, o fabricante recomenda que se faça o PEB convencional em dois patamares, inicialmente em 65°C e em seguida a 95°C . Na verdade, há uma variação da T_g das regiões do resist durante o PEB segundo seus graus de exposição, devido à formação de ligações cruzadas – o que ocorre de maneira bastante significativa para um sistema com grande número de grupos epóxi por molécula como o SU-8. Assim, em volumes repletos de ligações cruzadas T_g é sensivelmente aumentada, e fica acima de T_{PEB} , aumentando-se a janela de processo com menor dependência em relação ao tempo e à temperatura dessa etapa [29].

2.3 Demultiplexadores WDM

Os elementos microópticos representam uma tendência atual para dispositivos de comunicações ópticas, em particular para a demultiplexação de sinais. O emprego desses dispositivos constitui novas soluções para se atingir uma rede totalmente óptica. Uma das técnicas menos custosas, mais flexíveis e de menor complexidade para aproveitar a capacidade de transmissão de fibras ópticas e ampliar a largura de banda das redes existentes é a multiplexação com divisão em comprimento de onda (WDM, *Wavelength Division Multiplexing*) [13, 42-46], em que canais ópticos adicionais são transportados por comprimentos de onda diferentes em uma mesma fibra. Originalmente, para as redes de longo alcance, desenvolveu-se a DWDM (*Dense WDM*) que opera em uma faixa limitada (1530-1620nm) pelo emprego de amplificadores de fibra com dopagem de érbio (EDFA, *Erbium*

Doped-Fiber Amplifiers) [42, 43]. Ao dispensar o uso destes, a especificação para menores distâncias, CWDM (*Coarse Wavelength Division Multiplexing*), permite operação em faixa mais ampla (1270-1610nm) e com separação menos rigorosa (40nm) entre canais, constituindo sistemas menos complexos e de menor custo.

Na classe de sistemas WDM que utilizam transmissor com sintonia fixa e receptor com sintonia variável (FTTR, *Fixed tuned Transmitter and Tunable Receiver*), a demultiplexação óptica pode ser tanto ativa como passiva. Como exemplo de filtragem ativa, tem-se o emprego de estruturas de Fabry-Perot através de espelhos paralelos móveis, em que a seleção de canais é feita no domínio óptico. Tais configurações, no entanto, não alcançam as velocidades de chaveamento da filtragem passiva – da ordem de nanosegundos. A estrutura básica de receptores WDM tipo FTTR com demultiplexação passiva é constituída por três módulos: o demultiplexador (DMUX), um fotodetector para cada canal e eletrônica de chaveamento e amplificação dos mesmos. Os módulos podem ser integrados híbrida ou monoliticamente [42]. O primeiro tipo de integração goza das características complementares que cada tecnologia oferece para compor um sistema com performance ótima. No estado sólido, por exemplo, utiliza-se SiO₂/Si como DMUX (possui baixa perda de inserção e tecnologia madura), InGaAs/InP como fotodetector (casamento da faixa de absorção de comprimento de onda) e Si ou GaAs para amplificação [42]. A integração monolítica, por outro lado, permite integrar maior funcionalidade, tem alinhamento óptico automático, encapsulamento menos complexo e em princípio, menor custo, mas comparativamente seus dispositivos têm menor maturidade.

Os (de)multiplexadores passivos podem ser classificados em três principais categorias, de acordo com o princípio de operação [13, 42-45, 47-49]: cadeia de redes de guias de onda (*arrayed waveguide grating*, AWG), filtros e elementos dispersivos.

O AWG – figura 2.16 - é um espectrômetro cujo princípio de operação está nos diferentes atrasos de fase sofridos pelos comprimentos de onda nos guias do arranjo. A fabricação desse dispositivo é relativamente simples além de ter funções de roteamento, bom desempenho [42] e possibilidade de abarcar grande número de canais pela montagem paralela. No entanto, AWGs fabricados em SiO₂ e InP apresentam alta sensibilidade térmica [42, 44, 45], necessitando de circuitos termoeletrônicos (aumento de complexidade) ou materiais adicionais

com coeficiente térmico negativo para compensação de temperatura; ou a construção em materiais alternativos como polímeros [13, 50].

FIG. 2.16 – Cadeia de guias de onda (AWG) para demultiplexação de sinais ópticos.

Implementações consagradas de filtros como DMUXes são o uso de redes de Bragg (FBG, *Fiber Bragg Grating*) como braços em interferômetro de Mach-Zehnder, figura 2.17a, e, entre circuladores, figura 2.17b; e de filmes de interferência dielétricos (DIF, *Dielectric Interference Filter*) auxiliados por microóptica, figura 2.17c. Redes de Bragg são trechos de fibra óptica com modulação periódica do índice óptico, de modo a refletir um comprimento de onda e transmitir os demais. Esses dispositivos necessitam de encapsulamento especial e têm aplicações adicionais: compensação de dispersão, tornar plano o ganho de um EDFA, vigilância e controle e adição-retirada de canal [42]. Nas configurações de DMUXes que empregam filmes dielétricos associados a elementos microópticos com propagação em espaço livre, o feixe proveniente da fibra de entrada é colimado por uma lente e então sofre sucessivas filtragens, sendo em cada etapa, transmitida uma banda de comprimentos de onda e refletidos os demais pelo filme de dielétrico. Os comprimentos de onda separados e colimados são em seguida focalizados nas correspondentes fibras de saída e/ou fotodetectores. Filtros dielétricos e redes de Bragg têm como vantagens resposta espectral com topo plano, baixa interferência entre canais e baixa sensibilidade a variações térmicas (para tanto, as FBGs necessitam de empacotamento que compense a temperatura por variação inversa da tensão mecânica na fibra) [51]. Módulos de DIFs combinados com elementos microópticos podem ainda usufruir alinhamento automático com produção em batelada de lâminas [47, 48]. DMUXes baseados em DIFs e FBGs são mais adequados para sistemas com pequeno número de canais, devido às perdas geradas pela filtragem em série dos sinais e à inserção de partes auxiliares [44, 45].

FIG. 2.17 – Demultiplexadores baseados em filtros: (a) Bragg em Mack-Zehnder (b) Bragg entre circuladores [42] (c) Filtros de interferência dielétricos (DIF) em conjunto com elementos ópticos difrativos (DOE) [48].

As configurações de DMUX com elementos dispersivos utilizam propagação em espaço livre e abarcam, em geral, componentes ópticos auxiliares, figura 2.18. Esses dispositivos utilizam o mesmo princípio de espectrômetros (policromadores), nos quais cada comprimento de onda é difratado em um ângulo diferente pelo elemento dispersivo, separando-se assim um feixe policromático em seus constituintes monocromáticos [51, 52]. Se a rede de difração for plana, há necessidade de óptica auxiliar para colimar e focalizar o sinal. Usando-se elementos côncavos ou lentes de Fresnel (são refrativas e difrativas) tem-se em uma estrutura a separação dos comprimentos de onda e focalização [53]. Os elementos dispersivos são grades ou redes de difração, com tecnologia de fabricação madura por gravação mecânica ou processo interferométrico (seguidos, em geral, por replicação) [46, 52]. Uma grade ou rede de difração é formada por um conjunto de estruturas separadas por uma distância comparável ao comprimento de onda em questão. Essas estruturas difrativas – refletivas ou transmissivas – podem ser reentrâncias ou fendas em um substrato, figura 2.19.

FIG. 2.18 – DMUXes com elementos dispersivos (a) estrutura difrativa planar auxiliada por lentes [44] (b) lente de Fresnel (difrativa e refrativa) [53].

FIG. 2.19 – Estrutura difrativa plana constituída por um conjunto de reentrâncias em um substrato [52].

Como pode ser visto na figura 2.18, DMUXes que empregam redes de difração apresentam processamento paralelo do sinal óptico, que traz baixa perda de inserção e uniformidade entre os canais. No entanto, inicialmente, a dependência à polarização restringiu o uso dessas estruturas em telecomunicações. Tal dependência foi reduzida substancialmente com o recente avanço no projeto das redes de difração, dispensando-se o uso de elementos de compensação que aumentam as perdas do sistema [44, 46]. Da mesma maneira, com o emprego de materiais com baixo coeficiente de expansão térmica na fabricação do elemento dispersivo e componentes ópticos com baixa variação de índice de refração com a temperatura, constroem-se DMUXes com operação estável em uma ampla faixa de temperaturas [44, 51], sem a necessidade de estabilização térmica ativa externa [46], produzindo sistemas de menor complexidade, custo e maior confiabilidade. Com isso pode-se aumentar o alcance das fibras ou reduzir a necessidade de amplificadores em redes DWDM. Ainda, a baixa perda de inserção possibilita o uso de matrizes de microlentes adicionais para e

alteração de perfil (topo plano ou gaussiano) ou banda de filtragem [44, 46, 51] e configuração dos parâmetros ópticos do projeto.

Neste trabalho é fabricada uma estrutura dispersiva com um perfil que se assemelha a uma lente de Fresnel. Com a técnica desenvolvida é possível produzir o microelemento óptico difrativo/ refrativo de um DMUX a ser aplicado como dispositivo em redes WDM como o apresentado na figura 2.18b ou, como elemento óptico na configuração do receptor fotoeletrônico da figura 2.20. Esta última é composta por um demultiplexador WDM com grade de frequência fixa, um arranjo de fotodetectores, um arranjo de amplificadores de transimpedância e um arranjo de FETs (*Field Emission Transistor*, Transistor de Efeito de Campo) operando como chaves *on/off* [54]. Cada canal possui seu próprio pré-amplificador de transimpedância e circuito de chaveamento composto por FETs.

FIG. 2.20 – Diagrama esquemático da configuração de receptor WDM investigada em [54].

Convém destacar que na figura 2.20 o circuito interno ao pontilhado foi objeto do trabalho desenvolvido pela equipe do Prof. Dr. Murilo A. Romero [54] e os fotodetectores foram objeto do trabalho desenvolvido pela nossa equipe em [55]. No presente trabalho, tem-se como motivação o desenvolvimento de dispositivos para redes de baixo custo, como redes locais CWDM operando em comprimentos de onda λ em torno de 800nm.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenção das amostras

As estruturas desenvolvidas no trabalho são obtidas a partir de amostras de resiste SU-8 sobre substrato de Si. Os procedimentos de preparação das mesmas se iniciam com uma **limpeza RCA reduzida** dos pedaços de lâmina de silício de orientação cristalográfica <100> cortados em 15mm x 15mm:

H₂O DI	5min;
5H₂O DI + 1 H₂O₂ + 1NH₄OH	10min a 80°C ;
H₂O DI	5min;
4H₂O DI + 1 H₂O₂ + 1HCl	10min a 70°C;
H₂O DI	5min; e

segue banho em IPA por 5min a 80°C para desidratação. No caso de pedaços que são guardados depois da limpeza, aplica-se a desidratação em IPA precedida por um banho de acetona de 5min a 80°C quando utilizados (segundo o manual do fabricante também se pode usar enxaguadura com um ácido diluído e posteriormente em H₂O DI). Para aumentar a aderência do SU-8 ao substrato pode-se usar um promotor de adesão à base de epóxi (o HMDS não surte efeito) [30]. Segue-se a **distribuição homogênea do resiste SU-8** sobre as lâminas, com a seguinte seqüência no tempo de patamares e rampas de rotações do prato giratório (*spinner*): *rpm1*: 500, *ramp1*: 5s, *time1*: 1s; *rpm2*: 8000 (SU-8 10) ou 2000 (SU-8 2002), *ramp2*: 25s (SU-8 10) ou 5s (SU-8 2002), *time2*: 30s; em que o prato giratório partindo de uma velocidade inicial sobe em rampa por *ramp* segundos e alcança *rpm* rotações por minuto, permanecendo neste patamar de velocidade por *time* segundos – figura 3.1a. O fabricante recomenda 1ml de SU-8 por polegada de diâmetro do substrato. Pode-se evaporar uma camada fina de Au (~10nm) sobre o resiste para se evitar problemas de carregamento na exposição [56], que podem levar à distorção de estruturas. Com uma solução aquosa de KI/I remove-se o filme de Au [56].

Os pedaços de lâmina cobertos por resiste são então levados a uma placa de aquecimento, *hot plate*, e aquecidas por contato para a evaporação do solvente do filme de resiste. Esse **aquecimento antes da exposição (*soft bake*)** se inicia a 65°C durante 1min e a temperatura é incrementada em rampa até 95°C, em que permanece por 3min (para ~4,5µm de SU-8 10) ou 2min (para ~2,4µm de SU-8 2002). Deixam-se as amostras resfriar lentamente à temperatura ambiente para evitar a formação de trincas no filme – figura 3.1b. Temperaturas iniciais de *soft bake* mais baixas resultam em evaporação do solvente a uma taxa mais controlada, melhorando a uniformidade da cobertura e a adesão ao substrato [34].

FIG. 3.1 – (a) Curvas de espalhamento do resiste SU-8 sobre substrato de Si (b) Ciclo térmico de aquecimento pré-exposição (pós-espalhamento) e (c) pós-exposição (PEB).

Após o *soft bake* cada amostra é levada individualmente ao microscópio eletrônico de varredura – Philips 515 SEM - adaptado para **exposição**, em que arquivos gráficos de um sistema computacional fornecem informações de posicionamento e tempo de escrita para a placa conversora digital-analógico que controla o feixe de elétrons. Passados 10min da conclusão da exposição, as amostras são submetidas a uma nova etapa de aquecimento (**PEB**), por 1min, em que ocorrem os fenômenos de difusão das moléculas de ácidos geradas pela incidência de elétrons e a formação de ligações cruzadas – figura 3.1c. No trabalho foram avaliadas cinco temperaturas diferentes: temperatura ambiente, 35°C, 45°C, 55°C e 65°C. Compara-se a curva de contraste e sensibilidade do resiste para essas temperaturas com o processamento convencional recomendado pelo fabricante [34].

Finalizando-se o aquecimento pós-exposição (PEB) aguarda-se 1min para se fazer a **revelação** das estruturas em resiste, que é realizada por imersão com agitação no revelador SU-8 Developer (PGMEA puro) por 2min. As amostras são por fim **enxaguadas** em IPA e

secadas com um jato leve de N_2 . Conforme é adicionado, o IPA se combina com o revelador e tendo maior pressão de vapor o faz evaporar mais rapidamente, até não haver mais concentração residual deste [57]. Se houver formação de uma substância branca (o que não ocorre para o tempo de revelação e espessuras de filme empregados neste trabalho), isso indica que o processo de revelação não foi completo. Esse resíduo branco é resultado de uma reação com o IPA, e como alternativa a este se pode usar o solvente AZ EBR 70/30 após a revelação, que é composto por PGME (70%) e PGMEA (30%) – portanto compatível com o SU-8 Developer – e tem pressão de vapor próxima a do IPA [57]. Não se deve usar H_2O nesta etapa do processo [30].

A fim de se melhorar as propriedades mecânicas das estruturas reveladas tem-se a opção de se submeter a amostra a um **processo de cura (*hardbake*)** a uma temperatura acima de T_g do material exposto, estabelecendo a formação de novas ligações cruzadas. Em temperaturas mais elevadas e se usando tempo mais prolongado, consegue-se o **escoamento térmico (*reflow*)** do filme revelado.

Para as investigações realizadas neste trabalho não se fez a remoção do resiste revelado do substrato, de modo que as técnicas empregadas para fazê-la apenas serão citadas brevemente. De acordo com o fabricante, aplicando uma camada de OmniCoat sob o resiste, este é posteriormente retirado em um banho térmico com Remover PG. Se o OmniCoat não for usado, removedores convencionais a base de solventes surtem pouco efeito sobre o epóxi com grande quantidade de ligações cruzadas, e podem-se aplicar soluções oxidantes como a piranha, jato pressurizado de água, ou tentar cremar o resiste [30, 34]. O emprego de cada técnica requer cuidados com outros materiais presentes no substrato que não o SU-8, como não atacá-los ou destruir estruturas, e realizar processamentos a alta temperatura em atmosfera inerte. A figura 3.2 esquematiza as etapas envolvidas no processamento das amostras.

FIG. 3.2 – Etapas do processo para a obtenção de estruturas em resiste SU-8 (as etapas opcionais estão em tracejado).

No início do trabalho usou-se o resiste de SU-8 10, formulado em GBL. Posteriormente adotou-se uma formulação mais recente, o SU-8 2002 que tem a ciclopentanona como solvente. A nova formulação tem vantagens como secagem mais rápida, solvente mais polar, menor tensão superficial e melhores propriedades de cobertura [58].

3.2 Arquivos de exposição

Neste trabalho foram utilizadas 4 categorias de arquivos de exposição para os seguintes fins (figura 3.3):

Determinação dos parâmetros α , β e η de proximidade: são expostos filmes com espessuras entre $\sim 0,5$ a $\sim 2\mu\text{m}$ para se verificar a variação dos parâmetros com a profundidade do resiste. Para tanto, são preparadas diferentes soluções de SU-8 10 em ciclopentanona, ainda que este seja formulado em GBL, para se obter filmes de espessuras próximas a $0,5\mu\text{m}$ (1:4), $1\mu\text{m}$ (1:2), $1,5\mu\text{m}$ (1:1) e $2\mu\text{m}$ (3:2). Conforme explicado na seção 2.1.2.1, para cada

espessura são montados diferentes arquivos para α , β e η com padrões de teste formados por linhas verticais paralelas, as quais são subdivididas em retângulos com doses e larguras diferentes, de maneira que parte destes desapareça indicando o valor do parâmetro desejado;

Levantamento das curvas de contraste: etapa realizada na determinação das condições de processamento do resiste para se obter a dependência da espessura revelada com a dose absorvida. O arquivo consiste em um conjunto de retângulos (posteriormente círculos) expostos com doses variando de 0,05 a 31 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. São estudadas cinco temperaturas de PEB;

Obtenção de estrutura 3D sem correção do efeito de proximidade: para se ter uma estrutura 3D de referência, que tenha suas dimensões distorcidas pelo efeito de proximidade, utiliza-se um arquivo gráfico com uma distribuição de doses que considera uma absorção ideal das mesmas no filme de resiste;

Planejamento para obtenção de estrutura 3D com correção do efeito de proximidade: combinando-se as informações da curva de contraste com os parâmetros de proximidade, calcula-se a correção de doses que deve ser aplicada ao arquivo anterior de forma a se chegar a uma exposição ótima, em termos de espessura remanescente, das estruturas 3D. A conclusão dessa etapa depende da disponibilidade de um módulo adicional do PROXY, não disponível no Laboratório até o momento, que realize a rotina de cálculo de correção para uma absorção de doses uniforme em cada anel da estrutura 3D.

(3.3a)

FIG. 3.3– Etapas para obtenção de estrutura com geometria semelhante a uma lente de Fresnel: (a) levantamento das curvas de contraste a partir da exposição de um arquivo gráfico com escala de doses e medição das estruturas reveladas por perfilometria (b) determinação dos parâmetros de proximidade por método experimental e simulação Monte Carlo (c) obtenção do arquivo de exposição a partir da conversão dos dados topográficos para escala de doses (d) exposição do arquivo sem correção do efeito de proximidade.

(cont.) FIG. 3.3– Etapas para obtenção de estrutura com geometria semelhante a uma lente de Fresnel: (a) levantamento das curvas de contraste a partir da exposição de um arquivo gráfico com escala de doses e medição das estruturas reveladas por perfilometria (b) determinação dos parâmetros de proximidade por método experimental e simulação Monte Carlo (c) obtenção do arquivo de exposição a partir da conversão dos dados topográficos para escala de doses (d) exposição do arquivo sem correção do efeito de proximidade.

Para todas as exposições usou-se 30keV de tensão de aceleração e abertura final do microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips SEM515 de 200μm. Para a determinação

dos parâmetros de proximidade e o levantamento das curvas de contraste, utilizou-se a formulação SU-8 10 do resiste, enquanto que para a exposição das estruturas 3D (sem e com correção), o SU-8 2002. Dado que a principal diferença entre essas composições do resiste é o solvente, não há influência nos processos subsequentes à evaporação do mesmo, que são aqueles que determinam a topografia final do dispositivo: exposição (parâmetros de proximidade), PEB e revelação.

As análises das diferentes estruturas são realizadas de acordo com o propósito da exposição. Por microscopia ótica e simulação, avalia-se o valor dos parâmetros de proximidade; para o levantamento das curvas de contraste, medem-se as espessuras remanescentes com um perfilômetro Sloan modelo Dektak 3030; e por microscopia de força atômica (AFM Nanoscope), obtêm-se valores de rugosidade ou perfis.

3.3 Simulador Monte Carlo

Na determinação dos parâmetros de proximidade, além dos arquivos de exposição se utiliza uma ferramenta de simulação da trajetória de elétrons na amostra pelo método de Monte Carlo – software CASINO. De forma paralela ao que é feito experimentalmente, simulam-se quatro espessuras diferentes de filme de SU-8 / Si (0,5 μ m, 1 μ m, 1,5 μ m e 2 μ m) para se obter a dependência de α , β e η com a profundidade do mesmo. Comparam-se ainda, os resultados sem e com a inclusão de elétrons secundários.

As simulações são realizadas com $5 \cdot 10^4$ elétrons acelerados a 30keV, usando células com um tamanho (de 0,01 μ m) inferior a dez vezes o do feixe (de 0,15 μ m $\approx$ $2 \cdot 0,077\mu\text{m} = 2\alpha_0$). O número de células varia de acordo com a espessura de filme sendo simulado e a extensão da amostra (por exemplo, 101 células na vertical para 1 μ m de espessura de SU-8 e, 1001 na horizontal para 10 μ m de raio de extensão). Para se adicionar o SU-8 à lista de materiais escolhidos para formar a amostra, utiliza-se o valor de 1194,61kg/cm³ [31] para sua densidade e, C₁₁H₁₂O₂ [30] como a composição média do monômero. Adotou-se um substrato de Si com a mesma espessura das lâminas físicas, 400 μ m.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Parâmetros do Efeito de Proximidade

Nesse capítulo são realizadas as determinações experimental e por simulação de Monte Carlo dos parâmetros do efeito de proximidade α , β e η para o sistema de escrita direta e amostra SU-8 / Si. Particularmente, verifica-se a dependência dos mesmos com a profundidade do resiste. Na primeira seção, utilizando o software PROXY, emprega-se o método proposto por [7], sendo os parâmetros obtidos através da observação de padrões de teste revelados. Ainda, com esses dados, estima-se o diâmetro do feixe do MEV a partir da equação de aproximação de espalhamento direto para pequenos ângulos e se determina a resolução lateral do processo, que deve ser melhor que $1\mu\text{m}$ para a fabricação de dispositivos microópticos. Na seção seguinte, usa-se o software CASINO para se calcular os parâmetros de proximidade a partir da curva de densidade de energia dissipada na trajetória de espalhamento dos elétrons. Para finalizar, confrontam-se os valores obtidos pelos dois métodos.

4.1.1 Determinação experimental

O processo de determinação experimental se inicia com a calibração do sistema de escrita direta, a partir do ajuste da abertura e da corrente do microscópio e da dose e do passo dos arquivos de exposição, para se prosseguir com as medições em filmes de espessuras diferentes.

Para a escolha da abertura, tentou-se medir inicialmente o valor de α para um filme espesso ($\sim 4,5\mu\text{m}$) de resiste SU-8 10 e compará-lo com os valores reportados para o PMMA ($\alpha \approx 75\text{nm}$ e $\beta \approx 3,9\mu\text{m}$ para um filme de $0,5\mu\text{m}$ sobre Si e tensão de aceleração do feixe de elétrons de 30keV [17]), dado que há uma literatura mais extensa sobre este resiste. A abertura tem influência direta sobre o diâmetro do feixe e α é uma função do mesmo.

Com a abertura do MEV em $300\mu\text{m}$, os valores obtidos para α estavam elevados para ambos os resistes, entre $150\text{-}200\text{nm}$, em torno do dobro do esperado. Como o resultado para β estava coerente com o que se encontra na literatura para um substrato de Si e pelo fato de esse parâmetro depender basicamente do material do substrato (já que mede o retroespalhamento

dos elétrons por este) optou-se por fazer um teste trocando a abertura final do MEV para 200 μ m. Com tal troca, conseguiu-se $\alpha < 100$ nm para um filme de 0,5 μ m PMMA, conferindo maior confiança ao arranjo experimental adotado (um estudo mais detalhado poderia verificar a concordância entre resultados para diferentes espessuras de filme de PMMA).

Mantendo-se a abertura em 200 μ m, voltou-se para o ajuste da dose, da corrente e do passo de exposição dos padrões empregados na determinação dos parâmetros α , β e η para filmes de SU-8 10. A relação entre os parâmetros do MEV é dada pela seguinte equação [56]:

$$T = \frac{1}{f} I \bigg/ X \cdot Y \quad (\text{eq. 7})$$

sendo T a dose de exposição, f a frequência de varredura ou o inverso do tempo de permanência sobre cada elemento de área, I a corrente do feixe de exposição e X e Y o tamanho dos passos de exposição nas direções x e y , dado pelo número de *pixels* preenchidos a cada deslocamento do feixe. Esses fatores devem ser ajustados conjuntamente para atender à faixa de doses dos arquivos de exposição e à dimensão das estruturas, considerando a limitação em frequência de varredura de 500kHz do MEV utilizado.

Como dito anteriormente, os padrões de teste utilizados na determinação dos parâmetros de proximidade são formados por linhas verticais paralelas subdivididas em retângulos com doses e larguras diferentes, sendo que os arquivos de exposição de α têm estruturas de teste em que as linhas mais à esquerda do padrão são subdivididas em retângulos com largura menor do que α , e as linhas centrais das estruturas para determinação β têm largura inferior a 100nm (enquanto as de η possuem dimensões da ordem de micra e não representam limitação ao sistema). Ao mesmo tempo, as doses de exposição são atribuídas a cada um dos retângulos como uma porcentagem de uma dose de referência (normalmente próxima à de saturação), variando numa faixa entre 60% e 1000% desta. Tanto a menor largura (X , Y), quanto a menor dose da faixa com que são expostas (T) as estruturas, requerem o ajuste da corrente de exposição (I) à frequência máxima do MEV (f).

Utilizando-se inicialmente para a exposição do SU-8 um passo de feixe de 16nm nas direções x e y (a dimensão é escolhida para ser menor ou igual à metade do diâmetro do feixe, devido ao espalhamento direto), dose de referência (100%) de 10 μ C/cm² (próxima à de saturação

obtida neste trabalho) e corrente de 10pA, nenhum retângulo dos padrões de teste utilizados para o ajuste do arranjo foi removido após a revelação, o que significa que as estruturas estavam superexpostas. Após alguns ensaios, chegou-se que para se observar adequadamente os padrões de teste, deve-se atribuir $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ à dose de valor 100%. Contudo, dada a limitação de frequência do sistema de escrita, foi necessário reduzir conjuntamente a corrente do feixe para 1pA, alcançando-se uma dose mínima de 80% da dose de referência ($\approx 80\% \cdot 1 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} 500\text{kHz}(16\text{nm})^2$). Com essas modificações o tempo de exposição permanece inalterado, pois o ganho que se teria com a redução de dose (equivalente a um aumento de sensibilidade) é compensado por uma redução de corrente na mesma proporção (feixe estacionado mais tempo sobre uma posição para a incidência de uma mesma quantidade de carga). Para a determinação de η , no entanto, os retângulos com as menores doses são expostos com 60% do valor daquela de referência. Poder-se-ia novamente reduzir a corrente para se estender o limite inferior da faixa de doses, porém entre outras desvantagens, isso aumentaria os desvios sobre as doses nominais. Além disso, a focalização do feixe é função da corrente e é feita a partir da observação de uma imagem na superfície do resiste, o que se torna difícil quando se trabalha com pequenas doses devido ao ruído. Mantendo-se a dose de referência em $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e a corrente em 1pA, optou-se alternativamente por aumentar o passo de exposição para 32nm, valor inferior à metade da menor estrutura dos padrões de teste, o que permite alcançar os valores de doses desejados.

Assim, concluiu-se o ajuste do MEV, fixando-se a abertura em $200\mu\text{m}$ e a corrente, em 1pA; e da dose de referência e do passo dos arquivos de exposição, respectivamente selecionados em $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 32nm. Tendo os arranjos e procedimentos experimentais ajustados, partiu-se para a determinação dos parâmetros de proximidade utilizando filmes com espessuras variadas.

Embora utilizar-se-á um filme de espessura definida para a fabricação de um dispositivo de prova de conceito, quer-se verificar ou obter a dependência de α , β e η com a profundidade do mesmo, isto é, deseja-se observar e medir o perfil de energia depositada por elétrons diretamente e retroespalhados (incluindo os secundários produzidos) em planos horizontais ao longo do resiste. Para tanto, foram preparadas diferentes soluções de SU-8 10 em ciclopentanona, para se obter filmes de espessuras próximas a $0,5\mu\text{m}$ (1:4), $1\mu\text{m}$ (1:2), $1,5\mu\text{m}$

(1:1) e 2 μ m (3:2) – percebe-se a existência de bolhas microscópicas em partes dos filmes depositados, o que pode advir do resiste ser formulado em GBL e se ter usado ciclopentanona.

Como a definição de α engloba apenas os elétrons espalhados diretamente (mais os secundários), não apreciando a contribuição da interação dos elétrons com o substrato, considera-se que medir seu valor na interface resiste / substrato para amostras com diferentes espessuras de filme equivale a obter seu valor nas correspondentes profundidades de um filme de dada espessura. Espera-se que os valores de β e η não variem com a espessura e que a dependência de α seja aproximada pela equação 2, $\alpha^2 = \alpha_0^2 + A_I \cdot \frac{h^3}{E^2}$ de espalhamento em ângulos pequenos, isto é, o feixe incidente de elétrons tende a abrir, se espalhar conforme penetra o filme ($\alpha^2 \propto h^3$) e colisões vão ocorrendo – figura 4.1.

FIG. 4.1 - Efeito de proximidade em litografia por feixe de elétrons, que pode ser modelado por duas funções gaussianas que descrevem o espalhamento direto (α) e o retroespalhamento (β) [59].

Nas figuras 4.2a a 4.2f estão as fotos de parte da amostragem dos padrões obtidos neste trabalho para diferentes valores de α em cada espessura de filme medidos na interface filme / substrato. Na figura 4.3, as fotos são das estruturas de teste de β .

(4.2a)
 $\alpha = 100\text{nm}$
 $h = 520\text{nm}$

(4.2d)
 $\alpha = 225\text{nm}$
 $h = 1,280\mu\text{m}$

(4.2b)
 $\alpha = 125\text{nm}$
 $h = 825\text{nm}$

(4.2e)
 $\alpha = 250\text{nm}$
 $h = 1,585\mu\text{m}$

(4.2c)
 $\alpha = 140\text{nm}$
 $h = 1,0\mu\text{m}$

(4.2f)
 $\alpha = 400\text{nm}$
 $h = 2,1\mu\text{m}$

FIG. 4.2 – Determinação experimental de α em função da espessura do filme de SU-8 10. As diferentes espessuras foram obtidas com diferentes soluções do resiste em ciclopentanona [35]. As linhas vermelhas foram adicionadas para facilitar a visualização dos retângulos remanescentes. Os valores atribuídos para cada padrão estão indicados. Para $h = 1,2\mu\text{m}$, $\alpha = 175\text{nm}$ e não há foto.

FIG. 4.3 – Determinação experimental de β pela inclinação nas linhas estreitas entre os conjuntos verticais de retângulos: de cima para baixo $\beta > 3,5\mu\text{m}$, $\beta \cong 4\mu\text{m}$, $\beta < 4,5\mu\text{m}$. Note-se que a estrutura relevante é aquela indicada na figura por uma circunferência vermelha.

A figura 4.4 apresenta a imagem das estruturas expostas para a determinação de η para quatro espessuras de filme de SU-8 10.

(4.4a)

(4.4b)

FIG. 4.4 – Conjuntos de estruturas obtidas para a determinação de η para filmes de SU-8 10 de (a) 450nm (b) 894nm (c) 1642nm (d) 2282nm. Os valores indicados são aqueles atribuídos a η no software PROXY para o cálculo das doses de exposição dos retângulos dos padrões de teste.

(4.4c)

(4.4d)

(cont.) FIG. 4.4 – Conjuntos de estruturas obtidas para a determinação de η para filmes de SU-8 10 de (a) 450nm (b) 894nm (c) 1642nm (d) 2282nm. Os valores indicados são aqueles atribuídos a η no software PROXY para o cálculo das doses de exposição dos retângulos dos padrões de teste.

As linhas em vermelho das figuras 4.2 e 4.4 destacam a diferença entre a quantidade de retângulos revelada entre o lado esquerdo e o direito em cada estrutura, e na figura 4.3, as

circunferências em vermelho indicam a revelação de cada conjunto de retângulos de prova estreitos dispostos no centro de agrupamentos laterais mais largos. O valor experimental de cada parâmetro de proximidade é dado pelo padrão de teste cujos conjuntos verticais de retângulo contenham aproximadamente a mesma quantidade remanescente. Por comparação, chega-se a uma estimativa para os valores de α , β e η resumidos na Tabela I. O resultado obtido na figura 4.2 depende somente do espalhamento do feixe direto. Na figura 4.3, metade da dose das linhas centrais de prova provém da exposição direta e o restante, da contribuição dos elétrons retroespalhados da exposição das linhas laterais. Para valores não elevados de α , não há influência desse parâmetro no levantamento de β . Na figura 4.4, a quantidade de retângulos remanescente mais à esquerda em cada estrutura depende fortemente do valor atribuído a β no cálculo das doses de exposição, de forma que para se chegar a η , deve se usar o valor daquele parâmetro determinado experimentalmente.

TABELA I – Valores experimentais de α , β e η pelo método proposto por [7] para diferentes espessuras de filme de SU-8 10 (usou-se um mesmo conjunto de amostras para α e β e outro separado para η , daí a medição em espessuras diferentes embora próximas).

h (μm)	α_{exp} (nm)	β_{exp} (μm)	h (μm)	η_{exp} (μm)
0,52	100	4	0,45	0,7
0,825	125	4	0,894	1
1	140	4	-	-
1,2	175	4	-	-
1,28	225	4	-	-
1,585	250	4	1,642	1,15
2,1	400	4	2,282	1,3

A variação de α com a espessura do SU-8 10 segue razoavelmente a relação $\alpha^2 \propto h^3$ (figura 4.5), chegando-se a um valor de raio do feixe na superfície do resiste $\alpha_0 \approx 0,077\mu m$, que equivale a um diâmetro de 128nm FWHM (*full width half maximum*). Acredita-se que este seja um valor superestimado para o tamanho do feixe do MEV (para a dada distância entre a abertura e a amostra), já que em sua determinação estão envolvidos outros fenômenos que não

somente aqueles decorrentes do espalhamento dos elétrons na amostra, como a difusão de ácidos e certo carregamento da superfície do resiste.

Adotando-se o mesmo valor de α_0 e interpolando os dados experimentais de [17] para o PMMA ($A_I = 7,62\text{keV}^2/\mu\text{m}$ a 30keV) faz-se uma comparação gráfica dos valores de α para ambos os resistes para a aproximação de espalhamento em pequeno ângulo – figura 4.5.

FIG. 4.5 – Comparação entre dados experimentais de α obtidos neste trabalho com a interpolação dos dados de [17] para PMMA.

Nota-se na figura 4.5 a maior inclinação ($A_I = 14,76\text{keV}^2/\mu\text{m}$ a 30keV) da reta para o SU-8 10, de modo que, por exemplo, na espessura de resiste utilizada neste trabalho para a fabricação do dispositivo final, $h = 2,4\mu\text{m}$, α valeria $\sim 480\text{nm}$ para o SU-8 10 e, $\sim 350\text{nm}$ para o PMMA. Parte dessa diferença pode ser explicada pela difusão das espécies ácidas, presente no SU-8, que é um resiste amplificado quimicamente, e ausente no PMMA, o que expandiria a região sensibilizada além do espalhamento dos elétrons. Ainda, a resina SU-8 contém maior quantidade de átomos de carbono e hidrogênio por monômero – $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2)_n$ – relativamente ao PMMA – $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n$ –, além de densidade e arranjo químico diferentes, o que certamente constitui um conjunto distinto de seções transversais diferenciais, provocando diferença de espalhamentos, bem como diferente produção de elétrons secundários (na verdade deve-se verificar se tais aspectos vão a favor ou contra os maiores valores de α para o SU-8).

Conclui-se que tanto a espessura, quanto o material do resiste (além da tensão de aceleração do feixe) alteram a resolução da litografia por feixe de elétrons. Considerando que $\beta \gg \alpha$ ou que a menor estrutura a ser produzida, assume-se que o parâmetro de retroespalhamento tem influência apenas sobre o controle dos níveis de altura ao longo da estrutura e não tem efeito sobre a resolução lateral, sendo esta determinada exclusivamente por α . Dessa forma, pode-se calcular a resolução do processo pelo diâmetro FWHM ($<2\alpha$) do feixe na interface resiste / substrato. Para $h = 2,4\mu\text{m}$, $\alpha = 480\text{nm}$ e se tem um diâmetro FWHM de $\sim 800\text{nm}$, o que atende ao critério de $1\mu\text{m}$ como valor máximo para a fabricação de dispositivos microópticos. Deve-se observar, porém, que uma estrutura isolada com dimensão lateral $\sim 2\alpha$ não possui um topo de superfície plana, cuja geometria será a convolução da gaussiana formada por α com a curva de contraste. Isso muda quando há estruturas vizinhas e se aplica o método de correção do efeito de proximidade. Por fim, em relação à resolução lateral, resists negativos normalmente apresentam certa expansão de volume após a revelação, efeito eliminado no SU-8 em regiões com alta densidade de ligações cruzadas [29] e que não é medido nesse método de determinação dos parâmetros de proximidade.

Passando-se para a determinação de β para os diferentes filmes de SU-8 10, o valor encontrado foi de $\sim 4\mu\text{m}$ para 30keV e substrato de Si, próximo ao ($3,9\mu\text{m}$) obtido em [17] para $0,5\mu\text{m}$ PMMA / Si e do tabelado ($\sim 4,2\mu\text{m}$) em [59], não variando com as espessuras de filme exposto empregadas no trabalho.

Por outro lado, observou-se a variação de η com a espessura do resiste SU-8 10 empregando-se o método de determinação experimental proposto pelos autores de [7], usado no PROXY e no *nM-NanoMaker* (software para correção do efeito de proximidade adotado neste trabalho). Em [16, 17], coloca-se que o valor de η é função do material do substrato e deveria depender fracamente da espessura (ou profundidade) do filme de resiste, além de não variar com a tensão de aceleração na faixa de 10-40keV. A variação encontrada para η pode ser explicada pelo fato de o método de determinação ser válido para filmes finos, e que podem ocorrer erros nas medições de η e β quando o mesmo é aplicado para resists espessos. Essa argumentação é coerente com o valor de η de 0,7 tabelado pelos autores de [17] e em [59] para substrato de silício sob filme fino de PMMA, o mesmo valor encontrado neste trabalho para o filme de 450nm de SU-8 10. Embora em [17] não se discutam os efeitos da amplificação química sobre os valores de η , não se acredita que esse mecanismo seja capaz de alterar

significativamente esse parâmetro de proximidade e causar a dependência encontrada com a espessura.

Em [18], coloca-se que divergências entre os valores reportados de η se devem provavelmente ao fato de a distribuição de energia depositada pelos elétrons não poder ser aproximada apenas por duas gaussianas, uma modelando o espalhamento direto e outra, o retroespalhamento, como na equação 1a. Efeitos como a produção de elétrons secundários alterariam a distribuição de energia no resiste, se somando a e alterando a relação entre os elétrons retroespalhados pelo substrato (I_b) e aqueles espalhados diretamente no resiste (I_f), relação esta que define η na equação 1b. Em contrapartida, em [60] os autores argumentam que o aparecimento de uma terceira gaussiana se deve a efeitos do processo de revelação e não do espalhamento do feixe de elétrons em si.

Como os valores encontrados neste trabalho para α (uma medida do espalhamento direto do feixe) variam com a espessura de SU-8 e o mesmo não ocorre para os valores de β (uma medida do alcance dos elétrons retroespalhados), poder-se-ia esperar que η (em cuja definição entram justamente β e α) também fosse uma função da espessura de filme. Contudo, diferentemente da definição de β e α (valor de r em que a dose absorvida cai para $1/e$), para o cálculo de η entram tanto a abertura das gaussianas quanto suas amplitudes, de forma que um aumento da largura daquela que modela α poderia ser compensado pela redução de sua intensidade máxima, permanecendo η aproximadamente constante com a variação de espessura. Nesse sentido, o uso de ferramentas de simulação Monte Carlo pode se mostrar útil para o conhecimento mais detalhado e abrangente dos parâmetros de proximidade, na medida em que com tal método se consegue isolar adequadamente a quantidade de energia absorvida pelo resiste a partir dos elétrons que sofreram retroespalhamento daquela depositada pelo feixe direto, bem como se separar os efeitos da produção de elétrons secundários. Da mesma forma, consegue-se mensurar isoladamente a ação do processo de sensibilização daquela do processo de revelação do resiste sobre sua topografia final.

4.1.2 Determinação por simulação Monte Carlo

Como base comparativa e elucidativa na determinação dos parâmetros de proximidade, utilizou-se o software CASINO para a simulação da trajetória de elétrons na amostra pelo

método de Monte Carlo. Calcularam-se os parâmetros para quatro espessuras de resiste SU-8 ($0,5\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$, $1,5\mu\text{m}$ e $2\mu\text{m}$), modelado por sua densidade e composição molecular média. As simulações foram realizadas com elétrons acelerados a 30keV e com quantidade suficiente ($5 \cdot 10^4$) para se ter precisão nos valores médios estatísticos medidos, sendo feita posteriormente a convolução do resultado do feixe de Dirac com uma gaussiana com a mesma largura do feixe determinado experimentalmente pelo espalhamento em ângulos pequenos ($2\alpha_0 \approx 0,15\mu\text{m}$). Nesta seção discutem-se apenas os resultados de simulações com elétrons primários e retroespalhados. Utiliza-se o modelo de Rutherford para os eventos elásticos e a aproximação de Bethe para a deposição de energia no resiste. As células em que se armazena a energia têm um tamanho (de $0,01\mu\text{m}$) inferior a dez vezes o do feixe gaussiano. Adotou-se substrato de Si de $400\mu\text{m}$ de espessura.

Obtiveram-se assim os dados da densidade de energia dissipada na trajetória de espalhamento dos elétrons (em unidades de $\text{GJ/m}^3\text{C}$) em função da distância lateral r , para um plano horizontal no fundo ou na superfície do resiste para a determinação de α (figura 4.6) e de β (figura 4.7).

FIG. 4.6 – Gráficos do software CASINO da densidade de energia dissipada em função da distancia lateral usados na determinação de α (o valor medido é aquele no fundo do resiste).

espalhados diretamente no resiste) aquela gerada empregando-se apenas a camada de resiste sem substrato. Desse modo, a inclinação da reta que aproxima a região linear do gráfico do logaritmo natural da densidade de energia dissipada contra r^2 iguala-se, no primeiro caso, a $-1/\alpha^2$ (figura 4.8) e no segundo, a $-1/\beta^2$ (figura 4.9).

FIG. 4.8 – Gráfico do logaritmo neperiano da densidade de energia dissipada versus r^2 para a simulação Monte Carlo de diferentes espessuras de resiste SU-8 sem substrato para a determinação de α e c_f pela equação

$$\ln(I_f) = -r^2/\alpha^2 + \ln(c_f) \text{ (o valor medido é aquele no fundo do resiste).}$$

FIG. 4.9 – Gráfico do logaritmo neperiano da densidade de energia dissipada versus r^2 para a simulação Monte Carlo de diferentes espessuras de resiste SU-8 com substrato para a determinação de β e c_b pela equação

$$\ln(I_b) = -r^2/\beta^2 + \ln(c_b) \text{ (o valor medido é aquele na superfície do resiste).}$$

(cont.) FIG. 4.9 – Gráfico do logaritmo neperiano da densidade de energia dissipada versus r^2 para a simulação Monte Carlo de diferentes espessuras de resiste SU-8 com substrato para a determinação de β e c_b pela equação $\ln(I_b) = -r^2/\beta^2 + \ln(c_b)$ (o valor medido é aquele na superfície do resiste).

Lembrando-se que η é a relação entre a energia depositada no resiste pelos elétrons que sofreram retroespalhamento e aquela, por elétrons diretamente espalhados, obtêm-se os valores de η para a simulação Monte Carlo a partir daqueles encontrados para β e α com diferentes espessuras de filme pela equação 8 [14]:

$$\eta = c_b \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{\frac{-r^2}{\beta^2}} d\theta r dr \bigg/ c_f \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{\frac{-r^2}{\alpha^2}} d\theta r dr = c_f \beta^2 / c_b \alpha^2 \quad (\text{eq. 8}),$$

Isto é, chega-se a η dividindo-se em cada plano horizontal a integral em r e θ da densidade de energia definida por β pela aproximação a uma gaussiana, por aquela caracterizada por α , incluindo-se suas intensidades, c_b e c_f , também funções da profundidade no filme de resiste. A Tabela II resume os valores obtidos para α , β e η .

TABELA II – Valores simulados de α , β e η pelo método de Monte Carlo para diferentes espessuras de filme de SU-8.

$H (\mu m)$	$\alpha_{sim} (nm)$	$\beta_{sim} (\mu m)$	$\eta_{sim} (\mu m)$
0,5	88	4,5	0,75
1	126	5	0,81
1,5	203	6	0,75
2	317	6,1	0,7

4.1.3 Comparação dos Resultados Experimentais com Simulações Monte Carlo

A Tabela III reúne os valores experimentais e simulados de α e a figura 4.10, a interpolação linear à dependência α^2 com h^3 (aproximação de espalhamento em ângulos pequenos).

TABELA III – Valores experimentais e simulados de α na interface resiste / substrato para diferentes espessuras de filme.

h (μm)	α_{exp} (nm)	h (μm)	α_{sim} (nm)
0,52	100	0,5	88
0,825	125	-	-
1	140	1	126
1,2	175	-	-
1,28	225	-	-
1,585	250	1,5	203
2,1	400	2	317

FIG. 4.10 – Gráfico comparativo entre a dependência linear de α^2 com h^3 para os resultados obtidos experimentalmente pelo método proposto em [7] e aqueles, pelo simulador CASINO.

Os valores obtidos para α a partir dos gráficos da figura 4.8 são inferiores àqueles determinados experimentalmente empregando-se o método de padrões de teste calculados pelo software PROXY. A diferença relativa tende a aumentar à medida que se aumenta a espessura de filme. Isso é em parte explicado pela ausência no programa CASINO de um modelo ou módulo de simulação que inclua a difusão dos ácidos presente no processo de amplificação química do SU-8, já que em princípio, tal fenômeno aumenta a região de sensibilização do resiste e assim os valores de α .

A Tabela IV consolida os dados experimentais e simulados na determinação de β para a superfície do resiste utilizando diferentes espessuras de filme.

TABELA IV – Valores experimentais e simulados de β na superfície do resiste para diferentes espessuras de filme.

$h (\mu m)$	$\beta_{exp} (\mu m)$	$H (\mu m)$	$\beta_{sim} (\mu m)$
0,52	4	0,5	4,5
0,825	4	-	-
1	4	1	5
1,2	4	-	-
1,28	4	-	-
1,585	4	1,5	6
2,1	4	2	6,1

Os resultados da simulação Monte Carlo para β , diferentemente daqueles de α , apresentaram maiores valores do que os experimentais, mesmo sem se levar em conta os efeitos da amplificação química; ainda, não se ajustam exatamente a uma gaussiana, se na interpolação também forem considerados os dados num raio próximo à região do feixe direto. Ademais, em discordância com os experimentos, não se mostraram constantes e aumentam com a espessura de filme empregado. Conseqüentemente, para uma espessura fixa de resiste, os valores equivalentes a β variam com a profundidade e, na interface filme / substrato, estão

mais próximos daquele obtido experimentalmente (4,9 μm ; 4 μm ; 4,5 μm e 4,6 μm para 0,5 μm ; 1 μm ; 1,5 μm e 2 μm de filme, respectivamente).

À primeira vista, as diferenças encontradas podem ser explicadas considerando-se que α passa a influenciar β para maiores espessuras de filme (o que não seria medido no método experimental). Essa argumentação é coerente com os resultados da simulação para β na interface resiste / substrato: em princípio, se α , a abertura do feixe direto, não influencia β , os valores encontrados para β na interface com o substrato deveriam ser os mesmos para qualquer espessura de filme empregada (conforme se aumenta a espessura, o valor de abertura do feixe direto ao atingir a interface aumenta pela relação $\alpha^2 \propto h^3$ e β permaneceria constante). No entanto, observa-se pelas simulações que o valor de β na interface resiste / substrato tende a variar com a espessura do filme, indicando uma dependência com o espalhamento do feixe direto. Todavia, lembra-se que os valores de β considerados como resultado da simulação de Monte Carlo foram obtidos subtraindo-se os dados simulados de energia armazenada no resiste sem substrato daqueles com substrato, o que pode não ser uma boa aproximação para se medir os efeitos e interações exclusivos aos elétrons retroespalhados. Dentre os métodos para separar ou definir a ação desses elétrons parece mais adequado considerar como retroespalhados aqueles elétrons cuja soma dos ângulos de espalhamento esteja na faixa $\pi/2 < \sum_i \theta_i \leq \pi$, ou então os elétrons que adentraram o substrato ao menos uma vez [14, 19], opções não disponíveis no simulador CASINO.

A Tabela V apresenta os dados experimentais e simulados na determinação η , que utiliza os valores obtidos previamente para β e α para cada espessura de filme.

TABELA V – Valores experimentais e simulados de η para diferentes espessuras de filme.

h (μm)	η_{exp} (μm)	H (μm)	η_{sim} (μm)
0,45	0,7	0,5	0,75
0,894	1	1	0,81
1,642	1,15	1,5	0,75
2,282	1,3	2	0,7

De acordo com o sugerido em [17] e no manual do software nM e diferentemente do resultado experimental obtido empregando-se o método de padrões de teste calculados pelo software PROXY, os valores calculados para η pela equação 8 a partir daqueles obtidos para β e α pela simulação Monte Carlo, se mostram aproximadamente constantes com a espessura de resiste simulada e próximos ao valor de 0,7 tabelado pelos autores de [17] para substrato de silício e disponível no software nM. Conforme apresentado nas figuras 4.8 e 4.9, as intensidades c_b e c_f das gaussianas correspondentes, respectivamente, aos elétrons retro e diretamente espalhados, assim como suas aberturas β e α , variam com a espessura de filme utilizada na simulação (são funções de z), de forma que a expansão do alcance dos elétrons conforme se adentra o filme seja acompanhada e compensada pela redução da intensidade de sensibilização (há redução progressiva de concentração de energia). Desse modo, o volume definido pelas integrais sob as gaussianas de β e α apresentam pequenas variações em cada plano horizontal ao longo da profundidade do filme, de maneira que η seja aproximadamente constante (para se obter os dados de simulação de η apresentados na Tabela V não se calcularam numericamente as integrais sob as curvas das densidades de energia dos feixes diretamente e retro espalhados, e sim utilizou-se a aproximação de que a redistribuição de energia seria dada por duas gaussianas de forma que chega-se aos valores pela relação $\eta = c_f \beta^2 / c_b \alpha^2$ em cada plano horizontal). Para uma exposição correta deveriam ser considerados os diferentes valores de cada parâmetro de proximidade em cada plano horizontal.

Em seguida, averiguou-se o efeito na simulação da utilização do modelo de elétrons secundários sobre os valores dos parâmetros de proximidade. Comparativamente aos resultados apresentados na Tabela III, observou-se um aumento da concentração da densidade de energia em uma região bastante próxima ao feixe direto, de modo que a intensidade máxima caia mais rapidamente a 1/e quando os valores de α eram reduzidos, comportamento esse contrário à expansão esperada para a sensibilização pelo feixe direto. O aumento da concentração de energia se deve provavelmente à dose localmente absorvida de elétrons secundários de baixa energia cinética, que não percorrem longas distâncias. Ademais, o ajuste dos dados tem certo desvio de uma gaussiana. Inversamente, a inclusão de elétrons secundários nas simulações resultou em maiores valores de β em relação àqueles da Tabela IV, dado o crescimento da energia depositada em regiões afastadas do ponto de incidência do feixe. Supõe-se que tal extensão de alcance venha de elétrons secundários com energia na

faixa de alguns keV [22], que afetam a distribuição espacial da energia depositada no resiste ao percorrem distâncias relativamente longas em uma direção praticamente perpendicular a dos elétrons primários que os originaram.

Para simular a trajetória de elétrons e o processo de transferência de energia na amostra, o software CASINO adota a seção transversal diferencial de Rutherford para os eventos de espalhamento elástico em conjunto com a redução contínua de energia de Bethe, que não leva em conta o processo estatístico de colisões inelásticas [19]. Adicionalmente, ao se incluírem elétrons secundários, lança-se mão da seção transversal inelástica de Møller para descrever os processos discretos de transferência de energia na excitação de elétrons. De acordo com [20], resultados obtidos a partir do emprego do tratamento clássico de Rutherford podem divergir consideravelmente da utilização da seção diferencial de Mott, que é obtida da solução exata da equação de onda relativística de Dirac. Para pequenos ângulos de espalhamento θ isso ocorre pelo primeiro modelo desconsiderar o efeito de encobrimento parcial do núcleo pela nuvem eletrônica nos eventos elásticos, e em ângulos de espalhamento grandes, por não tratar a existência do spin do elétron e o acoplamento spin-órbita [20].

4.2 Determinação Experimental das Condições de Processamento do Resiste

Nesse capítulo são determinadas as condições experimentais de processamento do resiste SU-8 para a fabricação de estruturas tridimensionais por litografia de feixe de elétrons. Especificamente, busca-se desenvolver um processo com características adequadas para a fabricação de microdispositivos ópticos: resiste com espessura entre 2 μ m e 5 μ m; contraste ≤ 1 ; sensibilidade $< 20\mu\text{C}/\text{cm}^2$; e rugosidade de superfície $< 40\text{nm}$ ($\lambda/20$). Inicia-se com o levantamento das curvas de contraste e da sensibilidade do SU-8 para determinadas temperaturas de aquecimento pós-exposição. Em seguida, mede-se a rugosidade da superfície do filme revelado para diferentes doses de exposição. Por fim, submete-se a amostra a um processo de cura e escoamento térmico, a fim de se melhorar a dureza e a rugosidade do resiste a ser utilizado como dispositivo final.

4.2.1 Curvas de Contraste

As primeiras atividades experimentais foram desenvolvidas para se avaliar os efeitos da alteração do processamento usual do resiste SU-8 10 – convencionalmente utilizado para produzir estruturas com alta razão de aspecto – tendo como objetivo se obter um processo de baixo contraste para a fabricação de estruturas multinível. Mais especificamente, alterou-se o ciclo térmico do aquecimento pós-exposição (PEB), que é uma etapa importante na definição da sensibilidade e do contraste do processo. Isso porque durante o PEB supre-se energia térmica para que os ácidos formados com a incidência de elétrons no resiste se difundam e catalisem ligações cruzadas entre os grupos epóxi do SU-8.

Para se verificar os efeitos das alterações do processamento convencional, prepararam-se conjuntos de amostras aquecidos a diferentes temperaturas pós-exposição. Particularmente, para se obter um processo de baixo contraste, fez-se a etapa de PEB em apenas um degrau de temperatura, com cinco patamares testados: temperatura ambiente, 35°C, 45°C, 55°C e 65°C, utilizando-se um filme de SU-8 10 com espessura de $\sim 4,5\mu\text{m}$ sobre substrato de Si. Em contrapartida, para estruturas de alta razão de aspecto e espessuras próximas às utilizadas neste trabalho, o fabricante recomenda dois degraus de temperatura para o PEB, iniciando-se o aquecimento a 65°C por 1min com posterior aumento de temperatura em rampa até 95°C, na qual deve permanecer por 1min. A comparação entre os dois ciclos térmicos é apresentada na figura 4.11

FIG. 4.11 – Comparação entre os ciclos térmicos da etapa de PEB para se obter (a) estruturas de alta razão de aspecto e (b) processo de baixo contraste.

FIG. 4.12 – Arquivo de exposição usado no levantamento das curvas de contraste de filmes de resiste de SU-8 10 com $\sim 4,5\mu\text{m}$ de espessura. As doses de exposição variam de 0,05 a $31\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Para se levantar as curvas de contraste dos cinco conjuntos de amostra, os mesmos são primeiramente expostos usando o arquivo da figura 4.12. O arquivo é composto por retângulos com doses de exposição (número de elétrons idealmente incidente por unidade de área na superfície do resiste) variando de 0,05 a $31\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (ou $\mu\text{A}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$). Cada retângulo tem uma área suficientemente grande (em relação a α e a β) de forma que as doses de exposição e a absorvida em seu centro sejam aproximadamente iguais – lembra-se que isso é feito porque para se calcular uma estrutura 3D ou a correção do efeito de proximidade precisa-se da espessura revelada em função da dose absorvida em cada volume do resiste, embora na curva de contraste, em princípio, se tenha a informação das doses de exposição. Os retângulos têm dimensão lateral de $30\times 80\mu\text{m}$ e são separados por $40\mu\text{m}$ para se evitar a superposição da exposição de estruturas vizinhas.

Para cada valor de dose de exposição do arquivo da figura 4.12, ou número de elétrons que incidem por unidade de área no resiste, altera-se a solubilidade deste no revelador e, conseqüentemente, obtêm-se diferentes espessuras de retângulos após a revelação do filme, antes de se atingir a saturação. A figura 4.13 é uma foto das estruturas reveladas.

FIG. 4.13 – Vista de topo de uma amostra usada na determinação das curvas de contraste do processo. São preparados conjuntos para cada uma das 5 temperaturas de PEB.

Medindo-se com o perfilômetro a espessura dos retângulos da amostra após sua revelação e se utilizando as informações de graduação das doses dos mesmos, foram levantadas as curvas de contraste do processo do resiste SU-8 10 para as diferentes T_{PEB} , conforme apresentado na figura 4.14.

FIG. 4.14 –Curvas de contraste normalizadas para diferentes temperaturas de aquecimento pós-exposição de filmes de SU-8 10 de $\sim 4,5\mu\text{m}$.

Define-se o contraste do processo pela expressão: $\gamma = \frac{\bar{h}_s - \bar{h}_{\min}}{\log\left(\frac{D_s}{D_{\min}}\right)}$, em que $\bar{h}_s$, $\bar{h}_{\min}$, D_s e $D_{\min}$ são as alturas reveladas normalizadas para as doses de saturação e mínima alcançada pelo sistema, ou seja, o contraste é uma medida da taxa de variação da espessura revelada com a dose. Reduzindo-se a área sob o gráfico da figura 4.11a e se eliminando a segunda etapa do ciclo térmico com temperatura superior à T_g do SU-8 10, foi possível obter um processo de baixo contraste, com $\gamma < 1 \approx 0,7$, de acordo com as curvas apresentadas na figura 4.14. Isso significa que não há variação abrupta de espessura com a dose, característica desejada para a fabricação de estruturas multinível ou elementos microópticos.

Ainda, a partir da figura 4.14, os valores de sensibilidade apresentados de $\sim 2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (a sensibilidade é definida em resistes negativos como a dose em que a espessura remanescente de filme é metade da inicial) estão dentro da faixa desejada para o desenvolvimento de microdispositivos ópticos ($< 20\mu\text{C}/\text{cm}^2$) e mostram que os mecanismos de amplificação química e o grande número de grupos epóxi por molécula do SU-8 tornam-o cerca de duas ordens de grandeza mais sensível que o PMMA (para resistes positivos, como o PMMA, a

definição de sensibilidade difere um pouco, e é dada pela dose necessária para se remover completamente o filme), reduzindo em aproximadamente a mesma magnitude os tempos exposição.

Como as reações que formam as ligações cruzadas são conduzidas termicamente, menores T_{PEB} resultam em menores taxas de reação, reduzindo a insolubilidade do resiste, o que desloca a curva de contraste para a direita. Inversamente, para se ter uma dada espessura revelada, seria preciso incidir maior número de elétrons em um retângulo para se compensar a menor dose térmica. Na figura 4.14 pode se notar que até 45°C as curvas estão bastantes próximas umas das outras e que começa a haver um distanciamento entre as mesmas a partir de 55°C, que é a T_g (de regiões) do resiste sem (a formação de) ligações cruzadas. Pode-se explicar esse comportamento a partir do fato que a difusão em novolac dos ácidos (gerados pela incidência de elétrons) é controlada pela matriz polimérica dado o volume molar suficientemente grande dos mesmos, de maneira que para temperaturas pouco acima de T_g há uma mudança no regime de difusão – da descrição de Arrhenius para a de Williams-Landel-Ferry [61]. Assim, para temperaturas de PEB superiores à T_g , o coeficiente de difusão dos ácidos pode ser alterado ordens de magnitude [61], o que além de afetar a resolução e reduzir a janela do processo em relação ao PEB, torna o resiste mais sensível.

Com base nas observações anteriores, escolheu-se $T_{PEB} = 35^\circ\text{C}$ para o processo de fabricação das estruturas multinível, dado que a curva de contraste nessa temperatura apresenta maior faixa de alturas dentro da limitação de dose do sistema. Além disso, essa temperatura está mais afastada de T_g , o que tornaria o processo menos sensível a variações no PEB e teoricamente com melhor resolução. Por esse último critério (afastamento de T_g) poder-se-ia escolher a temperatura ambiente, porém esta teria flutuações e praticamente equivale a um processo sem PEB (na verdade pela proximidade das curvas de contraste não normalizadas para temperatura ambiente, 35°C e 45°C, esse conceito parece se estender para essas duas últimas).

Uma redução ainda mais acentuada do contraste poderia ser feita pela redução do tempo de 2min de revelação das amostras. Isso porque, as regiões com maior incidência de elétrons são mais insolúveis e, portanto, têm menor taxa de revelação. Assim, no tempo zero de revelação todas as regiões têm a espessura inicial do filme e a curva de contraste tem inclinação nula. Conforme o tempo de revelação passa, as regiões com doses próximas a de saturação (à

direita no eixo das abscissas) apresentam pouca redução de altura, enquanto as regiões com baixa quantidade de ligações cruzadas (à esquerda no eixo das abscissas) vão sendo reveladas a uma taxa maior e então diminuem mais rapidamente de espessura, de maneira que a inclinação da curva de contraste vai aumentando com o tempo de revelação. No entanto, a ação do revelador é bastante rápida, e fica difícil controlar o processamento. Além disso, a revelação incompleta resulta em uma superfície de resiste visualmente rugosa, e menores tempos de revelação produzem menor faixa de espessuras remanescentes (dada a limitação em frequência do sistema).

Voltando-se à figura 4.14 e ao arquivo de exposição da figura 4.12 utilizado para o levantamento de suas curvas, embora se consiga a melhor combinação entre faixa de espessuras reveladas e estabilidade do processo de baixo contraste para $T_{PEB} = 35^{\circ}\text{C}$, percebe-se que a limitação em frequência de varredura do sistema impõe uma dose mínima de exposição (ao se fixarem a corrente e os passos de escrita) e, conseqüentemente, uma restrição à janela do processo.

A dose mínima pode ser obtida por: $D_{\min} = \frac{1}{f_{\max}} I / X \cdot Y$ [56], expressão análoga à equação

7, em que $f_{\max}$ é a frequência máxima de varredura de 500kHz do sistema, I , a corrente e X e Y são os passos de exposição nas respectivas direções. Os passos X e Y são múltiplos do elemento de área (*pixel*) do conversor digital-analógico do sistema de escrita e, como dito anteriormente, suas dimensões são escolhidas para serem menores ou iguais à metade do diâmetro do feixe, devido ao espalhamento direto. O *pixel* do conversor varia de acordo com a dimensão do campo de escrita do arquivo de exposição e é dado pela relação desta com o número de pontos endereçados pelo sistema (50001 em cada direção). Para o arquivo da figura 4.12, utilizado para o levantamento das curvas de contraste, cujo campo de escrita é de $800\mu\text{m} \times 800\mu\text{m}$, tem-se um *pixel* de 16nm de lado ($800\mu\text{m}/50000$). No levantamento dessas curvas adotou-se um passo de feixe de 48nm (preenchimento de 3 em 3 *pixels* nas duas direções) e 10pA de corrente. Com essa configuração do sistema de escrita, tem-se uma dose mínima de $\sim 1\mu\text{C}/\text{cm}^2 \approx \frac{1}{500\text{kHz}} \cdot 10\text{pA} / (48\text{nm})^2$, o que se confirma pela inclinação quase

horizontal das curvas de contraste da figura 4.14 para doses que estariam abaixo desse valor. Isso equivale a uma espessura mínima revelada entre 10% e 20% da máxima para o processo com $T_{PEB} = 35^{\circ}\text{C}$. Para se ampliar a faixa de espessuras reveladas além desse limite inferior e

se manter o baixo contraste, faz-se necessário alterar conjuntamente a corrente e o passo de exposição de 10pA e 48nm.

Decidiu-se então, fazer um novo levantamento da curva de contraste para $T_{PEB} = 35^{\circ}\text{C}$. Nessas exposições adotaram-se os mesmos passos X-Y e corrente de feixe utilizados na determinação dos parâmetros de proximidade, 32nm e 1pA respectivamente. Além de alcançarem doses menores com essa configuração, tal escolha é feita porque o passo de exposição pode influenciar na dose absorvida por unidade de área e porque diferentes valores de corrente resultam em mudança correspondente do diâmetro do feixe de elétrons (a densidade de corrente por unidade de área de feixe é constante), o que influi principalmente no valor (determinação) de α , bem como pode alterar a curva de contraste do processo. Com esses parâmetros de exposição são obtidas doses de até $0,2\mu\text{C}/\text{cm}^2$, enquanto que empregando aqueles utilizados nos levantamentos anteriores de curva de contraste (48nm x 48nm, 10pA), tinha-se a limitação inferior de $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Em troca, o tempo de exposição é ~4,4 vezes maior dado que a limitação em frequência do sistema exige uma diminuição de corrente, que é parcialmente compensada pelo ganho com menor passo de exposição. Deve-se ressaltar que o diâmetro do feixe ainda é maior que o passo, pois senão o processo não seria homogêneo.

A continuidade do trabalho se deu utilizando a formulação mais recente do resiste SU-8 (SU-8 2002, que usa ciclopentanona como solvente), com melhores propriedades de cobertura e adesão ao substrato (anteriormente se usou o resiste SU-8 10, formulado em GBL). Para esse conjunto de exposição, as geometrias retangulares foram substituídas por círculos considerando-se a simetria radial do efeito de proximidade. Além disso, alguns cuidados adicionais foram tomados, como em relação à configuração no PROXY-WRITER da sequência em que cada estrutura ou elemento é exposto, dado que a corrente pode sofrer redução em exposições mais prolongadas. Como medida de averiguação, determinados círculos foram repetidos em diferentes localizações do arquivo, de maneira que sejam expostos em momentos diferentes, indicando eventuais alterações na corrente por diferenças de espessuras (o que também permite que se aplique um fator de correção).

Fez-se então um novo levantamento da curva de contraste do processo do resiste SU-8 2002 com $T_{PEB} = 35^{\circ}\text{C}$ (figura 4.15) obtendo-se um valor de $\gamma \approx 0,58$, um pouco abaixo dos ~0,7 obtidos anteriormente.

FIG. 4.15 – Curva de contraste do processo empregando o resiste SU-8 2002, $T_{PEB} = 35^{\circ}\text{C}$, passo de exposição de $32\text{nm} \times 32\text{nm}$ e corrente do feixe de 1pA .

Como se pode ver na figura 4.15, não foi possível medir os pontos da curva de contraste abaixo de $3,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$, que é $\sim 25\%$ da dose de saturação ($\sim 13\mu\text{C}/\text{cm}^2$), embora as doses tenham sido alcançadas. Para doses de exposição inferiores àquela, a dureza do resiste não é suficiente para resistir à força mínima de $10\mu\text{N}$ exercida pela ponta do perfilômetro. De acordo com princípio de reciprocidade descrito em [15], ao se expor uma estrutura com dimensão lateral superior ao alcance dos elétrons retroespalhados (por exemplo, um círculo de $50\mu\text{m}$ de diâmetro e sendo $\beta \approx 4\mu\text{m}$), o ponto central da estrutura recebe uma intensidade de exposição dada pela integral da função de proximidade $I(r)$ (dupla gaussiana) na área geométrica de exposição, ou seja, numericamente equivalente ao volume definido sob a função de distribuição de intensidade de exposição na área sensibilizada. Assim, doses próximas ao limite inferior significam uma intensidade absorvida na região central de cada estrutura cerca de duas ordens de grandeza inferior àquela quando se usa a dose saturação (já que a quantidade de elétrons incidente por unidade de área no resiste segue essa relação). Tal diferença é ainda acentuada pela subsequente amplificação química (reduzida em T_{PEB} baixa), onde estruturas com menor incidência de elétrons geram menor quantidade de moléculas de ácido forte, sendo que tais moléculas que durante a etapa de aquecimento pós-exposição difundem-se catalisando um menor número de ligações químicas cruzadas. Segue-se, que as estruturas utilizadas para se levantar os pontos próximos ao limite inferior da curva de contraste apresentam maior rugosidade e menor resistência mecânica.

A figura 4.16 mostra uma das estruturas exposta com $0,7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ cuja medida de altura não foi incluída na curva de contraste. Observa-se uma rugosidade elevada – visualmente parece ser próxima à espessura do disco - assim como o arraste sofrido quando se tentou medir sua espessura com o perfilômetro. Ambos os fenômenos são consequência da baixa densidade de ligações cruzadas formadas na etapa de aquecimento pós-exposição da amostra.

FIG. 4.16 – Círculo de diâmetro de cerca de $50\mu\text{m}$ exposto com $0,7\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Pode-se ver a rugosidade e a marca de arraste horizontal promovido pela ponta do perfilômetro, decorrentes da baixa dose usada.

Considerando-se que entre os $3,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (25% saturação) e a dose mínima alcançável ($0,2\mu\text{C}/\text{cm}^2$) com a configuração adotada no sistema se tem uma variação correspondente de espessura revelada de $\sim 1\mu\text{m}$, ou aproximadamente metade da variação de espessura possível de se obter com o filme de $\sim 2,4\mu\text{m}$ utilizado no levantamento da curva, decidiu-se buscar métodos de medida de espessura alternativos ao perfilômetro. Utilizou-se um AFM modelo Nanoscope da Digital Instruments no modo contato para varrer a topografia das estruturas da amostra de determinação da curva de contraste (figura 4.17). A força empregada pela ponta do equipamento é $\ll 1\mu\text{N}$ e a área de varredura de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$.

FIG. 4.17 – Medidas topográficas com AFM modo contato: (a) 2,402 μm para 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) 1,578 μm para 1,1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) 909,88nm para 1,5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) 1,380 μm para 1,9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

A medida de 2,402 μm de altura de uma estrutura dura (exposta com 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, dose bastante superior a de saturação) se revelou relativamente confiável (figura 4.17a) e está próxima ao valor de 2,378 μm obtido com o perfilômetro. No entanto, a realização de medidas nas estruturas expostas com doses baixas (motivo do emprego dessa técnica) voltou a provocar

arraste – provavelmente pela reduzida área de agudeza atômica da extremidade da ponta de prova que impõe pressão elevada - e a produzir resultados incoerentes (figuras 4.17b a 4.17d) – isto é, espera-se que para pontos mais próximos ao limite inferior da curva de contraste a inclinação da mesma se torne maior ou permaneça igual, e com tais medidas se observa o contrário (forma-se um “joelho” na curva acrescentando-se esses pontos, semelhante ao que se vê na figura 4.14, cuja faixa de medidas é distorcida pelo arraste produzido pelo perfilômetro): os $1,578\mu\text{m}$ medidos para dose de exposição do círculo de $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ representam comportamento inverso ao esperado em uma curva de contraste; $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ produzir $909,88\text{nm}$, coloca o ponto dentro da extrapolação da curva obtida com as doses mais altas, mas se observa excessivo arraste o que põe em dúvida a medida; e $1,380\mu\text{m}$ novamente parece ser um valor excessivo para uma dose de $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

4.2.2 Rugosidade do Filme de Resiste Revelado

Voltou-se então para a medida de rugosidade das estruturas expostas com doses inferiores a 25% da de saturação. A figura 4.18 apresenta as imagens obtidas com o AFM em modo contato junto aos dados de rugosidade.

FIG. 4.18 – Medidas de rugosidade de superfícies expostas com (a) $0,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) $0,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

(cont.) FIG. 4.18 – Medidas de rugosidade de superfícies expostas com (a) $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) $0.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) $1.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $1.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) $1.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

(4.18d)

(4.18e)

(cont.) FIG. 4.18 – Medidas de rugosidade de superfícies expostas com (a) $0,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) $0,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

A rugosidade da superfície observada pode advir do substrato, da uniformidade (de cobertura e sensibilidade) do resiste, do processo de revelação e do controle sobre a exposição [3]. Dentre as diversas medidas que se obtêm por análise de rugosidade, as mais comuns são:

- Rugosidade RMS (R_q): fornece o desvio padrão dos valores de z dentro de uma dada

área: $R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}}$, em que Z_{ave} é o valor médio de Z na área, Z_i é o valor de

cada um dos N elementos;

- Rugosidade Média (R_a): representa a média aritmética dos desvios do plano central:

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N |Z_i - Z_{cp}|}{N}, \text{ sendo } Z_{cp} \text{ o valor de } z \text{ do plano central; e}$$

- Valor pico-a-pico (R_{max}): a diferença de altura entre os pontos mais alto e mais baixo da superfície com relação ao plano médio.

Informações adicionais sobre os dados da superfície analisada advêm do histograma que fornece valores de profundidade pela quantidade de ocorrência de cada uma delas.

A Tabela VI resume os dados de rugosidade RMS dos círculos expostos na determinação de curvas de contraste com doses próximas ao limite inferior do sistema. O valor das espessuras remanescentes é estimado a partir da extrapolação da curva de contraste da figura 4.15.

TABELA VI – Valores de rugosidade RMS obtidos por medidas com AFM para estruturas (largas) expostas em SU-8 2002 com doses inferiores a $2\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Dose ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	R_q (nm RMS)	$Z_{extrapolada}$ (nm)	$R_q / Z_{extrapolada}$
0,5	67,7	770	9%
0,9	42,7	899	5%
1,1	28,0	960	3%
1,5	8,23	1074	1%
1,9	4,96	1179	0,4%

Para a dose de $0,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ vê-se que a rugosidade é bastante elevada, cerca de 9% (67,7nm RMS) da altura de resiste (770nm) estimada fazendo-se a extrapolação da curva de contraste. Para $0,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ esse valor é inferior a 5% da espessura (42,7nm RMS em 899nm), e continua a cair para cerca de 3% (28nm RMS em 0,96 μm) com $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$, <0,8% (8,2nm RMS em 1,07 μm) em $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e ~0,4% (4,95nm RMS em 1,18 μm) em $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Os elementos ópticos difrativos devem ter controle de altura de cada nível melhor do que 5% e rugosidade RMS de superfície menor que $\lambda/20$ (~40nm para $\lambda = 800\text{nm}$) [3]. Maior rugosidade significa a produção de ordens maiores de difração e conseqüente redução de eficiência do dispositivo.

Do ponto de vista desses critérios, os valores de rugosidade obtidos são adequados até uma espessura revelada de 900nm e crescem significativamente se reduzindo a altura. Ainda, a baixa dureza dessas estruturas põe em dúvida a confiabilidade da utilização do relevo revelado em resiste como dispositivo final.

4.2.3 Tratamento Térmico do Filme de Resiste Revelado

A fim de melhorar as características de rugosidade e dureza tentou-se então uma etapa de tratamento térmico das estruturas. A T_g de cada disco usado no levantamento das curvas de contraste varia conforme o número de ligações cruzadas formadas no PEB, segundo os graus de exposição. Considerando-se que o PEB foi realizado a uma temperatura baixa, parte dos discos apresenta baixa densidade de ligações cruzadas. Submeteu-se então a amostra com tais estruturas a um aquecimento a 270°C por 23h. Durante esse ciclo térmico ocorre a formação de novas ligações cruzadas enrijecendo o SU-8 (*hardbake*) e um processo de escoamento térmico (*reflow*). Verificou-se que as estruturas se tornaram resistentes à ponta do perfilômetro e, visualmente, parece haver uma pequena redução de rugosidade, além de redução de espessura, esta última indicada pela mudança de coloração na figura 4.19 (o material sofre um pequeno espalhamento de regiões mais altas dentro de uma estrutura para as mais baixas, equalizando a topografia).

FIG. 4.19 – (a) Visão geral de alguns discos de levantamento de curvas de contraste antes da etapa de tratamento térmico (b) após o aquecimento a 270°C por 23h nota-se a mudança de coloração (espessura) dos mesmos (c) em detalhe a estrutura exposta com 1,1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) a rugosidade parece ser reduzida com a cura.

Na figura 4.20 é apresentada a curva de contraste obtida após o tratamento térmico e sua comparação com aquela da figura 4.15. Há uma redução significativa da espessura das estruturas – antes saturada em $\sim 2,4\mu\text{m}$ agora, em $\sim 1,4\mu\text{m}$ – como resultado do escoamento (*reflow*). Ainda, mesmo com a proximidade das curvas normalizadas (figura 4.20b), nota-se um aumento do contraste do processo quando se utiliza o tratamento térmico, indo-se de $\gamma \approx 0,58$ para $\gamma \approx 0,68$. Por outro lado, a formação de ligações cruzadas no processo de aquecimento após a revelação (*hardbake*) provocou o aumento da dureza das estruturas expostas com doses inferiores aos 25% da dose de saturação, tornando-as resistentes à pressão exercida pela ponta do perfilômetro e possibilitando a medida de espessura das mesmas. Dessa forma, diferentemente do processo sem tratamento térmico, a curva de contraste passa a abranger toda a faixa de doses de exposição – da mínima de 0,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ até 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (como se pode observar na figura 4.20a, chega-se a uma espessura mínima com 0,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ embora a limitação teórica inferior do sistema para corrente de 1pA e passo de exposição de

32nm seja de $0,2\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Pela proximidade das curvas normalizadas conclui-se que a extrapolação da curva anterior ao tratamento térmico é uma aproximação válida.

(4.20a)

(4.20b)

FIG. 4.20 – Curva de contraste do processo empregando o resiste SU-8 2002, $T_{PEB} = 35^\circ\text{C}$, passo de exposição de $32\text{nm} \times 32\text{nm}$ e corrente do feixe de 1pA (a) após aquecimento a 270°C por 23h (b) comparação com a curva sem tratamento térmico (as espessuras remanescentes são normalizadas e o eixo de doses está em escala linear).

Na figura 4.21, tem-se os dados de rugosidade e as imagens obtidas após o tratamento térmico das estruturas expostas com doses inferiores a 25% da de saturação, utilizando o AFM em modo contato.

(4.21a)

(4.21b)

FIG. 4.21 – Medidas de rugosidade de superfícies expostas com (a) $0,7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) $0,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ após tratamento térmico. Há redução significativa dos valores absolutos. Notar que na Fig. 4.18 a escala em z é de $300\text{nm}/\text{div}$ e nesta figura, $100\text{nm}/\text{div}$.

(4.21c)

(4.21d)

(cont.) FIG. 4.21 – Medidas de rugosidade de superfícies expostas com (a) $0,7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) $0,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ após tratamento térmico. Há redução significativa dos valores absolutos. Notar que na Fig. 4.18 a escala em z é de $300\text{nm}/\text{div}$ e nesta figura, $100\text{nm}/\text{div}$.

(4.21e)

(cont.) FIG. 4.21 – Medidas de rugosidade de superfícies expostas com (a) $0,7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b) $0,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c) $1,1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) $1,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ após tratamento térmico. Há redução significativa dos valores absolutos. Notar que na Fig. 4.18 a escala em z é de $300\text{nm}/\text{div}$ e nesta figura, $100\text{nm}/\text{div}$.

Na Tabela VII se comparam os valores de rugosidade RMS antes e após o tratamento térmico a 270°C por 23h dos círculos expostos na determinação de curvas de contraste com doses próximas ao limite inferior do sistema.

TABELA VII – Valores de rugosidade RMS antes e após o tratamento térmico a 270°C por 23h obtidos por medidas com AFM para estruturas (largas) expostas em SU-8 2002 com doses inferiores a $2\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Dose ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	R_q (nm RMS)	$R_{q_{tt}}$ (nm RMS)	$R_q / Z_{\text{extrapolada}}$	$R_{q_{tt}} / Z_{tt}$
0,9	42,7	6,19	4,7%	2,4%
1,1	28,0	3,87	2,9%	1,2%
1,5	8,23	1,77	0,8%	0,4%
1,9	4,96	1,51	0,4%	0,3%

A partir dos dados da Tabela VII, conclui-se que o tratamento térmico reduz significativamente a rugosidade do resiste revelado, absoluta e relativamente (dada a decorrente redução de espessura das estruturas). Observa-se que além de reduzir a rugosidade, o processo de aquecimento prolongado em temperatura elevada pode ser usado para a suavização da transição entre os níveis de uma estrutura 3D e para aumentar a dureza de

regiões com baixos níveis de exposição, no caso de se utilizar a estrutura em resiste como dispositivo final. Poder-se-ia sugerir que para se ter um processo produzindo estruturas menos rugosas e com maior dureza se fizesse o PEB a 65°C, já que em se aumentando T_{PEB} forma-se maior número de ligações cruzadas para as mesmas doses de exposição. Todavia, como a sensibilidade também aumenta, para se manter a faixa de variação de espessura revelada, ter-se-ia que reduzir os níveis inferiores de dose, recaindo-se no problema.

4.3 Determinação da Taxa de Revelação

Devido à dificuldade em se examinar o efeito de proximidade em litografia por feixe de elétrons apenas por análise experimental, faz-se necessário o uso de técnicas de simulação do perfil tridimensional do resiste revelado que prevêem o resultado final para qualquer estrutura tridimensional de interesse. A fidelidade do perfil calculado por simulação depende fortemente dos parâmetros usados, particularmente, dos parâmetros de exposição e revelação [39]. O modelo padrão de revelação de Mack para resistes amplificados quimicamente é dado pela seguinte equação [39]:

$$r = r_{\max} \frac{(a+1)m^{n_d}}{a+m^n} + r_{\min}, \quad m = e^{-CE}, \quad a = \frac{(n_d+1)}{(n_d-1)} m_{TH}^{n_d},$$

em que $r_{\max}$ é a taxa máxima de revelação para o resiste não exposto, $r_{\min}$, a taxa de revelação mínima para as áreas completamente expostas (dose de saturação), m , a concentração relativa das espécies sensíveis à radiação, E , a energia depositada por unidade de volume em dado ponto, C , a constante de taxa de exposição (obtida dividindo a constante C de litografia óptica pelo coeficiente de absorção óptica do resiste), n , a seletividade de dissolução (proporcional ao contraste) e, m_{TH} , o valor de limiar de m . Portanto, para se determinar $r_{\max}$, $r_{\min}$, m , n_d , C e m_{TH} , experimentalmente deve-se conseguir medir (no banho de revelação) a variação da espessura do resiste com o tempo (a taxa de revelação r). Isso pode ser feito com um interferômetro.

A medida da espessura de um filme sobre um substrato especular pode ser feita utilizando um interferômetro, cujo arranjo desenvolvido neste trabalho é mostrado na Figura 4.22. O arranjo é composto por uma fonte de laser, um espelho semi-reflexivo com micrômetro para

rotacionamento, uma cuba para suporte da amostra, uma seringa para injeção do revelador, dois fotodetectores e um circuito para tratamento dos sinais, que são observados em um osciloscópio. A medição da taxa de revelação é realizada comparando-se as intensidades refletida do feixe laser pela amostra com aquela diretamente proveniente da fonte. Após a injeção de revelador na cuba, conforme este entra em contato com o resiste e a frente líquido/filme avança, a intensidade refletida pelo substrato varia em função do tempo, enquanto aquela captada pelo fotodetector de referência diretamente da fonte permanece constante. O período das oscilações varia com a taxa de revelação, de forma que um sinal em onda seja observado no osciloscópio.

Fig. 4.22 – Arranjo desenvolvido para se medir a variação da espessura de um filme de resiste em função do tempo: (a) diagrama interferômetro (b) osciloscópio e montagem (c) montagem em detalhe.

(4.22b)

(4.22c)

(cont.) Fig. 4.22 – Arranjo desenvolvido para se medir a variação da espessura de um filme de resiste em função do tempo: (a) diagrama interferômetro (b) osciloscópio e montagem (c) montagem em detalhe.

A Figura 4.23 mostra os gráficos obtidos com o interferômetro da intensidade refletida pelo tempo (ambos em unidades arbitrárias) para os resists SNR200 e SU-8.

(4.23a)

(4.23b)

Figura 4.23 – Figuras de interferência obtidas com interferômetro para (a) SNR200 e (b) SU-8.

Como se observa na Figura 4.23a, o sistema desenvolvido para medição de taxa de revelação foi aplicado com sucesso ao SNR200. Formou-se uma figura de interferência senoidal a partir da qual é possível se obter as diferentes taxas de revelação do resiste para filmes com diferentes níveis de exposição. Conclui-se que a ação do revelador ocorre de maneira homogênea sobre a superfície do filme.

Por outro lado, não foi possível obter uma figura de interferência com o perfil adequado para o resiste SU-8 (figura 4.23b). Imagina-se que isso se deve à ação muito mais rápida do revelador de SU-8 (para o qual não há solvente como para o do SNR200) que produziria uma frente líquido/ filme avançando de forma irregular. Uma das maneiras de se contornar tal

problema seria pela preparação de filmes mais espessos, o que também não produziu resultados satisfatórios.

4.4 Fabricação de Estruturas 3D

Nesse capítulo, o processo e o método desenvolvidos nas seções anteriores são aplicados para a fabricação de uma estrutura tridimensional equivalente a uma lente de Fresnel (refrativa/difrativa) dentro das especificações requeridas para microdispositivos ópticos, empregando-se um filme de SU-8 2002 de $2,4\mu\text{m}$ sobre substrato de Si. Utilizam-se os dados de espessura remanescente x dose absorvida da curva de contraste para gerar um arquivo gráfico com a distribuição de doses correspondente ao perfil da geometria escolhida; e com os parâmetros de proximidade determinados pelo método experimental, se expõe o arquivo utilizando o programa PROXY-WRITER. Por fim, após a exposição, a amostra é submetida a 3 etapas de aquecimento: a primeira a $T_{PEB} = 35^\circ\text{C}$, abaixo de $T_g = 55^\circ\text{C}$, para se obter baixo contraste; a segunda, acima de T_g , para aumentar a dureza da estrutura revelada; e a última, a 270°C por tempo prolongado, para reduzir a rugosidade da superfície do resiste a ser utilizado como dispositivo final. São apresentadas as imagens obtidas da estrutura 3D por microscopia eletrônica e ótica.

A estrutura tridimensional fabricada tem um perfil topográfico para utilização como uma lente de Fresnel e é composta por cinco regiões mais externas em rampa e uma central em círculo – figura 4.24. Todas as regiões são discretizadas em n níveis ($n = 16$, exceto na região mais interna em que $n = 20$) que são anéis concêntricos com as doses atribuídas de acordo com a extrapolação da curva de contraste da figura 4.15, antes do escoamento térmico. As cinco regiões mais externas têm a mesma seção transversal, e a estrutura é exposta em um filme de SU-8 2002 de $\sim 2,4\mu\text{m}$ de espessura sobre substrato de Si. A modulação de altura se estende na faixa de $0,8\mu\text{m}$ a $2,3\mu\text{m}$, sendo assim 100nm a diferença de altura projetada entre cada degrau, cada qual com largura de $0,5\mu\text{m}$, totalizando $100\mu\text{m}$ de diâmetro. Para sua fabricação foram realizadas as etapas descritas a seguir.

(4.24a)

(4.24b)

FIG. 4.24 – Estrutura semelhante a uma lente de Fresnel projetada em CAD: (a) seção transversal (b) vista em ângulo. A estrutura é composta por 100 anéis concêntricos de $0,5\mu\text{m}$ de lado e 100nm de altura; o diâmetro total é de $100\mu\text{m}$.

Os procedimentos de preparação da amostra se iniciam com a **limpeza RCA reduzida** da lâmina de silício de orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ cortada em $15\text{mm} \times 15\text{mm}$. Após a limpeza, a lâmina é submetida a banho em IPA por 5min a 80°C para desidratação e, em seguida, coberta com o SU-8 2002 (1ml de resiste por polegada de diâmetro do substrato). A **distribuição homogênea do resiste** é feita com a seguinte sequência no tempo de patamares e rampas de rotações do prato giratório (*spinner*): *rpm1*: 500, *ramp1*: 5s, *time1*: 1s; *rpm2*: 2000, *ramp2*: 5s, *time2*: 30s; em que o prato giratório, partindo de uma velocidade inicial, sobe em rampa por *ramp* segundos e alcança *rpm* rotações por minuto, permanecendo neste patamar de velocidade por *time* segundos.

A lâmina coberta por resiste é então levada a uma placa térmica em que é aquecida por contato para a evaporação do solvente do filme. Esse **aquecimento antes da exposição (*soft bake*)** se inicia a 65°C durante 1min e a temperatura é incrementada em rampa até 95°C , em que permanece por 2min. Deixa-se a amostra resfriar lentamente à temperatura ambiente para

evitar a formação de trincas no filme. Temperaturas iniciais de *soft bake* mais baixas resultam em evaporação do solvente a uma taxa mais controlada, melhorando a uniformidade da cobertura e a adesão ao substrato [34].

Após o *soft bake* a amostra é levada ao microscópio eletrônico de varredura para realização da **exposição** do SU-8/Si a partir de um arquivo gráfico de base de dados da estrutura 3D. O arquivo tem um campo de escrita de $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ e para sua construção, primeiramente foi desenhada a geometria semelhante a uma lente de Fresnel em um sistema de CAD conforme a Figura 4.24. Em seguida, as dimensões geométricas são convertidas em uma escala de doses de acordo com a curva de contraste da Figura 4.15, cujos dados são ajustados a uma função do tipo $H(x, y) = h_s - A_o \exp(-T(x, y)/t_o)$, em que $T(x, y)$ são as doses de exposição correspondentes à altura de cada elemento de área a ser revelada $H(x, y)$, com $h_s = 24098$, $A_o = 18173$ e $t_o = 4,8714$. Chega-se assim, ao arquivo de exposição da Figura 4.25. As etapas de tratamento do arquivo gerado em CAD, incluindo a conversão de dados de altura em doses e a posterior conversão da base de dados em um formato para leitura pelo PROXY (.GDB e .ELM) foi feita com o desenvolvimento neste trabalho de rotinas de cálculo de suporte ao programa PROXY.

FIG. 4.25 – Tela do software NanoMaker com o arquivo gráfico utilizado para escrita de estrutura semelhante a uma lente de Fresnel. A escala de doses à direita da estrutura é dada em porcentagem em relação a $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Segue-se então a exposição no MEV utilizando-se 30keV de tensão de aceleração, abertura de 200 μ m, 1pA de corrente, passo de exposição do arquivo gráfico em 32nm e os parâmetros do efeito de proximidade obtidos pelo método experimental: $\alpha = 270$ nm (na profundidade de 1,6 μ m, correspondente à menor espessura revelada de 0,8 μ m do filme de 2,4 μ m sem *reflow*), $\beta = 4\mu$ m e $\eta = 0,7$ (este último obtido com filme fino).

Passados 10min da conclusão da exposição (tempo de espera), a amostra é submetida a uma nova etapa de aquecimento (**PEB**), a $T_{PEB} = 35^{\circ}\text{C}$ por 1min, em que ocorrem os fenômenos de difusão das moléculas de ácidos geradas pela incidência de elétrons e a formação de ligações cruzadas.

Após o aquecimento pós-exposição (PEB) aguarda-se 1min para se fazer a **revelação** das estruturas em resiste, que é realizada por imersão com agitação moderada no revelador SU-8 Developer (PGMEA puro) por 2min. Em seguida, a amostra é **enxaguada** em IPA, que agiliza a evaporação do revelador, e **secada** com um jato leve de N_2 .

A amostra é então submetida a um processo de aquecimento em rampa, em que passa por **processo de cura (hardbake)** a uma temperatura acima de T_g do material exposto, até se atingir 270 $^{\circ}\text{C}$, temperatura em que a amostra é estabilizada por 23h e ocorre o **escoamento térmico (reflow)** do filme revelado. A cura é realizada a fim de se melhorar as propriedades mecânicas das estruturas reveladas, estabelecendo a formação de novas ligações cruzadas; com o escoamento térmico, melhora-se a rugosidade da superfície da estrutura 3D final revelada. Após o *reflow*, as espessuras da estrutura estão entre o valor mínimo de 0,2 μ m e máximo de 1,3 μ m, região linear da curva de contraste da figura 4.20a, e para o projeto do dispositivo se utiliza a correspondência entre as alturas desta curva e daquela de contraste da figura 4.15 (sem tratamento térmico).

A Figura 4.26 apresenta as imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura e com microscópio ótico da estrutura 3D fabricada. Observa-se que foi possível obter um perfil qualitativamente próximo do projetado, com ausência de deformações excessivas provocadas pela exposição de regiões distintas próximas e pelo espalhamento do feixe direto. Nota-se uma superfície com relevo contínuo, aparentemente sem separação entre os degraus que compõem as rampas e se observam transições relativamente abruptas entre os cinco conjuntos de anéis externos além do disco central. Ainda, visualizam-se algumas ranhuras na

estrutura revelada que decorrem de procedimentos de escrita da placa conversora digital-analógico do MEV. Para uma análise mais detalhada da topografia da estrutura, faz-se necessário uma etapa de medição de seu perfil. Para tanto, foram testadas duas técnicas, a perfilometria e a microscopia por força atômica. A primeira não se mostrou aplicável dado que a haste da ponta do perfilômetro tem dimensão lateral ($12\mu\text{m}$) superior ao espaçamento dos anéis, impossibilitando o acompanhamento e levantamento do perfil; e o emprego da segunda não apresentou resultados confiáveis quando se tem que varrer áreas contínuas superiores a algumas dezenas de micra.

(4.26a)

FIG. 4.26 – Imagens do elemento óptico difrativo (a-c) microscópio eletrônico de varredura (d-e) microscópio ótico.

(4.26b)

(4.26c)

(cont.) FIG. 4.26 – Imagens do elemento óptico difrativo (a-c) microscópio eletrônico de varredura (d-e) microscópio ótico.

(4.26d)

(4.26e)

(cont.) FIG. 4.26 – Imagens do elemento óptico difrativo (a-c) microscópio eletrônico de varredura (d-e) microscópio ótico.

Deve-se observar que a estrutura 3D desenvolvida apresenta desvios da altura projetada pelo efeito dos elétrons retroespalhados no substrato de Si e das dimensões laterais pela abertura

do feixe conforme penetra o resiste e de exposição entre estruturas adjacentes. Dessa forma, a dose de exposição $T(x,y)$ obtida pela equação de ajuste dos dados de espessura revelada $H(x,y)$ da curva de contraste é diferente daquela que deveria ser idealmente absorvida $D(x,y)$ em cada ponto. Para se minimizar a diferença entre $T(x,y)$ e $D(x,y)$ provocada pelo efeito de proximidade é necessário aplicar uma rotina de correção do efeito ao arquivo usado para a exposição, que faz parte de um módulo adicional do PROXY não disponível no Laboratório. Esse módulo realiza a rotina de cálculo de correção para que ocorra uma absorção de doses uniforme em cada anel da estrutura 3D. Para tanto, calcula-se inicialmente a distribuição de doses absorvida para uma dose de exposição igual àquela sem correção $T_1(x,y) = D(x,y)$. Isso é feito pela convolução da função de proximidade $I(x,y,z)$ com $T_1(x,y)$, chegando-se a uma nova distribuição $D_1(x,y)$. Após esse cálculo, usa-se $D_1(x,y)$ para se obter uma dose de exposição mais adequada, dada por:

$$T_2(x, y) = T_1(x, y) + (1 + \eta) * (D(x, y) - D_1(x, y))$$

Em seguida, novamente é feita a convolução com a função dupla gaussiana, agora calculada com a dose de exposição $T_2(x,y)$, que levará a uma distribuição $D_2(x,y)$. Esse procedimento é repetido iterativamente até se obter uma distribuição de doses absorvida suficientemente próxima daquela desejada $D(x,y)$ [27], que minimize o desvio de altura revelada daquela projetada e para que se alcance a resolução lateral determinada.

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho desenvolveu-se um processo de litografia por feixe de elétrons para a fabricação de elementos microópticos ou estruturas multinível empregando-se o resiste negativo amplificado quimicamente SU-8, com uma única etapa de exposição.

Fabricou-se uma estrutura como prova de conceito com 16 níveis de altura em um filme de 2,4 μ m de espessura, com rugosidade máxima $< \lambda/20 = 40\text{nm}$ (após etapa de escoamento térmico). Para tanto, foi necessário fazer o estudo e determinação dos parâmetros de proximidade da amostra / processo, bem como propor e desenvolver um novo processamento para o SU-8.

Os parâmetros de proximidade foram determinados com o objetivo de modelar, controlar e minimizar o fenômeno de espalhamento dos elétrons decorrente do choque com a estrutura molecular do resiste e o retroespalhamento com o substrato (Si). Determinaram-se assim as duas gaussianas dadas por α e β , e a relação entre suas intensidades η , experimentalmente e por simulação Monte Carlo empregando-se resistes de espessuras variadas, equivalente ao levantamento para diferentes profundidades de um resiste espesso. Chegou-se a um diâmetro de feixe do microscópio eletrônico de varredura com FWHM de 128nm na superfície do resiste, valor provavelmente superestimado, já que em sua determinação estão envolvidos outros fenômenos que não somente aqueles decorrentes do espalhamento dos elétrons na amostra, como a difusão de ácidos gerados com a incidência de elétrons. Confirmou-se que a abertura do feixe aumenta com a profundidade no filme seguindo a relação $\alpha^2 \propto h^3$, até chegar a 800nm (diâmetro FWHM) na interface resiste / substrato (2,4 μ m profundidade), conseguindo-se uma resolução lateral melhor do que 1 μ m. Conclui-se também que o mecanismo de amplificação química, assim como a densidade e a composição química do resiste, alteram a resolução da litografia por feixe de elétrons. Confirmaram-se os valores de β e η apresentados na literatura para substrato de Si e que ambos dependem fracamente do material do resiste. β tem dimensão (4 μ m) $\gg \alpha$ e, como principal efeito, alterar o nível de doses absorvido ao longo do resiste, influenciando o controle sobre alturas reveladas. Não foi possível ajustar exatamente os dados obtidos para β por Monte Carlo a uma gaussiana, concluindo-se que para tanto seria necessário a utilização de métodos mais adequados para a separação ou definição da ação dos elétrons retroespalhados, o que não estava disponível no

simulador utilizado. O valor de η (0,7) foi confirmado através da simulação Monte Carlo e se concluiu que o método experimental empregado é adequado apenas para filmes finos ($< 1\mu\text{m}$), podendo produzir medições incorretas para resistes espessos.

Na alteração do processamento convencional do SU-8 realizou-se a etapa de aquecimento pós-exposição em um único degrau de temperatura (35°C), abaixo daquela de transição vítrea do resiste (55°C), conseguindo-se um processo de baixo contraste ($\lambda \sim 0,6 < 1$) e com boa estabilidade e, portanto, com melhor controle sobre a variação de espessura das estruturas reveladas. Ainda, a sensibilidade obtida ($2\mu\text{C}/\text{cm}^2$), está uma ordem de grandeza melhor do que o limite da especificação para o desenvolvimento de dispositivos microópticos, o que significa redução dos tempos de exposição na mesma magnitude. A obtenção de um processo de baixo contraste através da redução de energia no PEB teve como resultado estruturas reveladas com baixa resistência mecânica e superfície rugosa ($> 40\text{nm}$) para as doses/espessuras mais baixas. Para se conseguir melhorar essas características, desenvolveu-se uma etapa de aquecimento após a revelação que realiza simultaneamente o escoamento e endurecimento do resiste, reduzindo-se a rugosidade (em valores absolutos, de um máximo de $42,7\text{nm}$ para $6,19\text{nm}$ e, em relação à espessura revelada, de um máximo de $4,7\%$ para $2,4\%$) e a altura da estrutura revelada. Para isso, submeteu-se o filme revelado a um aquecimento a 270°C por 23h.

Propõe-se para trabalhos futuros o estudo do processo de escoamento térmico testando-se novos ou diferentes ciclos térmicos; a fabricação de uma lente a partir de um projeto óptico e sua caracterização óptica; e comparação de seu perfil com correção do efeito de proximidade contra o projetado e aquele sem correção.

6. REFERÊNCIAS

- [1] SZE, S.M., *Semiconductor Sensors*, John Wiley&Sons, New York, 1994.
- [2] MADOU, M. J., *Fundamentals of Microfabrication*, CRC Publications, 1997.
- [3] HERZIG, H. P., *Micro-optics: Elements, systems and applications*, Taylor&Francis Ltd., London, 1997.
- [4] DANZIGER, Y.; HASMAN, E.; FRIESEM, A.A.; LOHMANN, A.W.; *Multilevel diffractive elements for generalized wavefront shaping*, Opt. Eng., 35(9):2556-65, september, 1996.
- [5] <http://www.cnf.cornell.edu/nnunebeam.html>, acessado em 10/02/2005.
- [6] KLEY, E.-B., *Continuous Profiling Writing by Electron and Optical Lithography*, Microelectronic Engineering, 34, 3-4, pp.261-298, December, 1997.
- [7] S. V. Dubonos, B. N. Gaifullin, H. F. Raith, A. A. Svintsov, S. I. Zaitsev, "Evaluation, Verification and Error Determination of Proximity Parameters α , β , η in Electron Beam Lithography", Microelectronic Engineering 21, (1993) pp. 293-296.
- [8] CATELLI, R. T. ; SEABRA, AC . *SU8 Low Contrast Process for Multi-Level E-Beam Lithography*. In: 20th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2005, Florianopolis. Proc. of the 20th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2005. v. 200508. p. 219-225.
- [9] W. H. Wong and E. Y. B. Pun, "Exposure characteristics and three-dimensional profiling of SU8C resist using electron beam lithography", J. Vac. Sci. Technol. B 19(3), May/Jun 2001, pp. 732-735.
- [10] Michael Kahl, Ullrich Barth, Andreas Remscheid, Frank Nouvertné, H.F. Raith, B.N. Gaifullin, A.A. Svintsov, "Fabrication Of 3d-Structures In Su-8 Resist Using An E-Beam Lithography System And 3lith Calculation And Simulation Tool" LITHO 2004, Jun 2004, Oral (Industrial Day), Agelonde-France.
- [11] V. Kudryashov, X. -C. Yuana, W. -C. Cheonga and K. Radhakrishnan "Grey scale structures formation in SU-8 with e-beam and UV", Microelectronic Engineering, Volumes 67-68, June 2003, Pages 306-311. Proceedings of the 28th International Conference on Micro- and Nano-Engineering.
- [12] PROXY-WRITER v.95G, Raith GmbH, Dortmund, Alemanha, 1995.
- [13] J.N.McMullin, R.G.DeCorby, and, C.J. Haugen, "Theory and Simulation of a Concave Diffraction Grating Demultiplexer for Coarse WDM Systems", Journal of Lightwave Technology, vol.20, No.4, April 2004, pp. 758-765.
- [14] M.Parikh and D.Kyser, "Energy deposition functions in electron resist films on substrates", J.Appl.Phys. Vol.50, No.2, pp. 1104-1111, Feb.1979.
- [15] T.H.P.Chang, "Proximity Effect in electronbeam lithography", J.Vac.Si.Technol.12(6), Nov./Dec. 1975, pp. 1271-1275.
- [16] Interface Ltd. & IPMT RAS NanoMaker Overview, 1990-2005 (NanoMaker Online Manual www.nanomaker.ru).
- [17] L. I. Aparshina, S. V. Dubonos, S. V. Maksimov, A. A. Svintsov, and S. I. Zaitsev, "Energy dependence of proximity parameters investigated by fitting before measurement tests," J.Vac.Sci.Technol.B, Vol.15, No.6, Nov/Dec 1997 (pp.2298-2302).

- [18] S.A.Rishton and D.P.Kern, "Point exposure distribution measurements for proximity effect correction in electron beam lithography on a sub 100nm scale", J. Vac.Si.Technol.B5(1), pp. 135-141, Jan/Feb1987.
- [19] R. J. Hawryluk, "Exposure and development models used in electron beam lithography", J.Vac.Si.Technol., 19(1), pp. 1-17, May/June1981.
- [20] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis (Berlin: Springer), v.45.
- [21] Kenji Murata, "Spatial distribution of backscattered electrons in the scanning electron microscope and electron microprobe", J.Appl.Phys.45(9), September 1974, pp. 4110-4117 (1974).
- [22] Kenji Murata, David F. Kyser, and Chiu H.Ting, "Monte Carlo simulation of fast secondary electron production in electron beam resists", J.Appl.Phys.52(7), July 1981, pp. 4396-4405.
- [23] M. Yasuda, H. Kawata, and K. Murata, "Study of the spatial distribution of backscattered electrons from a gold target with a new Monte Carlo simulation", J. Appl. Phys.77(9), May 1995, pp. 4706-4713.
- [24] Masaaki Yasuda, Shunji Yamauchi, Hiroaki Kawata, and Kenji Murata, "Quantitative electron microprobe analysis of aluminum, copper, and gold thin films on silicon substrates", J.Appl.Phys.92(6), September 2002, pp. 3404-3409.
- [25] Ryuichi Shimizu and Kenji Murata, "Monte Carlo Calculations of the Electron-Sample Interactions in the Scanning Electron Microscope", J. Appl. Phys. 42(1), January 1971, pp. 387-394.
- [26] Masatoshi Kotera, Kenji Murata, and Koichi Nagami, "Monte Carlo simulation of 1 to 10 keV electron scattering in an aluminum target", J. Appl. Phys. 52(12), December 1981, pp. 7403-7408.
- [27] S. V.Dubonos, B. N. Gaifullin, H. F. Raith, A. A. Svintsov, S. I. Zaitsev, "Proximity Correction for 3D Structures", Microelectronic Engineering 27 (1995), pp. 195-198.
- [28] V. V. Aristov, S. V. Dubonos, R. Ya. Dyachenko, B. N. Gaifullin, V. N. Mantveev, H. Raith, A. A. Svintsov, and S. I. Zaitsev, "Threedimensional design in electron beam lithography", J.Vac.Si.Technol.B ,13(6) , Nov/Dec 1995, pp. 2526-2528.
- [29] J. M. Shaw, J. D. Gelorme, N. C. LaBianca, W. E. Conley, and S. J. Holmes, "Negative photoresists for optical lithography", IBM Journal of Research and Development, Volume 41, Numbers 1/2, Jan. 1997, pp. 81-94.
- [30] SOTEC Homepage.
- [31] http://www.resins.com/resins/am/products/epon/EPON_Specialties.html, acessado em 10/02/2005.
- [32] <http://composite.about.com/library/glossary/e/bldef-e2003.htm>, acessado em 10/02/2005.
- [33] <http://www.silaex.com.br/epoxi.htm>, acessado em 10/02/2005.
- [34] Manual do resiste SU-8, disponível em:
http://www.microchem.com/products/pdf/SU8_2-25.pdf, acessado em 10/02/2005.
- [35] M. Shaw, D. Nawrocki, R. Hurditch and D. Johnson, "Improving the process capability of SU-8," Microsystem Technologies, Vol. 10, No. 1, pp.1-6, Dec. 2003.

- [36] D. W. Johnson, A. Jeffries, D. W. Minsek and R. J. Hurditch, “Improving the Process Capability of SU-8, Part II”, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.14, No.5(2001), pp.689-694.
- [37] http://www.raith.com/WWW_RAITH/nanolithography/nano_imagegallery.html, acessado em 10/02/2005.
- [38] <http://www-optics.unine.ch/research/microoptics/microoptics.html>, acessado em 10/02/2005.
- [39] Mark D. Smith, Chris A. Mack, John S. Petersen “Modeling the impact of thermal history during post exposure bake on the lithographic performance of chemically amplified resists”, Proceedings of Advances in Resist Technology and Processing XVII, SPIE Vol. 4345, Aug 2001, pp 1013-1021.
- [40] H. Ito, “Chemical amplification resists: History and development within IBM”, IBM Journal of Research and Development, Volume 41, Numbers 1/2, Jan 1997, pp. 119-130.
- [41] Ebo Croffie, Mosong Cheng, and Andrew Neureuther, “Moving boundary transport model for acid diffusion in chemically amplified resists”, J. Vac. Sci. Technol. B 17(6), Nov/Dec 1999, pp. 3339-3344.
- [42] F.Tong, “Multiwavelength Receivers for WDM Systems”, IEEE Communication Magazines, Dec1998, pp.42-49.
- [43] <http://www.headwallphotonics.com/telecom.asp>, acessado em 10/02/2005.
- [44] Craig Armiento, “Cost and reliability concerns dominate DWDM multiplexer design”, http://www.commsdesign.com/design_corner/showArticle.jhtml?articleID=1650514 7, Jun10, 2002.
- [45] Feng Zhao, Jizuo Zou, and Ray Chen, “Multideck structure WDM devices for optical networks”, Photonic Integrated Systems, L. A. Eldada, A. R. Pirich, P. L. Repak, R. T. Chen, J. C. Chon, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 4998, pp. 186-193 (2003).
- [46] Paul Kiefner, “Athermal Performance of Bulk Grating Wavelength Division Multiplexers/ Demultiplexers”, www.lightreading.com, acessado em 10/02/2005.
- [47] Hironori Sasaki, Ikuo Fukuzaki, Yoichiro Katsuki, and Takeshi Kamijoh, “Design Considerations of stacked multilayers of diffractive optical elements for optical network units on optical subscriber network applications”, Applied Optics, 10 June 1998, Vol.37, No.17, pp. 3735-3745.
- [48] Hironori Sasaki and Yutaka Okabe, “CWDM Multi/Demultiplexer Consisting of Stacked Dielectric Interference Filters and Off-Axis Diffractive Lenses”, IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS, VOL.15, NO.4, APRIL 2003 551, pp. 551-553.
- [49] Jie Qiao, Feng Zhao, Ray T. Chen, James W. Horwitz, and William W. Morey, “Athermalized low loss echelle grating based multimode dense wavelength division demultiplexer”, 1 November 2002/ Vol.41, No.31/ Applied Optics, pp.6567-6575.
- [50] N. Keil, H. Yao, C. Zawadzki, O. Radmer, F. Beyer, M. Bauer, C. Dreyer, J. Schneider, “Recent Progress in Polymer Based Photonic Devices”, Invited Paper, ECOC 2004, Sep. 2004, Stockholm (Sweden), Conference Proceedings.
- [51] Bruce Nyman, Mark Farries, and Calvin Si, “Technology Trends in Dense WDM Demultiplexers”, Optical Fiber Technology 7(4), Oct. 2001, pp. 255-274.
- [52] Christopher Palmer, *Diffraction Grating Handbook*, Thermo RGL – Grating Catalog, 5.ed.

- [53] Hiroyuki Ichikawa, Yasushi Sugimoto, “Electromagnetic numerical characterisation of a microfresnel lens of millimetre size for a CWDM device”, *Optics Communications* 234(1-6), Apr. 2004, pp. 71-76.
- [54] MANFRIN, S. K.; DOMINICIS, M.; ORENGO, G.; GIANNINI, F.; ROMERO, M. A. *Fast tuning electronically switched 16 x 1 channel receiver for packet-switched WDM systems*, Proc. of The European Gallium Arsenide & related III-V Compounds Application Symposium, pp.441-443, Milan, 2002.
- [55] SEABRA, A.C.; ARAES, F.G.; ROMERO, M.A.; NETO, L.G.; NABET, B. *Increasing the optical coupling efficiency of planar photodetectors: electron beam writing of an integrated microlens array on top of a MSM device*, Proceedings of the SPIE – Optics in Computing 2000, vol. 4089, pp. 890-894, Quebec, Canada, 2000.
- [56] *SPIE Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication*, Volume 1: Microlithography.
- [57] <http://mail.mems-exchange.org/pipermail/mems-talk/2004-May/013045.html>, acessado em 10/02/2005.
- [58] <http://www.chestech.co.uk/mccsu8.htm>, acessado em 10/02/2005.
- [59] <http://www.nanomaker.ru/home.asp>, acessado em 09/05/2010.
- [60] V. V. Aristov, B. N. Gaifullin, A. A. Svintsov, S. I. Zaitsev, H. Raith, “Micro- and Nano-E-Beam Lithography using PROXY”, disponível em <http://www.nanomaker.ru>, acessado em 09/05/2010.
- [61] David S. Fryer, Srinivas Bollepali, Juan J. de Pablo and Paul F. Nealey, “Study of acid diffusion in resist near the glass transition temperature”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17(6), Nov/Dec 1999, pp. 3351-3355.
- [62] Kenji Murata, Masatoshi Kotera, and Koichi Nagami, “Quantitative electron microprobe analysis of thin films on substrates with a new Monte Carlo simulation”, *J. Appl. Phys.* 54(2), pp. 1110-1114, Feb 1983.
- [63] Bo Wu and Andrew Neureuther, “Energy deposition and transfer in electron-beam lithography”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 19(6), Nov/Dec 2001, pp. 2508-2511.
- [64] Ryuichi Shimizu, Takashi Ikuta, and Kenji Murata, “The Monte Carlo technique as applied to the fundamentals of EPMA and SEM”, *J. Appl. Phys.* 43(10), October 1972, pp. 4233-4249.

7. APÊNDICE A – Modelagem em simulações Monte Carlo

Nesse apêndice são discutidos em maior detalhe os modelos utilizados nas simulações de Monte Carlo. Serão apresentados os conceitos para a obtenção das seções transversais diferenciais para espalhamentos elásticos e inelásticos para o cálculo dos parâmetros de espalhamento ângulo de desvio θ , azimuth χ e a perda de energia ΔE . No primeiro tipo de espalhamento comentam-se as abordagens por física clássica e por mecânica quântica. No segundo caso, descrevem-se os modelos que utilizam um processo contínuo de transferência de energia dos elétrons nos passos da simulação e aqueles que consideram eventos discretos. Para cada espalhamento discute-se a limitação dos modelos empregados e possíveis desvios com resultados experimentais.

A seção transversal diferencial em choques elásticos pode ser obtida através do modelo teórico de Rutherford (tratamento clássico) para descrever o espalhamento dos elétrons incidentes na amostra por um núcleo de partículas carregadas. Esse modelo simplificado desconsidera a redução da atração Coulombiana pelos elétrons do átomo. Para incluir o efeito de encobrimento parcial do núcleo pela nuvem eletrônica, lança-se mão de uma abordagem da mecânica quântica [20]. Nesta, o átomo produz um desvio de fase na onda plana incidente – alterando a frente de onda - que a uma distância suficientemente longa converge para a superposição de uma onda esférica com a plana. Segue-se, que a seção transversal diferencial – elástica e/ ou inelástica – será dada por $|f(\theta, \chi)|^2$, sendo f a amplitude da onda esférica. De posse da seção transversal diferencial é então possível se calcular a distribuição angular dos eventos de espalhamento – o parâmetro θ - integrando-a em $d\Omega$ ($d\Omega = 2\pi \sin(\theta)d\theta$). Em [20 e 25] considera-se χ com uma distribuição uniforme, isto é, $\chi = 2\pi R$. Para se descrever os eventos elásticos usa-se em [14, 21, 22, 26] a solução da seção transversal de Rutherford para um núcleo parcialmente encoberto pela nuvem eletrônica. Embora derivada por mecânica quântica, essa solução não inclui a existência do spin do elétron. O acoplamento spin-órbita é adicionado na seção transversal diferencial de Mott, utilizada em [23, 26]. Nesse caso, soma-se à amplitude f da onda esférica a amplitude g do *spin-flip* e a seção transversal é dada por $d\sigma/d\Omega = |f|^2 + |g|^2$.

A aproximação de Born usada no cálculo da equação de Rutherford para um elétron submetido ao potencial de um núcleo parcialmente encoberto pela nuvem eletrônica – seção

transversal diferencial elástica - torna-se imprecisa para elétrons de baixa energia e para elementos pesados [20, 23, 24, 26, 62] e, então, deve-se utilizar a seção transversal de Mott, derivada da solução exata da equação de onda relativística de Dirac [20, 23]. O mesmo acontece em ângulos de espalhamento médios e grandes, para os quais a seção transversal de Mott se torna bastante maior do que a de Rutherford (núcleo encoberto), o que significa maior probabilidade de espalhamento [23].

Para o espalhamento inelástico, os processos de transferência de energia podem ser obtidos por duas abordagens. Na primeira, adota-se a expressão de Bethe nas simulações Monte Carlo, pela qual se obtém uma perda média de energia a cada passo sem se tratar isoladamente os eventos inelásticos. A fórmula de Bethe, fornece uma expressão para o poder de frenagem dE_m / ds ($-dE_m$, a perda média de energia). Em outra abordagem, combinam-se os processos discretos de perda de energia à aproximação de desaceleração contínua de Bethe. Esses processos discretos são modelados por seções transversais diferenciais e resultam na produção de elétrons secundários, que subsequentemente serão desacelerados continuamente pela modelagem de Bethe. Em [22-24] usa-se a seção transversal de Møller para a excitação de elétrons livres e as seções diferenciais de Gryzinski em [24] ou Vriens em [23] para ionização de camadas eletrônicas internas. A partir dessas seções transversais – dadas por $d\sigma/d\epsilon$, em que ϵ é a energia transferida ΔE normalizada pela energia cinética E do elétron incidente - se estima a transferência de energia nos processos discretos.

Os principais processos de transferência de energia com excitação dos elétrons nos choques inelásticos são [20]: excitação plasmônica, que é uma onda longitudinal induzida de densidade de carga de elétrons de valência ou de condução, ocorrendo com transferência de energia $\Delta E = \hbar\omega_p$ (ω_p , a frequência da oscilação induzida) na faixa de 5-50eV; transições inter e intra-bandas, com transferências dessa mesma ordem; e ionização de camadas eletrônicas internas, que envolvem maiores transferências de energia. Quando uma camada interna sofre ionização, a energia $E_2 - E_1$ liberada por um elétron para ocupá-la pode ser convertida em raios-x ($h\nu = E_2 - E_1$) ou transferida para outro elétron (denominado elétron Auger), excitado a uma energia cinética dada por $E_2 - E_1$ menos a energia necessária para superar a de ionização e a função trabalho.

Com relação à aplicabilidade dos modelos usados para a seção transversal diferencial inelástica, a teoria de Møller, que se baseia no princípio de elétrons livres, é adequada para

átomos de baixo número atômico, já que elétrons de elementos mais pesados estão ligados mais fortemente ao núcleo [22, 23]. Nesse sentido, em [23] as energias de ligação e o número de elétrons de cada camada são incluídos nos cálculos para a simulação de um alvo de ouro. Dado que a seção transversal diferencial é uma quantidade física determinante na distribuição e no número de elétrons secundários produzidos, em [22] aplica-se a seção transversal de ionização de Møller por esta apresentar o menor valor quando comparada a outras, evitando-se superestimar o efeito dos elétrons secundários na energia depositada no resiste. Nas simulações estudadas em [22] há menores discrepâncias com resultados experimentais quando se considera a geração de elétrons secundários – tanto pelo feixe direto como pelo retroespalhado. Outras diferenças com dados experimentais – como evidenciadas por simulações da distribuição de energia de elétrons transmitidos - podem advir de não se levar em conta perdas por excitação plasmônica [22-24] e em se continuar usando a formulação de Bethe conjuntamente com os processos discretos de transferência [22, 24]. Plasmons excitados podem decair e transferir energia para elétrons próximos ao nível de Fermi, contribuindo para a excitação de elétrons secundários [20].

Por fim, para a correta simulação por Monte Carlo, deve-se estipular a energia mínima até a qual as trajetórias de elétrons secundários e primários são traçadas (a energia restante é considerada como depositada na posição em que se alcança esse limite), e se fazer ajustes de parâmetros e equações do simulador. Um efeito não levado em conta nas simulações é a possível sensibilização adicional do resiste por raios-x gerados em processos de colisão inelásticos. No caso de resistes amplificados quimicamente, deve-se notar que nas colisões utilizam-se os átomos que constituem a resina do resiste e não aqueles do foto-iniciador. Ainda, são consideradas as energias depositadas em cada posição e não a formação individual de ácidos ou ligações; em [63], deduz-se uma expressão algébrica para a distribuição espacial de eventos de exposição, descrevendo de forma mais detalhada o processo de reações decorrente da interação elétron-resiste.

Além da distribuição espacial de energia para simulações em litografia por feixe de elétrons, o emprego do método de Monte Carlo pode ser útil para se observar mais diretamente distribuições importantes para o estudo dos fundamentos e imagens de microscopia eletrônica de varredura (como a separação entre a contribuição dos elétrons primários e a dos retroespalhados na produção de elétrons secundários [64]) e para auxiliar técnicas de

microanálise por feixe de elétrons, aplicada em biologia, geologia e ciência dos materiais [24], para uma série de materiais e faixas de tensão.