

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

**" ESTUDO DE TÉCNICAS DE NANOFABRICAÇÃO APLICADAS A
FILMES SEMICONDUTORES"**

Marcus Vinícius Alves



*Dissertação apresentada ao
Instituto de Física de São
Carlos, Universidade de São
Paulo, para a obtenção do
título de Mestre em Ciências-
Física Aplicada.*

ORIENTADOR: Prof. Dr. Euclides Marega Junior

SÃO CARLOS
1999

Alves, Marcus Vinícius

Estudo de Técnicas de Nanofabricação Aplicadas a Filmes
Semicondutores/ Marcus Vinícius Alves. - São Carlos, 1999.
101 p.

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, 1999.

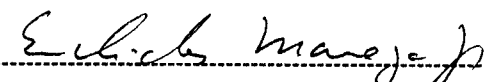
Orientador: Prof. Dr. Euclides Marega Junior

1. Semicondutores. 2. Microeletrônica. 3. Litografia

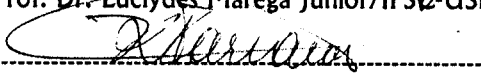


MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
MARCUS VINÍCIUS ALVES APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO
CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 29 DE MARÇO DE 1999.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Euclides Marega Júnior/IFSC-USP



Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria/IFSC-USP



Dr. Roberto Ricardo Panepucci/UNICAMP

29/03/9908:38

DEDICATÓRIA

À minha mãe, pelo esforço, carinho e incentivo que, sem conta, soube exemplificar.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador prof. Dr. Euclides Marega Jr, pelo tema, pela ajuda e pelo exemplo de humanismo;
- Ao engenheiro H. Arakaki e ao técnico C. A. De Souza, pelo suporte tecnológico;
- Aos companheiros de sala e amigos: K. G. Freitas, L. G. O. Messias, M. J. Franceschini e S. G. Rodrigues, pela colaboração e apoio;
- À todos do grupo de semicondutores que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho;
- Aos amigos: L. A. Macedo Jr, C. A. De Francisco e tantos outros que me apoiaram e incentivaram;
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

Resumo.....	I
Abstract.....	II
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. TÉCNICAS APLICADAS À NANO-FABRICAÇÃO DE FILMES	
SEMICONDUCTORES	
II.1 INTRODUÇÃO.....	5
II.2 TÉCNICAS EM NANO-FABRICAÇÃO.....	9
II.2.1 TÉCNICAS EM LITOGRAFIA.....	12
II.2.1.1 LITOGRAFIA ÓPTICA.....	12
II.2.1.2 LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS.....	14
II.2.1.3 RESISTES.....	24
II.2.1.3.1 A LARGURA DE LINHA.....	31
II.2.2 O EFEITO DE PROXIMIDADE.....	32
II.3 À ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA DE SUBSTRATOS DE GaAs.....	34
II.3.1 O ATAQUE QUÍMICO.....	36
II.3.1.1 O ATAQUE QUÍMICO A SECO.....	36
II.3.1.2 O ATAQUE QUÍMICO ÚMIDO.....	40
REFERÊNCIAS.....	46

III. TÉCNICAS MICROSCÓPICAS DE CARACTERIZAÇÃO

III.1 INTRODUÇÃO.....	47
III.2 MICROSCOPIA.....	47
III.2.1 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR PONTA DE PROVA (SPM).....	48
III.2.1.1 O MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	48
III.2.1.2 TÉCNICAS EM AFM.....	52
III.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	54
REFERÊNCIAS.....	64

IV. EQUIPAMENTOS E PROCESSOS ENVOLVENDO ELÉTRON-RESISTE E ATAQUE QUÍMICO

IV.1 INTRODUÇÃO.....	65
IV.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
IV.1.2 PREPARAÇÃO DE FILMES E SUBSTRATOS.....	67
IV.2.3 A PREPARAÇÃO DO ELÉTRON-RESISTE.....	69
IV.2.4 A SENSIBILIZAÇÃO DO PMMA.....	71
IV.2.5 O PROCESSO DE REVELAÇÃO DO ELÉTRON RESISTE.....	73
IV.2.6 O ATAQUE QUÍMICO (ÚMIDO).....	73
REFERÊNCIAS.....	75

V. RESULTADOS

V.1 INTRODUÇÃO.....	76
---------------------	----

V.2 RESULTADOS COM ELETRO-RESISTE.....	76
V.2.2 A SENSIBILIZAÇÃO DO ELETRO-RESISTE.....	82
V.2.3 A REVELAÇÃO DOS PADRÕES.....	84
V.3 GERAÇÃO DE PADRÕES EM FILMES DE GaAs.....	87
V.3.1 A SOLUÇÃO DE NH ₄ OH:H ₂ O TAMPONADA.....	87
V.3.2 OUTRAS SOLUÇÕES DE ATAQUE.....	89
V.3.3 GERAÇÃO DE PADRÕES EM FILMES DE GaAs.....	92
V.4 ESTUDO DA NANO-RUGOSIDADE PRODUZIDA PELO ATAQUE QUÍMICO.....	95
REFERÊNCIAS.....	98

VI. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

VI.1 INTRODUÇÃO.....	99
VI.2 CARACTERIZAÇÕES.....	99
VI.3 RESULTADOS COM PMMA.....	100
VI.4 RESULTADOS EM ATAQUES QUÍMICOS.....	100
VI.5 CONCLUSÕES GERAIS.....	101

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal o estudo de técnicas de nanofabricação aplicadas a filmes semicondutores do grupo III-V, crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular. Padrões, visando o domínio da técnica e a produção de nano-estruturas foram criados em filmes de GaAs utilizando-se a técnica de litografia por feixe de elétrons e ataques químicos. Os padrões foram gerados a partir de um software especial de controle que, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, através de uma interface, permite o controle externo da varredura x-y do feixe de elétrons. Estudamos o comportamento da espessura do filme de elétron-resiste poli (metacrilato de metila) (PMMA) em função da temperatura, aplicando soluções com pesos moleculares variados sobre filmes semicondutores, dissolvidos em Xileno, Monoclorobenzeno e Acetona. Investigamos o uso do ultra-som nos processos de revelação do PMMA e no ataque químico de superfícies de GaAs. Através da análise do ataque químico empregando várias formulações a base de ácidos em GaAs (100) e (311)A e B, determinamos a velocidade de ataque em cada caso, classificando as propriedades obtidas para a superfície. Em GaAs (100) avaliamos a dependência entre a rugosidade da face atacada e o tempo de ataque para uma solução de $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (pH=7).

Os resultados por nós obtidos formam um conjunto de dados que servirão de apoio a trabalhos futuros, desenvolvidos em nano-fabricação aplicada à filmes de GaAs, crescido em planos diferentes do (100).

ABSTRACT

This work had as main objective the study of nanofabrication techniques applied to thin semiconductor III-V films, grown by molecular beam epitaxy. Patterns were generated to verifying the domain of the technique in the production of nanostructures in GaAs films, by means of chemical attack and electro-lithography. The patterns were generated with special software that connects the electronic microscope(Leo 440), through an interface that allows the external control of the x-y sweeping for the electron beam. We studied the behaviour of the thickness of the electron-resists films of poly-methyl-metacrilate in function of the Spinner rotation, applying solutions with varied molecular weights on semiconductor films, dissolved in Xilene, Monoclorobenzene and Acetone. We investigated the use of the ultra-sound in the processes of revelation of PMMA and in the chemical attack of surfaces of GaAs. Through the analysis of the chemical attack using several formulations of acids in GaAs (100) and (311)A and B, we determined the attack rate in each case, classifying the properties obtained for the surface. In GaAs (100) we evaluated the dependence between the nano-rugosity of the attacked face with the time of attack for a solution of $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ (pH=7).

The results obtained by us form a group of data that will support future works, to be developed in nanofabrication applied to GaAs thin films grown in plans different from the (100).

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

I.1 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo das técnicas usuais utilizadas em nano-fabricação, para a aplicação ao processamento de heteroestruturas semicondutoras, crescidas pela técnica de eptaxia por feixe molecular (MBE), esforço este que está inserido dentro dos objetivos de consolidação do laboratório de nano-fabricação do grupo de semicondutores.

Detalhando os objetivos, pretendemos com este trabalho:

- A caracterização dos eletro-resistes que dispomos no laboratório e a obtenção de filmes de eletro-resiste aplicáveis à micro e nano-fabrição;
- A exposição destes filmes a um feixe de elétrons e a impressão de formas geométricas regulares nesses filmes (eletro-litografia);
- A caracterização do ataque químico úmido produzido por algumas soluções em planos (311)A e B;
- A revelação destes filmes e a transferência do padrão impresso no filme ao substrato de GaAs, por meio de ataque químico úmido.
- Produzir um material de referência para trabalhos futuros, que utilizem a técnica estudada.

Este trabalho está compreendido em três blocos. O primeiro, composto dos capítulos II e III, corresponde a revisão da literatura quanto a técnicas litográficas, e de caracterização (microscopia eletrônica e por força atômica), importantes para o desenvolvimento do trabalho .

O segundo, pelo capítulo IV, onde são descritas as técnicas e a metodologia empregada no trabalho.

O terceiro, composto pelos capítulos V e VI, descrevem os nossos resultados, as discussões e conclusões obtidas através da metodologia empregada.

Introdução

A pesquisa e o desenvolvimento da área de novos materiais têm-se caracterizado pela constante interação entre áreas interdisciplinares, tais como: ciência dos materiais, particularmente na produção de materiais; física da matéria condensada na caracterização e entendimento teórico; e engenharia de dispositivos para a aplicação tecnológica. Estas áreas, envolvendo ciência básica e tecnologia, são fundamentais para o desenvolvimento e estabelecimento de processos repetitivos e controlados, condições necessárias para a absorção de um produto final pelo setor produtivo.

Nos últimos anos temos ouvido dos vários órgãos de divulgação, bem como da comunidade científica em geral, a necessidade do empenho no desenvolvimento de novos materiais que hoje são classificados como uma parte do desenvolvimento tecnológico de extrema importância econômica e social. A comunidade científica de um modo geral, consciente desta necessidade, tem-se empenhado de forma marcante para a produção, processamento e caracterização de novos materiais. Apesar desse esforço, o processamento de materiais, área chave na ligação entre a produção, caracterização e

desenvolvimento de dispositivos, ainda encontra-se estrangulada e pouco desenvolvida no país.

Recentemente, novos caminhos da pesquisa básica estão sendo trilhados em direção a novos materiais e as suas propriedades especiais, tais como: (a) sistemas imperfeitos, incluindo superfícies e interfaces; (b) sistemas mais desordenados do que ordenados; e (c) sistemas com dimensionalidade reduzida e com número reduzido de portadores de carga (fios e pontos quânticos). Nesses sistemas, o processamento do material tornou-se fundamental.

Dentre os novos materiais, encontramos uma classe denominada de materiais opto-eletrônicos que assumem uma posição de destaque devido a apresentarem um grande agregado de conhecimento científico e tecnológico e serem fundamentais para o desenvolvimento de áreas importantes como informática, telecomunicações, microeletrônica e recursos energéticos. Dentre os materiais eletrônicos, os chamados semicondutores são os mais populares, principalmente devido a sua grande aplicabilidade. Apesar do fato que os dispositivos semicondutores baseados no silício cristalino terem conquistado de forma irreversível sua posição como material líder na classe de materiais eletrônicos, nos últimos anos, a constante busca em melhorar o rendimento dos dispositivos semicondutores, bem como um barateamento dos vários processos envolvidos na sua obtenção, levou ao surgimento de materiais alternativos como as super-redes e os filmes de silício amorfo.

Uma outra maneira de melhorar o rendimento dos dispositivos é a redução das dimensões das estruturas, através da produção de filmes finos e confinamento lateral. Isto significa, em primeiro lugar, em sistemas de crescimento epitaxial e em sistemas de litografia para produzir estruturas com dimensão da ordem de 10 a 100nm.

Nas últimas décadas, foi despertado um grande interesse para estruturas e dispositivos com baixa dimensionalidade, através da produção de filmes finos e do confinamento lateral. Entretanto, a fabricação e o estudo de dispositivos de reduzidas dimensões laterais estavam limitados na sua maioria à escala da ordem de 1 μm . Hoje, estes limites deslocaram-se para dimensões abaixo de 100 nm graças ao desenvolvimento e estabelecimento das técnicas de eletro-litografia em escala nanométrica (nanolitografia).

O futuro da pesquisa em semicondutores e diversos outros materiais, passa necessariamente pelo processamento litográfico de estruturas, tanto no desenvolvimento de Física básica como na pesquisa aplicada à dispositivos semicondutores.

As diferentes técnicas de nano-fabricação tornaram-se fundamentais na engenharia de novos materiais, uma vez que a produção e estudos das características de tais materiais dependem da geometria envolvida na preparação das amostras.

A geometria das amostras e dos materiais utilizados podem ser as mais diversas possíveis, dependendo da função ou da técnica utilizada para caracterizar tais estruturas. Dentro da área de semicondutores o estudo do transporte elétrico em heteroestruturas, invariavelmente depende de algum tipo de processamento das amostras. Processo que pode ser realizado antes ou após o crescimento da estrutura que pode ser feito por diversas técnicas tais como MBE, MOCVD, CBE, etc.

Este processo ao qual nos referimos depende das características desejadas em tais tipos de amostras, que podem variar desde um simples contato ôhmico associado a uma isolação (mesa), como nas amostras utilizadas para tunelamento, até estruturas complexas do ponto de vista geométrico. Esta complexidade associada ao desenho assim como à dimensionalidade dos elementos envolvidos. Como exemplo as amostras usadas

para estudo de efeitos de interferência de elétrons, efeito Aharonov-Bohm, e efeitos quânticos em geral.

CAPÍTULO II: TÉCNICAS APLICADAS À NANO-FABRICAÇÃO DE FILMES SEMICONDUTORES

II.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem se observado um crescimento do interesse na pesquisa de dispositivos eletrônicos velozes e compactos. Este crescimento é devido ao desenvolvimento das técnicas de nano-fabricação, que visam tornar possível a construção de novos dispositivos e a melhora no desempenho dos já existentes. O uso de compostos binários e ligas ternárias e quaternárias de semicondutores do grupo III - V já se mostrou muito promissor no desenvolvimento de tais dispositivos, pelas suas características elétricas e ópticas (vide Tabelas II.1 e II.2)

Tabela II.1 Ligas ternárias e quaternárias baseadas em GaAs ¹.

Ligas	Energia do gap, E_g [eV]	Comentários
$Al_xGa_{1-x}As$	1.42	Muito usadas
$In_{0.49}Al_{0.51}P$	2.3	
$In_{0.49}Ga_{0.51}P$		
$Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$	1.42-1.61	$y \leq 0.01$ Usado para ajustar a const. de rede do GaAs
$In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$	1.42-1.75	Raramente usada em lugar do AlGaAs
$In_{0.49}(Al_xGa_{1-x})_{0.51}P$		Lasers e diodos com emissão em 2.19 eV

Tabela II.2 Ligas ternárias e quaternárias baseadas em InP².

Ligas	Energia do gap, E_g [eV]	Comentários
$\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{As}$	1.46	
$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	0.86	Possível sistema para 1.5 μm comun. ópticas
$\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$	—	—
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$	0.74–1.35	Muito usadas 1 - 1.5 μm
$\text{In}_{0.47}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.53}\text{As}$		Comp. de onda de 0.8 - 1.5 μm

Na confecção de dispositivos eletrônicos há uma certa diferença entre a estrutura que se pretende formar e a que, de fato, é obtida. Tais diferenças são minimizadas na medida em que têm-se domínio de fatores tais como: recursos, ambiente e técnicas de fabricação.

No decorrer deste capítulo serão descritas as principais técnicas utilizadas para a geração de nano-estruturas, parte delas empregadas por nós na produção de degraus e padrões em amostras de GaAs, visando a construção de dispositivos semicondutores. Outro objetivo deste trabalho é servir como material de referência para futuros trabalhos na área.

Os Processos na Fabricação de Dispositivos

Representamos, a seguir, os principais passos que compõem o processo de fabricação de um dispositivo semicondutor. Dentro desse esquema, nosso trabalho estuda os processos de: deposição de resiste (eletro-resiste), exposição (pela técnica da eletrolitografia) e o ataque químico (úmido). É notório que tais processos se aplicam a uma grande variedade de dispositivos, tais como: diodos, transistores, circuitos integrados etc.

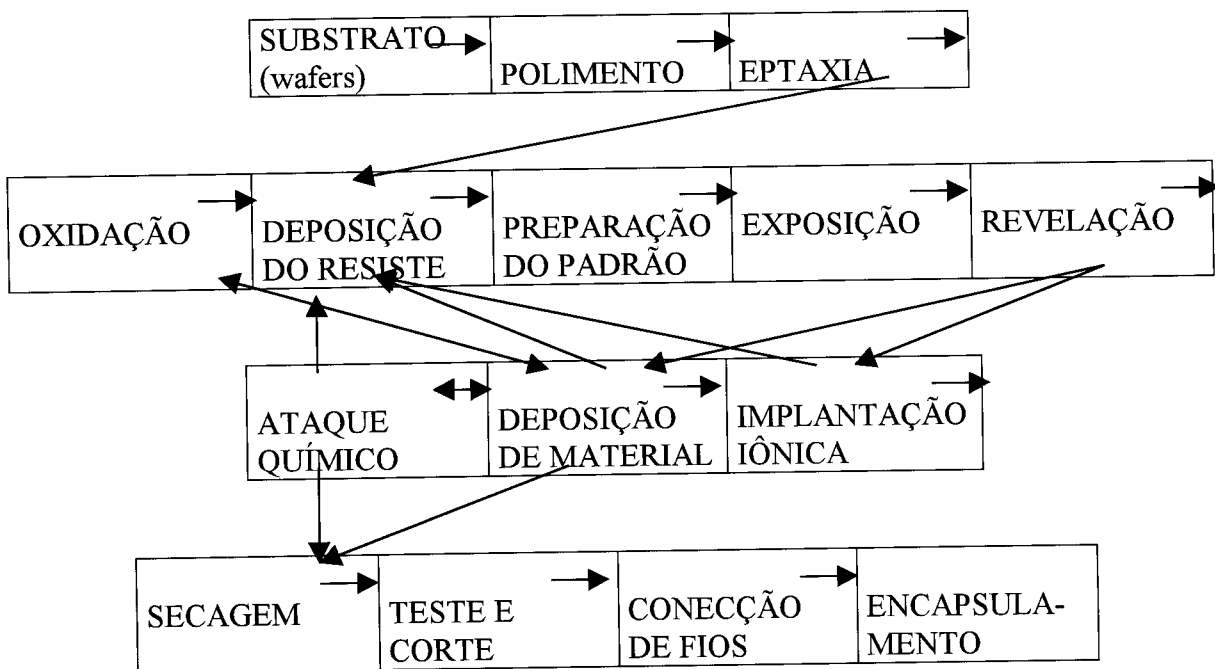


Figura II.1 Quadro representativo dos processos de fabricação de dispositivos semicondutores.

O substrato de material semicondutor passa, inicialmente, por um processo de polimento, que visa uma superfície mais regular e livre de óxidos. Posteriormente vem o processo de Eptaxia (no caso de semicondutores do grupo III-V), onde uma camada de material semicondutor é crescida sobre o substrato. Após isto, há geralmente as opções: oxidação do material depositado ou a deposição de resiste. O processo de oxidação produz uma fina camada de material isolante, já o processo de deposição do resiste, que é estudado em nosso trabalho segundo a técnica de litografia por feixe de elétrons, pretende preparar o substrato à exposição, fase em que um padrão será impresso no filme de resiste. O padrão a ser impresso é feito numa base vítrea e depois transferido ao filme (litografia óptica) ou é diretamente escrito sobre o resiste (eletro-litografia), dependendo da técnica escolhida. A

exposição do resiste consiste em fazer incidir sobre ele radiação que o sensibiliza (na forma de fótons, elétrons ou íons). Na revelação do resiste, as áreas expostas, que tornaram-se mais solúveis devido à exposição, são dissolvidas pela imersão numa solução adequada. O processo de revelação será estudado em nosso trabalho para o caso de eletro-resistes. Quando há necessidade de se retirar material das áreas que estão sem o filme de resiste submete-se o substrato a uma solução corrosiva apropriada, ou seja, faz-se um ataque químico. O processo de ataque químico produzido por algumas soluções também será estudado no decorrer do nosso trabalho. Quando a necessidade é crescer camadas de material metálico ou semi-metálico sobre as áreas expostas, evapora-se o material utilizando-se um sistema adequado, na presença do substrato e numa atmosfera adequada. Se houver a necessidade de mudanças nas propriedades elétricas numa dada região, sem ter que reproduzir uma nova camada, utiliza-se a técnica de “implantação iônica”, que consiste em incorporar impurezas ao material (filme ou substrato), na forma iônica, diretamente sobre a região cujas propriedades se deseja alterar. O processo de secagem retira resíduos do processo de ataque químico, depois o dispositivo, já formado, é cortado da matriz, testado, conectado aos terminais e encapsulado.

Várias etapas podem ser repetidas, dependendo do dispositivo a ser fabricado.

II.2 TÉCNICAS UTILIZADAS NO PROCESSO DE NANO-FABRICAÇÃO

Uma ressalva deve ser feita com relação ao ambiente onde tais técnicas serão aplicadas. De fato, grande parte do investimento em uma linha de produção de dispositivos eletrônicos é aplicado em sistemas que mantêm a pureza do ambiente dentro de certos

níveis, segundo as dimensões mínimas a serem obtidas. Este ambiente, especial para a realização de processos de nano-fabricação, é denominado de **sala limpa**.

A Sala-Limpa

Sala-limpa: volume confinado no qual a umidade, temperatura, partículas de matéria e contaminação são controlados com precisão, dentro de parâmetros padronizados³. Como forma de normatizar o ambiente de fabricação, quanto à contaminação, foi criado o conceito de “classe” de uma sala limpa. A classe de uma sala limpa define o número máximo de partículas com $0,5 \mu\text{m}^3$ presentes no ambiente⁴. A figura (II.2) nos mostra como são padronizadas as classes de salas-limpas.

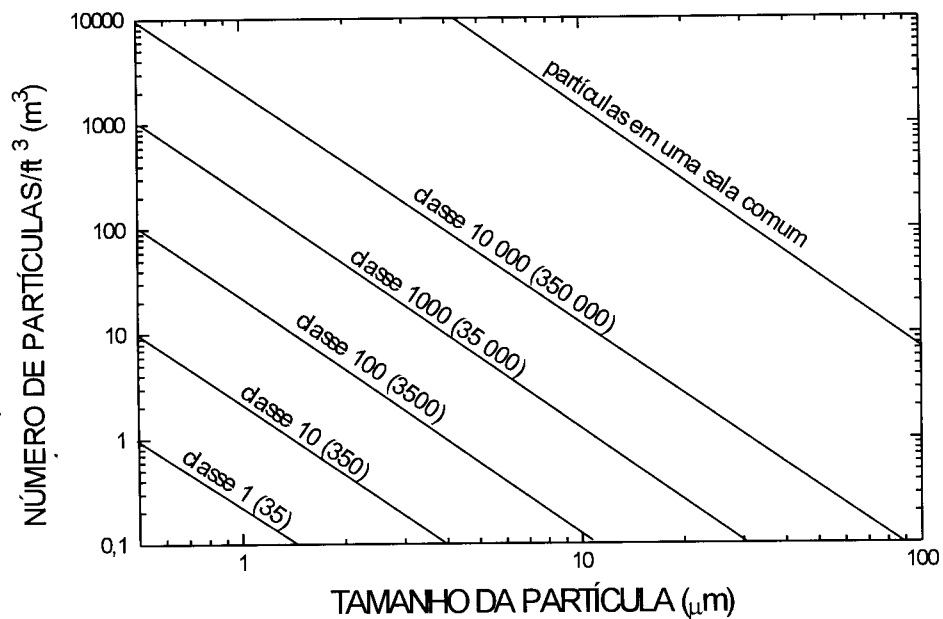


Figura II.2 Quantidade e tamanho das partículas contidas em cada classe de sala limpa⁵.

Vemos que uma sala classe 10.000 tem, no máximo, 10.000 partículas/ft³ ou 350.000 partículas/m³ com tamanho de 0,5 µm.

O ambiente em uma sala limpa é mantido através de sensores que monitoram temperatura, umidade, pressão, partículas, velocidade do fluxo de ar, eletricidade estática, campos magnéticos, radiação eletromagnética e ruídos ⁶. A contaminação por particulados afeta principalmente o processo litográfico, degradando a topografia da estrutura formada.

Na figura II.3 representamos o que pode ocorrer num processo litográfico devido à contaminação por particulados. Com a transferência do padrão a topografia a ser formada é a do padrão da foto-máscara somada à interferência das partículas presentes. De maneira análoga outros processos são afetados por particulados.

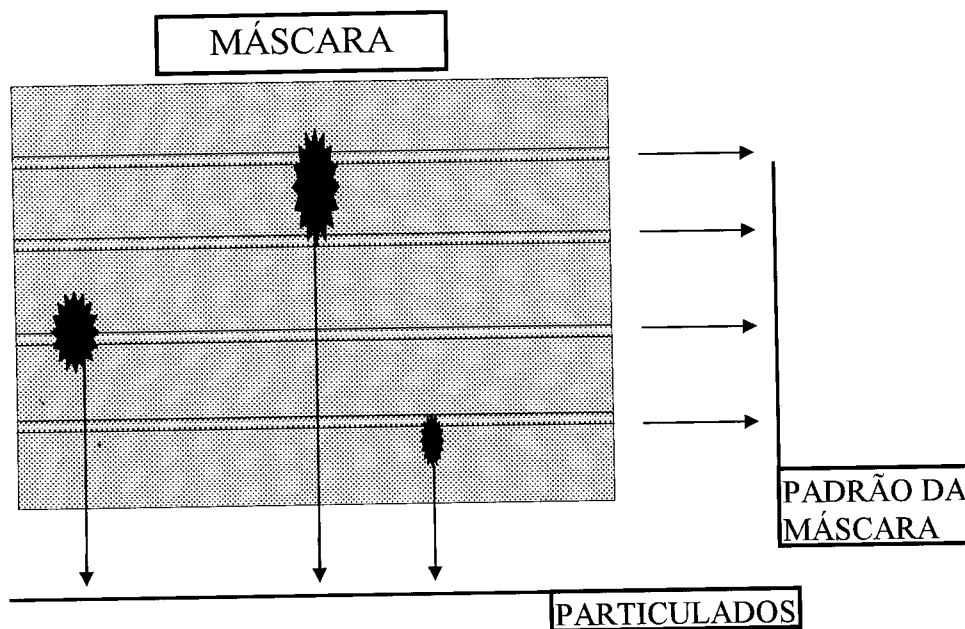


Figura II.3 Representação da ação de particulados na geração de um padrão.

Outras fontes contribuem para degradação da qualidade e processos de fabricação de dispositivos mas, no atual estado da arte, a contaminação por particulados tem sido a que mais preocupa.

II.2.1 TÉCNICAS EM LITOGRAFIA

A litografia resume em si o estudo de técnicas que visam a criação e aperfeiçoamento de padrões topográficos em materiais de interesse. O processo litográfico aplicado a semicondutores pode ser dividido em: (i) exposição do resiste (material sensível à radiação), (ii) revelação do resiste e (iii) transferência do padrão ⁷.

Podemos citar alguns processos litográficos: litografia óptica, litografia por raios-X, litografia por feixe de íons e litografia por feixe de elétrons. Em nosso trabalho estudamos os processos que envolvem a litografia por feixe de elétrons.

II.2.1.1 LITOGRAFIA ÓPTICA

É o processo pelo qual utiliza-se radiação ultra-violeta para reproduzir a imagem da máscara em um filme fotosensível. Consideraremos as seguintes técnicas de litografia óptica:

- Litografia óptica por contato
- Litografia óptica por proximidade
- Litografia óptica por projeção

Métodos de Exposição

Há basicamente dois métodos de exposição: impressão por sombra e impressão por projeção.

Impressão Por Sombra

Na impressão por sombra o substrato pode ficar em contato com a máscara como na figura II.3 (a), método chamado de litografia óptica por contato, ou ainda muito próximo a ela, como na litografia óptica por proximidade, representada na figura II.4 (b).

O contato entre o resiste e a máscara proporciona uma boa resolução ($\sim 0,5 \mu\text{m}$). Entretanto, a impressão por contato sofre um prejuízo maior causado pelas partículas de poeira ou pó de material semicondutor presentes no substrato (“wafer”) que podem aderir à superfície da máscara quando ambos estão em contato. Para minimizar os danos à máscara é usado o método de exposição por proximidade. Devido ao pequeno espaço que separa a máscara do substrato (10-50 μm) ocorre difração óptica, com a formação de franjas, piorando assim a resolução (1-3 μm).

Impressão Por Projeção

Para evitar a degradação da máscara, problema associado a impressão por contato, têm sido desenvolvidas ferramentas de exposição pelo método de impressão por projeção. Tal método consiste em projetar a imagem a ser impressa no resiste, com o espaçamento entre a máscara e o substrato permanecendo na ordem de centímetros.

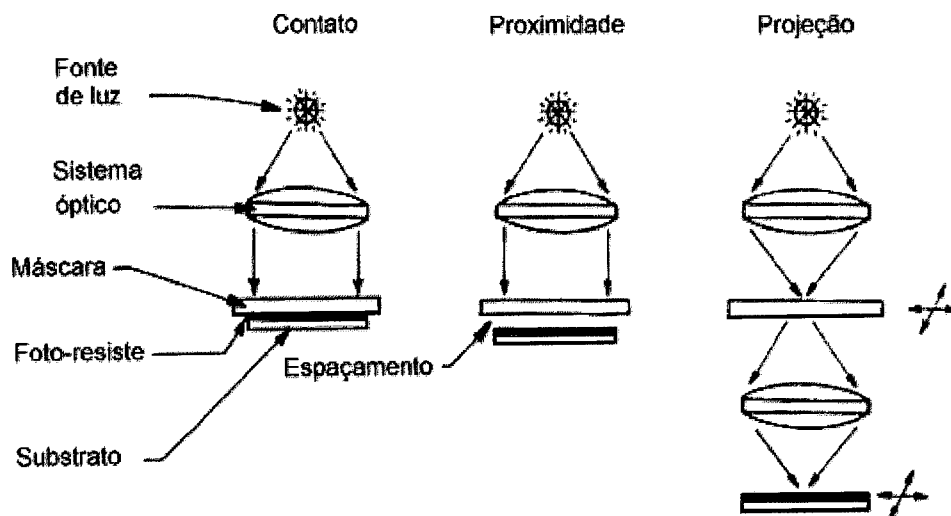


Figura II.4 Métodos de exposição: a) contato (esquerda), b) proximidade (centro) e c) projeção (direita)

II.2.1.2 LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS

A litografia por feixe de elétrons é uma técnica especializada para criar padrões extremamente finos, requeridos pela indústria eletrônica de circuitos integrados e na pesquisa de novos dispositivos. Além destas características, é também empregada na produção de máscaras para litografia óptica.

Derivada dos microscópios eletrônicos de varredura, a técnica resume-se em fazer um feixe de elétrons varrer sobre a superfície de um substrato, recoberto com uma película de material sensível a elétrons com uma certa energia cinética. Os principais atributos desta tecnologia são ⁸:

- 1) Altíssima resolução, chegando a níveis nanométricos.
- 2) Técnica flexível, pode-se trabalhar com uma variedade grande de materiais e um enorme número de padrões.

3) Atinge uma ou mais ordens de magnitude em relação à litografia óptica (litografia óptica: resolução $0,3 \mu\text{m}$, litografia eletrônica: resolução $0,01 \mu\text{m}$).

4) É cara, complicada e requer manutenção sistemática.

Na figura II.5 apresentamos uma representação esquemática de um equipamento destinado a gerar padrões litográficos a partir de um feixe de elétrons. Basicamente, há uma fonte de elétrons para criar um feixe, lentes eletromagnéticas para focalizar, para ajustar a intensidade, para deflexão do feixe e um estágio que suporta a área de serviço, responsável pela sua movimentação sob o feixe de elétrons.

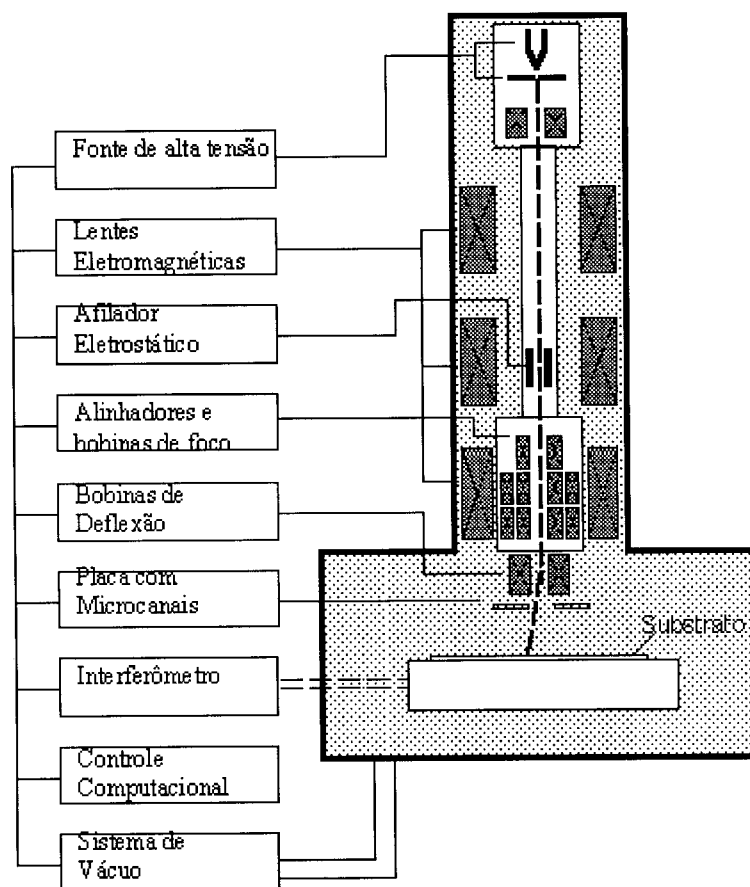


Figura II.5 Sistema de litografia por feixe de elétrons⁹.

Variando-se o campo nas lentes de deflexão, o feixe varre a amostra possibilitando a formação de um padrão no material. Tudo ocorre sob o controle de um computador e dentro de uma câmara de ultra-alto-vácuo.

Passaremos a analisar o assunto de forma mais detalhada a partir dos principais fatores relacionados às características do feixe eletrônico e que tem papel fundamental nesta técnica.

Elementos de Óptica Eletrônica

Fontes de Elétrons

Elétrons podem ser emitidos de um material condutor por aquecimento, no ponto onde eles atingem energia suficiente para superar a barreira da função trabalho do condutor (fontes termiônicas) ou aplicando um campo elétrico suficientemente intenso para que tunelem do material para o vácuo (fontes de emissão por campo).

Os três parâmetros padrões de uma fonte são ¹⁰: seu tamanho virtual, seu brilho e a largura da faixa de energia dos elétrons emitidos. O tamanho da fonte determina a quantidade de lentes a serem usadas para proverem um pequeno ponto no alvo. O brilho pode ser comparado à intensidade da luz, quanto maior o brilho da fonte de elétrons maior é o fluxo de elétrons no feixe por unidade de tempo. A largura da faixa de energia, dos elétrons emitidos é importante pois com uma faixa reduzida temos menor aberração devido às lentes.

Por muitos anos, fontes padrões para litografia eletrônica eram compostas de uma espira de tungstênio afilado, aquecido por uma corrente elétrica. Infelizmente este tipo de

fonte tinha brilho fraco e uma larga faixa de energia causada pela alta temperatura de operação (2700 K). Recentemente o hexaborato de Lantânio (LaB_6) tem sido usado devido a baixa função trabalho, alto brilho e temperatura de operação em torno de 1800 K.

Fontes de emissão por campo consistem, tipicamente, de uma agulha de tungstênio, afiada na ponta, com raio menor que 1 μm . A ponta ajuda no aumento do campo elétrico que ejeta o elétron do metal. A tabela II.3 abaixo mostra as propriedades de fontes usuais.

Tabela II.3 Fontes mais comuns e suas características ¹¹.

Tipo da fonte	Brilho (A/cm²/sr)	Tamanho da fonte	Intervalo de energia (eV)	Vácuo Requerido (torr)
Termiônica (tungstênio)	$\approx 10^5$	25 μm	2 - 3	10^{-6}
LaB_6	$\approx 10^6$	10 μm	2 - 3	10^{-8}
Emissor aquecido com campo	$\approx 10^8$	20 nm	0.9	10^{-9}
Emissor frio com campo	$\approx 10^9$	5 nm	0.22	10^{-10}

A tecnologia que é possível agora, para litografia por feixe de elétrons, trabalha com fontes de emissor aquecido somado ao campo. Elas combinam a agulha pontiaguda de

tungstênio, das fontes de emissão por campo, com o aquecimento das fontes térmicas. O emissor aquecido com campo também recebe o nome de emissor Schottky, devido aos elétrons escaparem da barreira imposta pela função trabalho por excitação térmica .

Tais fontes produzem um brilho quase tão intenso quanto as de emissor frio, pequeno tamanho virtual da fonte e moderado intervalo de energia do feixe.

Lentes Eletrônicas

Elétrons podem ser focalizados¹², de igual forma, por forças eletrostáticas ou magnéticas. A qualidade das lentes eletrônicas não é tão boa quanto das ópticas, em termos de aberração. A qualidade relativamente pobre das lentes eletrônicas limita o tamanho do campo e o ângulo de convergência a ser usado. Os dois tipos de aberrações críticas para litografia por feixe de elétrons são: aberrações esféricas, onde as regiões mais distantes do centro da lente defletem mais fortemente que as centrais , e aberrações cromáticas, onde elétrons de energias ligeiramente diferentes são focalizados em planos diferentes.

Uma lente magnética é formada por duas peças simetricamente circulares que se encaixam, feitas de material altamente permeável e com espiras de cobre no seu interior como mostrado na figura II.6.

Lentes eletrostáticas têm aberrações mais acentuadas que as magnéticas, motivo pelo qual elas não são comumente usadas. Uma lente eletrostática simples, como a mostrada na figura II.7, consiste de três elementos consecutivos com aberturas iguais, os dois externos com potencial nulo e o interno com potencial variável, que controla a convergência da lente.

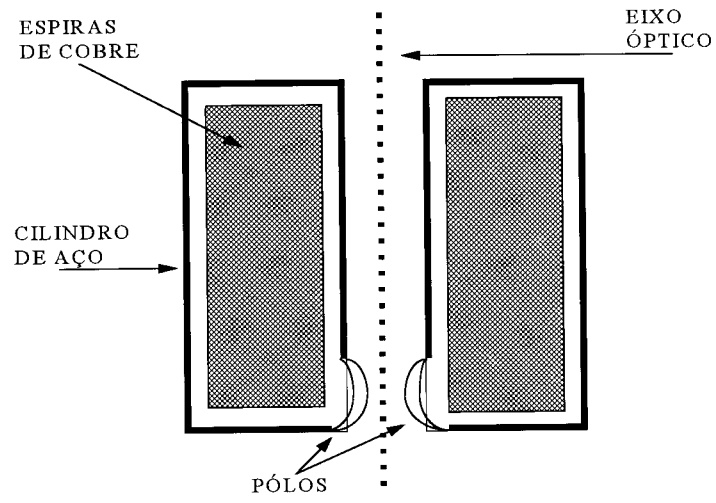


Figura II.6 Representação de uma lente magnética

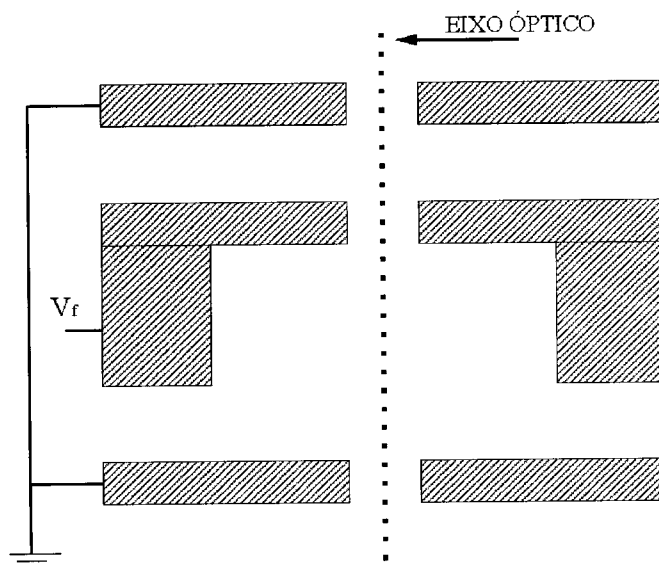


Figura II.7 representação de uma lente eletrostática

Resolução do Sistema

Há muitos fatores que determinam a resolução de um sistema de feixe eletrônico¹³, entre eles podemos citar os quatro mais relevantes:

1) o tamanho virtual da fonte d_v dividido pelo ganho da coluna, M^{-1} , resultando em um diâmetro de feixe de $d_g = d_v/M^{-1}$.

2) o diâmetro devido a aberrações esféricas que resulta em $d_s = (1/2) C_s a^3$, onde C_s é o coeficiente de aberração esférica da lente final e “a” é a metade do ângulo de convergência do feixe no alvo.

3) o diâmetro devido a aberrações cromáticas $d_c = (C_c a DV)/V_b$, onde C_c é o coeficiente de aberração cromática, DV é a faixa energia dos elétrons e V_b a voltagem do feixe.

4) a mecânica quântica estabelece, neste caso, que o comprimento de onda para o elétron é: $L = (1.2)/(V_b)^{1/2}$ nm, que limita o feixe devido a efeitos de difração. Temos então que o diâmetro do feixe é dado por $d_d = (0.6) L/a$.

Para determinar o diâmetro teórico do feixe num sistema, as contribuições são levadas a uma média: $d = (d_g^2 + d_s^2 + d_c^2 + d_d^2)^{1/2}$. Podemos ver, pela figura II.8, o comportamento da resolução em função do ângulo de convergência, para um exemplo cujos parâmetros são dados.

Além dos parâmetros que determinam o diâmetro do feixe há ainda a questão do foco. O foco é determinado pela convergência do feixe e permite que seu diâmetro seja o menor possível num dado ponto. A operação de focalização busca então a convergência do feixe que proporcionará seu menor diâmetro sobre a amostra ou superfície analisada.

Outros efeitos devido a distância de trabalho, a voltagem e corrente do feixe, podem ser estudados no capítulo 3, nos aspectos práticos do SEM.

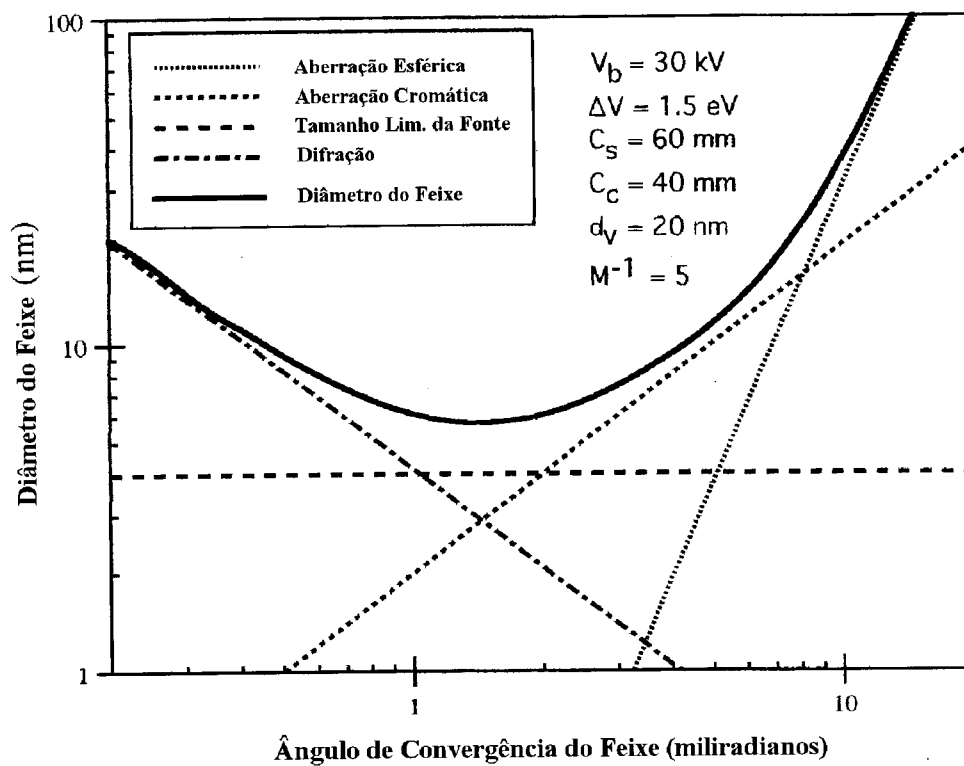


Figura II.8 Figura mostrando a resolução como função do ângulo de convergência para uma coluna de feixe eletrônico ¹⁴.

Interações Elétron-Matéria

Quando elétrons penetram na amostra, eles, eventualmente, experimentam pequenos ângulos de espalhamento e na medida que se aprofundam são espalhados sob ângulos maiores, ocorrendo também o retro-espalhamento de elétrons dentro da amostra. O retro-espalhamento causa alterações locais na dose de energia recebida, pela contribuição adicional de elétrons espalhados vindos de regiões vizinhas. A figura II.9 mostra uma simulação computacional do espalhamento de elétrons numa amostra típica.

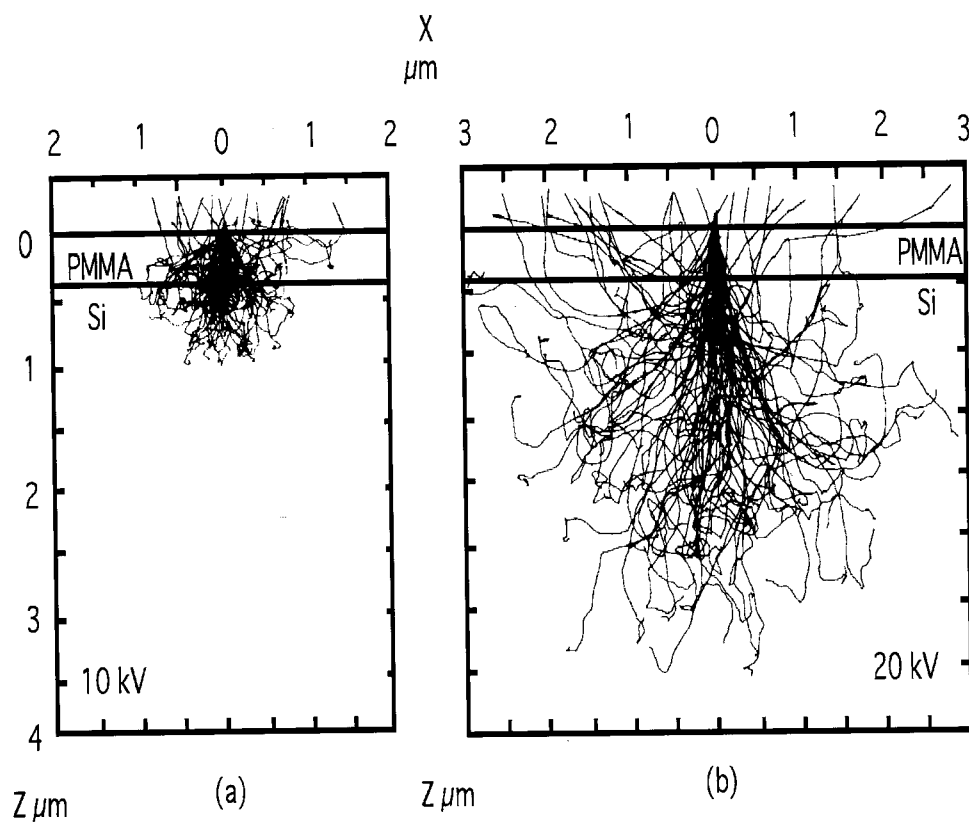


Figura II.9 Simulação do espalhamento de elétrons no resiste e no substrato pelo método de Monte Carlo em a) 10 KV e b) 20 KV¹⁵.

Como os elétrons primários tornam-se mais lentos, parte de sua energia é dissipada na forma de elétrons secundários, com energias entre 2 a 50 eV.

A figura II.10 apresenta um exemplo do que acontece em com a distribuição de energias dos elétrons espalhados em relação a energia dos elétrons incidentes, mas com um feixe mais energético que o mostrado na figura anterior.

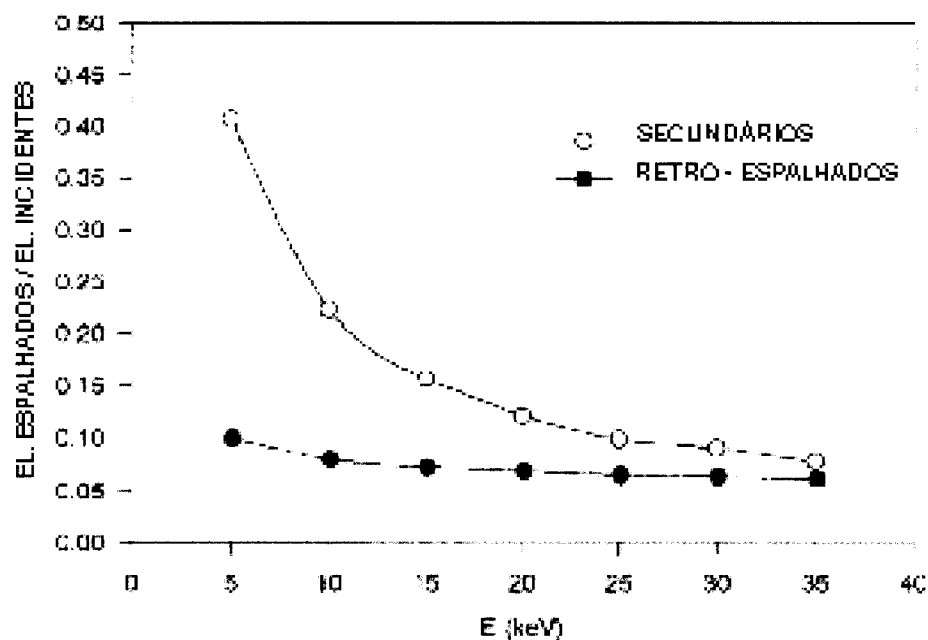


Figura II.10 Fração da razão el. espalhados / el. incidentes em função da energia do feixe¹⁶.

Uma pequena fração dos elétrons secundários podem ter energias significativas, da ordem de 1 Kev.

Estes elétrons, também chamados secundários rápidos, podem contribuir para um efeito que degrada o padrão a ser impresso, ou efeito de proximidade. O percurso médio dos elétrons que caminham na amostra até perderem toda a sua energia pode ser observado na figura II.11 para alguns materiais de nosso interesse.

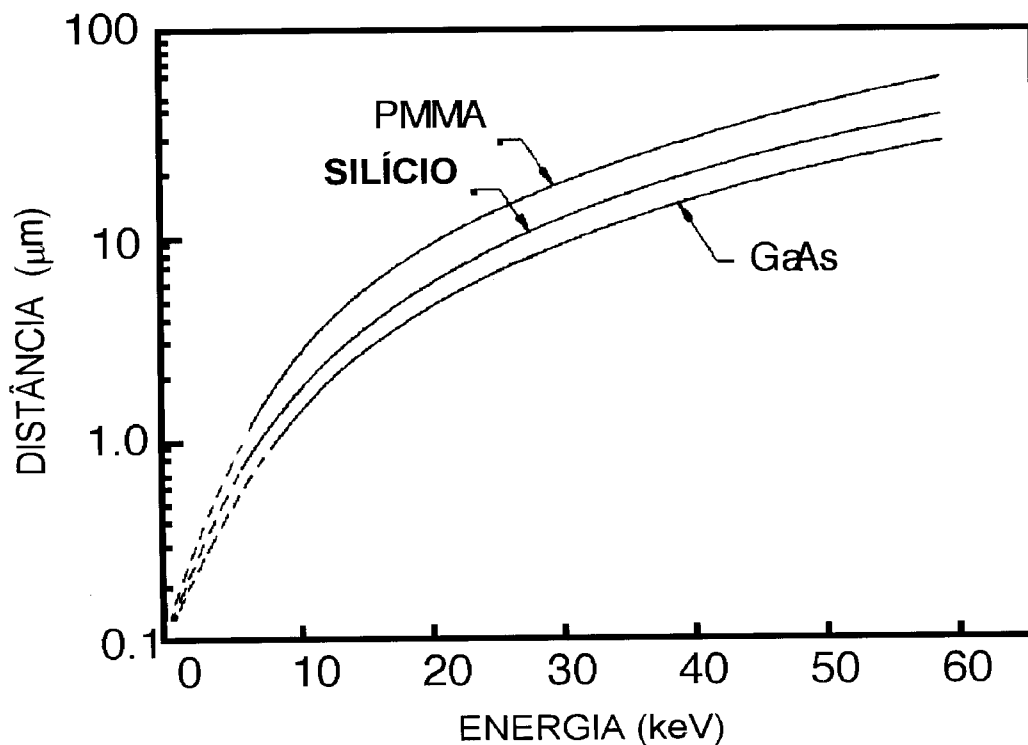


Figura II.11 Distância percorrida pelo elétron como função da energia do feixe para: PMMA, Si e GaAs ¹⁷.

II.2.1.3 RESISTES

Resiste¹⁸ é um filme plástico aplicado à superfície do substrato para o uso em litografia. Dependendo das substâncias envolvidas na sua composição e da natureza das ligações formadas, o resiste pode ser sensível a fótons ou elétrons. Pode, ainda, ser classificado quanto a tonalidade como positivo ou negativo, dependendo de como ele responde à radiação. Com a incidência de radiação há uma alteração nas moléculas do resiste, fazendo com que ele se torne solúvel ou insolúvel a uma substância apropriada, dependendo da sua tonalidade. Para resistes positivos as regiões expostas vêm a ser mais solúveis quando em contato com substâncias apropriadas e assim facilmente removidas no processo de revelação, vide figura II.12.

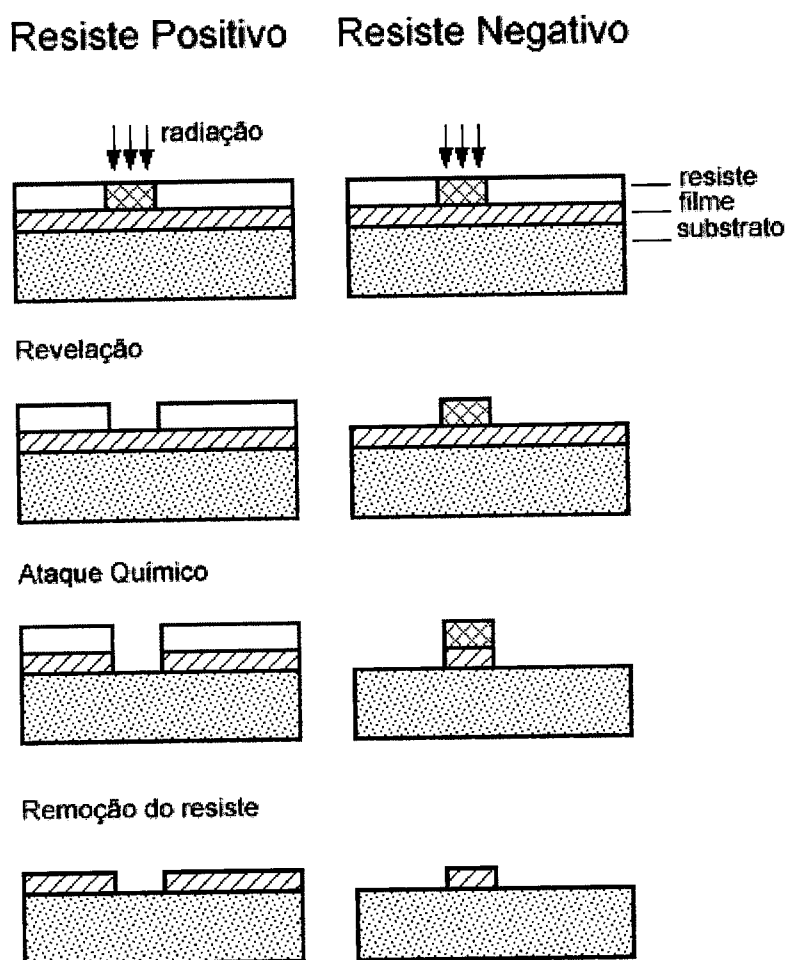


Figura II.12 Exemplo de um processo litográfico com resiste positivo e negativo

Para resistes negativos, as regiões expostas tornam-se menos solúveis e o padrão formado no resiste negativo é o oposto do padrão da máscara. Os resistes usuais são polímeros e normalmente seu uso em nano-fabricação exige que sejam dissolvidos em um líquido solvente.

O resiste dissolvido é então depositado sobre o substrato, o qual deve em seguida girar a uma velocidade entre 2000 a 7000 rpm, para formar uma película delgada.

Na tabela II.5 temos exemplos comerciais de resistes e algumas de suas características.

Tabela II.5 Resistes comerciais e alguns de seus parâmetros^{19 e 20}

Litografia	Nome	Tipo	Sensibilidade (mJ/cm ²)	Resolução (nm)	Contraste	Revelador
Óptica	Kodak 747	negativo	9		1.9	
	AZ-1350J	positivo	90		1.4	
	PR-102	positivo	140		1.9	
Feixe de Elétrons	GeSe	negativo	0.08		3.5	
	PMMA	positivo	0.1 (20 KV)	10		MIBK: IPA
	EBR-9	positivo	0.01 (20 KV)	200		MIBK: IPA
	PBS	positivo	0.001 (20 KV)	250		MIAK: 2- pentanone
	ZEP	positivo	0.03 (20 KV)	10		xilenos: p- dioxane
	AZ5206	positivo	0.006 (20 KV)	250		KLK PPD 401
	COP	negativo	0.0003	1000		MEK: ethanol
	SAL-606	negativo	0.0084	100		MF3 12: H ₂ O
	Raios-X	COP	negativo	175		0.45
DCOPA		negativo	10		0.65	
PBS		positivo	95		0.5	
PMMA		positivo	1000		1.0	

O contraste de um dado resiste é definido por²¹:

$$\gamma \equiv \left| \log \left(\frac{E_T}{E_1} \right) \right|^{-1}$$

onde E_T é a energia necessária para tornar o resiste totalmente solúvel num ponto, em resistes positivos, ou totalmente insolúvel nesse ponto, em resistes negativos; e E_1 é a energia correspondente a projeção do ponto, no eixo das energias, onde se interceptam a reta tangente à curva em E_T e a reta tangente à curva em 100%, como na figura II.13.

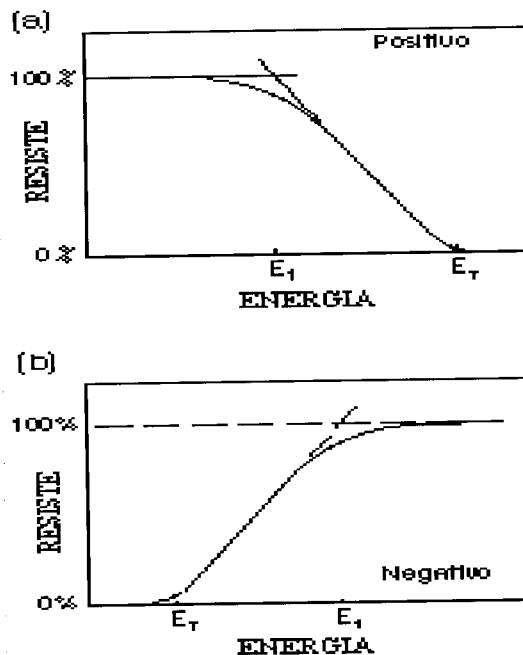


Figura II.13 Quantidade de resiste (residual) em função da energia.
a) Tonalidade positiva, b) Tonalidade negativa.

O Eletro-Resiste: Poli (Metacrilato de Metila) (PMMA)

O poli (metacrilato de metila) é um dos materiais mais estudados para a litografia com feixe de elétrons. Pode ser encontrado com vários valores de massa molecular média (M_w), entre 15 K e 996 K. Pode ser dissolvido numa variedade de solventes, como por exemplo: Acetona, Monoclorobenzeno ou Xileno, por exemplo. Pode ser produzido em ambas as tonalidades sendo que, no modo positivo o PMMA tem resolução intrínseca menor que 10 nm e no modo negativo é menor que 50 nm.

Encontramos na literatura alguns exemplos de processos com PMMA²², os quais passamos a reproduzir.

Procedimento (a):

- 1a) Usar um dos procedimentos de limpeza citados
- 2a) Começar com PMMA com $M_w = 496$ K, 4 % em massa, em clorobenzeno.
- 3a) Depositar o resiste sobre o substrato e girá-lo a uma velocidade de 2500 rpm por 40 a 60 segundos.
- 4a) Aquecer entre 150 a 200 °C, por 30 minutos. Espessura aproximada após o aquecimento: 300 nm.

Procedimento (b):

- 1b) Idem a (1a)
- 2b) Dissolver PMMA com $M_w = 495$ K ou 950 K, 2 % em massa, em algum solvente apropriado, girar a 4000 rpm por 30 segundos.
- 3b) Aquecer entre 150 a 200 °C, por 30 minutos. Espessura aproximada de 50 nm.

Vários fatores influenciam na espessura da camada de resiste depositado numa superfície. A velocidade com que a amostra é submetida e a concentração de PMMA na solução a ser depositada são alguns desses fatores, como podemos ver na figura II.14.

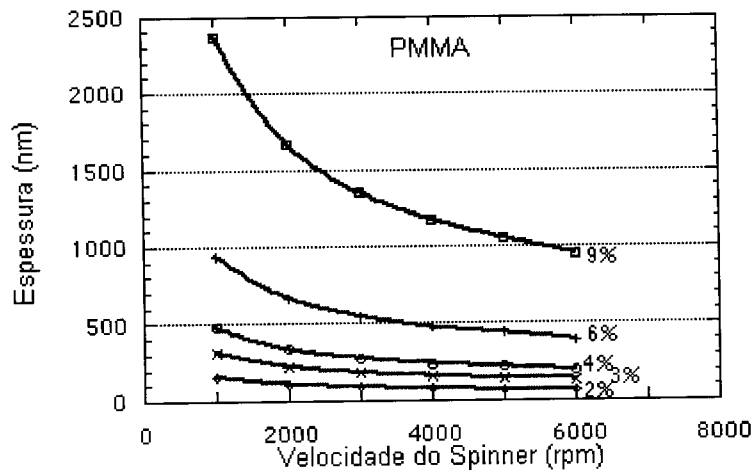


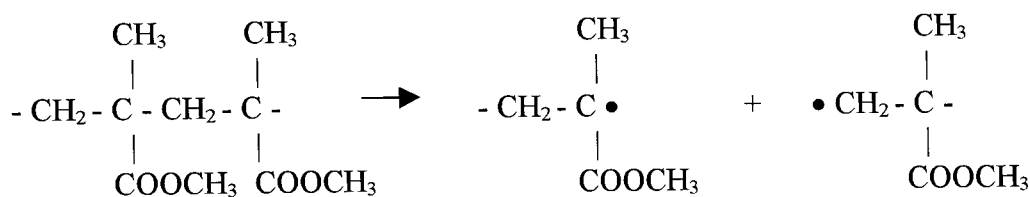
Figura II.14 PMMA com $M_w = 495$ K em função da concentração e da velocidade de rotação da amostra ²³.

A espessura da camada de resiste é importante pois quanto mais fina for esta camada mais fiel será o padrão impresso, devido aos danos causados ao padrão pelo retro-espalhamento dos elétrons.

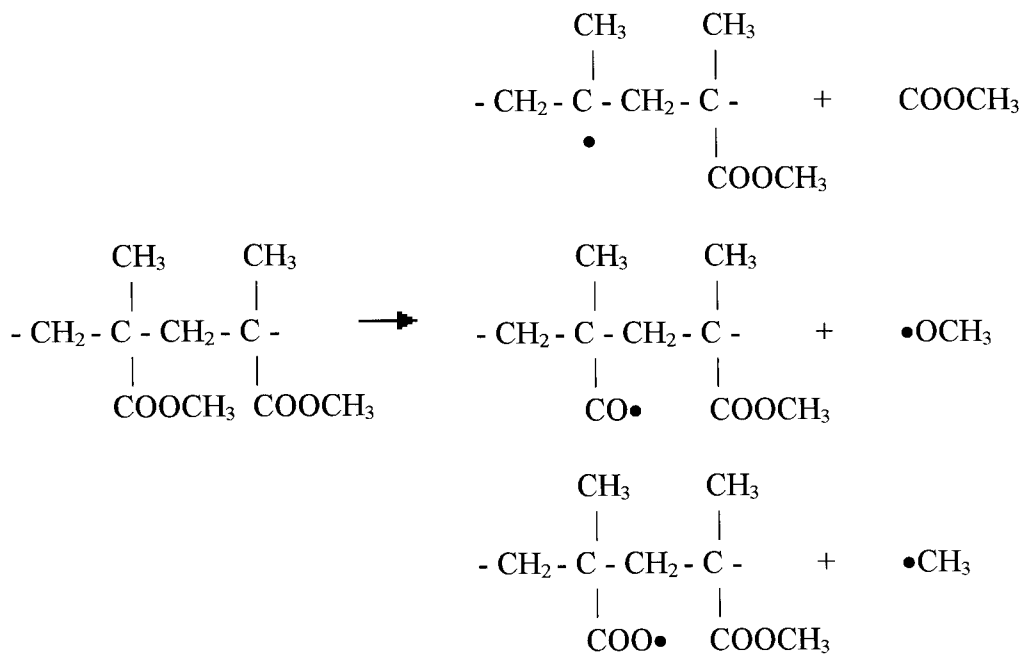
A Sensibilização do PMMA

O processo de sensibilização do PMMA dá-se através da quebra das cadeias carbônicas principais ou de suas ramificações. Encontramos quatro processos distintos; que estão relacionados a seguir.

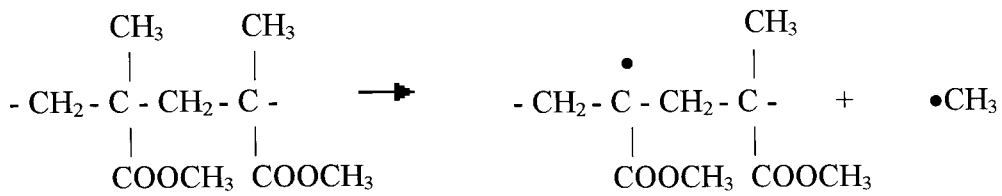
1) Quebra da cadeia principal entre os extremos:



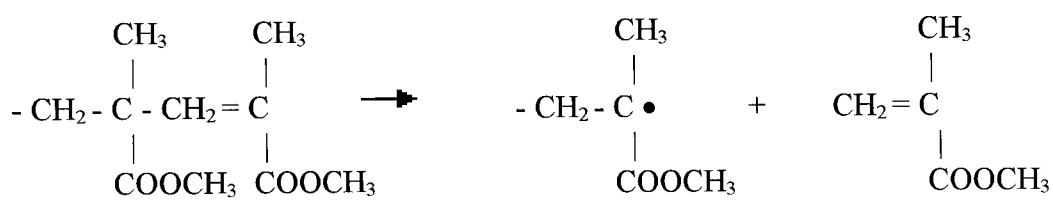
2) Quebra de um ester da cadeia:



3) Eliminação de um radical metila (-CH₃):



1) Quebra de um dos extremos da cadeia principal:



Na revelação do PMMA estas espécies, resultantes da quebra da cadeia principal ou das ramificações, sofrem diluição na substância reveladora, permitindo que as regiões sensibilizadas fiquem livres da camada de PMMA.

II.2.1.3.1 A LARGURA DE LINHA

A largura de linha pode ser definida como sendo: a distância limite entre as extremidades de um padrão impresso por meios litográficos. Quanto menor a largura de linha que um sistema litográfico for capaz de produzir maior será a sua complexidade, integração ou velocidade de operação. As figuras II.15 a) e b) mostram a relação entre largura de linha e a dose recebida, para elétron-resistes de PMMA com vários valores de massa moleculares médio.

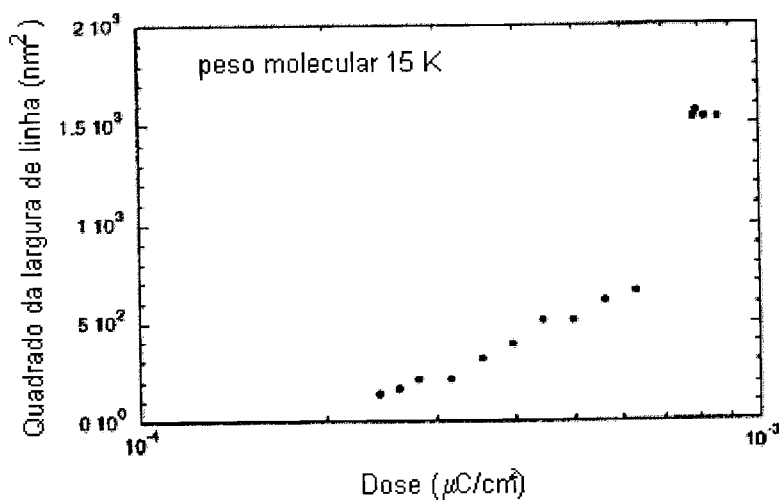


Figura II.15 a) O quadrado da largura de linha em função da dose de energia recebida (PMMA, $M_w = 15\text{K}$)²⁴.

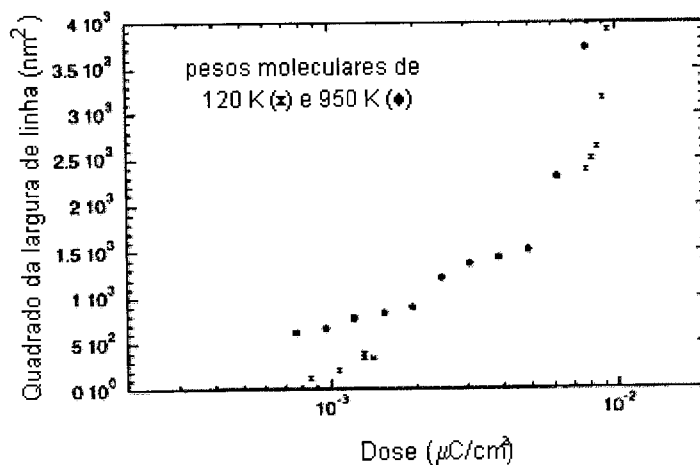


Figura II.15 b) O quadrado da largura de linha em função da dose de energia recebida (PMMA, $M_w = 120$ e 950K)²⁵.

II.2.2 O EFEITO DE PROXIMIDADE

O resultado final do retro-espalhamento de elétrons afeta a dose a que o filme é exposto, principalmente nas bordas, resultando num padrão onde a largura de linha varia de forma indesejada, conhecido como efeito de proximidade.

Na figura II.16 mostramos o efeito de proximidade, onde áreas pequenas e isoladas recebem, por unidade de área, dose menor em relação a áreas maiores ou mais densamente expostas.

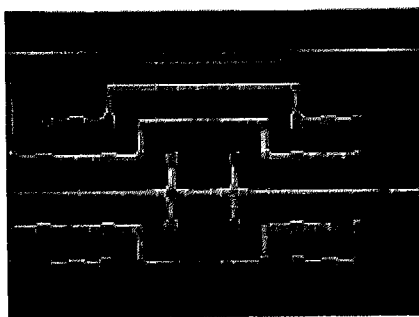


Fig II.16 Exemplo do efeito de proximidade²⁶.

A Correção do Efeito de Proximidade

Muitos procedimentos diferentes têm sido usados para minimizar o efeito de proximidade³³, a seguir listamos alguns:

- Aumentar a dose em todo o padrão
- Usar resistes com alto contraste
- Usar várias camadas de resiste
- Aumentar a energia do feixe
- Diminuir a energia do feixe
- Usar software para correção

Na figura II.17 temos um exemplo da correção do efeito de proximidade, apresentado na figura anterior, feito através de um software. Cada um dos procedimentos acima têm, obviamente, limitações mas o uso de software é mais corrente, principalmente em processos industriais.

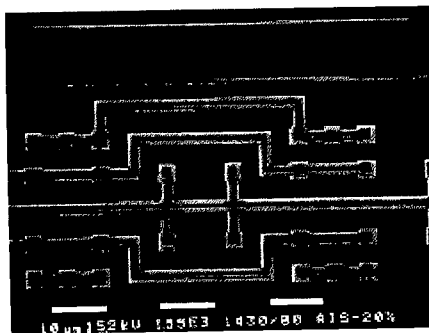


Fig. II.17 Micrografia mostrando a correção do efeito de proximidade via software²⁷.

II.3 A ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA DE SUBSTRATOS DE GaAs

A orientação cristalográfica do substrato tem também um papel importante nas propriedades dos filmes obtidos com técnica de epitaxia por feixe molecular.

Quando compostos III-V são crescidos em substratos III-V por MBE, a orientação do substrato influencia consideravelmente no processo de incorporação dos dopantes intencionais como o Silício e não intencionais como o Carbono. A orientação da superfície influencia também nas propriedades ópticas e elétricas dos sistemas crescidos. Tais efeitos resultam das diferenças na estrutura de banda, para diferentes orientações do substrato, na compensação elétrica dos dopantes introduzida dentro da heteroestrutura. No caso do GaAs, este material carece de um centro de simetria e o arranjo atômico impõe a polaridade (A ou B) na rede em todas as direções cristalográficas, exceto para (100) e (110).

As observações experimentais mencionadas acima podem ser analisadas pela geometria das ligações químicas pendentes na superfície do substrato nas diferentes orientações cristalográficas com a mesma estrutura de volume. Com o objetivo de ter uma idéia da situação geométrica, a seção transversal do cristal visa ao longo da direção $(01\bar{1})$ é mostrada na figura II.18. O objetivo é ter uma idéia da situação geométrica vista ao longo da direção $(01\bar{1})$.

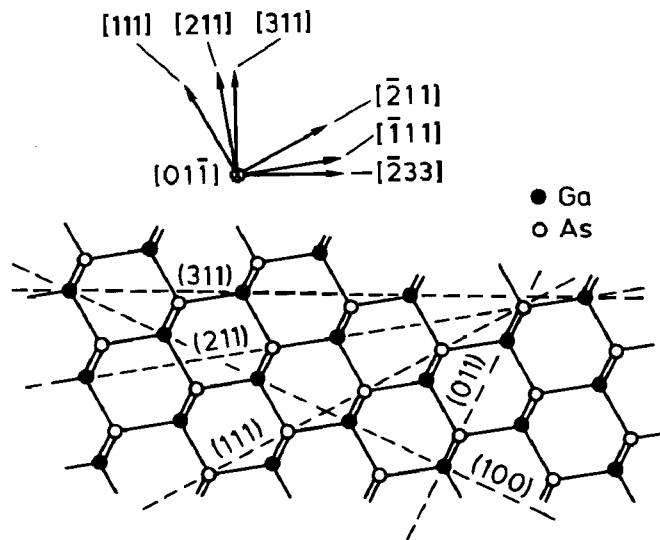


Figura II.18 Representação esquemática da seção transversal do GaAs²⁸, vista ao longo da direção $(0\bar{1}1)$. Os planos (100) , (111) , (211) e (311) estão identificados.

Como já foi dito acima, a orientação cristalográfica do substrato tem um papel muito importante no crescimento eptaxial. No caso específico das orientações $(n11)$, $n = 1, 2, 3$ (vide figura II.19), o Silício apresenta um comportamento dual, isto é, dependendo das

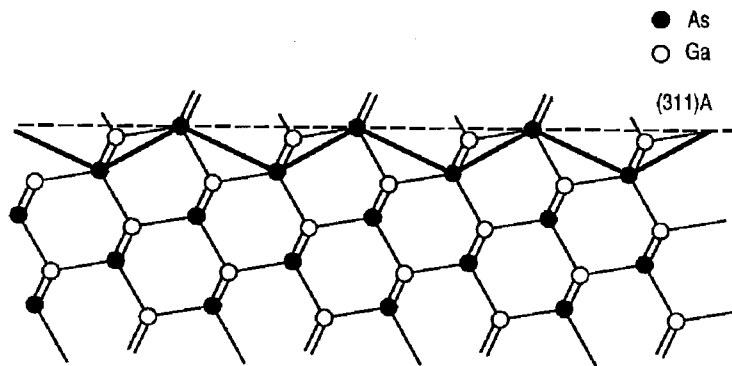


Figura II.19 Representação esquemática da seção transversal da superfície (311) do Cristal de GaAs vista ao longo da direção $(0\bar{1}1)$ ²⁹.

condições de crescimento (temperatura do substrato e pressão de Arsênio), ele comporta-se como doador ou aceitador. Levando em conta este fato é possível, durante o crescimento de uma estrutura, utilizar somente Silício para dopagem tipo “n” ou “p”.

II.3.1 O ATAQUE QUÍMICO

O ataque químico é uma tecnologia que tem viabilizado a confecção de dispositivos opto-eletrônicos e sua produção em larga escala. Existem basicamente duas modalidades: o ataque químico a seco e o ataque químico úmido. Podem ser gerados padrões dos mais variados tipos, em diversos tipos de filmes e usando uma quantidade variada de gases, soluções com ácidos e bases, cada uma com uma dada razão de ataque. Neste item faremos uma pequena revisão destas duas técnicas de ataque químico e alguns elementos utilizados no processo de nano-fabricação.

II.3.1.1 O ATAQUE QUÍMICO A SECO

A base do ataque a seco³⁰, ou ataque assistido por plasma, é simplesmente a ação de um gás ativado por descarga elétrica que dissociado ou ionizado em moléculas relativamente estáveis, formando espécies quimicamente reativas, promova a reação com o sólido a ser atacado formando produtos voláteis.

A figura II.20 representa um sistema de ataque químico a seco, na sua configuração básica.

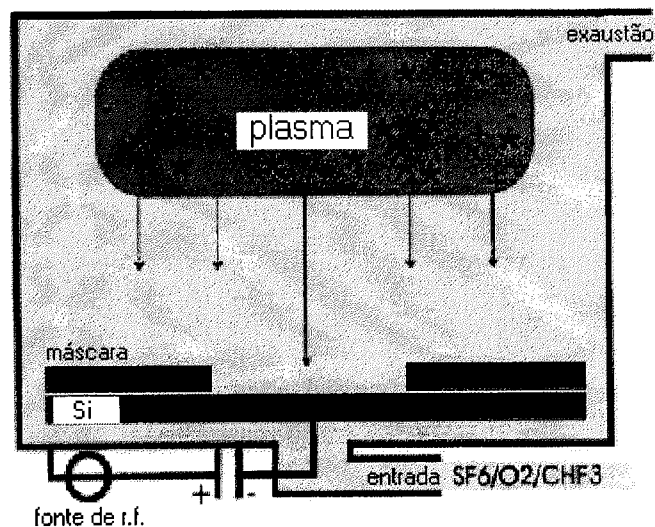


Figura II.20 Representação de um reator de ataque ³¹.

Processos que Compõem o Ataque Químico a Seco:

i) Geração

Uma descarga elétrica num gás apropriado (por exemplo, SF_6 para atacar o silício) é usada para, por impacto, gerar a dissociação/ionização do gás formando um ambiente que consiste de átomos neutros, elétrons, fótons, radicais e íons positivos e negativos.

ii) Polarização

O substrato ou filme é ligado a uma fonte de rádio frequência (r.f.) através de um eletrodo acoplado capacitivamente. Como a mobilidade dos elétrons é muito maior que a dos íons, após a ignição do plasma o eletrodo adquire carga negativa.

iii) Difusão

O transporte das espécies reativas da região do plasma para a superfície do plasma ocorre por difusão. Íons positivos da região ionizada são forçados para a superfície do

substrato pelo potencial originado com a aplicação do sinal de r.f. e ajudará o ataque químico.

iv) Adsorção

Radicais reativos adsorvem na superfície do substrato. Este passo pode ser fortemente acentuado por bombardeamento com uma corrente iônica, que serve para produzir “sítios ativos”, já que ele ajuda na remoção da camada de espécies que de outra forma ficaria inerte na superfície do substrato.

v) Reação

A reação entre as espécies e o substrato tem que acontecer para que resulte em uma topografia desejada. São formadas diversas espécies, de acordo com os gases usados. A tabela II.6 abaixo dá alguns exemplos de gases usados no caso do ataque químico a seco do silício, seus radicais, produtos e inibidores.

Tabela II.6 Radicais, produtos e inibidores de alguns gases usados em ataque por plasma³².

gás	radicais	produtos	inibidor	gás	radicais	produtos	inibidor
H ₂	.	HSiH ₄	Si _x H _y ⁺	CHF ₃	CF ₂	HF, (SiF ₄)	Si _x C _y F _z
CH ₄	H, CH ₃ , CH ₂	SiH ₄ .H ₂	Si _x C _y H _z	CH ₂ F ₂	CFH.C	HF	Si _w C _x F _y H _z
F ₂	F	SiF ₄	Si _x F _y ⁺	CH ₃ F	CH ₂ , CFH	HF, H ₂	Si _w C _x F _y H _z
NF ₃	F, NF ₂	SiF ₄	Si _x N _y F _z ⁺	CF ₄ /O ₂	CF ₃ , F, O	SiF ₄ , F ₂ , OF, O ₂ F, COF ₂	Si _x O _y F _z
SiF ₄	F, SiF ₃	SiF ₄	Si _x F _y ⁺	CF ₄ /H ₂	CF ₃ , F, H	SiF ₄ , HF, CHF ₃	Si _x C _y F _z
CF ₄	F, CF ₃	SiF ₄	Si _x C _y F _z	SF ₆ /O ₂	SF ₅ , F, O	SiF ₄ , SOF ₄	Si _x O _y F _z
SF ₆	F, SF ₅	SiF ₄	Si _x S _y F _z ⁺	SF ₆ /H ₂	SF ₅ , F, H	SiF ₄ , HF	Si _x S _y F _z ⁺
S ₂ F ₂	F, S ₂ F	SiF ₄	Si _x S _y F _z ⁺	SF ₆ /N ₂	SF ₅ , F, N ₂	SiF ₄	Si _x S _y F _z ⁺
Cl ₂	Cl	SiCl ₄	Cl	SF ₆ /CHF ₃	SF ₅ , F, CF ₂	SiF ₄ , HF	Si _x C _y F _z
Br ₂	Br	SiBr ₄	Br	CBrF ₃			ozônio
CBr ₄	Br, CBr ₃	SiBr ₄	Br, Si _x C _y Br _z	CCl ₄			ozônio

vi) Desorção

A desorção dos produtos da reação na forma de gás requer que os produtos sejam voláteis, deste modo eles teriam uma pressão de vapor muito alta na temperatura do substrato. Além disso, ele não deveria depositar-se na superfície bloqueando-a na forma de um filme. A remoção destes filmes pode ser acelerada por bombardeamento de íons. Este processo é conhecido como íon-inibidor.

vii) Exaustão

As espécies que, tendo reagido, foram retiradas da superfície do substrato devem ser bombeadas para fora do sistema, de outra forma poderiam difundir-se no plasma tornando a fixar-se no substrato.

Os Sistemas de Plasmas

O ataque por plasma³³ pode ser dividido em reatores de um substrato e reatores de forno. É comum diferenciar entre os três maiores grupos: (1) ataque por plasma químico (PE), (2) ataque por íon reativo (RIE), ataque por feixe de íons (IBE).

Geralmente, IBE mostra somente perfis cônicos positivos (vide figura II.21), baixa seletividade e baixa razão de ataque enquanto que PE dá origem a perfis isotrópicos, alta razão de ataque e alta seletividade. RIE possibilita a obtenção do controle do perfil de ataque por utilizar, em certa proporção, as duas técnicas anteriormente citadas.

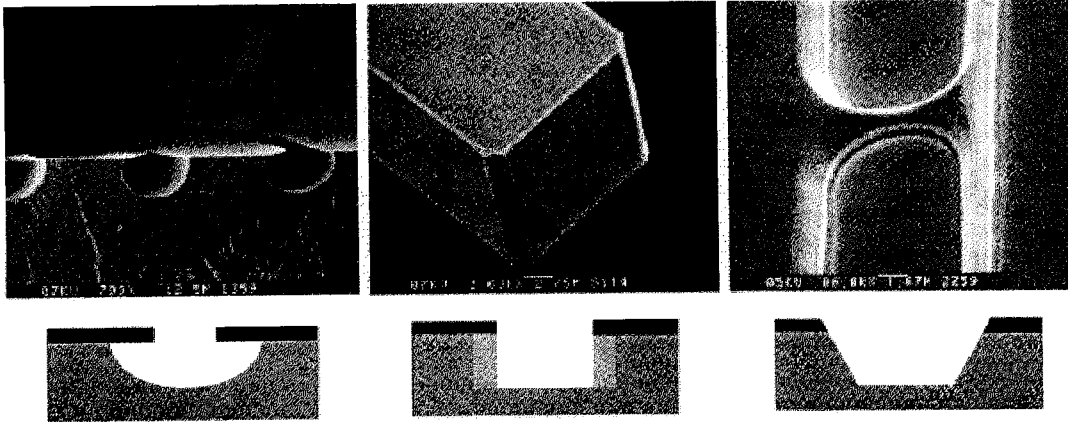


Figura II.21 Exemplos típicos de ataque por plasma gerados por três mecanismos distintos. À esquerda: plasma químico (PE), ao centro: ataque por íon reativo (RIE) e à direita: ataque por feixe de íons (IBE) ³⁴.

i) Ataque Por Plasma Químico

Reatores típicos para esta modalidade incluem uma cavidade onde o plasma é excitado utilizando-se microondas. Eles são caracterizados por usar muito pouco bombardeamento iônico e um ataque puramente químico.

Tais sistemas são usados para remover foto-resiste e outras aplicações onde seja requerida alta seletividade e baixo dano por radiação.

Os reatores usados no ataque por plasma químico podem ser simétricos ou não. Nos simétricos os eletrodos de r.f. tem a mesma área, nos assimétricos estas áreas diferem em tamanho.

ii) Ataque Por Íon Reativo

Nas aplicações onde o bombardeamento com íons é requerido, podem ser usados reatores simétricos ou assimétricos. Em sistemas simétricos de baixa pressão, o potencial do plasma é alto e ambos os eletrodos são bombardeados por íons energéticos. Em sistemas assimétricos, mais comuns, o eletrodo energizado com r.f. tem área de superfície menor que

o eletrodo aterrado. Estes sistemas são caracterizados por um baixo potencial de plasma e uma alta tensão de polarização do eletrodo não-aterrado.

iii) Ataque Por Feixe de Íons

Nem sempre é possível atacar um substrato de um material específico por falta de uma substância química apropriada. Nesses casos o padrão é feito perfurando a camada com um feixe de íons. A redeposição é minimizada pelo ataque ser efetuado a baixa pressão (< 1 mTorr). Devido a isto a razão de ataque é baixa, tipicamente de 1-30 nm/min, e algumas vezes é introduzido um gás muito reativo para que esta razão seja maior.

II.3.1.2 ATAQUE QUÍMICO ÚMIDO

O ataque químico úmido é extensivamente usado na construção de dispositivos semicondutores. Começando pela limpeza do substrato de alguns tipos de contaminantes, metais pesados por exemplo, até a produção das mais variadas formas topográficas aplicadas a dispositivos eletrônicos e fotônicos.

Temos na tabela II.7, abaixo, alguns dados sobre ataque químico úmido em compostos do grupo III - V reportados na literatura. Estes dados são relativos a filmes crescidos na direção (100).

Tabela II.7 Exemplos de materiais e as respectivas soluções de ataque, com a composição, a proporção, seletividade e a razão de ataque³⁵.

Camada final	Camada inicial	Solução	Seletividade, razão de ataque ($\mu\text{m}/\text{min.}$)
GaAs	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $x \geq 0.5$	HF:H ₂ O	cs Alta razão de ataque
	$\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$	HCl:H ₂ O	cs Alta razão de ataque
	$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$	HCl:H ₂ O	cs Alta razão de ataque
	$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$	HF:H ₂ O	cs, 0.3
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $x \geq 0.40$	GaAs	$\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$	> 100, 5
$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$	GaAs	ácido succínico: NH_4OH	cs, 0.2
	GaAs	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$	116, 0.3
	$\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$	121, 0.3
AlAs	$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	ácido succínico: NH_4OH	> 1100, 0.1
	$\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{As}$	d:0	> 550, 0.06
InP	$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	$\text{FeCl}_3:\text{H}_2\text{O}$	cs, 0.7
		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$	473, 0.2
	$\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{As}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$	102, 0.02
	GaAs	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$	960, 0.3
	$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$	486, 0.2
	$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	HF: $\text{H}_2\text{OO}_2:\text{H}_2\text{O}$	cs baixa razão de ataque
	$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	HCl:H ₂ O	> 329, 0.1
InAs	$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	HCl:H ₂ O	> 1944, 0.6
		InP	HCl:H ₂ O
	AlSb	HF	cs; alta razão de ataque
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$	InAs	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$	> 3850, 0.1
	GaAs	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$	> 13,650, 0.3
	$\text{GaAs}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$	> 3789, 0.1

A seletividade de um ataque é um número adimensional que representa a divisão entre a razão de ataque da solução na camada inicial pela razão de ataque da mesma solução na camada final.

Os termos “cs” referem-se a ataques com seletividades da ordem de 10^6 , sendo tomados como “completamente seletivos”.

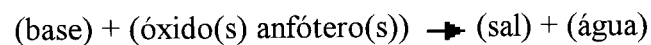
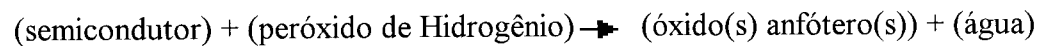
O Balanceamento Químico do Ataque

Em filmes de GaAs é comum encontrarmos soluções que atuam oxidando a superfície e, posteriormente, os óxidos formados reagem com um ácido ou uma base.

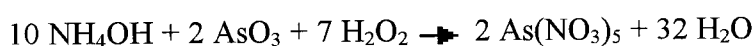
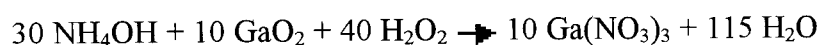
Outras soluções usam apenas ácidos para corroerem a superfície.

Em nosso trabalho damos ênfase à solução $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$, como veremos nos capítulos seguintes. Tomando como exemplo esta solução, para um filme de GaAs, a equação base para a reação de ataque será descrita como na sequência.

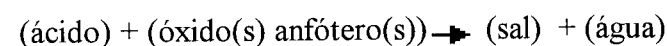
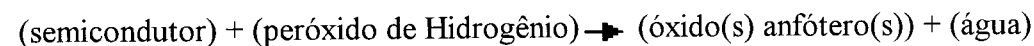
2) com base + peróxido de Hidrogênio:



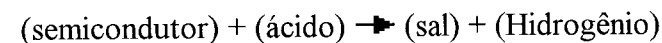
Exemplo: $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$



3) com ácido + peróxido de Hidrogênio :



4) com ácido + ácido:



Para superfícies diferentes da (100), os produtos gerados no ataque são os mesmos, porém a cinética da reação é alterada.

Um modelo para o ataque químico úmido

Vamos supor uma rede cristalina, bidimensional, com quatro tipos de ligações entre seus átomos. Ligações do tipo **a**, **b**, **c**, **d**, as ligações do tipo **a** são encontradas ao longo da

face plana e são fáceis de serem “quebradas” quando em uma solução para ataque químico. As ligações do tipo **b** são “protegidas” e mais difíceis de serem quebradas. As ligações do tipo **c** são mais fortemente “protegidas” quando numa rede biclínica. Por fim, as ligações do tipo **d** são internas ao cristal e difíceis de serem “quebradas”.

A figura II.22, abaixo, representa a estrutura proposta, sendo que os círculos duplos são os átomos da superfície.

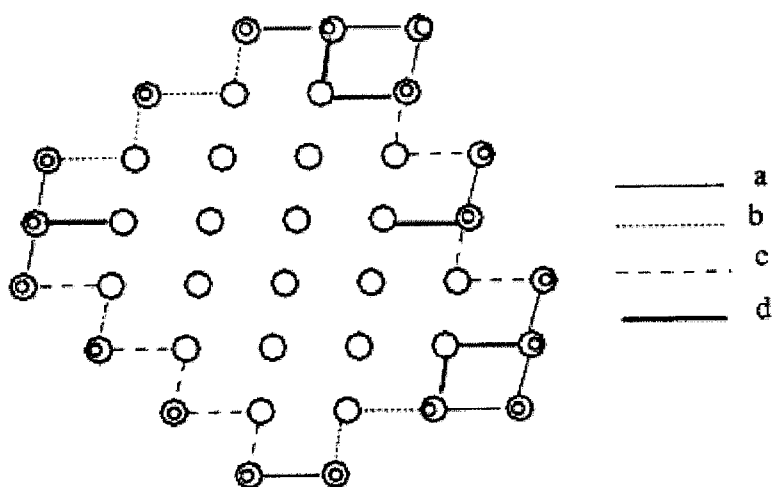


Figura II.22 Tipos de ligações em uma rede cristalina

Se atribuirmos um valor que represente a probabilidade da ligação vir a ser quebrada, a cada ligação, e sortearmos uma entre as que têm maior probabilidade de quebrar-se e evoluirmos assim através de processos sucessivos, estaremos descrevendo, de forma simplificada, o processo do ataque químico úmido.

É claro que o processo de simulação de um ataque químico úmido é bem mais complexo, pretendemos aqui apenas ter uma noção de como descrever o processo de maneira metódica.

Temos como certo, então, que as ligações mais externas quebrar-se-ão primeiro, a configuração da rede na direção do ataque é fundamental como determinante na razão de ataque.

Como ilustração, mostraremos no item II.3 a configuração da superfície segundo várias direções de planos cristalinos. Como os átomos externos são os que mais interagem com a solução de ataque, aquelas configurações que deixarem mais ligações expostas devem apresentar maior razão de ataque, seguindo o raciocínio do modelo ³⁶.

Referências:

- (1) Hjort, K. *J. Micromech. Microeng.*, v. 6, p. 370, 1996.
- (2) Hjort, K. *J. Micromech. Microeng.*, v. 6, p. 370, 1996.
- (3) Endres, S.; Marsh J. *SEMATECH Official Dictionary*, rev. 5.0, Austin, SEMATCH, 1995.
- (4) Jaeger, R. C. *Introduction to Microelectronic Fabrication: Series on Solid State Devices*, vol. 5, Addison-Wesley, 1989.
- (5) Sze, S. M. *Semiconductor devices: physics and technology*, JohnWiley & Sons, 1985.
- (6) Christie, E.; Peterson, D. *Standard Stocker Environmental Characterization Method*, Austin, SEMATCH, 1996.
- (7) Ferry, D. K. et al. *Semicond. Sci. Technol.* v. 11, p. 1552, 1996.
- (8) Ray-Choudhury, P. *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication*, vol 1, New York, Cornell University, 1996.
- (9) Bojko, R. J. *Leica/Cambridge EBMF 10.5/CS Electron Beam Lithography System: User Manual*, Cornell University, Disponível na internet via WWW.URL: <http://www.cnf.cornell.edu/EquipDocs/EBMFUserMan/EBMFUserMan.html>, 1995.
- (10), (11), (12), (13), (14) e (15) Ray-Choudhury, P. *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication*, Cornell University, Disponível na internet via WWW.URL: <http://www.cnf.cornell.edu/spiebook/TOC.HTM#complete>, 1996.
- (16) Song, Z. G.; Ong, C. K.; Gong, H. *Applied Surface Science*, v. 119, p. 169, 1997.
- (17) G. Brewer, *Electron-Beam Technology in Microelectronic Fabrication*, Academic Press, 1980.
- (18) Ray-Choudhury, P. *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication*, vol 1, New York, Cornell University, 1996.
- (19) Sze, S. M. *Semiconductor devices: physics and technology*, JohnWiley & Sons, 1985.
- (20) (21) (22) Ray-Choudhury, P. *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication*, vol 1, New York, Cornell University, 1996.
- (23) Bojko, R. J. *Leica/Cambridge EBMF 10.5/CS Electron Beam Lithography System: User Manual*, Cornell University, Disponível na internet via WWW.URL: <http://www.nnf.cornell.edu/EquipDocs/EBMFUserMan/Ch7/7.2.html>, 1996.
- (24) e (25) Ferry, D. K.; Khoury, M.; Pivin Jr, D. P.; Connolly, K. M.; Whidden, T. K.; Kozicki and Allee, D. R. *Nanolithography*, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 11, p 1552–1557, 1996.
- (26) e (27) *Proximity effect correction*, aiss GmbH company, disponível na internet via WWW.URL: <http://www.aiss.de/proxecco/index.html>, 1997.
- (28) e (29) Pedro P. Gonzales-Borrero, *Crescimento e caracterização de pontos quânticos de InAs e In_{0,5}As_{0,5}Ga sobre diferentes orientações cristalográficas do substrato de GaAs*, Tese de Doutorado, IFSC/USP, 1998.
- (30), (31), (32), (33), (34) Jansen, H.; Gardeniers, H.; Meint, B. de; Elwenspoek, M.; Fluitman J. *A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology*, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 6, p14–28, 1996.
- (35) Hjort K. *Sacrificial etching of III–V compounds for micromechanical devices*, *J. Micromech. Microeng.*, vol 6, p 370–375, 1996.
- (36) Foote, B. *Simulation of Anisotropic Crystal Etching*, disponível na internet via WWW.URL: <http://cs-tr.cs.berkeley.edu/TR/UCB:CSD-90-595>, 1996.

CAPÍTULO III: TÉCNICAS MICROSCÓPICAS DE CARACTERIZAÇÃO

III.1 INTRODUÇÃO

Em análise de superfície podemos aplicar uma série de técnicas, dependendo do problema proposto. Podemos obter informações de diferentes propriedades em cada uma destas técnicas. A geometria da estrutura, elementos que constituem a amostra, a topografia, o domínio magnético de uma região, são algumas informações que podemos obter com a utilização das técnicas disponíveis hoje. Neste capítulo discutiremos técnicas de microscopia, e suas características mais relevantes, e que são a base de todo este trabalho. Seu estudo é de fundamental importância para qualquer tipo de aplicação em nanofabricação.

III.2 MICROSCOPIA

Do grego mikrós = pequeno + skope = examinar + ia¹.

Diversas ferramentas têm sido utilizadas para analisar pequenas regiões, entre elas temos: o microscópio de força atômica (AFM), o microscópio de força magnética (MFM), o microscópio eletrônico de varredura (SEM) e o microscópio por transmissão de elétrons (TEM)².

III.2.1 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR PONTA DE PROVA (SPM)

SPM é uma família de técnicas capazes de gerar imagens de uma superfície, numa escala que vai desde alguns angstroms até microns. A principal característica destas técnicas é a capacidade de medir interações entre a ponta de prova e a amostra, com uma resolução que pode atingir a atômica. É possível, então, mapear-se a superfície deslocando a ponta de prova através da mesma, medindo a magnitude da interação nas coordenadas (x,y).

III.2.1.1 O MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

O AFM opera medindo a interação (força) entre a ponta de prova e a amostra. Esta interação depende da natureza da amostra, da distância entre a ponta e a amostra, da geometria da ponta e dos contaminantes sobre a superfície da amostra. A seguir faremos uma pequena revisão sobre os conceitos básicos relacionados com a técnica em estudo.

i) Relação Entre Força e Distância no AFM

No lado direito da curva na figura III.1 os átomos estão separados por uma grande distância. Como a ponta é trazida próximo a amostra, ela sofre a atração da superfície da amostra. Temos, então, a presença de forças do tipo Van der Waals representada na mesma figura. Quando aproximamos a ponta ainda mais, os orbitais eletrônicos da ponta de prova e os da amostra se atraem com mais intensidade. Se aproximamos ainda mais, as interações neutralizam-se num determinado ponto e posteriormente passa a predominar uma força repulsiva. Daí para frente esta força repulsiva tende a crescer em intensidade.

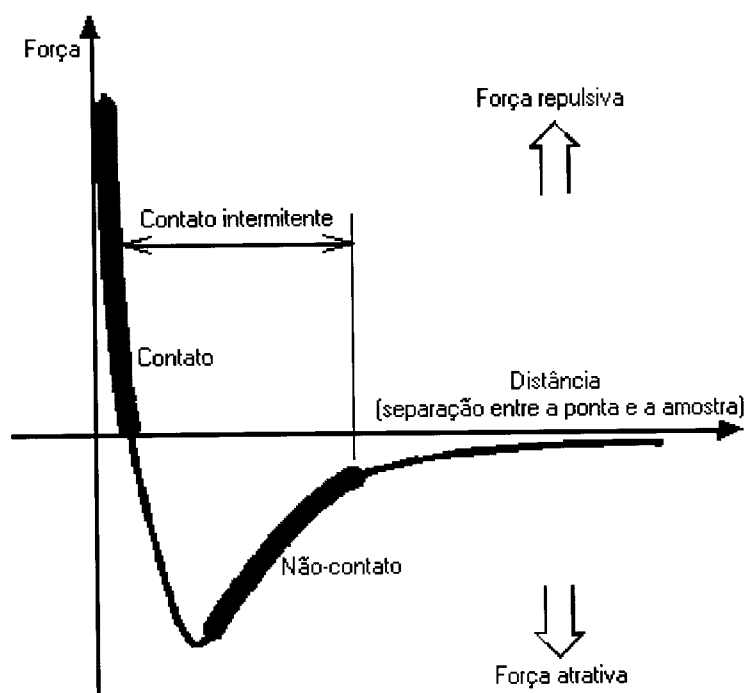


Figura III.1 Relação entre a força e a distância na interação entre a ponta e a amostra (modos de operação do AFM)³.

ii) A Contaminação na Superfície da Amostra

A superfície da amostra, em condições ambientes, possui uma fina camada de contaminantes (vide figura III.2). Esta camada é composta por água, óxidos, pó e outros contaminantes, bem como aqueles que acompanham a amostra desde sua produção.

Esta camada tem uma espessura que varia de 25 a 500 Å. Como a ponta de prova se arrasta pela superfície que contém a camada de contaminação, em alguns pontos ela é atraída fortemente, por efeito de capilaridade, em direção a superfície dentro da camada de contaminação. Além disso, as forças atrativas são mais intensas quando a camada de contaminação está presente do que quando a superfície não tem esta camada.

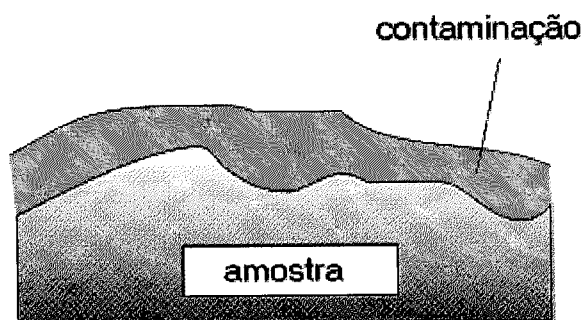


Figura III.2 Representação da camada de contaminação sobre a amostra.

iii) A Geometria da Ponta de Prova

A forma da ponta de prova (vide figura III.4) é um ponto crítico para a imagem gerada no AFM, sendo esta o resultado da interação entre a superfície da amostra e a forma da ponta. A geometria da ponta é também importante para o uso das várias formas de análise possíveis em AFM chamadas “modos”. Uma ponta pesada, de raio grande, terá uma grande área de contato com a camada de contaminantes como mostra a ilustração (figura III.3), resultando em forças atrativas intensas .

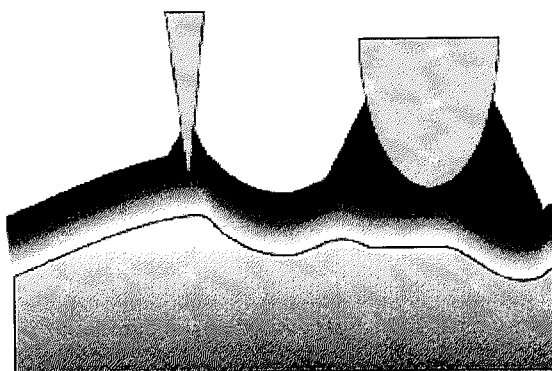


Figura III.3 A contaminação em pontas de diferentes tamanhos



Figura III.4 Exemplo de uma ponta de prova (“tip probe”) ⁴.

iv) A Ponta de Prova (Cantilever)

A força entre a amostra e a ponta de prova é determinada medindo-se a deflexão da haste (“cantilever”) que sustenta a ponta de prova. Esta força é calculada através lei de Hooke, $F = -k x$, onde k é a constante da mola e x o deslocamento do cantilever. Duas propriedades são importantes no cantilever para uso da técnica de AFM: sua constante de mola e a frequência de ressonância. A constante de mola determina a força entre a ponta de prova e a amostra quando estão próximas, e é determinada pelo material do cantilever e sua geometria. Quando o cantilever é retirado da posição de equilíbrio e solto, irá oscilar na frequência de ressonância, que é determinada pelas propriedades mecânicas do cantilever. A frequência de ressonância depende do material, das dimensões físicas do cantilever e das forças que atuam na ponta de prova. Para cantilevers usados em AFM, estas frequências variam de algo em torno de 15 KHz a 500 KHz.

III.2.1.2 TÉCNICAS EM AFM

Modo Contato

No modo contato, também conhecido como modo repulsivo, a ponta faz um leve contato físico com a amostra. Em adição às forças de Van der Waals temos ainda duas outras forças presentes durante a operação do AFM no modo contato: a força de capilaridade, exercida por uma fina camada de água, geralmente presente na atmosfera e que deposita-se sobre a superfície da amostra, e a força que o cantilever exerce sobre si mesmo.

Em AFM convencional, o sensor detecta a deflexão do cantilever e a força aplicada pela ponta de prova é calculada através lei de Hooke.

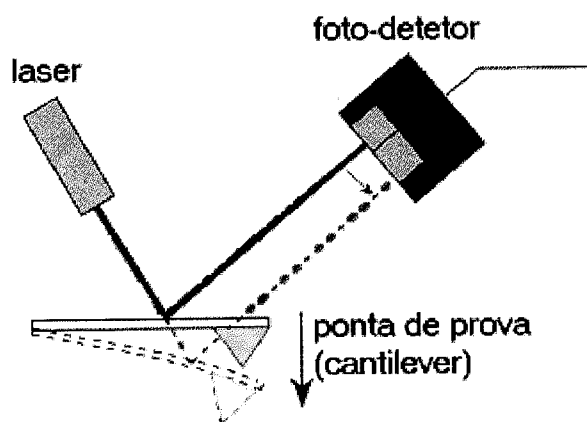


Figura III.5 Conjunto de detecção no AFM.

Modo Não-Contato

Nessa técnica o cantilever é modulado por uma cerâmica piezoelétrica em sua base, como representado na figura III.6. Esta cerâmica está ligada a uma fonte alternada de tensão, fazendo com que ela oscile.



Figura III.6 Modo de obter-se a vibração da ponta

Quando a frequência de ressonância é atingida a ponta vibra intensamente.

As medidas são feitas operando-se o cantilever sob uma vibração próxima a frequência de ressonância, com uma amplitude de algumas dezenas de angstrons. Então são detectadas pequenas alterações na frequência de ressonância ou na amplitude de vibração. A sensibilidade deste esquema de detecção provê uma resolução vertical da ordem da resolução atômica ou melhor. Por outro lado, a imagem gerada no modo não-contato pode conter informações de contaminantes na superfície mesclando-se à informação desejada como representado nas figuras III.7 e III.8.

Modo Contato Intermitente

O contato intermitente reúne características dos dois modos anteriores e é descrito com a ponta fazendo contato periodicamente com a amostra.

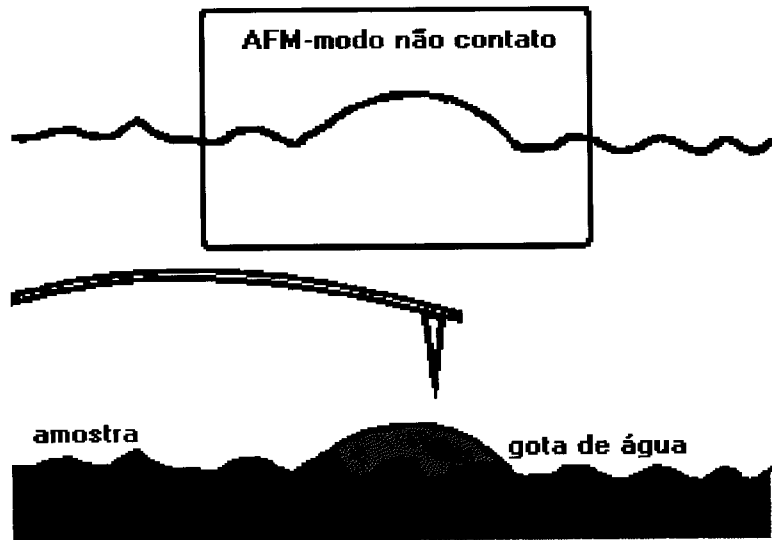


Figura III.7 Exemplo da leitura de uma região com uma gota de água pelo modo não contato.

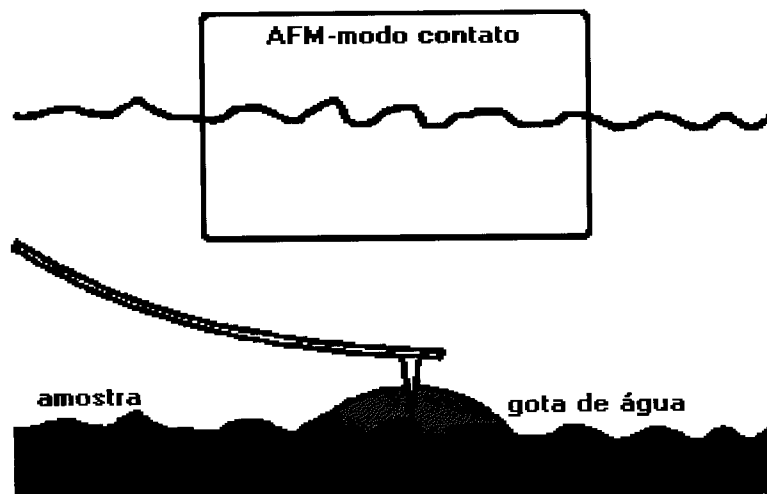


Figura III.8 A região da gota agora vista pelo modo contato

III.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Outra classe de técnicas microscópicas utilizadas para a caracterização em nanofabricação é a microscopia eletrônica. Vamos considerar em nossa revisão apenas a técnica

de microscopia eletrônica de varredura (SEM), técnica esta que foi utilizada por nós para análise de superfícies após um ataque químico.

i) Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Um microscópio eletrônico é um acelerador de elétrons que focaliza o feixe com a ajuda de lentes eletromagnéticas, assim como no sistema de litografia por feixe de elétrons e pode ser representado pela figura III.9.

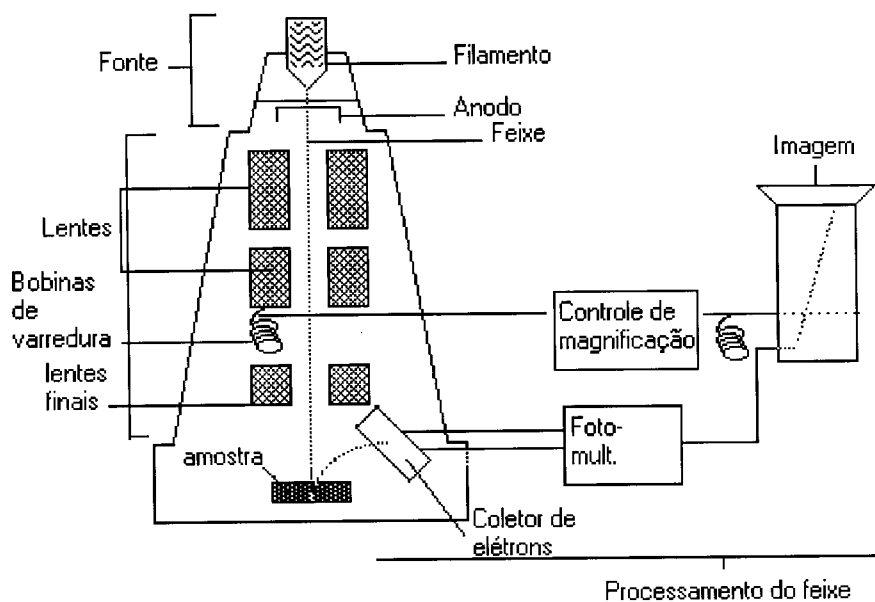


Figura III.9 Esquema de um microscópio eletrônico de varredura ⁵.

A diferença entre ambos está no sistema de detecção. Enquanto que no sistema de litografia por feixe de elétrons não há necessidade de um sistema para a detecção de elétrons espalhados, no microscópio eletrônico de varredura a detecção dos elétrons espalhados é necessária para a formação da imagem da topografia da superfície em análise.

Os elementos presentes na geração do feixe de elétrons são semelhantes e foram considerados no estudo da litografia por feixe de elétrons na seção II.2.1.2 do capítulo II.

Passaremos a discutir os princípios de funcionamento do SEM.

Os elétrons emitidos de uma fonte, de um dos tipos já estudados, são focalizados, acelerados por uma diferença de potencial e projetados na superfície da amostra a ser analisada. Tal processo dá origem a vários tipos de interações que serão discutidas adiante.

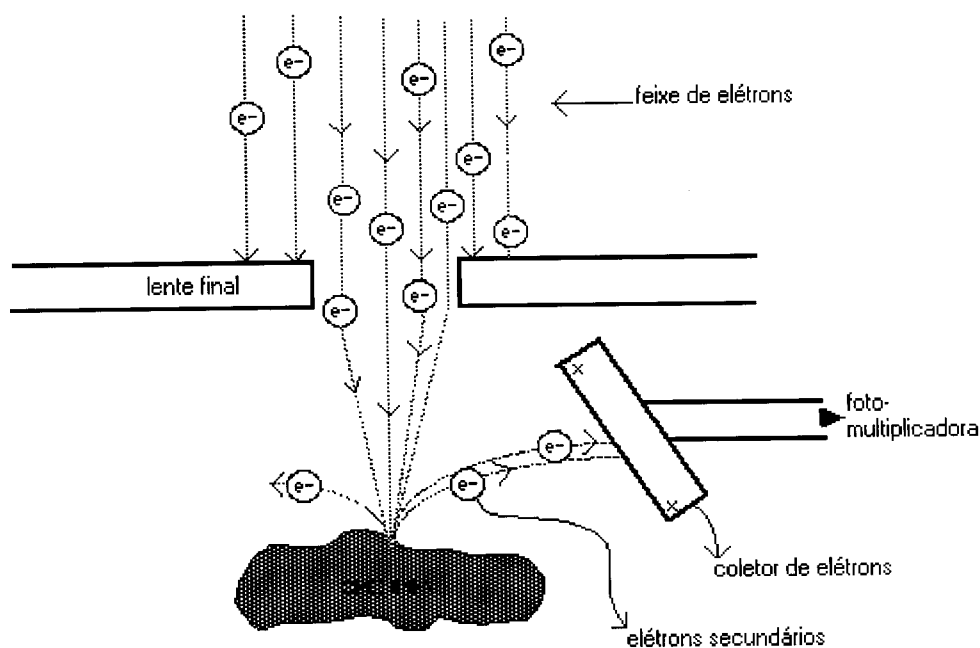


Figura III.10 Detecção de elétrons espalhados pela superfície da amostra

Por um sistema adequado de varredura, a imagem é gerada amplificando-se o sinal emitido pelo detector sempre que elétrons espalhados se chocarem com o mesmo.

Cada linha da imagem vai conter uma seqüência de pontos que serão claros ou escuros, segundo o número de elétrons captados pelo detector. A superposição das linhas formadas vai gerar a imagem da superfície da amostra.

ii) Interações

Espalhamento elástico ou inelástico são processos de interação atômica, embora o sinal final usado para a formação da imagem seja, com raras exceções, não o resultado de um simples processo de espalhamento mas uma somatória de interações causando a diminuição gradual da energia do elétron. A consequência destes processos é a origem de um volume dentro da amostra onde as interações acontecem.

A figura III.11 representa os processos de interação mais importantes, que ocorrem devido à interação da amostra com o feixe de elétrons.

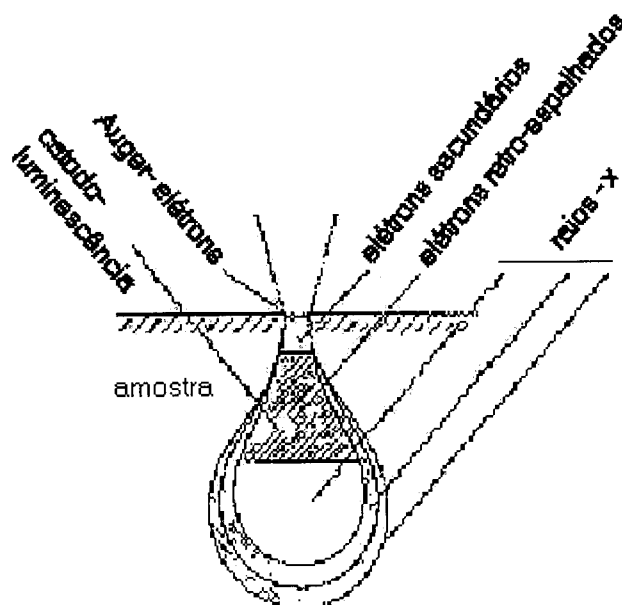


Figura III.11 Exemplos de interações na amostra ⁶.

O espectro de energia dos elétrons emitidos consiste de: elétrons secundários (SE), elétrons retro-espalhados (BSE), elétrons de Auger (AE) e elétrons transmitidos. Pode-se detectar também radiação visível ultravioleta e raios-x.

Estas radiações são usadas como informação em várias técnicas. Em SEM podemos formar a imagem usando os SE ou os BSE.

iii) Aspectos Práticos do SEM

1) Dependência Com o Número Atômico

Em materiais cujo número atômico é elevado temos um comportamento distinto, quanto a difusão dos elétrons no material, daquele observado em materiais com número atômico reduzido. Na figura III.12 temos a representação do fenômeno para alta e baixa voltagem aceleradora.

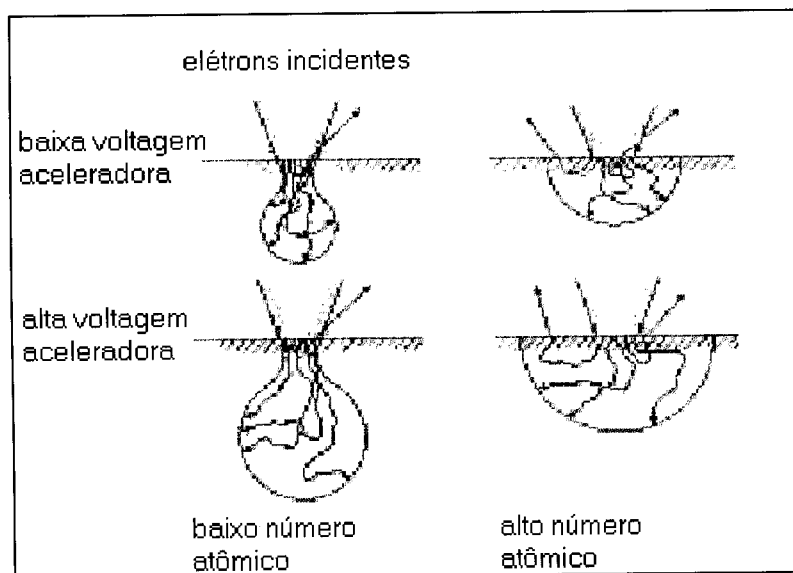


Figura III.12 Difusão de elétrons dentro de uma amostra variando-se: o número atômico e a voltagem aceleradora ⁷.

2) Efeitos da Voltagem Aceleradora

Quando consideramos a voltagem aceleradora isoladamente, poderíamos supor que altas voltagens seriam mais apropriadas. Entretanto, há algumas desvantagens no incremento da voltagem, são eles: acentuado efeito de borda, aumento da possibilidade de emissão de BSE, causando redução no contraste, e aumento da possibilidade de dano a amostra.

3) Efeitos Sobre a Imagem

Se considerarmos, teoricamente, que em altas voltagens teremos como consequência uma melhor resolução e realizarmos uma micrografia, na prática observaremos (vide figura III.14)

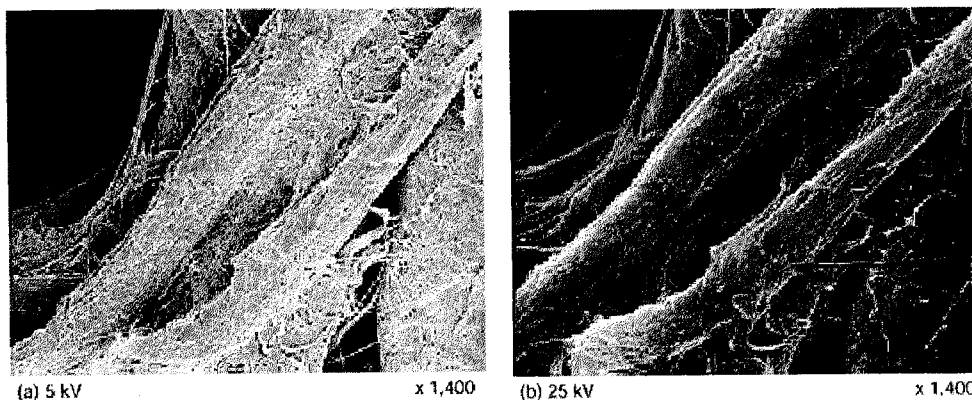


Figura III.14 A mesma região analisada com diferentes voltagens (Jeol) ⁸.

que o contraste da figura não é tão bom quando comparada a uma segunda micrografia feita aplicando-se uma voltagem bem menor. As desvantagens ao utilizar-se altas voltagens aceleradoras são: falta de detalhes na superfície da amostra, acentuado efeito de borda, alta possibilidade de emissão de BSE, degradando o contraste, e alta possibilidade de danos a

amostra (inclui-se filmes semicondutores). A figura III.15 dá uma noção dos efeitos da voltagem aceleradora.

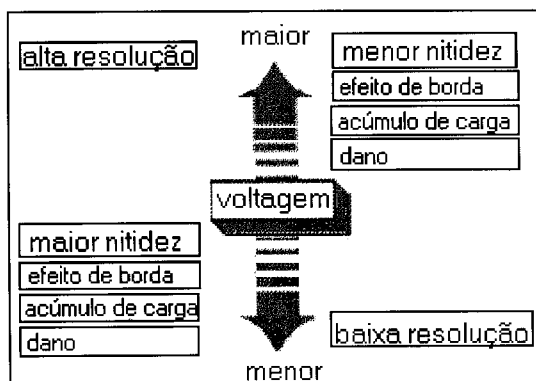


Figura III.15 Efeitos da voltagem aceleradora ⁹.

4) Efeitos da Corrente do Feixe

Em SEM, quanto menor o diâmetro do feixe na amostra, maior a resolução. Entretanto a suavidade dos contornos ou razão sinal/ruído depende de uma corrente do feixe mais intensa. Mas a relação entre o diâmetro e a corrente do feixe é linear, quanto maior a corrente maior o diâmetro do feixe. É necessário então selecionar uma corrente apropriada às condições da observação. A figura III.16 resume alguns efeitos da corrente do feixe.

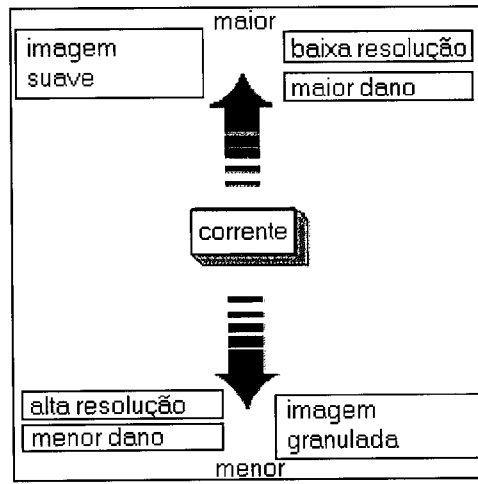


Figura III.16 Efeitos da corrente do feixe ¹⁰.

5) Influência de Outros Fatores

- A distância de trabalho, que é a distância entre a parte externa da objetiva e a amostra, tem alguns efeitos sobre a imagem. A figura III.17 representa os efeitos devido a variação da distância de trabalho.

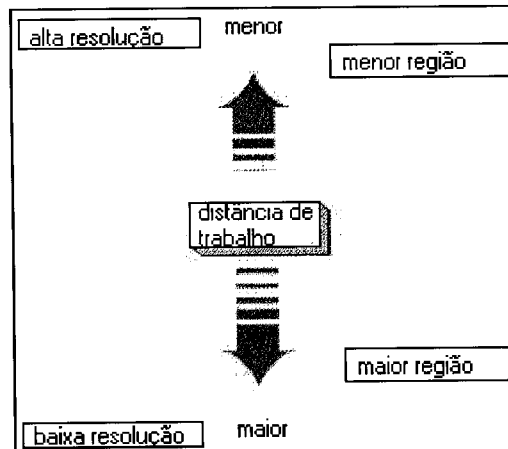


Figura III.17 Efeitos da distância de trabalho ¹¹.

- A inclinação da amostra:

- 1) Melhora a qualidade das imagens feitas com SE.
 - 2) Obtêm informação diferente daquela obtida sem a inclinação da imagem.
 - 3) Permite a aplicação de técnicas para melhor interpretação da imagem.
- A posição do detetor de elétrons retro-espalhados (BSE) pode oferecer variação na riqueza de detalhes, quando a imagem é feita usando-se os BSE.
 - O diâmetro da objetiva é escolhido levando-se em conta várias condições. As imagens do SEM requerem não somente um feixe de diâmetro reduzido mas também um nível suficiente de sinal para gerar a imagem (vide figura III.18).

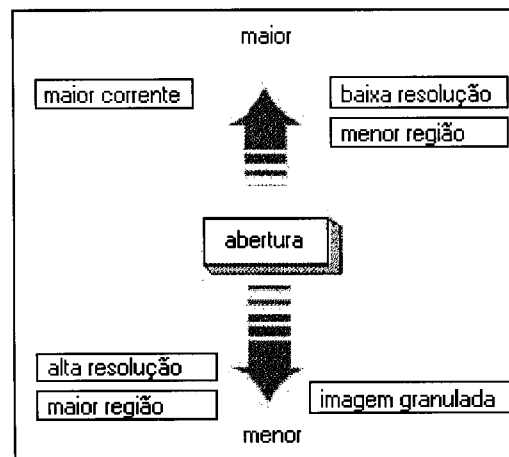


Figura III.18 Efeitos devidos a abertura da lente final ¹².

iv) Preparação das Amostras

Como a superfície da amostra é a região de interesse em SEM, deve-se limpar a superfície de materiais que de outra maneira afetam a qualidade da imagem. Materiais tais como: bactérias, fibras, pó, fuligem etc. No capítulo IV serão citados vários procedimentos

usuais para limpeza de substratos. Após a aplicação de um dos processos de limpeza, uma pequena parte da amostra é recoberta com uma tinta condutora, geralmente tinta de prata, que tem o papel de garantir um bom contato e impedir o acúmulo de cargas numa região da amostra.

Referências:

- (1) *Dicionário da língua portuguesa*, Porto Editora Multimídia, Disponível na internet via WWW.URL: <http://www.priberam.pt/DLPO/>, 1998.
- (2) Walker C. *Surface science techniques*, Disponível na internet via WWW.URL: <http://www.york.ac.uk/org/esca/tech/list.html>, 1997.
- (3) e (4) Howland, R.; Benatar L. *A practical guide to scanning prob microscopy*, Disponível na internet via WWW.URL: <http://www.park.com/spmguide/contents.htm>, 1997.
- (5) *Scanning electron microscope information*, Disponível na internet via WWW.URL: http://hypatia.dartmouth.edu/levey/ssml/equipment/SEM/SEM_intro.html, 1997.
- (6), (7), (8), (9), (10), (11) e (12) *Guide to scanning microscope observation*, Jeol Inc., disponível na internet via WWW.URL: http://www.jeol.com/sem_gde/tbcontd.html, 1997.

CAPÍTULO IV: EQUIPAMENTOS E PROCESSOS ENVOLVENDO ELETRO-RESISTE E ATAQUE QUÍMICO

IV.1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é o de descrever a metodologia utilizada por nós para a obtenção dos resultados de acordo com os objetivos expostos inicialmente. É feita também uma descrição geral da infra-estrutura utilizada, bem como dos equipamentos utilizados.

IV.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Sala Limpa

O grupo de semicondutores do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) dispõe atualmente de uma sala limpa com a classe estimada entre 1000 - 10.000, com regiões onde a classe pode chegar a 100.

Foi neste ambiente onde foram realizadas a limpeza das superfícies, a preparação dos eletro-resistes, deposições de eletro-resistes, ataques químicos, a visualização com o microscópio óptico e as análises com o SEM.

Esta sala tem um fluxo de ar limpo contínuo e um sistema que controla a temperatura entre 20 - 22 °C e a umidade relativa do ar entre 40 - 65 %. É provida com rede de água, de energia elétrica (110-220V) e nitrogênio seco canalizado.

Os seguintes equipamentos instalados no ambiente da sala limpa foram utilizados no trabalho desenvolvido:

- PHOTO RESIST SPINNER - Karl Suss - mod. SM 120/EC - 500 a 10.000 rpm;
- ULTRA-SOM - Thornton Inpec Eletrônica - mod. T14 - freq. 40.000 Hz;
- MICROSCÓPIO ÓPTICO - Olympus - mod. BH2-UMA - mag. 50 a 1.000x;
- CÂMERA DIGITAL – SONY – 1200 linhas (acoplada ao microscópio óptico);
- PRATO QUENTE/AGITADOR - CORNING - mod. PC-220 - 25 a 550°C, 60 a 1100 rpm;
- BALANÇA ANALÍTICA - Marte - ($\pm 0,001$ g);
- pH-METER - CORNING - mod. 320 - (0 - 14) - pH (± 0.01);
- MICROSCÓPIO ELETRÔNICO - LEO Electron microscopy - mod. LEO 440 - mag. 5x a 300.000x;
- Milli-Q – CORNING - água deionizada (18 M Ω cm);
- CAPELA ESPECIAL – Braslab – para a manipulação de ácidos e bases.

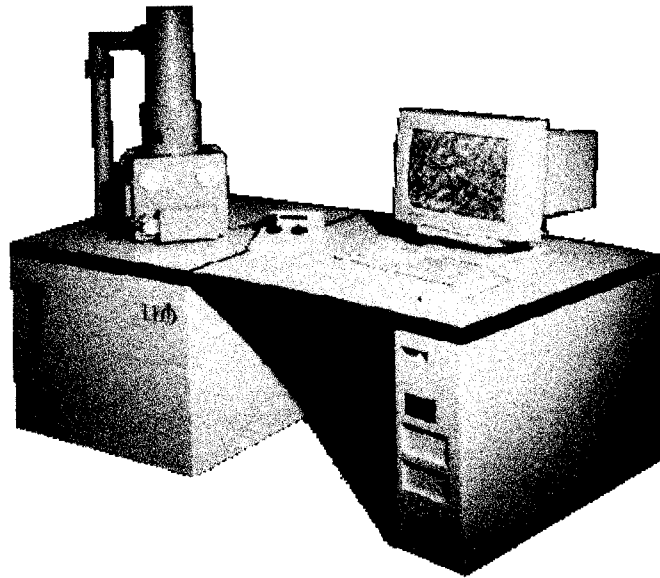


Figura IV.1 Vista frontal em ângulo do microscópio eletrônico

dois outros equipamento foram usados, mas fora da sala limpa:

- AFM - Digital - NANOSCOPE III A - 0.1 Å a 100 µm.
- TAIL STEP (medidor de espessura por contato) 10^{-6} m a 10^{-9} m.

IV.1.2 PREPARAÇÃO DE FILMES E SUBSTRATOS

Nosso trabalho esteve focalizado basicamente em substratos e filmes de GaAs obtidos pela técnica de MBE. Os substratos foram usados nos testes realizados na deposição de eletro-resiste, para a determinação de suas características básicas. Para a sensibilização e ataque químico foram utilizados substratos recobertos com filmes de GaAs.

Os processos de limpeza de substratos foram baseados em processos usuais encontrados na literatura³.

A. Remoção de solventes

1. Imersão em tricloroetileno borbulhante por 3 min.
2. Imersão em acetona borbulhante por 3 min.
3. Imersão em metanol borbulhante por 3 min.
4. Lavagem em água deionizada por 3 min.

B. Remoção de resíduos orgânicos/iônicos

1. Imersão em uma solução de $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2$ (5 : 1 : 1); aquecer a solução até 75-80 °C e manter por 10 min.
2. Esfriar a solução em água corrente por 1 min.
3. Lavar em água deionizada por 5 min.

C. Remoção de hidróxidos

1. Imersão numa solução de $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ (1 : 50) por 15 seg.
2. Lavar em água deionizada corrente, com agitação, por 30 seg.

D. Limpeza de metais pesados

1. Imersão em uma solução de $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ (6 : 1 : 1) por 10 min. a uma temperatura de 75-80 °C
2. Esfriar a solução com água deionizada por 1 min.
3. Lavar em água deionizada por 20 min.

Todos os procedimentos são sucedidos por uma etapa de limpeza do substrato com um jato de nitrogênio seco e pré-aquecimento a 200-250 °C por 30 min.

Filmes de GaAs obtidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular, previamente limpos e retirados da câmara de ultra-alto-vácuo, não requerem procedimentos de limpeza como os descritos anteriormente. Para tanto utilizamos a sequência descrita abaixo:

- 1) Deixar 30 segundos em acetona, à temperatura ambiente, com agitação pelo ultra-som ou fervê-la pelo mesmo tempo em Acetona;
- 2) Banho em álcool metanol ou isopropílico;
- 3) Lavar em água deionizada corrente por 1 minuto;
- 4) Secar com um jato de nitrogênio, ultra seco e ultra limpo, imediatamente após o banho em acetona.

O objetivo principal deste é o de se retirar algum tipo de contaminação orgânica obtida da manipulação do filme.

IV.2.3 A PREPARAÇÃO DO ELETRO-RESISTE

A preparação do elétron-resiste é fundamental em litografia por feixe de elétrons e pode representar a diferença entre um padrão ruim e um fiel ao inicialmente proposto. Passaremos a descrever, então, a forma de preparação que foi utilizada.

- 1) Uma dada porção de PMMA (Aldrich) em pó é medida na balança analítica obtendo-se a quantidade exata a ser adicionada ao solvente.

2) Dissolvemos o PMMA com massas moleculares médias de 15 K, 34 K, 101 K e 996 K a 2%, 4% em massa (alguns testes foram feitos com 5%), nos solventes: Xileno, Monoclorobenzeno e Acetona.

3) Usando o prato-quente / agitador; aquecemos a mistura até 90 e 100 °C sob agitação mecânica moderada durante o tempo de 1/2 hora (para Acetona esta temperatura deve estar entre 40 e 50 °C).

5) A solução é pesada e certifica-se a proporção de 2 %, ou 4%, em massa, acrescentando a massa de solvente equivalente evaporada no processo de aquecimento.

Após a deposição o substrato recoberto com PMMA é exposto a um tratamento térmico de 1 hora, aquecido entre 100-120 °C. Este tratamento resulta numa camada mais dura e solidária ao substrato.

Após estes procedimentos temos o substrato pronto para ser sensibilizado com um feixe de elétrons, com a energia apropriada.

A Deposição do Eletro-Resiste

Fizemos um estudo comparativo, primeiramente, entre soluções com Acetona, Xileno e Monoclorobenzeno, posteriormente, entre soluções com Xileno e Monoclorobenzeno, e finalmente, entre soluções cuja massa molecular de PMMA dissolvida era de 15K, 34K, 101K e 996K.

Nas deposições experimentamos dois métodos: depositar a solução enquanto o substrato gira e depositar com o substrato parado para depois submetê-lo à rotação. Nos

dois casos depositamos sempre uma razão constante, de $350 \mu\text{l}/\text{cm}^2$. Os melhores resultados foram verificados com o segundo método.

IV.2.4 A SENSIBILIZAÇÃO DO PMMA

O processo de sensibilização do elétron-resiste para aplicação em nanofabricação depende muito das etapas anteriores. Fatores como: espessura, adesão resiste-substrato, uniformidade do resiste e sensibilidade são alguns parâmetros determinados na preparação do resiste.

Testes de exposição de padrões (máscaras) foram feitos com a utilização do microscópio eletrônico de varredura, acoplado a um sistema que controla o feixe externamente, gerado pelo programa (software): Proxy-Writer, da companhia: Raith-GmbH (vide uma tela demonstrativa na figura IV.2, abaixo).

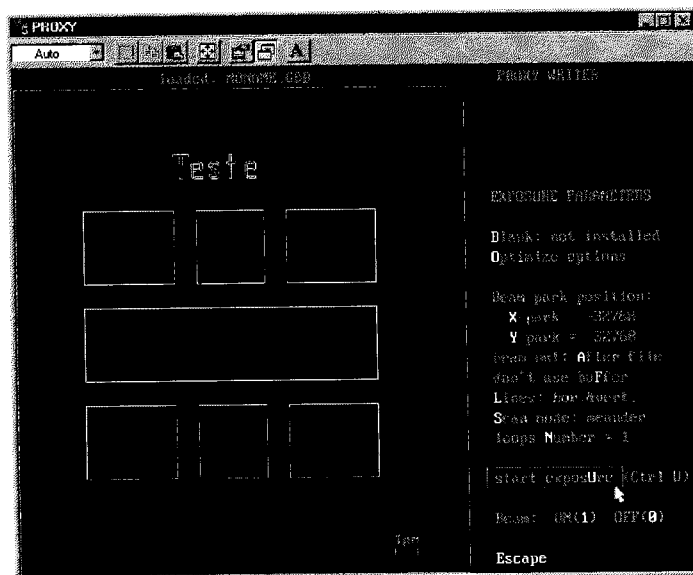


Figura IV.2 Vista da tela gerada pelo software.

O modelo LEO 440 possui um acessório que permite o controle do feixe (varredura x-y) através de um sinal analógico externo. Neste caso o sinal externo é gerado pelo software e injetado no microscópio. A interface de comunicação, parte que gera o sinal analógico, foi desenvolvida no grupo de semicondutores.

Na atual configuração o sistema permite a geração de máscaras com formas geométricas simples (círculos, quadrados, linhas), até uma resolução não muito maior que 1 μm . O controle da dose é feito no programa, pela calibração no tempo de exposição do feixe sobre uma determinada área. A máscara é editada no próprio programa e transferida posteriormente ao filme. A sincronização entre o início da exposição com o programa é feita manualmente.

A corrente do feixe é medida com o auxílio de uma gaiola de Faraday, e é utilizada como parâmetro para a determinação da dose a ser aplicada.

O substrato, já com uma face revestida de PMMA, é colocado na câmara de vácuo e é feita a varredura com corrente e voltagem adequadas para sensibilizar o resiste.

Dosagem por Área

De acordo com a literatura², o cálculo da dosagem é feito segundo a expressão:

$$D_o = (N_p \cdot I \cdot t) / A$$

onde N_p é o número de pontos dentro da área, I é a corrente do feixe, t é o tempo de exposição e A a área da figura a ser sensibilizada (vide figura IV.3).

Em nosso trabalho determinamos a dose pela seguinte expressão:

$$D = V.I.t/A$$

onde V é a tensão no feixe em Volt, I é a corrente no feixe em Ampere, t é o tempo de exposição em segundos e A é a área sensibilizada em centímetros.

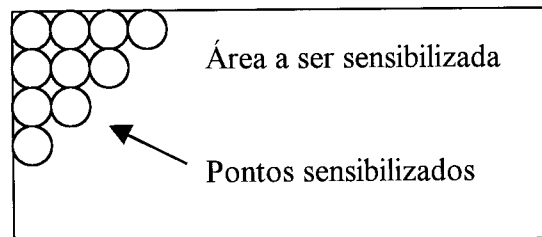


Figura IV.3 Representação da área a ser sensibilizada e dos pontos

IV.2.5 O PROCESSO DE REVELAÇÃO DO ELÉTRON RESISTE

Após sensibilizado o resiste deve passar pelo processo de revelação onde as espécies formadas na região sensibilizada são solúveis em, por exemplo, uma solução de metil-isobutil-cetona (MIBK) : álcool-iso-propílico (IPA), no caso de PMMA positivo.

Usamos a proporção de 1/3 MIBK : IPA, como é reportado em vários trabalhos, usamos agitação mecânica convencional e também com o auxílio do ultra som na revelação. Os resultados com o ultra som e com agitação mecânica mostraram que o uso do ultra som acelera o processo, outro ponto relevante não foi observado. Usamos um tempo de revelação de 20 a 60 segundos.

IV.2.6 O ATAQUE QUÍMICO (ÚMIDO)

Trabalhamos em especial com a solução de $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$, titulada a $\text{pH} = 7$ e a temperatura ambiente, que tem uma razão de ataque para o GaAs conhecida, à temperatura ambiente e com agitação mecânica, como mostra a figura IV.4. Fizemos também ataques com outras soluções em filmes de GaAs (311)A e B, para definir quais são as que possuem melhores resultados para as superfícies em análise.

O procedimento para o ataque químico foi o seguinte:

- 1) Limpeza do substrato (remoção de contaminação por solventes);
- 2) Mergulho na solução de ataque, com tempo cronometrado;
- 3) Lavagem em água deionizada (3 minutos).
- 4) Jateamento com nitrogênio seco.
- 5) Aquecimento a $100\text{ }^\circ\text{C}$, por 20 minutos (atmosfera de N_2).

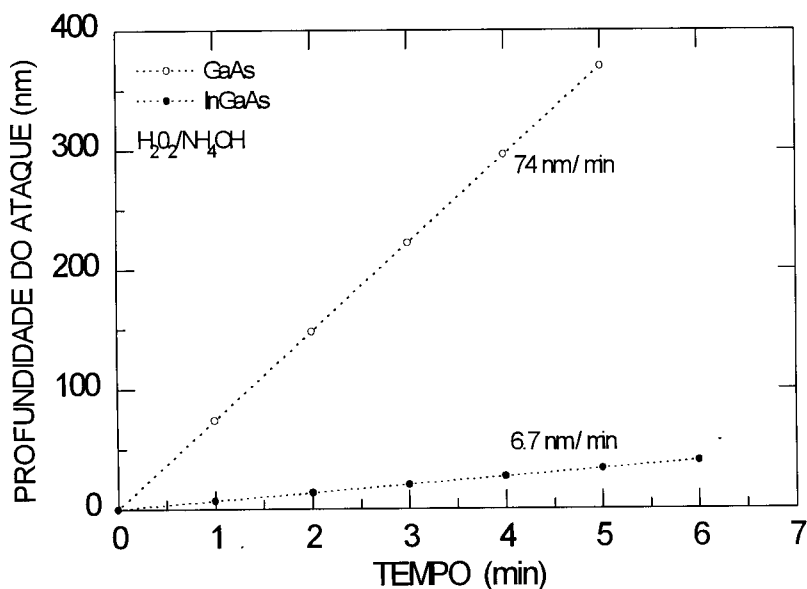


Figura IV.4 Razão de ataque da solução $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ para GaAs e InGaAs (sem ultra-som) ¹.

Soluções a base de ácido foram também utilizadas para determinar suas características de ataque, quando utilizadas em superfícies de GaAs crescidas em planos cristalinos diferentes do (100). Estas propriedades servirão como referência ao desenvolvimento de trabalhos futuros.

Referências:

- (1) Gréus, Ch; Forchel, A.; Straka, J.; Pieger, K.; Emmerling, M. *High quantum efficiency InGaAs/GaAs quantum wires defined by selective wet etching*, J. Vac. Sci. Technol., vol. B 9 (6), p 2882-2885, 1991.
- (2) Wayne M. Moreau *Semiconductor lithography: principles, practical, and materials*, Plenum publishing corporation, 1989.
- (3) Jaeger, R. C. *Introduction to Microelectronic Fabrication: Series on Solid State Devices*, vol. 5, Addison-Wesley, 1989.

CAPÍTULO V: RESULTADOS

V.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo faremos a exposição dos principais resultados relativos ao trabalho desenvolvido bem como o de uma análise a partir da metodologia apresentada anteriormente. Os resultados podem ser divididos em três grupos básicos:

- 1) Deposição do eletro-resiste sobre substratos, filmes e o estudo de suas características;
- 2) Exposição dos filmes à radiação proveniente do feixe eletrônico, utilizando o “setup” descrito (programa Proxy-Writer em conjunto com o microscópio eletrônico)
- 3) Estudo das características da superfície do ataque químico em filme de GaAs obtidos a partir das direções (100) e (311)A e B.

V.1 RESULTADOS COM ELETRO-RESISTE

Como já foi descrito no capítulo anterior, utilizamos PMMA com massas moleculares médias de 15 K, 34 K, 101 K e 996 K.

O estudo a ser apresentado foi feito utilizando-se Acetona, Monoclorobenzeno e Xileno como solventes.

Como o eletro-resiste forma uma camada fina na superfície da amostra, gostaríamos de ter uma constatação das propriedades topográficas desta camada. Para isto foram feitas micrografias utilizando-se o AFM (vide figuras V.1 a V3).

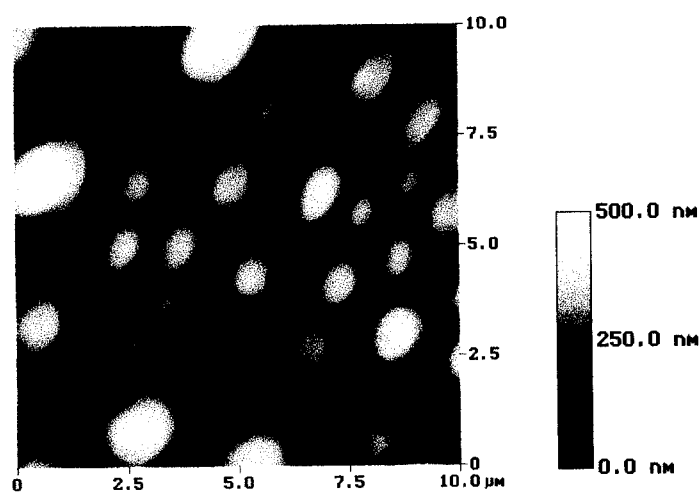


Figura V.1 Micrografia (AFM) da camada de PMMA (15K, 2%, Acetona)

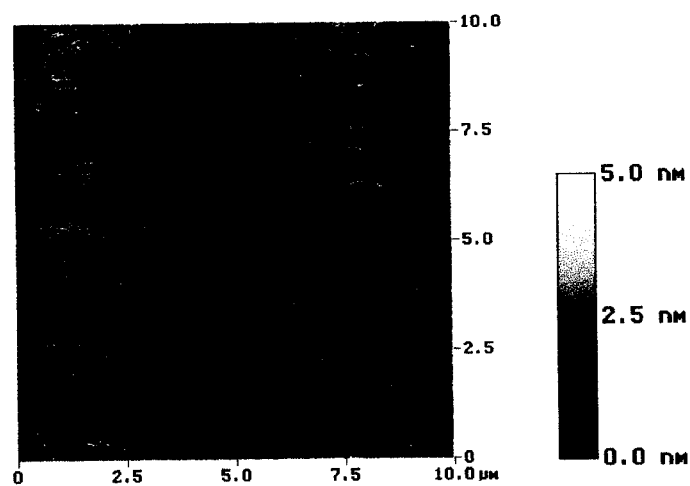


Figura V.2 Micrografia (AFM) da camada de PMMA (15K, 2%, Monoclorobenzeno)

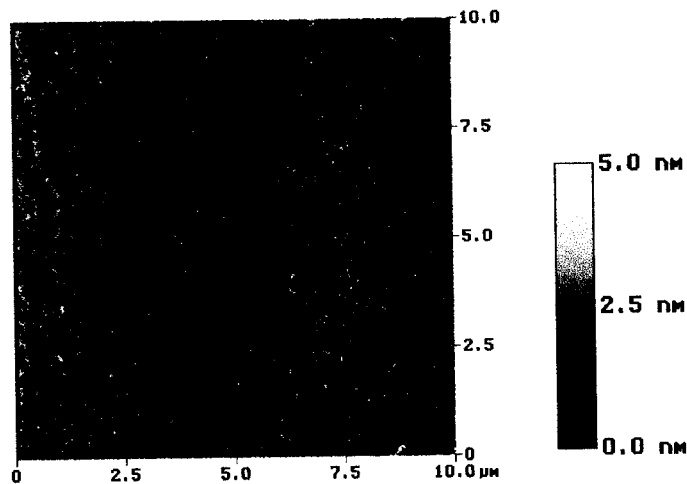


Figura V.3 Micrografia (AFM) da camada de PMMA (15K, 2%, Xileno)

Um dos problemas que encontramos foi a rugosidade apresentada pela superfície do PMMA dissolvido em Acetona (93 nm (Rms)). No caso do Monoclorobenzeno e do Xileno foi bem menor, como veremos adiante quantitativamente.

Resultados Obtidos com PMMA: Estudo da Influência na Espessura

Neste tópico investigamos a dependência entre a espessura e a velocidade de rotação para algumas soluções. Nosso interesse maior recai sobre as soluções que têm como solvente o Monoclorobenzeno e o Xileno. O motivo da escolha foi a rugosidade relativamente baixa do filme obtido destas soluções, resultado este que será adiante apresentado.

Vários fatores decorrentes da interação atômica atuam influenciando na espessura: a viscosidade da solução, a massa molecular e o ponto de ebulição do solvente são alguns deles. Nós investigamos tal relação na prática, pois se o filme for espesso demais pode

interferir no padrão escrito por efeitos de espalhamento de elétrons, caso seja pouco espesso pode não se comportar adequadamente nos processos posteriores à deposição.

Na figura V.4 vemos a espessura em função da velocidade de rotação para duas soluções. O procedimento para a medida da espessura foi riscar o filme de PMMA e medir sua espessura através de perfilometria. A barra de erro na figura foi o desvio máximo da média entre a menor espessura da medida e a maior. As barras de erro são devidas a rugosidade do filme.

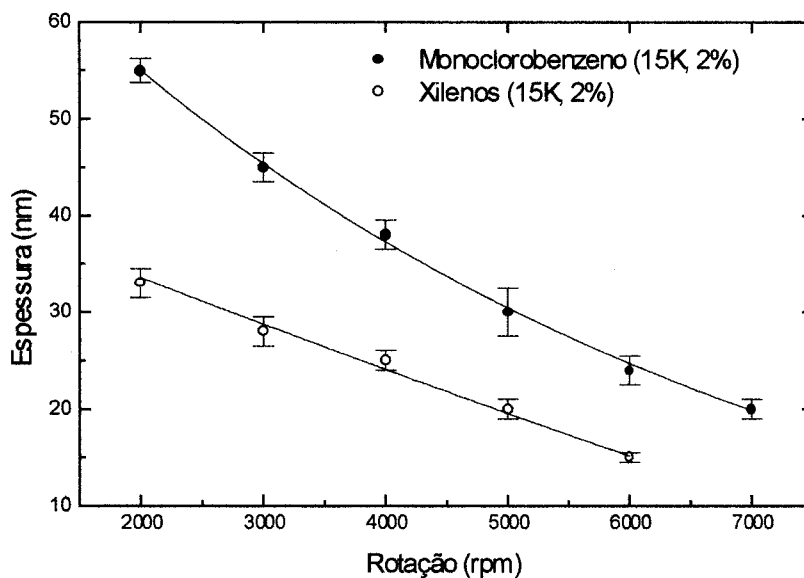


Figura V.4 Espessura em função da velocidade de rotação

Ambas as soluções estudadas foram preparadas com PMMA $M_w = 15K$, a 2% em massa, à temperatura ambiente. A tendência é clara e apontou para espessuras menores com o aumento da velocidade de rotação.

Como observado pelo gráfico, nas mesmas condições, a solução com Xileno apresenta filmes mais finos. Além disso, quanto à sensibilização, não notamos diferença

entre os filmes gerados pelas duas soluções. Quanto ao processamento, o Monoclorobenzeno mostrou carecer de maiores cuidados, principalmente quanto ao pós-aquecimento. Quanto a rugosidade da superfície, a solução com Xileno apresentou melhores resultados. Por estes motivos escolhemos trabalhar com soluções a base de Xileno. Buscando caracterizá-las quanto a espessura em função da massa molecular do soluto. Os resultados deste estudo estão apresentados na figura V.5.

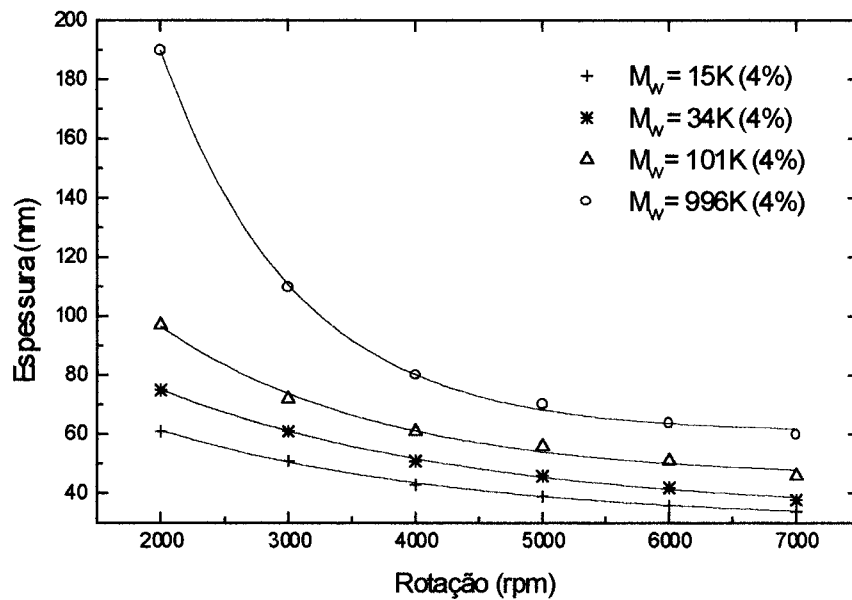


Figura V.5 Espessura em função da velocidade, para soluções a base de Xileno (4%).

É oportuno salientar que a tendência da espessura apresentada nas figuras V.4 e V.5 foi compatível com o reportado na literatura ¹.

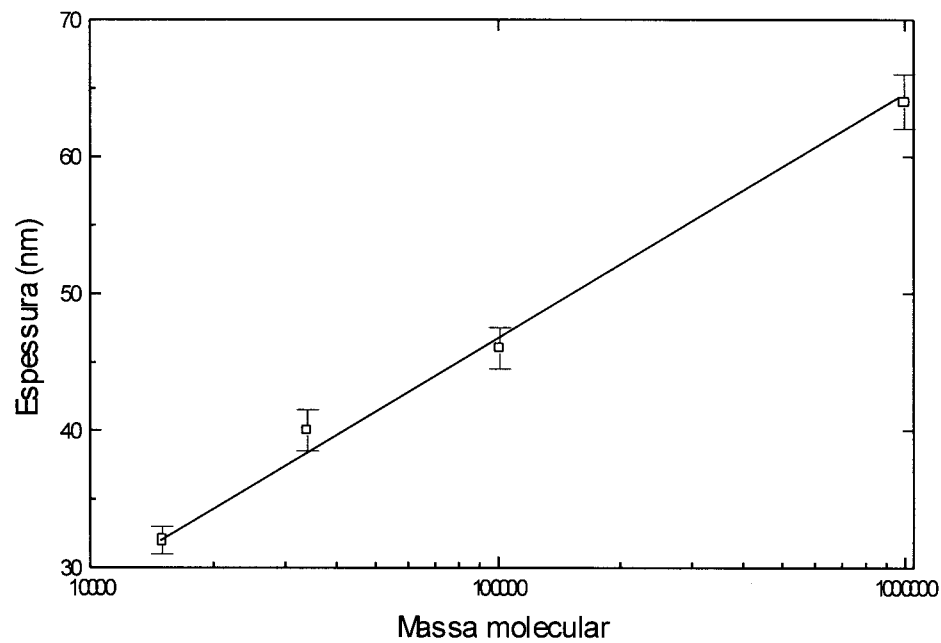


Figura V.6 Espessura em função da massa molecular (Xileno, 4%, 7000 rpm)

Imperfeições na Superfície do PMMA

Observamos uma dependência entre a concentração e as imperfeições da superfície, mostrada no gráfico V.7. Acreditamos que tal dependência, verificada nos dois solventes, se deve ao aumento do número de moléculas que tendem a se acomodar. Também temos o tempo em que a solução permite a mobilidade ou acomodação das moléculas, até que ocorra a evaporação total.

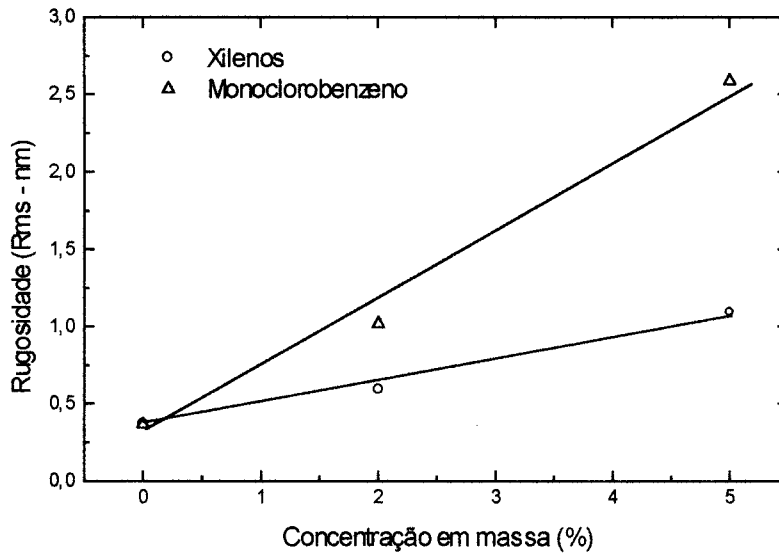


Figura V.7 Rugosidade em função da concentração, para filmes de PMMA.

Um fato que apóia esta idéia é o ponto de ebulição (pe) dos solventes. O Xileno tem $pe = 144,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o Monoclorobenzeno tem $pe = 132\text{ }^{\circ}\text{C}$. O Xileno permanece líquido, sob agitação mecânica, por mais tempo durante a rotação, possibilitando assim uma melhor organização das moléculas de PMMA, daí seu resultado quanto a rugosidade.

V.2.2 A SENSIBILIZAÇÃO DO ELETRO-RESISTE

O PMMA é o eletro-resiste mais usado atualmente em litografia por feixe de elétrons, juntamente com o revelador MIBIK (Metil Isopropil Cetona) : IPA (Alcool Iso-Propílico). Como já foi visto, a solubilidade do PMMA com tonalidade positiva aumenta

quando este é exposto à radiação (feixe eletrônico), porém, mesmo sem ser sensibilizado, o PMMA é dissolvido pelo MIBIK : IPA, mas neste caso a solubilidade é muito menor.

A solubilidade do PMMA positivo aumenta com a dose de radiação eletrônica incidente.

Uma análise quantitativa das propriedades inerentes do PMMA quanto à exposição necessita de uma metodologia mais acurada da que iremos utilizar. A exposição do filme à radiação foi feita utilizando o mesmo padrão da figura V.8, abaixo. Neste caso utilizamos uma metodologia para verificar as propriedades de solubilidade de filmes de PMMA com 15K, 34 K, 101 K e 996 K.

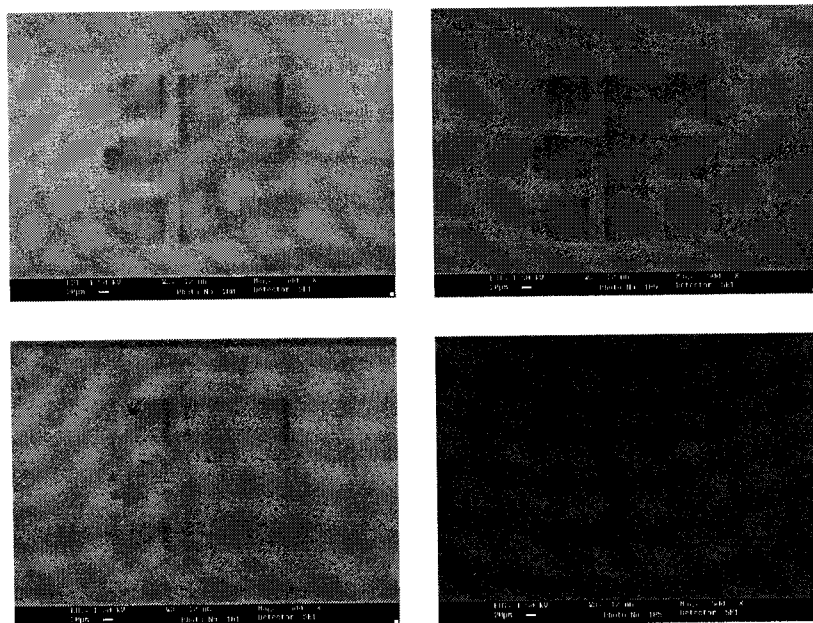


Figura V.8 Sensibilização de uma região em PMMA com 15K, superior à esquerda, 34K, superior à direita, 101K, inferior à esquerda, e 996K, inferior à direita (25 KV, 5 pA).

A figura V.8 mostra regiões de PMMA sensibilizado devido à exposição dos filmes à radiação (20 kV e uma dose média de $0,1 \text{ mJ/cm}^2$). A micrografia foi feita com tensão e aceleração de 1,5 kV e uma corrente de 5 pA, para não danificar a região sensibilizada.

V.2.3 A REVELAÇÃO DOS PADRÕES

Tão importante quanto sensibilizar o PMMA é a revelação deste material. Com a dosagem apropriada e um processo de revelação adequado podemos obter padrões bastante fiéis ao projeto inicial. As figuras V.9, V.10, V.11 e V.12 mostram os padrões, já revelados, obtidos por nós, usando o software acoplado ao sistema de varredura do SEM.

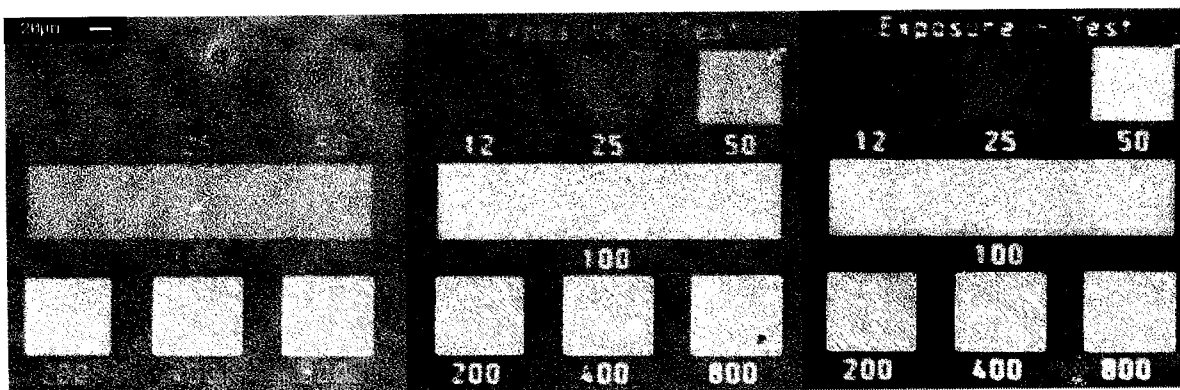


Figura V.9 Padrões em filme de PMMA (15 K, 4% em Xileno).

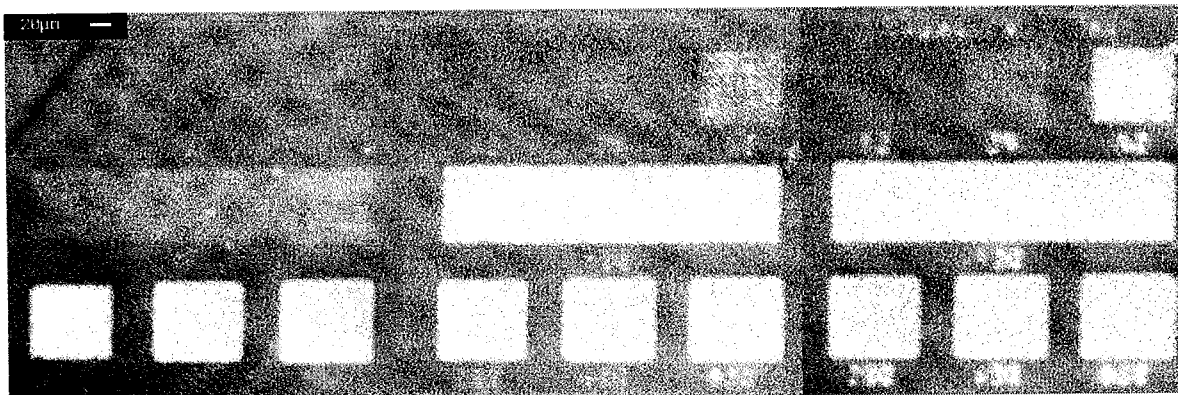


Figura V.10 Padrões em filme de PMMA (34 K, 4% em Xileno).

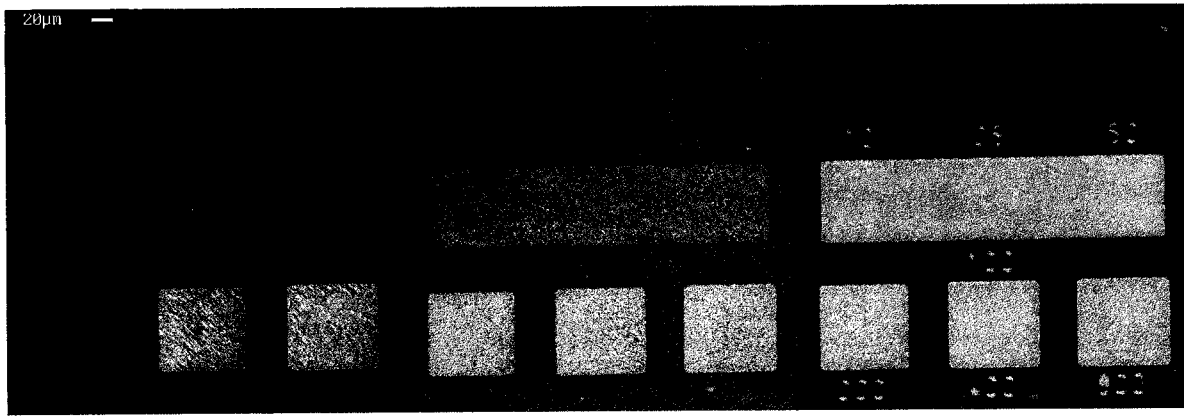


Figura V.11 Padrões em filme de PMMA (101 K, 4% em Xileno).

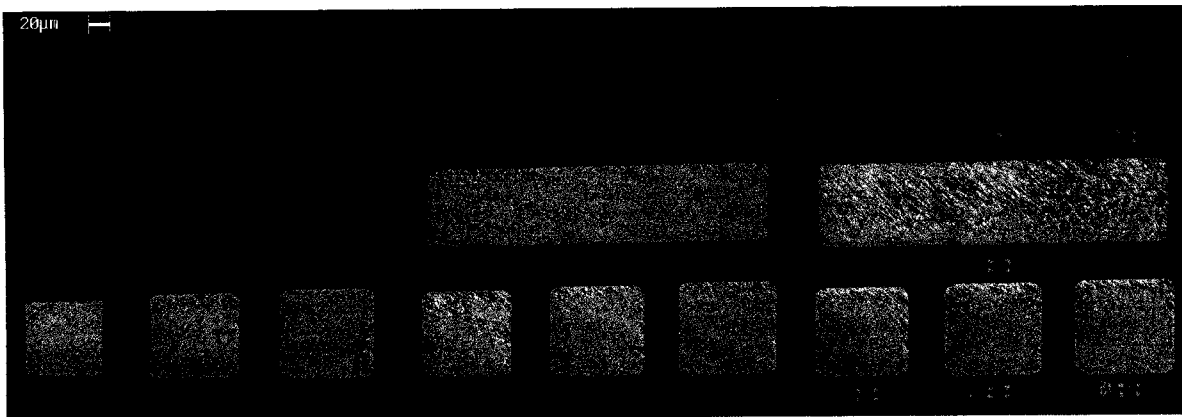


Figura V.12 Padrões em filme de PMMA (996 K, 4% em Xileno).

As figuras de V.9 a V.12 representam os padrões, já revelados, obtidos através do procedimento de exposição.

O procedimento utilizado para obtenção dos padrões consistiu das seguintes etapas:

- 1) Os padrões representados nas figuras, foram produzidos em filmes de PMMA (4% em Xileno) depositados num mesmo filme de GaAs a uma rotação de 4000 rpm;
- 2) A dosagem foi fixada, tomando como padrão o quadrado com a indicação 50 sempre à direita nas figuras. Nesta região a dose foi calculada em $0,1 \text{ mJ/cm}^2$ a 20 kV. Os padrões do centro e o da esquerda foram feitos com dosagem na mesma região de $0,06 \text{ mJ/cm}^2$ e $0,03 \text{ mJ/cm}^2$ respectivamente. A numeração, que pode ser vista com nitidez na figura V.9 à direita, indica a dose aplicada a cada região. Por exemplo, no caso da região indicada com 200, isto significa que a dose foi de $0,4 \text{ mJ/cm}^2$;
- 3) O tempo de revelação foi de 15 segundos para todos os padrões gerados.

Usando um tempo de revelação fixo é possível, a partir de uma análise dos padrões, estabelecer as seguintes conclusões:

- 1) Para energias abaixo de $0,1 \text{ mJ/cm}^2$ não há sensibilização efetiva do PMMA (regiões 12 e 50);
- 2) A razão de solubilidade do PMMA ao revelador decresce com o massa molecular;
- 3) A razão de solubilidade aumenta com relação à dose de radiação incidente.

Uma das dificuldades encontradas por nós com o sistema utilizado foi a padronização da dose com relação à resolução dos padrões que se deseja produzir. Para padrões com dimensão menor que $1\mu\text{m}$, a dose é muito crítica e com frequência pode degradar a forma original do padrão.

É necessária a realização de estudos mais detalhados para a obtenção de padrões neste nível de resolução.

V.3 GERAÇÃO DE PADRÕES EM FILMES DE GaAs

O ataque químico que realizamos foi em filmes semicondutores de GaAs com uma espessura de aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$, crescidos a partir de substratos de GaAs orientados nas direções (100) e (311).

Foram realizados vários testes com soluções a base de ácidos e em particular foi feito um estudo mais detalhado da solução de $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ com $\text{pH} = 7$. Esta solução é particularmente interessante pela sua razão de ataque em compostos com Índio (vide figura , material que está presente em grande parte das pesquisas realizadas pelo grupo de semicondutores.

V.3.1 A SOLUÇÃO DE $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ TAMPONADA

Nossas primeiras tentativas foram feitas usando-se a solução $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$, titulada a $\text{pH} = 7$, a temperatura ambiente. Recobrimos parte da superfície e mergulhamos a amostra na solução, durante o ataque fizemos testes com agitação mecânica usual (prato quente) e agitação com ultra som para uma posterior comparação dos resultados. Mostraremos na figura V.13, a seguir, o resultado do ataque feito com GaAs na direção de crescimento (100), para comparação entre o ataque feito com agitação no prato quente e no ultra som.

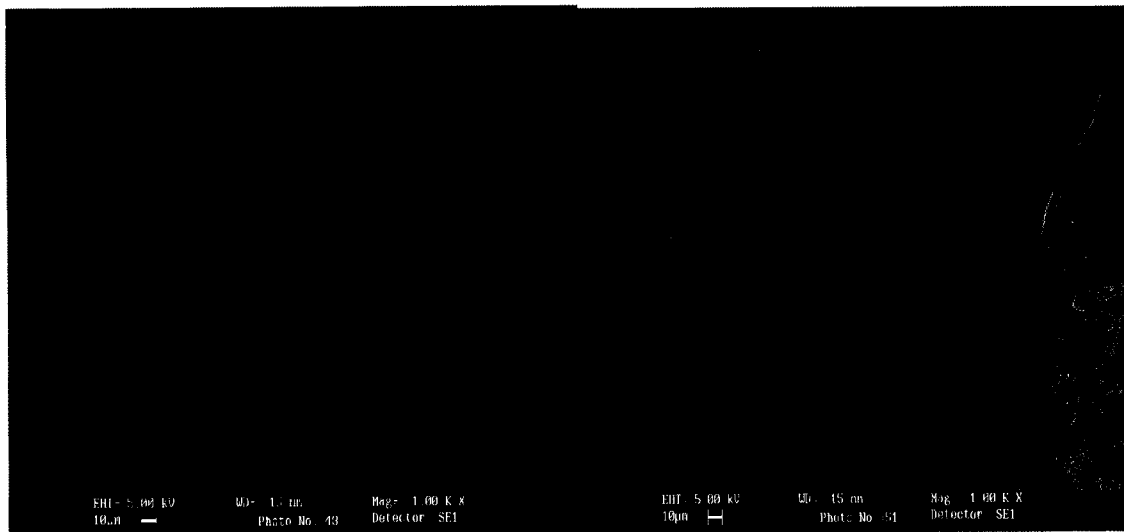


Figura V.13 A amostra da esquerda foi atacada com agitação no prato quente e a outra no ultra som, as condições do ataque foram idênticas (GaAs (100)).

Fizemos a mesma comparação entre amostras crescidas nas direções (311)A e B. Todos os resultados apresentaram-se de claros, observamos que o uso do ultra som em ataques químicos (úmidos) como substituto da agitação mecânica convencional proporciona uma superfície mais uniforme, entretanto, mais rugosa, como veremos no estudo da rugosidade entre superfícies atacadas com ultra som e sem ele. A maior vantagem encontrada foi a uniformidade da superfície após o ataque, esperamos também que a razão de ataque seja maior com o ultra-som, apesar desta não ter sido constatada. Julgamos conveniente acrescentar que o efeito aqui mostrado foi devido a formação de bolhas de gas que, formando-se na superfície da amostra, atrapalham o intercâmbio de espécies que já reagiram com as que ainda reagirão. Em áreas menores, a formação de bolhas que se aderem a superfície durante o ataque é também menor, porém, o efeito persiste.

A figura V.14 apresenta ataques feitos em amostras de GaAs (100), no ultra som, com uma solução de $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{pH} = 7$.

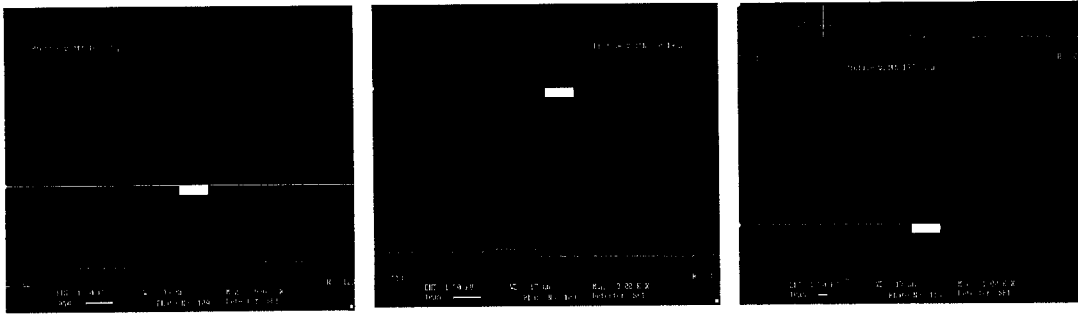


Figura V.14 Micrografias SEM da região do degrau provocado por ataques químicos úmidos. À esquerda: GaAs (100), 30 min., ao centro GaAs (311)A, 5 min, e à direita GaAs (311)B, 20 min (o traço, nas figuras, e a leitura da topografia da superfície).

V.3.2 OUTRAS SOLUÇÕES DE ATAQUE

Um ensaio foi realizado com outras soluções, além daquele feito com $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$. Usamos os seguintes reagentes: H_2SO_4 (36N), HCl (12N), CH_3COOH (17N), H_3PO_4 (15N), HNO_3 (14,4N), NH_4OH (29 %), H_2O_2 (30 %), H_2O (20 M Ω). Foram utilizados substratos de GaAs crescidos em substratos orientados na direção (311), com uma área de aproximadamente 1 cm². Para a eliminação das contaminações e óxidos presentes na superfície, os substratos foram limpos segundo os procedimentos para a remoção de hidróxidos e solventes. A velocidade média do ataque foi determinada através de medidas de perfilometria (TAIL STEP). As amostras foram parcialmente recobertas com foto-resiste, para a posterior determinação da velocidade média do ataque ou razão de ataque com a medida do degrau formado. Os resultados estão representados na tabela V.1.

Tabela V.1 Soluções usadas no ataque e seus resultados (E = espelhada, R = rugosa).

N	Composição	Proporção	Morfologia		Vel. ($\mu\text{m}/\text{min}$)	
			Lado A	Lado B	Lado A	Lado B
1	HCl:CH ₃ COOH:H ₂ O	1:1:1	E	R	1,36	1,28
2	HCl:H ₃ PO ₄ :H ₂ O	1:1	E	R	1,2	2,56
3	HNO ₃ :H ₂ O ₂	1:1	R	E	6	8
4	HCl:HNO ₃	1:1	E	R	0,64	1,2
5	H ₃ PO ₄ :CH ₃ COOH:H ₂ O ₂	1:1:1	E	R	1,76	2,4
6	H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ :H ₂ O	1:1:1	E	R	4	3
7	NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O	1:1:1	E	R	2,16	2,16

Classificamos as superfícies como espelhadas (E) ou rugosas (R), segundo uma dada resolução do microscópio eletrônico de varredura. O resultado do estudo pôde ser visto na tabela V.1. Algumas superfícies obtidas por este estudo podem ser vistas nas figuras V.15, V.16 e V.17.

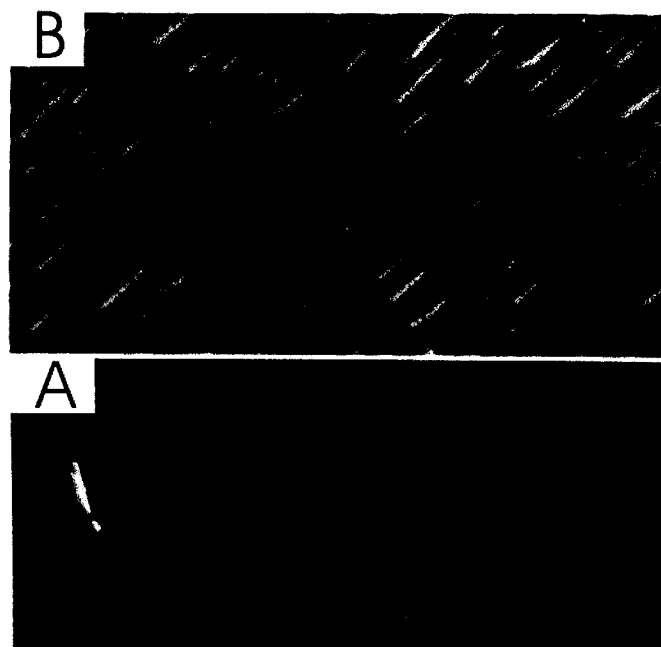


Figura V.15 – Superfície de GaAs (311)B e A- ataque com HCL:CH₃COOH:H₂O

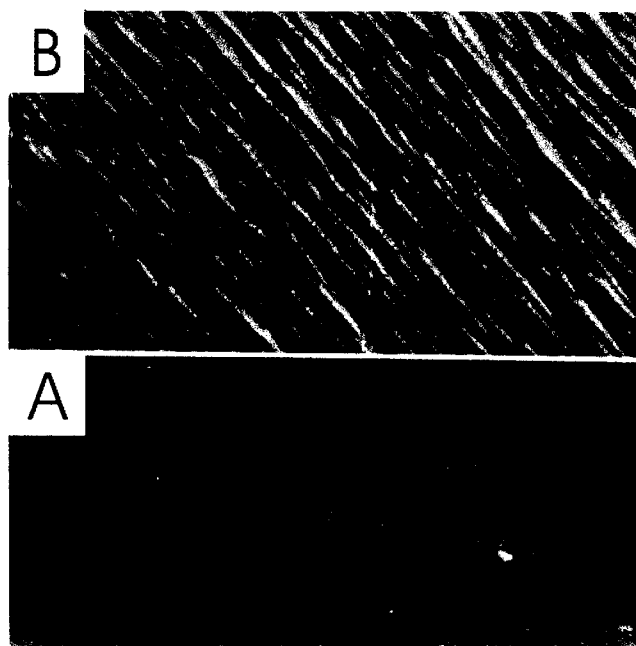


Figura V.16 – Superfície de GaAs (311)B e A- ataque com HCL:H₃PO₄:H₂O

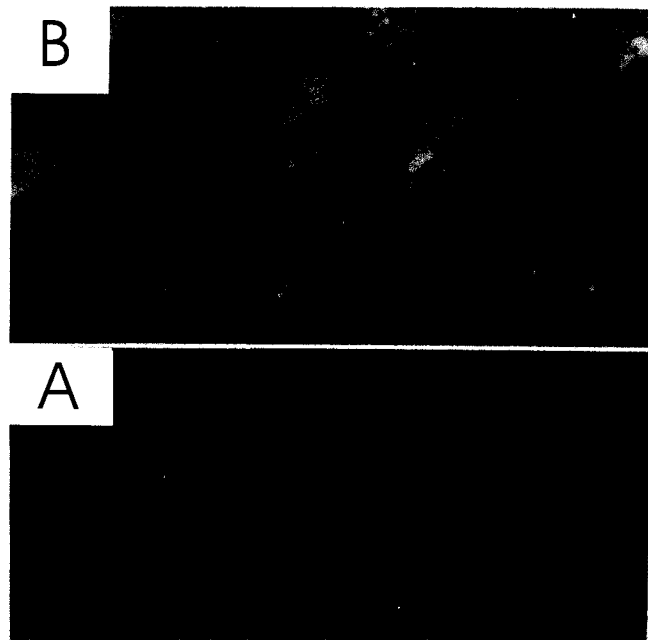


Figura V.17 – Superfície de GaAs (311)B e a- ataque com $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$

V.3.3 GERAÇÃO DE PADRÕES EM FILMES DE GaAs

A partir da geração de máscaras em filmes de PMMA, sobre filmes de GaAs, resultantes da sensibilização do filme e posterior revelação, foi possível realizar alguns testes; submetendo estas estruturas ao ataque químico úmido. Após a revelação, o filme com o padrão foi submetido a um processo de secagem ($120\text{ }^\circ\text{C}$) para a retirada de todos os resíduos voláteis resultantes destes processos.

A figura abaixo mostra duas estruturas obtidas através do ataque químico, a partir da solução de $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$, na direção (100), e $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:1), na direção (311)A, cujas características básicas estão na tabela V.1.

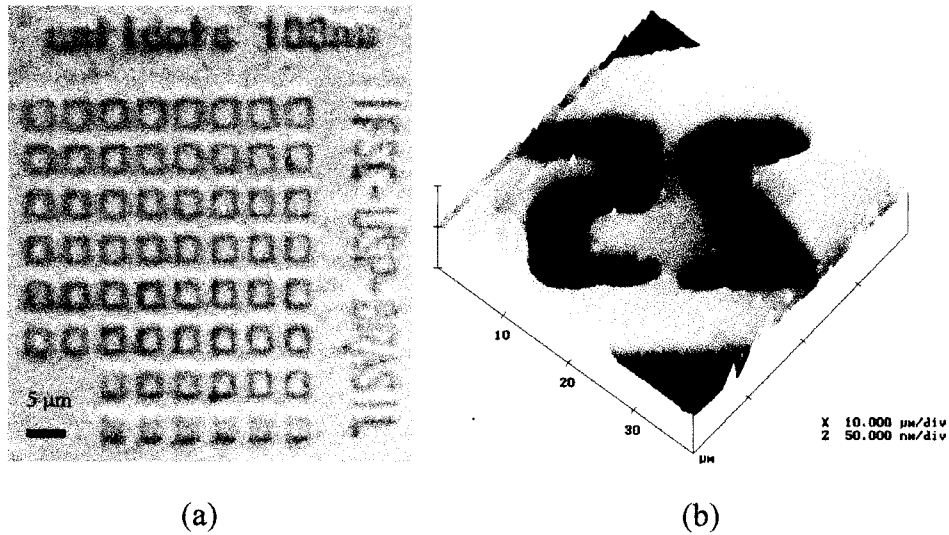


Figura V.18 Ataques químicos em GaAs: a) GaAs (311)A (2 segundos) e b) GaAs (100) (20 segundos)

A figura V.18 a) foi obtida pelo microscópio óptico de contraste, enquanto que a b) pelo microscópio de força atômica.

Após o ataque o eletro-resiste restante foi retirado usando-se o processo de limpeza para resíduos orgânicos.

A visualização de estruturas geradas por ataques rápidos (relevos < 100 nm) foi muito difícil com o auxílio do microscópio de varredura.

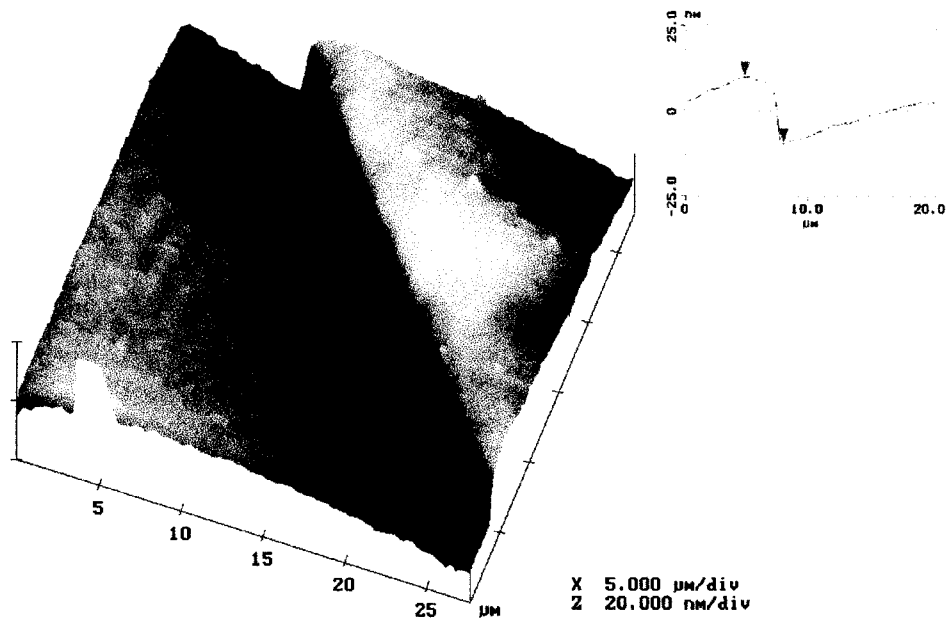


Figura V.19 Detalhe do relevo de ataque num filme de GaAs (100),
Obtido com o AFM.

A figura V.19 mostra o detalhe do relevo de uma estrutura produzida num filme de GaAs (100), submetido ao ataque com a solução de $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ pelo tempo de 20 segundos. Observa-se pelo perfil (lado direito da figura) que o degrau é muito bem definido, sendo que a pequena inclinação pode ser atribuída a um desnível devido à montagem da amostra.

V.4 ESTUDO DA NANO-RUGOSIDADE PRODUZIDA PELO ATAQUE QUÍMICO

Como vimos anteriormente, o ataque com a ajuda do ultra som mostrou bons resultados, entretanto os resultados na figura V.20 mostram que o ataque feito com ultra som, ambos em GaAs (100) e com 5 minutos, apesar de muito mais uniforme, apresenta uma maior rugosidade. Encontramos os seguintes valores para a rugosidade do ataque feito em GaAs: 2,9 Å, sem ultra som e 46,8 Å, com o uso do ultra som.

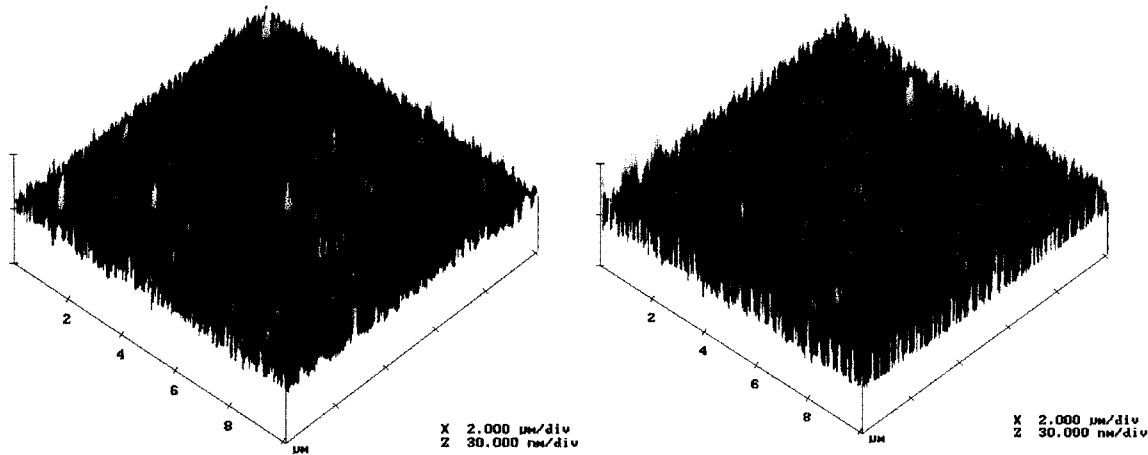


Figura V.20 Comparação entre o ataque feito em GaAs sem ultra som, à direita, e com ultra som, à esquerda (rugosidade da superfície com o uso do AFM).

A rugosidade, ou imperfeição da superfície, é um fator que pode interferir no bom funcionamento de um dispositivo (dependendo de suas aplicações), já que no seu projeto é pensado como um aglomerado de formas geométricas regulares superpostas. Quanto mais rugosas as superfícies envolvidas no processo de fabricação menos fiel ao projeto será o dispositivo, o que pode causar efeitos indesejáveis. Pensando nestes aspectos fizemos um estudo, mostrado na figura V.23, apresentando a evolução da rugosidade média (Ra) e do desvio padrão da média da superfície (Rms) em função do tempo de ataque, para a solução

$\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$. Os valores Ra e Rms são obtidos diretamente da análise da superfície por um software adicional presente no AFM.

$$\text{Ra} = \left(\frac{1}{L_x L_y} \right) \int_0^{L_y} \int_0^{L_x} |f(x,y)| dx dy \quad \text{Rms} = \sqrt{\frac{\sum_i (Z_i - Z_{\text{med}})^2}{N}} \quad (\text{V.1})$$

Onde L_x e L_y são os comprimentos dos lados da região retangular varrida, $f(x,y)$ é a função que descreve a superfície irregular ponto-a-ponto; N é o número de pontos considerados na superfície, Z_i é o valor da coordenada “z” de cada ponto e Z_{med} é a média destas coordenadas.

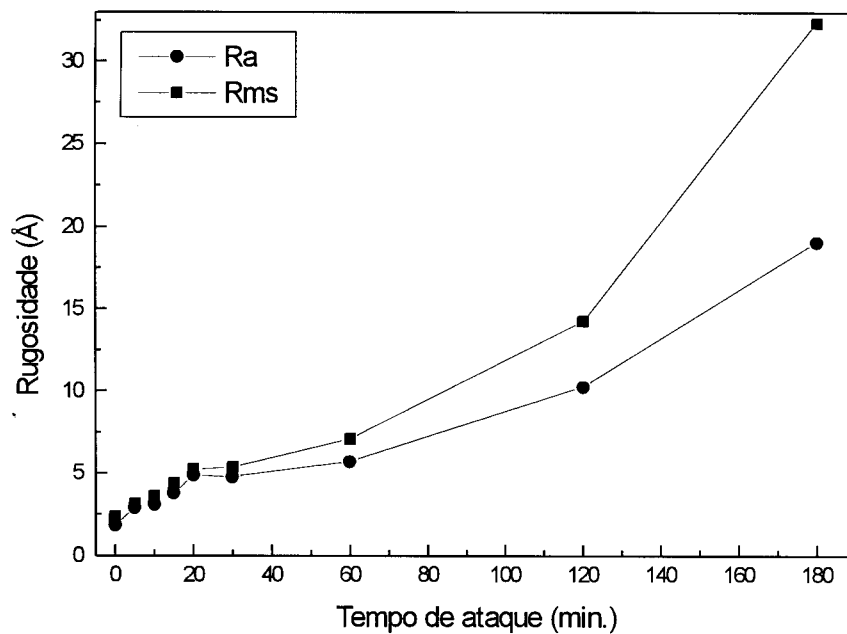


Figura V.21 A rugosidade da superfície (GaAs) exposta ao ataque químico sem ultra som

O aumento da rugosidade é devido, principalmente, ao fato do ataque químico ser randômico, ou seja, quando uma monocamada é atacada, alguns átomos são inicialmente retirados, de forma randômica. Os átomos que saem permitem que camadas mais profundas sejam atacadas sem que seja retirada toda a camada inicial. Isto faz com que a superfície comece a apresentar certa rugosidade que, pela sucessão de processos análogos ao supra citado, tende a aumentar com o tempo de ataque.

Referências:

(1) Wine M. Moreau *Semiconductor lithography: principles, practices and materials*, Plenum publishing corporation, p. 291-302, 1989.

(2) Williams R. *Modern GaAs processing methods*, Artech House, p. 104-105, 1990.

CAPÍTULO VI: DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

VI.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo abordaremos os aspectos mais relevantes dos resultados obtidos por nós através da metodologia aplicada, possíveis conseqüências e sugestões para trabalhos futuros.

VI.2 CARACTERIZAÇÕES

Este trabalho possibilitou, preliminarmente, caracterizar uma parcela dos materiais disponíveis no laboratório de nano-fabricação do grupo de semicondutores do IFSC/USP. Exemplo disso: as curvas que mostram a espessura em função da velocidade de rotação para eletro-resistes com vários valores de massas moleculares juntamente com as propriedades do filme inerentes ao soluto.

Caracterizamos também quanto à qualidade da superfície (rugosidade), ataques químicos feitos com várias soluções, com uso ou não do ultra som, para filmes de GaAs crescidos em superfícies (100) e (311)A e B.

Foram gerados padrões (máscaras) em PMMA, através de escrita direta com o feixe de elétrons do microscópio LEO 440, acoplado a um sistema de varredura externa.

VI.3 RESULTADOS COM PMMA

Usamos como solventes os seguintes líquidos: Acetona, Monoclorobenzeno e Xileno. Pela comparação entre as rugosidades, espessura final e preparação dos filmes, convergimos a nossa escolha ao Xileno como solvente adequado para o processo de produção do filme de PMMA. Após a escolha, caracterizamos soluções a 4 % de PMMA dissolvidas em Xileno, com massas moleculares de 15 K, 34 K, 101 K e 996 K em relação a velocidade de rotação do “Spinner”, encontrando um comportamento compatível com a literatura.

Fizemos uma caracterização da espessura em função da massa molecular onde encontramos que quanto maior a massa molecular maior a espessura final, sob as mesmas condições.

Apesar do sistema ter algumas deficiências operacionais (sincronismo manual), foi possível dimensionar o seu uso em algumas situações (resolução acima de $1\mu\text{m}$).

VI.4 RESULTADOS EM ATAQUES QUÍMICOS

A partir de ataques úmidos em filmes GaAs, produzindo estruturas, e fizemos um estudo das características das superfícies (100), (311)A e B após o ataque.

Mostramos superfícies (GaAs) atacadas com e sem a ajuda do ultra som e ainda fizemos um estudo da nano-rugosidade das superfícies de GaAs (100).

Estudamos a rugosidade do ataque feito em GaAs (311)A e B para diversas soluções, ao todo sete soluções, com um estudo da razão de ataque para cada solução.

Estudamos o comportamento da rugosidade com o aumento do tempo de ataque num intervalo de 0 a 180 minutos. Mostramos que a rugosidade tende a aumentar com o aumento do tempo de ataque.

VI.5 CONCLUSÕES GERAIS

Este trabalho possibilitou:

- o aprendizado da técnica de litografia por feixe de elétrons e das etapas que, agregadas a ela, possibilitaram a produção de padrões em substratos de GaAs, assim como sua visualização no microscópio eletrônico de varredura;
- a caracterização dos PMMA's quanto ao melhor solvente dos três escolhidos, quanto à espessura em função da velocidade de rotação e quanto à rugosidade em função da concentração;
- a determinação da razão de ataque e da rugosidade da superfície atacada para 7 soluções em GaAs (311)A e B, a comparação entre a rugosidade de ataques feitos com ou sem a ajuda do ultra som para GaAs (100);
- a obtenção de estruturas regulares em GaAs (100) e (311) pela aplicação da técnica litográfica com feixe de elétrons, a partir do sistema utilizado.