

ANDERSON WILLIAM MÔL

Bacharel em Física - UERJ - 1978

Mestre em Física - IFGW/UNICAMP - 1983

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR ANDERSON WILLIAM MÔL E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 22 DE MAIO DE 1987.



PROF: VITOR BARANAUSKAS

"TÉCNICA DE FOTOLITOGRAFIA COERENTE"

Orientador: Prof. Vitor Baranauskas

DEPARTAMENTO DE COMPONENTES SEMICONDUTORES, INSTRUMENTOS E FOTÔNICA

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica, UNICAMP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica, área de Eletrônica e Comunicações.

maio, 1987

**UNICAMP**  
**BIBLIOTECA CENTRAL**

À Agnes com carinho,

por todo o apoio,

paciência e

compreensão.

## AGRADECIMENTOS

A todo o pessoal que, com o seu trabalho, contribuiu para a realização desta Tese, e particularmente ao Técnico Alcyr Beck, à Edna Servidone, aos colegas Felipe Clayton e Sérgio Anastácio Simões, e por fim, ao colega e amigo Gilmar Patrocínio Thim.

Desejamos expressar nossa gratidão à UNITRON ELETRÔNICA LTDA., pelo empréstimo de um microcomputador e de vários periféricos de sua fabricação.

## RESUMO

Procurou-se ao longo deste trabalho, desenvolver e caracterizar a Técnica de Fotolitografia Coerente, baseada na aplicação do laser de HeNe sobre placas fotográficas, explorando-se as características da radiação laser, tais como: monocromaticidade, brilho, coerência e modo de oscilação; de forma a induzir o efeito de absorção a dois fótons nos cristais de Prata, determinando uma característica de absorção não linear na emulsão fotográfica.

Para a compreensão deste mecanismo estabeleceu-se inicialmente a base da formação da imagem latente a nível das excitações elementares dos cristais de Prata, desenvolvendo-se então um modelo teórico que permitisse uma compreensão apropriada a nível de uma descrição teórica do processo de sensibilização. Este modelo, embora preciso, apresentava-se pouco prático, daí o desenvolvimento de um modelo fenomenológico, estabelecido a partir de uma sequência de experimentos, obtendo-se por fim, uma expressão paramétrica mais simples que descrevesse de forma adequada os resultados experimentais.

Esta expressão foi empregada na análise de padrões litográficos micrométricos, apresentando um resultado bastante satisfatório.

Para a fotogração dos padrões micrométricos fez-se necessário o projeto e desenvolvimento do sistema litográfico e conseqüentemente de toda uma instrumentação específica.

Esta técnica fotolitográfica apresenta-se, portanto, como uma possibilidade alternativa interessante, quando comparada a outros processos, sendo que a confecção de uma máscara em microeletrônica empregando laser, conforme apresentamos aqui, mostra-se atraente em função do seu poder de resolução, baixo custo e simplicidade.

## CONTEÚDO

I - LITOGRAFIA: UMA VISÃO GERAL	
I.1 - Introdução .....	1
I.2 - Sistema Litográfico Total .....	3
I.2.1 - Fotolitografia .....	6
I.2.2 - Fotolitografia por Raios X .....	15
I.2.3 - Técnicas de Feixe .....	18
Referências .....	23
II - CONCEITO DE IMAGEM LATENTE A NÍVEL DAS EXCITAÇÕES ELEMENTARES DOS CRISTAIS DE PRATA	
II.1 - Introdução .....	25
II.2 - Teoria de Gurney-Mott .....	27
II.2.1 - Íons Intersticiais de Prata .....	29
II.2.2 - Armadilhamento de Fotoelétrons .....	31
II.2.3 - Natureza dos Centros Sensíveis .....	36
II.3 - Revelação da Imagem Latente .....	38
Referências .....	40
III - BASES DO PROCESSO DE FOTOLITOGRAFIA COERENTE	
III.1 - Introdução .....	42
III.2 - Características da Placa Fotográfica .....	43
III.3 - Fotogravação por Feixe Coerente .....	48
III.3.1 - Efeito de Absorção a Dois Fótons .....	50
III.3.2 - Descrição Teórica .....	52
Referências .....	60

IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E DESENVOLVIMENTO DO MODELO FENOMENO- LÓGICO	
IV.1 - Introdução .....	62
IV.2 - Características Geométricas do Feixe do Laser de HeNe .....	62
IV.3 - Experimentos para Caracterização da Placa Fotográfica .....	66
IV.4 - Modelamento Fenomenológico .....	76
IV.4.1 - Modelo Dinâmico .....	87
Referências .....	93
V - ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES GERAIS	
V.1 - Introdução .....	94
V.2 - Estrutura do Sistema Litográfico .....	95
V.3 - Análise dos Padrões Litográficos Gerados .....	97
V.4 - Discussão e Conclusões .....	105
Referências .....	109
APÊNDICE .....	110

## CAPÍTULO I - LITOGRAFIA: UMA VISÃO GERAL

### I.1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos vinte anos a complexidade dos circuitos integrados praticamente dobrou a cada ano, vide Fig. (I.1), sendo que este crescimento exponencial só foi possível devido à implosão das dimensões dos componentes, mediante a introdução de técnicas revolucionárias nos processos de fabricação e na concepção de novos dispositivos, circuitos e sistemas. A redução das dimensões possibilitou a melhora do desempenho, o aumento da confiabilidade e um menor custo, sendo que hoje, industrialmente, trabalha-se com resolução de  $\sim 2 \mu\text{m}$  em circuitos de 5-10 mm e lâminas de Silício de 100 a 150 mm de diâmetro. A redução por um fator 2, por exemplo ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), possibilitaria a produção de circuitos com um milhão de componentes em uma área de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ , o que é suficiente para a construção de uma memória RAM com 500 Kb (Kilobytes) ou até mesmo conter micro e minicomputadores.

Litografia (do grego: gravura em pedra) é a arte empregada para definir padrões geométricos em superfícies ou filmes finos. Com o advento da tecnologia planar, que se utiliza da fotolitografia (litografia com fótons) para definição das dimensões dos componentes, essa técnica teve grande desenvolvimento e se tornou fundamental para a viabilização dos circuitos integrados. Esta tecnologia é resumida na Fig. (I.2), Ref. [I.1]. Através de uma máscara (1) com regiões claras e escuras, faz-se a sensibilização de uma película fotosensível (2) depositada sobre uma lâmina de Silício oxidada (3). Executa-se então a remoção seletiva da película sensível não sensibilizada, da região do óxido sob esta camada, e finalmente toda a remoção da película, ficando somente uma estrutura de Silício e  $\text{SiO}_2$  com janelas abertas no óxido. Através destas janelas introduz-se impurezas por difusão ou implantação de íons, criando regiões tipo P, Fig. (I.2b) ou tipo N, Fig. (I.2c). Finalmente, abrem-se jane

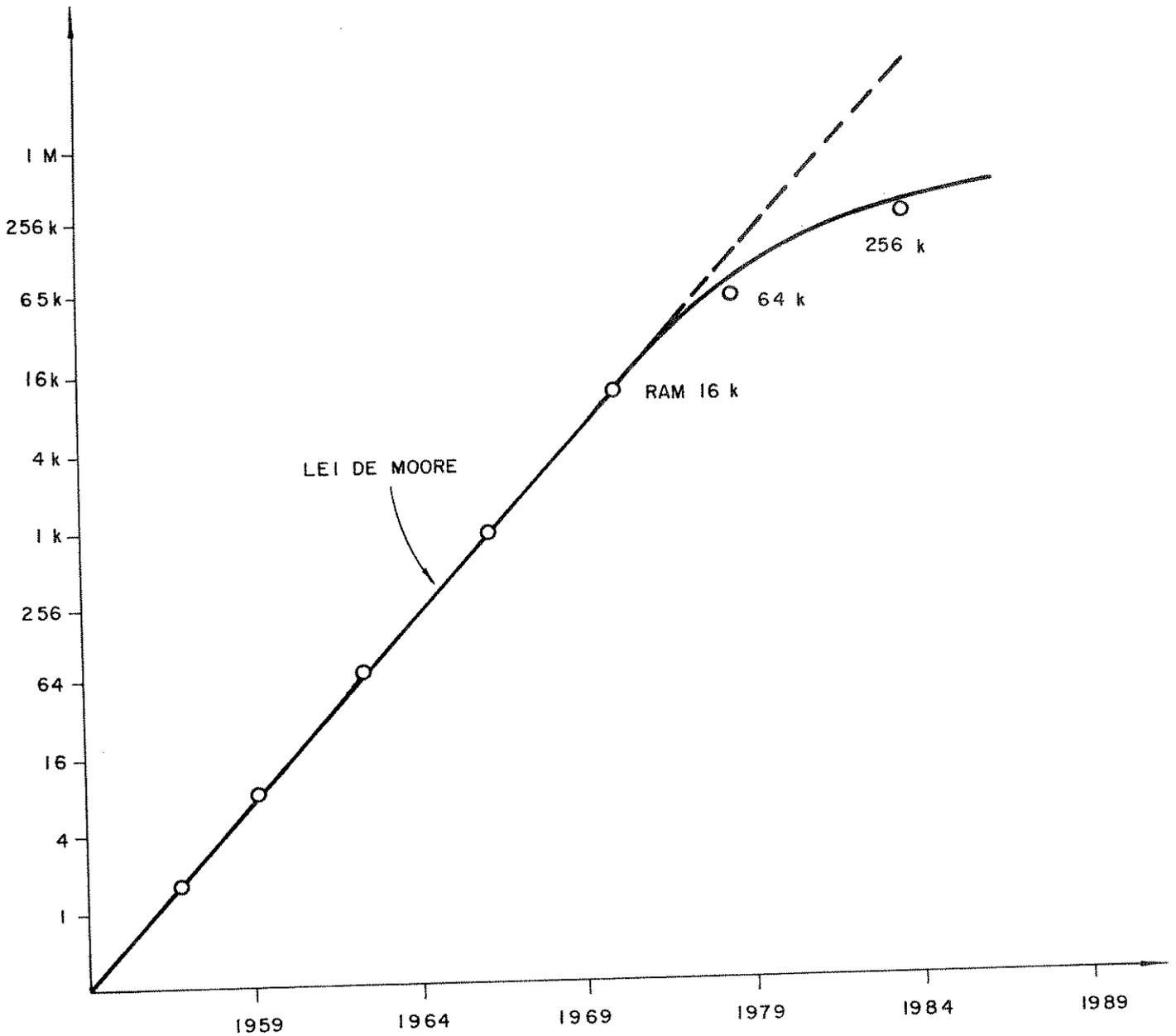


Fig. (I.1) - A cada ano que passa a capacidade de integração praticamente dobra. Moore previu esta lei em 1964. Atualmente está ocorrendo uma inflexão na curva, devido basicamente às dificuldades de projeto e litografia submicron.

las para contatos elétricos, deposita-se um filme metálico condutor Fig. (I.2d) e através de uma nova máscara fotolitográfica faz-se a separação dos contatos, obtendo-se o circuito integrado completo Fig. (I.2e). Assim o processo de construção de circuitos integrados pela tecnologia planar (utilizada até hoje) emprega várias etapas fotolitográficas, caracterizando portanto que o projeto de um circuito integrado é, em grande parte, um problema geométrico de definição das dimensões. A redução do tamanho linear por um fator  $K$  induz um aumento de densidade de componentes de  $K^2$ , um aumento da velocidade do dispositivo  $\sim K^2$ , um aumento da confiabilidade  $\sim K^2$  e uma diminuição de custos também da ordem de  $K^2$ .

## I.2 - SISTEMA LITOGRAFICO TOTAL

Atualmente e cada vez mais a litografia será vista como um sistema total. Avanços nos campos da instrumentação e ferramental, tecnologia de máscaras, materiais e fotoresinas, assim bem como novos processos têm criado novas e atrativas perspectivas para futuras aplicações Ref. [I.2-I.5].

Litografia é um campo complexo, mas pode-se indicar cinco elementos chaves de um sistema litográfico, assim como suas influências, Ref. [I.6]:

1. Ferramental de exposição - afeta a resolução e a sobreposição.
2. Películas fotosensíveis e resists - afetam a qualidade da imagem.
3. Técnica de revelação - afeta a tolerância da imagem e o perfil.
4. Técnica de "Etching" - afeta a tolerância da imagem e o perfil.
5. Técnica de medição - afeta o controle do processo.

A litografia representa um dos elementos de maior custo na produção de dispositivos semicondutores, e dentro do sistema litográfico total as ferramentas de exposição são o item cujo custo é dominante. Portanto, a escolha de um sistema litográfico e a seleção do instrumental de exposição deve ser

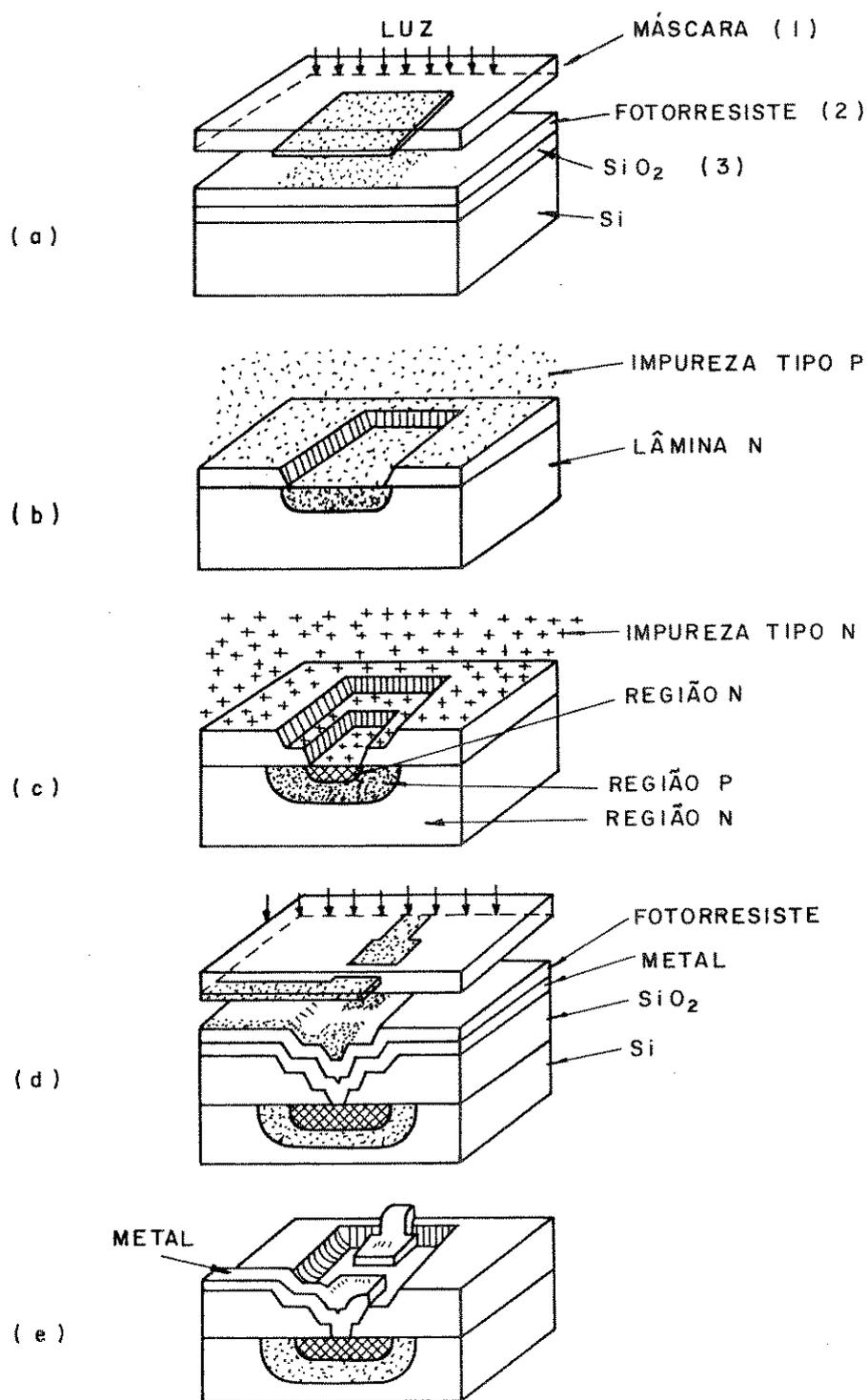


Fig. (1.2) - Esquema simplificado da tecnologia planar.

ponderada delicadamente no balanço dos custos, performance e produtividade. É também previsível que sistemas "mistos" de litografia irão ganhar popularidade. Por exemplo, um sistema poderia ser utilizado para a confecção de um nível crítico de máscaras e outro para níveis não tão críticos.

O fluxograma de um sistema litográfico total e suas alternativas é visto na Fig. (I.3), onde são mostradas as várias etapas necessárias para se expor uma lâmina de Silício, sendo que a escolha de uma determinada alternativa é basicamente uma relação entre custo/performance.

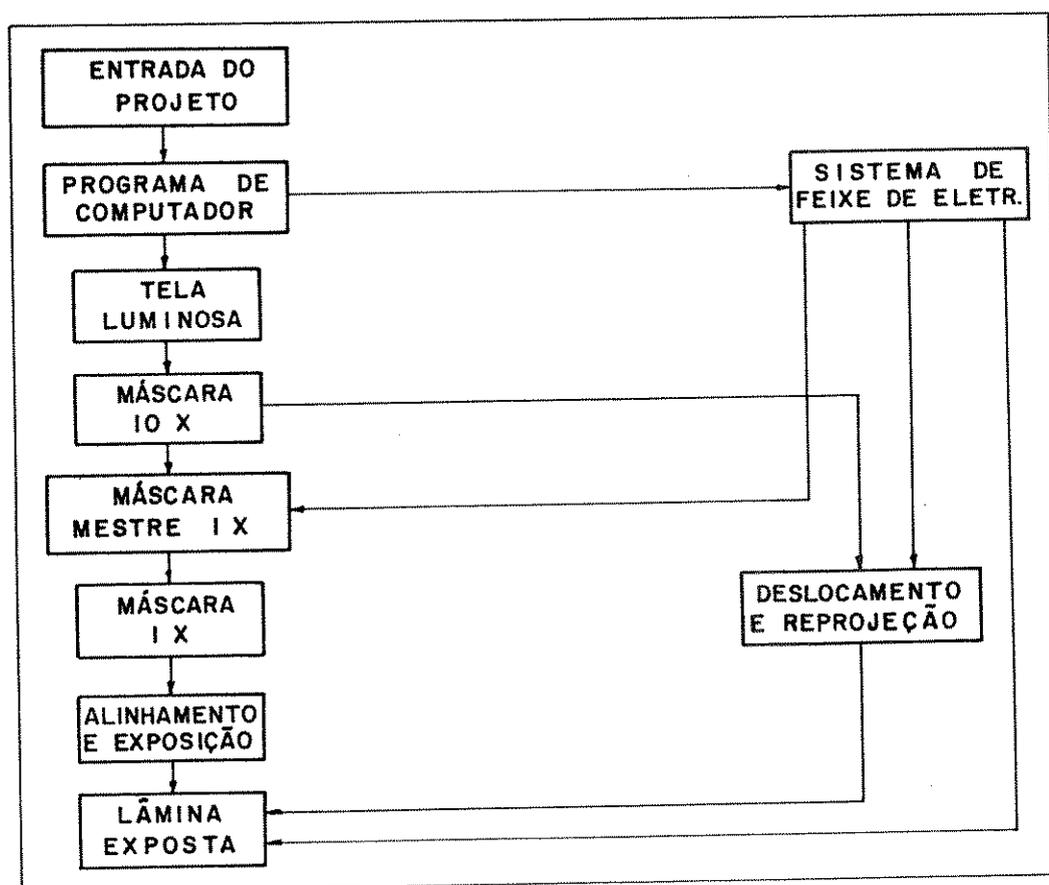


Fig. (I.3) - Fluxograma das várias alternativas do processo litográfico a partir da entrada do projeto até a exposição da lâmina.

A discussão que se segue nos próximos itens trata das características, vantagens e limitações dos sistemas litográficos de exposição tais como a fotolitografia (visível e ultravioleta), fotolitografia por raios-X e das técnicas de feixe tais como elétrons, íons e lasers.

### I.2.1 - Fotolitografia

Uma vez definida a geometria do circuito integrado, é necessária a transformação do desenho em uma arte precisa. Usualmente constrói-se uma máscara 100 a 200 vezes maior que a matriz final, para facilitar as tolerâncias. O método mais empregado para obtenção de linhas com alto contraste é o de se cortar e depilar um filme plástico com duas películas, uma transparente e outra opaca (vermelha) removível. Geralmente utiliza-se o Mylar, devido à sua excelente estabilidade dimensional. O desenho de corte é feito sobre uma mesa especial (coordenatógrafo), com uma lâmina afiada que pode percorrer os eixos  $\vec{x}$  e  $\vec{y}$ , com tolerância de posicionamento menor que  $5 \mu\text{m}$  por metro. Para circuitos de larga ou muito larga escala de integração (LSI ou VLSI) o sistema é automatizado por computador, pois a probabilidade de se executar manualmente uma máscara livre de defeitos é pequena, além do maior tempo de execução. Esta máscara é reduzida fotograficamente até as dimensões finais do circuito (1x) ou um fator maior (10x, 4x, etc.), dependendo do sistema óptico utilizado para reprodução. A máscara reduzida (matriz) é feita sobre uma placa de vidro plano (placa de alta resolução) que possui um filme fino de Cromo recoberto por uma película de material fotosensível de pequena espessura ( $\sim 0,5 \mu\text{m}$ ). Após a sensibilização, remove-se quimicamente a película não sensibilizada e a película de Cromo que estava sob esta. No caso de não se utilizar o filme de Cromo, para obtenção de um alto contraste, emprega-se placas de alta resolução (HRP-Kodak) com uma emulsão fotográfica ultrafina ( $\sim 6 \mu\text{m}$ ) depositada so-

bre a mesma. Esta deve ser por processo análogo sensibilizada e revelada quimicamente, obtendo-se ao final um padrão fotolitográfico sobre a placa. As características destas placas serão vistas posteriormente.

Após a confecção da máscara matriz vem a etapa da reprodução desta sobre a lâmina de silício, existindo basicamente dois métodos:

- a) Fotogravação direta, por contato ou proximidade
- b) Fotogravação por projeção.

#### a) Fotogravação Direta

Na fotogravação direta a máscara matriz possui as dimensões (1x) finais necessárias à geometria do circuito integrado. A Fig. (I.4) ilustra basicamente o equipamento de fotogravação. A luz é obtida de uma lâmpada de ultravioleta (Mercúrio) ou ultravioleta profundo (Mercúrio-Xenônio). Após passagem pelos filtros e difusor é feita a colimação e a incidência sobre a máscara. Na execução de um circuito integrado são necessárias várias máscaras e, portanto, um alinhamento perfeito entre os diversos níveis. Assim, antes da sensibilização é realizado (visualmente ou por interferometria) o alinhamento óptico. A fotogravação pode ser realizada pela aproximação máscara/lâmina, conforme Fig. (I.5a) ou por contato, Fig. (I.5b). A fotogravação por aproximação tem a vantagem de se permitir uma maior durabilidade da máscara e menor distorção, mas a resolução é pior do que a fotogravação por contato.

A principal limitação na resolução da fotogravação direta é devido à difração de Fresnel, vide Fig. (I.6).

Na Fig. (I.7) tem-se os melhores resultados de uma fotogravação comercial, utilizando diversos fotorresistes e dois comprimentos de onda de sensibilização. Obviamente quanto menor  $\lambda$ , melhor a resolução.

Devido principalmente às macrodistorções sofridas pela lâmina durante

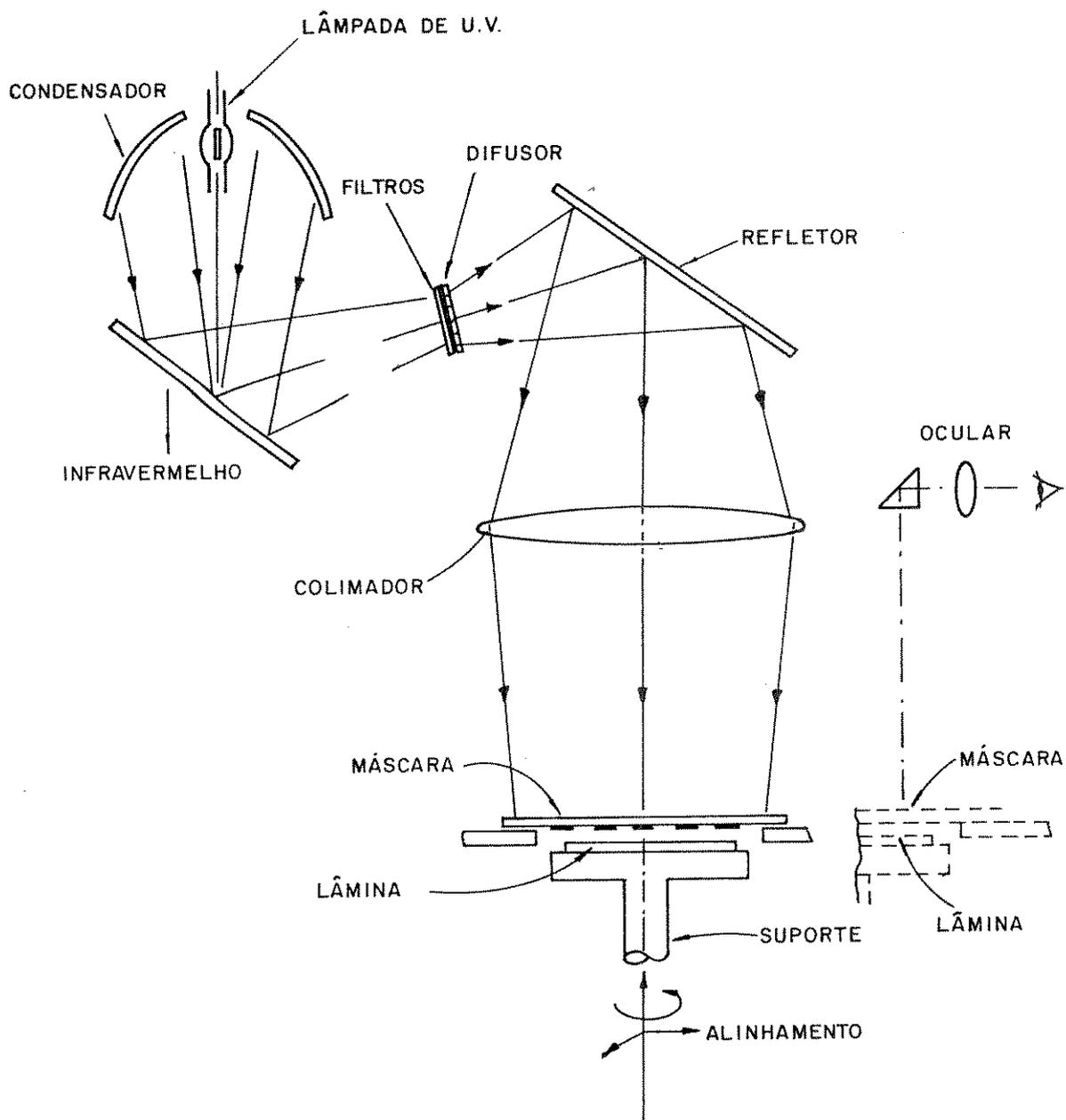


Fig. (I.4) - Fotogravação com máscara nas dimensões finais (1x) por aproximação ou contato. Antes da exposição com ultravioleta é realizado, opticamente, o alinhamento máscara/lâmina.

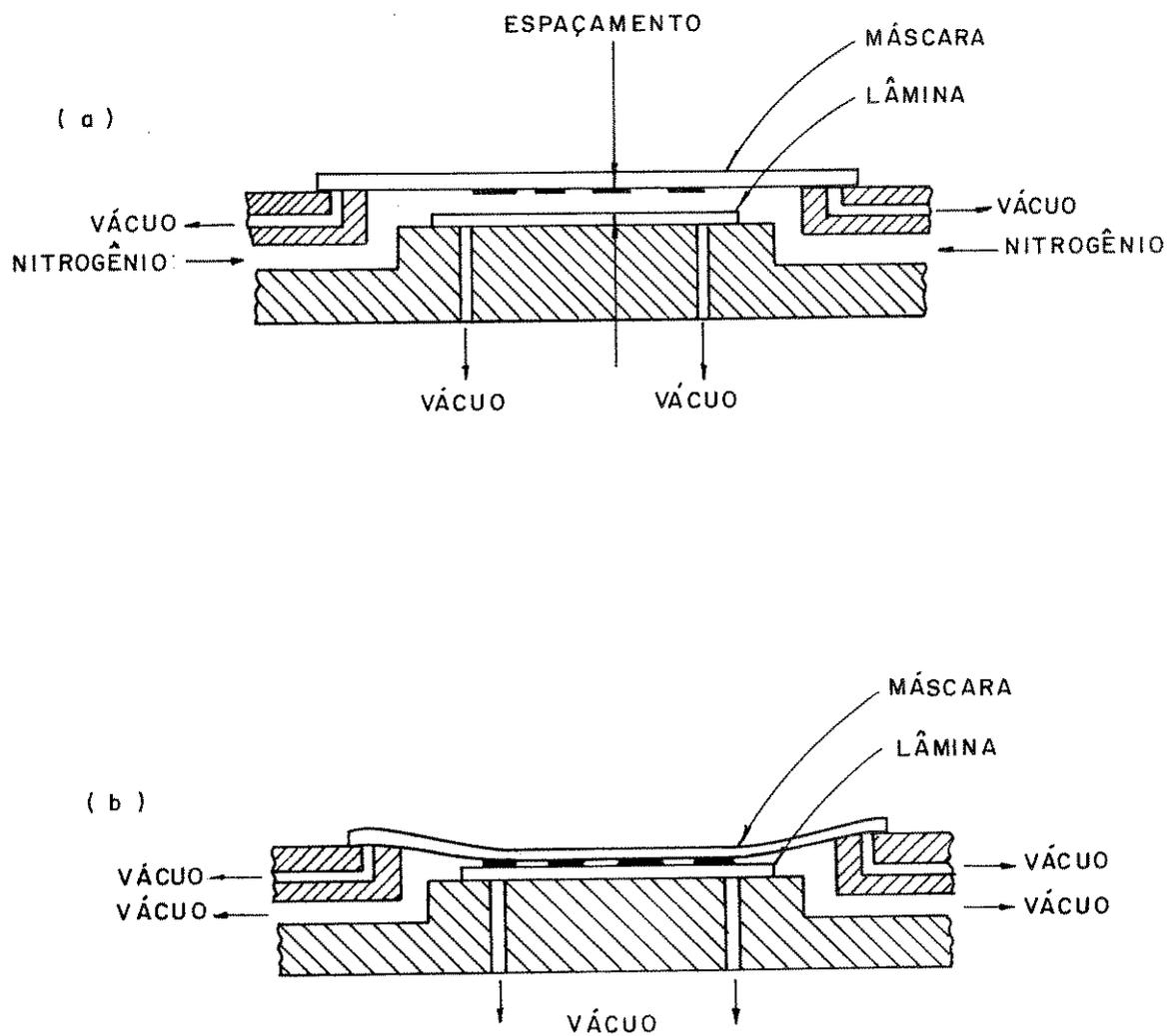


Fig. (I.5) - Detalhe do conjunto máscara/lâmina na fotografação por aproximação (a) ou por contato (b).

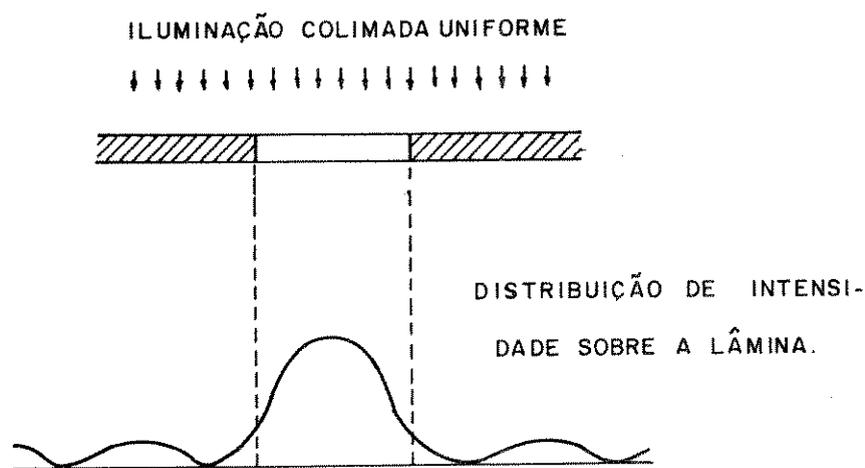


Fig. (I.6) - Espalhamento da luz, devido à difração de Fresnel em uma abertura próxima ao comprimento de onda.

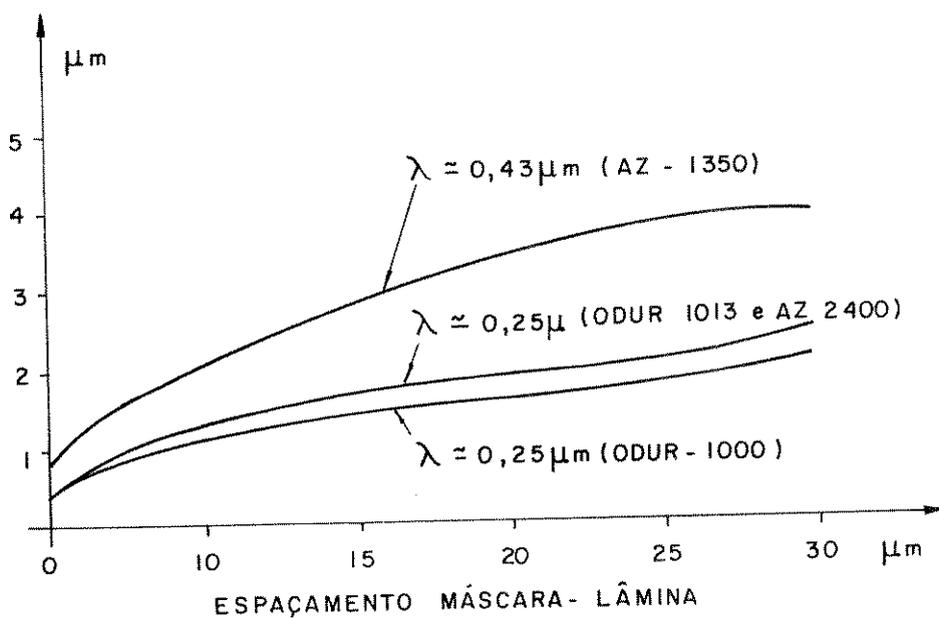


Fig. (I.7) - Resolução da fotogração com máscara (1x) versus espaçamento máscara/lâmina para alguns tipos de fotorresiste com  $1 \mu\text{m}$  de espessura depositados sobre  $5000 \text{ \AA}$  de  $\text{SiO}_2$ , Ref. [I.7].

o processamento, na prática, a distância máscara/lâmina fica limitada em torno de 20  $\mu\text{m}$ . Sendo assim, a resolução obtida da fotogração direta, situa-se em torno de  $\sim 2 \mu\text{m}$ .

#### b) Fotogração por Projeção

Uma das maneiras de se minimizar a difração de Fresnel é utilizar-se de uma máscara matriz com dimensões maiores (por exemplo, 10x) que a geometria final, maximizando então a relação entre o comprimento de onda  $\lambda$  e a abertura mínima da máscara. Neste caso a fotogração é realizada com uma óptica de projeção de redução sobre a lâmina, Fig. (I.8). Um dos inconvenientes é que devido ao campo limitado dos sistemas ópticos comerciais, é necessário fotorepetir o circuito para preencher toda área útil da lâmina e, conseqüentemente, é necessário um deslocamento para cada fotorepetição, Fig. (I.9).

Da óptica geométrica pode-se calcular facilmente que:

$$An = \frac{D}{2f} \left( \frac{1}{1+M} \right) \quad (\text{I-1})$$

onde:

An - abertura numérica na imagem

D - diâmetro do campo da lente

f - foco

M - fator de redução

Usando o critério de Rayleigh, a resolução  $r$  e a profundidade de campo  $\gamma$  podem ser calculadas através de:

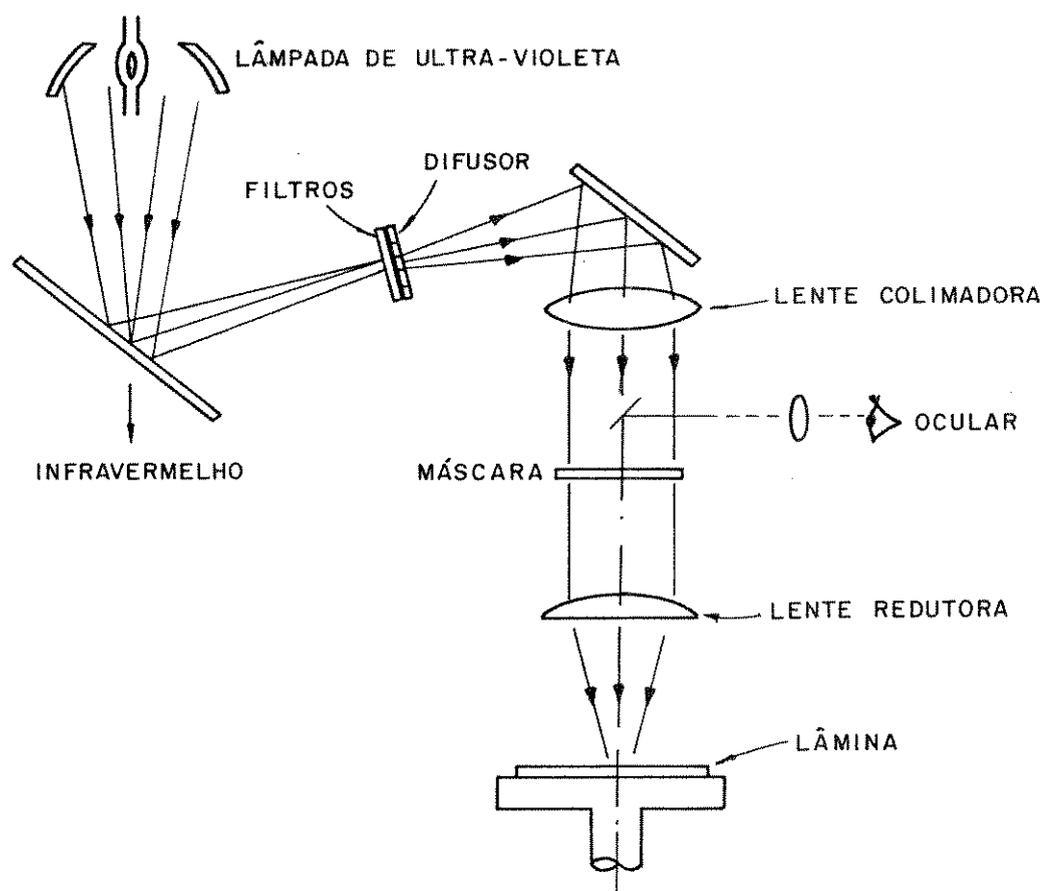


Fig. (I.8) - Fotogração com óptica de projeção com máscara 10x ou 4x maior que as dimensões finais de gravação.

$$r \approx \frac{\lambda}{2 \cdot An} \quad (\text{I-2})$$

$$\gamma \approx \frac{\lambda}{2 \cdot A\bar{n}} \quad (\text{I-3})$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda. Assim, por exemplo, para um sistema com redução  $M = 10$ ,  $f/D = 1/1,6$  e  $\lambda = 0,436 \mu\text{m}$ , a resolução será da ordem de:

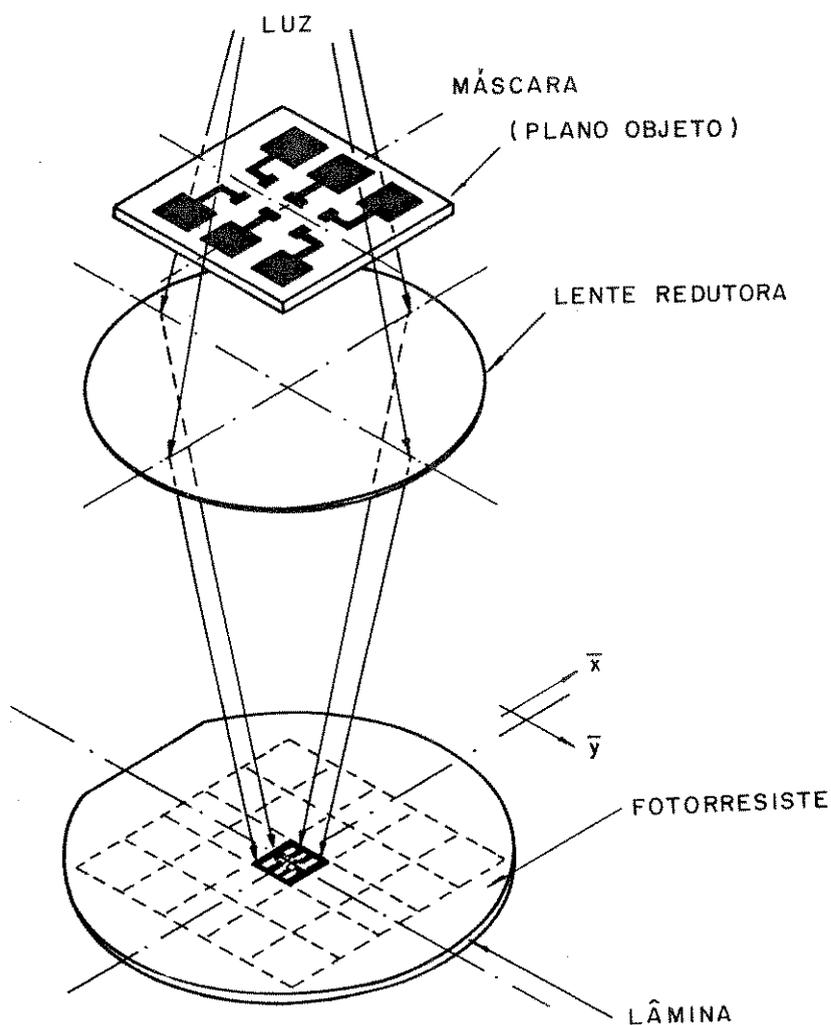


Fig. (I.9) - Visão artística da fotogravação com óptica de projeção. Devido à abertura limitada do sistema óptico é necessário o deslocamento e a fotorrepetição para sensibilizar toda a lâmina.

$$r \approx \frac{0,436}{2 \times 0,28} \approx 0,78 \mu\text{m}$$

entretanto, a profundidade de campo será de apenas:

$$\gamma \approx \frac{0,436}{2 \times (0,28)^2} \approx 2,78 \mu\text{m}$$

ou seja, o sistema deve ter uma precisão de foco de  $\pm 2,78 \mu\text{m}$  em cada fotorre\_ petição.

Devido às reflexões nas interfaces entre o ar/resiste/substrato, apa- recem ondas estacionárias e conseqüentemente a sensibilização ao longo da es- pessura não é uniforme, Fig. (I.10). Uma maneira de contornar o problema é a utilização de filmes de polímeros antirefletores nas interfaces.

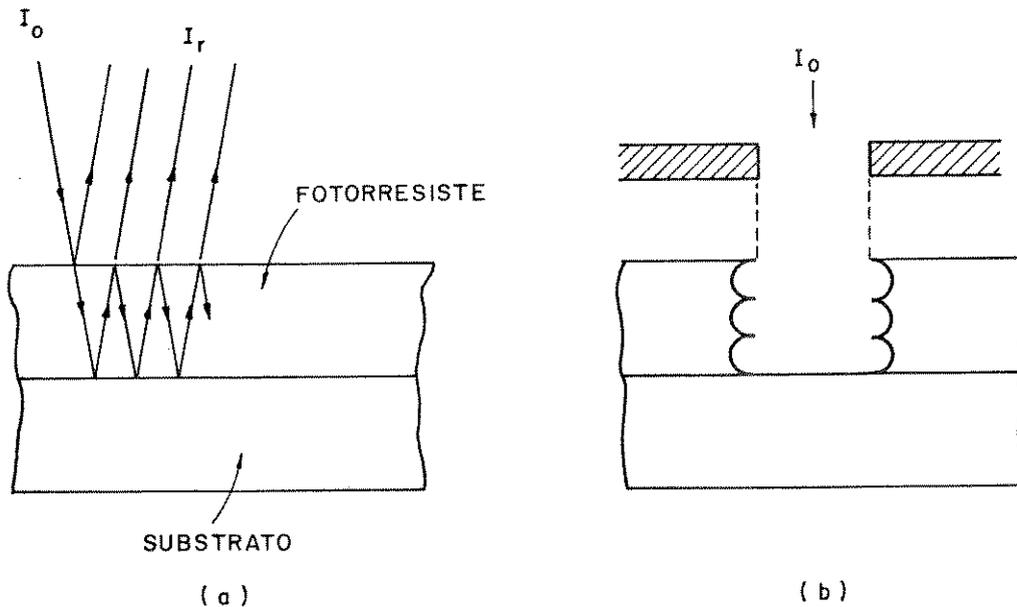


Fig. (I.10) - (a) Reflexões na interface causam o surgimento de ondas estacio\_ nárias e conseqüentemente uma exposição não uniforme do fotorre\_ siste. (b) Perfil típico de uma abertura devido ao problema das ondas estacionárias.

Além da difração de Fresnel existem também as aberrações (cromática e esférica) e distorções devidas à lente.

Todos estes fatores somados implicam em um preço proporcionalmente exponencial em função da resolução alcançada. Assim, uma fotogravadora com resolução de  $\sim 6 \mu\text{m}$  (sobre toda lâmina) custa US\$ 20K, com resolução de  $2,5 \mu\text{m}$ , US\$ 200K, e com resolução de  $1,25 \mu\text{m}$ , US\$ 1M.

### I.2.2 - Fotolitografia por Raios-X

A litografia por raios-X tem sido extensivamente revista na literatura, Ref. [I.1, I.8-I.10]. Esta técnica litográfica oferece várias vantagens potenciais, tanto do ponto de vista tecnológico, quanto econômico. Sua principal vantagem é a possibilidade de alcançar relevos com alto contraste em padrões de resiste com aplicação na fabricação de dispositivos submicron, Ref. [I.11-I.13]. Esta característica possibilita processos em resistes que não seriam realizáveis pela litografia óptica devido ao efeito de difração e ou pela litografia com feixe de elétrons, devido ao efeito de proximidade em circuitos de alta densidade com largura de linha menor que  $1 \mu\text{m}$  no corrente estado da arte.

A técnica da litografia de raios-X convencional consiste em produzir uma figura de relevo num filme fino de polímero, após expô-lo à radiação através de uma máscara. Os componentes básicos consistem de uma fonte de raios-X, cuja energia dos fótons emitidos estão na região de raios-X moles, que incidem numa máscara feita de um substrato semi-transparente para esta radiação, sendo que o padrão desejado é formado por um filme fino altamente absorvente aos raios-X. A escolha destes materiais é de importância crítica, e estes juntamente com as propriedades do filme de polímero ditam o intervalo de comprimento de onda da radiação utilizável. Alguns dos materiais altamente absorven

tes para os raios-X são: U, Au, Pt, Ir, Cu. E entre os materiais transparentes tem-se: Be, Mg, Si, Al e polímeros orgânicos em geral.

A sensibilização do filme de polímero por raios-X se processa através de um mecanismo intermediário de excitação de fotoelétrons e elétrons Auger, que por sua vez produzem cisão das cadeias do polímero, tornando-o solúvel a uma mistura apropriada de solvente.

Na Fig. (I.11) apresenta-se um esquema simplificado da técnica, onde os raios-X gerados por uma fonte convencional incidem sobre a máscara. Uma lâmina de Silício recoberta por uma fina camada de polímero (resiste) é posicionada abaixo da máscara de forma análoga à litografia óptica. Como observa-se nas duas regiões amplificadas da figura, torna-se importante considerar dois parâmetros, devido à divergência do feixe de raios-X.

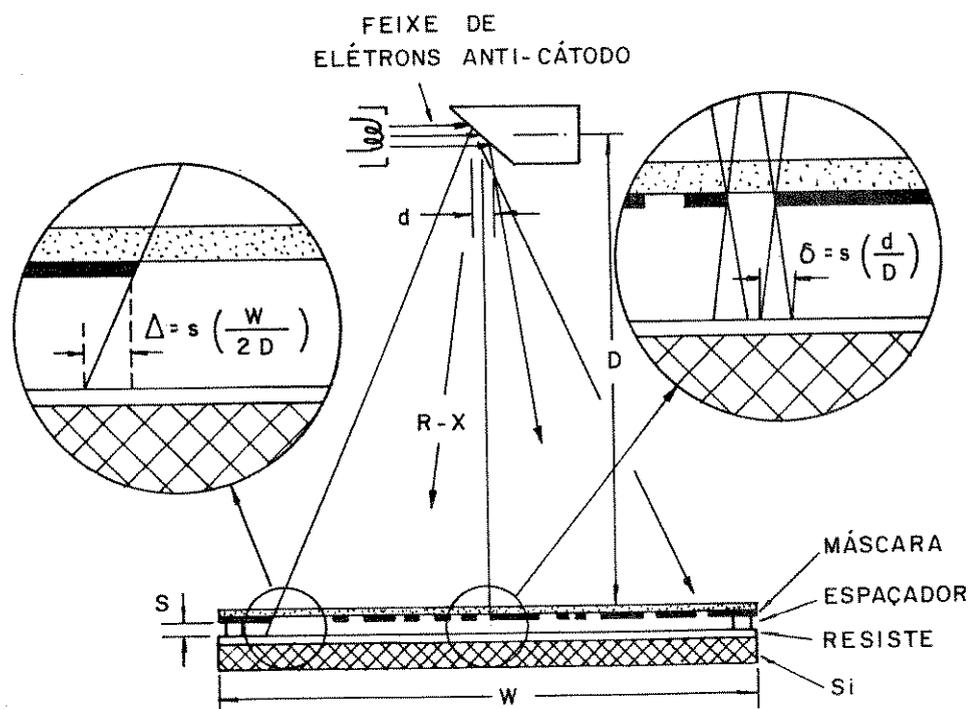


Fig. (I.11) - Esquema simplificado da técnica de litografia com raios-X.

A distorção devido à penumbra será:

$$\delta = S \cdot \frac{d}{D}, \quad (I-4)$$

onde: S - é o espaçamento entre a máscara e o filme de polímero.

d - é o foco efetivo da fonte de raios-X

D - é a distância da fonte à máscara

e o erro na réplica será de:

$$\Delta = S \cdot \frac{W}{2D}, \quad (I-5)$$

onde: W é o diâmetro da lâmina de silício.

Sendo que  $\delta$  e  $\Delta$  precisam necessariamente ser bem menores que a largura de linha que se deseja imprimir.

O segredo para a confecção de uma máscara de qualidade para raios-X consiste, portanto, na boa combinação do material absorvente, usualmente Au, e um material semi-transparente (Si, Al, Be ou polímero entre outros), que naturalmente variam de acordo com o comprimento de onda da radiação escolhida.

A grande vantagem do uso da radiação de sincrotron em litografia está na sua grande intensidade e paralelismo do feixe, além de que o espectro branco de radiação sincrotrônica permite a seletividade do comprimento de onda mais adequado às propriedades específicas da máscara e do resiste. Existe uma série de outras vantagens, Ref. [I.14], no emprego desta radiação, como por exemplo, área da seção reta do feixe, que é muito maior que na fonte convencional, e a possibilidade de se efetuar a exposição litográfica longe do anel de armazenamento, o que possibilita uma otimização da resolução no processo de

réplica, através dos parâmetros  $\delta$  (distorção de penumbra) e  $\Delta$  (erro na réplica). Embora os aspectos técnicos das fontes de radiação de sincrotron tenham sido amplamente demonstrados, os aspectos econômicos e logísticos envolvidos na obtenção de uma elevada capacidade de produção, ainda estão por serem avaliados. Somente quando estas dificuldades práticas no processamento de semicondutores tenham sido superadas é que a produção em larga escala deverá ser considerada. Resultados importantes têm sido obtidos, mas desafios significantes permanecem em aberto para futuros trabalhos.

### I.2.3 - Técnicas de Feixe

Resoluções melhores que o limite da litografia óptica convencional podem ser obtidas utilizando-se feixes de elétrons, íons ou laser.

#### a) Elétrons

O sistema para litografia por elétrons é bastante vantajoso em relação às outras técnicas de feixe, uma vez que as lentes são eletromagnéticas e o sistema de focalização apresenta-se mais simples, Fig. (I.12). A resolução é praticamente limitada pela retrodifusão dos elétrons secundários emitidos pelo alvo, Fig. (I.13). A emissão de elétrons secundários depende da energia dos elétrons do feixe principal, o que limita a resolução com resistes espessos em  $0,5 \mu\text{m}$ , ou até  $0,05 \mu\text{m}$  em resistes finos. Os principais prós e contras da litografia por feixe de elétrons são descritos na Ref. [I.15].

#### b) Íons

Duas técnicas foram apresentadas na literatura para a exposição de um resiste por um feixe de íons, Ref. [I.16-I.17]. Uma delas é através da proje-

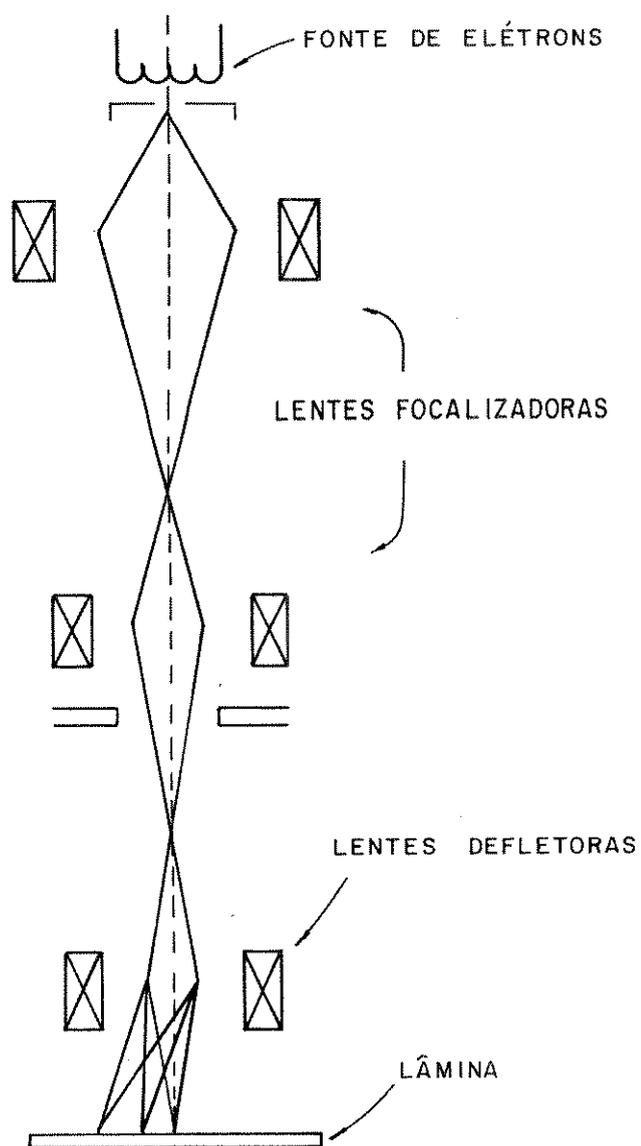


Fig. (I-12) - Esquema típico de um feixe de elétrons para litografia.

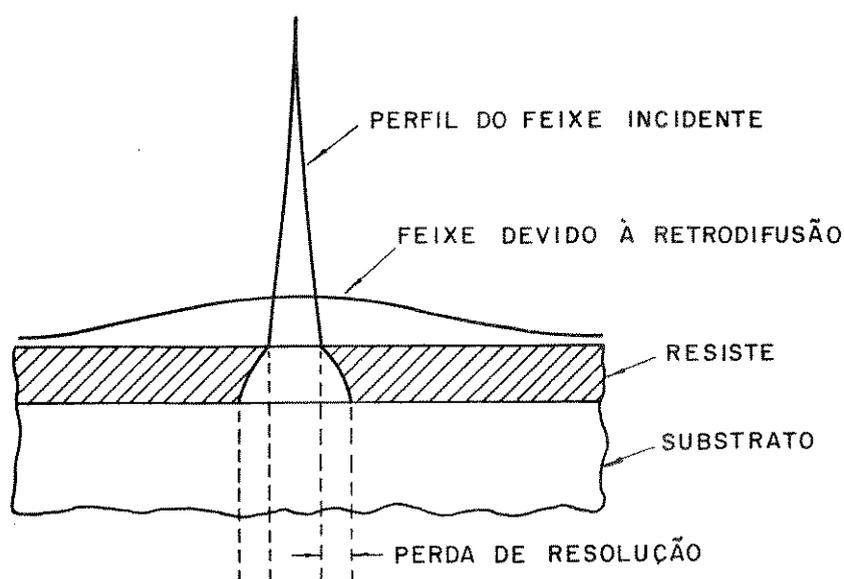


Fig. (I.13) - Devido à retrodifusão dos elétrons (Auger), do resisto e do substrato, há perda de resolução do feixe eletrônico incidente.

ção de um feixe de íons colimado, o qual irradia uma máscara sobre uma lâmina recoberta com uma camada de resisto. A outra utiliza uma varredura, com o feixe iônico focalizado, o qual é defletido, por lentes eletrostáticas, através de uma lâmina com uma película de resisto, de maneira que o padrão é gravado serialmente. A energia do feixe, neste caso, deve ser alta (tipicamente da ordem de 100 a 200 KeV) para que a penetração seja profunda no resisto. A resolução obtida pode ser de até  $0,05 \mu\text{m}$  (em resistos finos) ou  $0,5 \mu\text{m}$  (em resistos espessos). A primeira técnica é análoga à litografia por raios-X, enquanto a última é similar à gravação por feixe de elétrons. Em outras palavras, a litografia por feixe de íons apresenta um potencial para a produção de padrões de alta resolução, alto contraste de imagem e também oferece uma possibilidade para a gravação direta sobre a lâmina livre do efeito de proximidade, que limita a gravação por feixe de elétrons. Entretanto, a tecnologia para am

bos os processos ainda se apresenta em um estágio exploratório, consequentemente a tecnologia de máscaras, sistema de alinhamento e a capacidade de sobreposição de etapas de processos devem ainda ser avaliados.

### c) Laser

Outra técnica de feixe consiste na utilização de lasers para a gravação de padrões, pois o laser caracteriza-se por apresentar alto brilho, monocromaticidade e excelente coerência temporal e espacial, o que permite obter-se com um sistema óptico adequado, um feixe com diâmetro da ordem do comprimento de onda da radiação laser. Por exemplo, lasers de Excimers ( $\lambda=0,193 \mu\text{m}$ ) devem possibilitar uma resolução abaixo de  $0,5 \mu\text{m}$ , sendo isto no que concerne apenas propriamente ao laser em si, mas lançando-se mão também de resists e emulsões fotográficas adequadas a determinada região espectral da radiação, que, combinando-se com um laser com uma linha de emissão específica, pode-se, à base da interpretação do efeito quântico de absorção não linear, compreender e ampliar o fator de resolução alcançável para um determinado comprimento de onda da radiação laser utilizada, assim como do sistema óptico associado. Este efeito constitui-se a base deste trabalho, no qual pretendemos demonstrar a ocorrência do mesmo no âmbito das circunstâncias experimentais em questão, assim como a sua caracterização, com a finalidade de pesquisar uma possibilidade tecnológica potencial.

Tem-se como uma limitação inerente a estas técnicas, o problema de se efetuar a varredura do feixe sobre a lâmina, sendo que atualmente dispõe-se apenas de meios mecânicos para esta finalidade, através de reflexões em espelhos ou deslocamentos em mesas X-Y, os quais constituem um processo lento, quando a densidade de integração do padrão é alta.

#### d) Comparação entre as Técnicas de Feixe

O principal problema associado às técnicas de feixe é que elas sensibilizam o resiste ou a película fotosensível em um processo série, i.e., o feixe tem que necessariamente percorrer toda a superfície da lâmina, ponto a ponto, para desenhar o padrão geométrico do circuito. Para circuitos VLSI, que possuem da ordem de  $10^6$  componentes  $6 \times 6 \text{ mm}^2$ , a sensibilização de toda uma lâmina (por exemplo, com diâmetro de 200 mm), pode ser economicamente improdutiva. Dentre as três técnicas (elétrons-ions-lasers), o sistema que permite uma deflexão mais rápida do feixe é o eletrônico. Convém lembrar também que os sistemas de deflexão existentes não permitem um campo maior que  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ , portanto, para a sensibilização de toda lâmina, deve existir também um sistema de deslocamento mecânico associado por passos.

Apesar de não serem vantajosas para a gravação direta sobre a lâmina, as técnicas de feixe são as mais indicadas para a confecção das máscaras matrizes, onde o principal parâmetro é a resolução. O processo atualmente mais utilizado para confecção de máscaras matrizes com resolução submicron, utiliza um feixe de elétrons, fazendo assim, a gravação diretamente sobre o suporte. Essa técnica tem sua difusão limitada, em virtude do custo de um destes e quipamentos, que é de aproximadamente US\$ 1M.

Portanto, a possibilidade de técnicas alternativas apresenta-se bastante interessante, mesmo que limitadas a um grupo específico de aplicações.

A confecção de uma máscara submicron empregando laser, conforme apresentamos neste trabalho, mostra-se atraente em função do seu baixíssimo custo (em torno de US\$ 10K) e simplicidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- |I. 1| Baranauskas, V., (1983), "A evolução da litografia em Microeletrônica", Anais do Encontro "Técnicas e Aplicações da Radiação Síncrotron", CBPF/PRS, Rio de Janeiro, p. 389.
- |I. 2| Lyman, J., (1980) June, "Scaling the barriers to VLSI's fine lines", Electronics, p. 115.
- |I. 3| Bruning, J.H., (1981) April, "Optical image for microfabrication", Semiconductor International, p. 137.
- |I. 4| Burggraaf, P.S., (1981) April, "Photolithography equipment decisions", Semiconductor International, p. 115.
- |I. 5| Mól, A.W., Baranauskas, V., (1986), "Construção de um Laser de  $N_2$  TEA para aplicação em Microeletrônica", Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Vol. 6, nºs 1 e 2, p. 150.
- |I. 6| Hassan, J.K., Sarkary, H.G., (1982) May, "Lithography for VLSI: An Overview", Solid State Technology, p. 49.
- |I. 7| Canon Proximity Mask Aligner with Deep - U.V. Illuminator, Pub. B. CE 3002 - 0580S2.
- |I. 8| Suzuki, C.K., (1983), "Aplicação em Microeletrônica: Litografia usando radiação de síncrotron", Anais do Encontro "Técnicas e Aplicações da Radiação Síncrotron", CBPF/PRS, Rio de Janeiro, p. 421.
- |I. 9| Spiller, E., Feder, R., (1977), "X-ray lithography", in X-Ray Optics, ed. H. J. Queisser, Springer-Berlin, p. 35.
- |I.10| Grobman, W.D., (1980) December, "Status of X-ray lithography", Proc. of the Int'l Electron Dev. Conf., Washington, D.C.

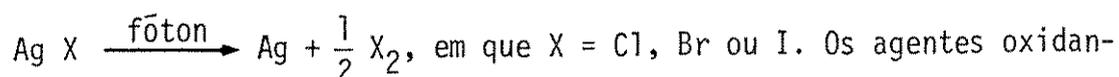
- |I.11| Aritome, H., Matsui, S., Moriwaki, K., Hasaegawa, S., Namba, J., (1978), "*Fabrication of optical devices by X-ray lithography by using synchrotron radiation*", Proc. of the 8th Int'l Conf. on Electron and Ion Beam Sci & Tech., ed. R. Bakish, Seattle.
- |I.12| Spiller, E., Eastman, D.E., Feder, R., Grobman, W.D., Gudat, W., Topalian, J., (1976), "*Application of synchrotron radiation to X-ray lithography*", J. of Appl. Phys., vol. 47, no. 12, p. 5450.
- |I.13| Feder, R., Spiller, E., Topalian, J., Broers, A.N., Gudat, W., Panessa, B.J., Aadunaisky, A.Z., Seday, J., (1977), Science, vol. 197, p. 259.
- |I.14| Hoh, K., (1981), "*Research plans of synchrotron radiation lithography at ETL*", Proc. of 3rd Meeting on X-Ray Lithography using Synchrotron Radiation, Japan Society for the Promotion of Science, pp. 9-12.
- |I.15| Moore, R.D., "*E-Beam direct writing in manufacturing*", Proc. of the 9th Int'l Conf. on Electron and Ion Beam Sci & Tech., St. Louis, MO. May 11-15, pp. 126-136.
- |I.16| Seliger, R.L., Sullivan, P.A., (1979) October, "*Ion-Beam lithography*", Photopolymer Principles - Process and Materials Regional Technical Conf., Ellenville, N.Y.
- |I.17| Seliger, R.L., Sullivan, P.A., (1980) March, "*Ion-Beams promise practical systems for submicrometer wafer lithography*", Electronics, pp. 142-146.

## CAPÍTULO II - CONCEITO DE IMAGEM LATENTE A NÍVEL DAS EXCITAÇÕES ELEMENTARES DOS CRISTAIS DE PRATA

### II.1 - INTRODUÇÃO

A Fotoquímica, que é o estudo das reações químicas entre os quanta de luz e a matéria, apresenta muitos aspectos interessantes. No decorrer deste trabalho nos concentraremos ao tópico nos quais os fótons induzem correntes e cargas no sólido, provocando a transformação química.

Um grande número de compostos inorgânicos e orgânicos são sensíveis à luz, mas somente um pequeno número destes encontram aplicações práticas. Embora outros sistemas tais como eletrofotografia e fotopolimerização estejam lentamente ganhando importância, a classe mais importante de sais fotosensíveis são ainda os Haletos de Prata (AgCl, AgBr, AgI). Os materiais fotogrâficos atuais baseados na Prata, funcionam porque os Haletos de Prata se decompõem sob ação da luz, formando-se durante a exposição uma imagem latente através dos átomos de Prata. O estudo da fotólise dos Haletos de Prata situa-se em duas categorias: uma na qual após a exposição relativamente curta à luz, a imagem latente é processada em uma solução redutora específica (revelador), de modo que a imagem se amplifica em depósitos visíveis, e a outra, na qual a exposição é tão longa que uma densidade visível aparece diretamente (efeito de impressão). Este fenômeno é observado em emulsões fotográficas que consistem de pequeníssimos cristais suspensos em um colóide protetor tal como uma gelatina. Durante o processo de revelação o efeito de reação com a luz é amplificado de  $10^5$  a  $10^9$  vezes, conforme Ref. [II.1]. Foi demonstrado que estas duas categorias estão proximamente relacionadas. Ambas, a "imagem latente" e a "densidade impressa", são formadas de acordo com a seguinte reação:



tes do revelador e o halogênio solúvel da emulsão se acumulam na solução como subproduto. Em muitos aspectos a formação da densidade de Prata impressa pode ser modelada como se fosse o último estágio de formação da imagem latente em um grão fotográfico.

Pode-se ver o exposto como a parte básica do processo fotográfico, visto que há vários aspectos da imagem latente, que ainda esperam uma explicação irrefutável por parte dos físicos e químicos. Pode-se imaginar as dificuldades apresentadas para o exame da modificação em uma estrutura cristalina de diminutos grãos, causadas por pequenas quantidades de luz, quando quase todos os meios de investigação que se empregam, produzem alterações por si sô.

Pode-se, no entanto, considerar como fatos bem estabelecidos, ainda que baseados em evidências indiretas, os seguintes:

1. A imagem latente consiste em quantidades de Prata metálica, embora estas, com uma exposição normal, sejam demasiado pequenas para ser detectadas por algum método conhecido que não seja o revelador, sendo que com uma exposição prolongada, se produzem quantidades detectáveis.
2. A Prata formada por ação da luz (Prata fotolítica), se concentra em algumas partículas, chamadas "centros sensíveis", na superfície dos grãos cristalinos. Isto é verificado com um microscópio eletrônico, observando-se a aparição dos grãos ou a ação do revelador nos grãos expostos.
3. Os centros sensíveis existem no grão cristalino antes da exposição e podem controlar-se, até certo ponto, durante a fabricação da emulsão.
4. Os átomos halogênicos apresentam 7 elétrons em sua camada de valência, enquanto o átomo de Prata apresenta apenas 1 elétron. Quando os átomos de Bromo\* e Prata se combinam, como ocorre na emulsão de Brometo de Prata, o

(\*) Para simplificar, entre os halogênios, toma-se o Bromo como exemplo.

átomo de Bromo capta o único elétron exterior do átomo de Prata, formando uma ligação iônica. Estes íons se atraem mutuamente, distribuindo-se uniformemente, formando uma rede cristalina iônica no grão de AgBr, Fig. (II.1).

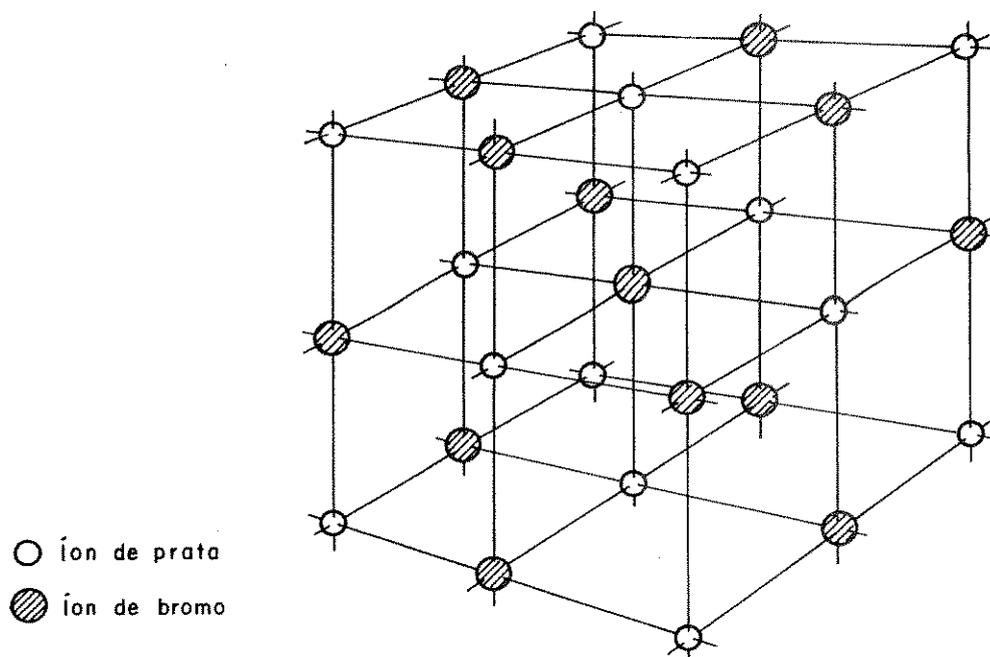


Fig. (II.1) - Estrutura cristalina do AgBr e AgCl.

5. Ao expor-se um cristal de AgBr à luz, tem lugar um incremento da condutividade elétrica no cristal. Determinou-se que a corrente é transportada pelo movimento dos elétrons (dos íons de Bromo pelo visto) na rede cristalina.

Todos estes fatos estabelecem a base do mecanismo de formação da imagem latente.

## II.2 - TEORIA DE GURNEY-MOTT

No desenvolvimento da teoria das mudanças fotoquímicas nos Haletos de Prata, um dos eventos mais importantes foi a publicação de uma nova teoria so

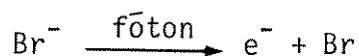
bre a formação da imagem latente baseada nos conceitos da química do estado sólido, em 1938, por R.W.Gurney e N.F.Mott.

Os átomos e as moléculas já haviam se definido, quando da aparição das emulsões de gelatina, porém, o mecanismo pelo qual os elementos químicos reagiam entre si e a disposição dos átomos nas moléculas não foi conhecida até os fins de 1890. Portanto, uma aplicação baseada no funcionamento do processo fotográfico não era possível e os progressos químicos das primeiras emulsões se basearam em ensaios e erros.

Com a aplicação das novas idéias da mecânica quântica à formação da imagem latente, estes mecanismos tornaram-se gradativamente compreensíveis. Não obstante a teoria original de Gurney-Mott não ser completamente satisfatória, confirmou-se o principal a partir de experimentos de outros investigadores, tornando-se, nos anos subsequentes, a base de quase todos os trabalhos que foram realizados em fotoquímica dos Haletos de Prata. Teorias mais modernas foram propostas durante os últimos 30 anos, entretanto, nenhuma delas obteve a mesma aceitação universal. Esta teoria, assim como as recentes adições, serão discutidas a seguir.

De acordo com a teoria de Gurney-Mott, Ref. [II.2], o processo fotoquímico de formação da Prata a partir dos Haletos de Prata, ocorre em dois estágios, propriamente um processo eletrônico e outro iônico:

1a. A absorção de um fóton pelo cristal, retira um elétron da banda de valência para a banda de condução:



sendo que este elétron apresenta uma alta mobilidade, Fig. (II.2).

1b. O fotoelêtron é armadilhado em algum ponto do cristal, o qual então torna-se efetivamente carregado negativamente.

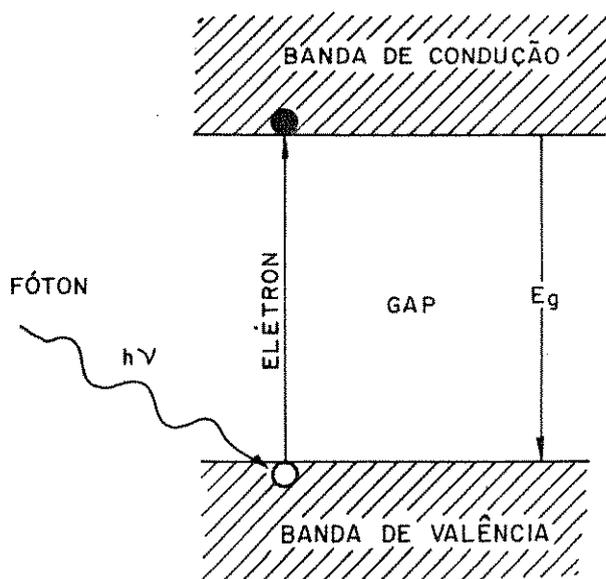


Fig. (II.2) - Absorção de um fóton por um Haleto de Prata,  $E_g$  = energia do "band-gap" = 2,5 eV para AgBr, 3,0 eV para AgCl e 2,8 eV para AgI à temperatura ambiente, Ref. [II.3].

2. Um íon de Prata intersticial move-se em direção a esta região de carga negativa e combina-se com o elétron armadilhado, formando então um átomo de Prata.

### II.2.1 - Íons Intersticiais de Prata

A ocorrência de íons intersticiais de Prata é uma consequência direta da existência de certos tipos de imperfeições nos cristais de Halletos de Prata, devidas à desordem térmica. Neste defeito de vacância, defeito de Frenkel, um íon é transferido de sua posição na rede para uma posição intersticial, posição esta normalmente não ocupada por um íon, Fig. (II.3). A formação de um defeito de Frenkel pode ser formulada como:

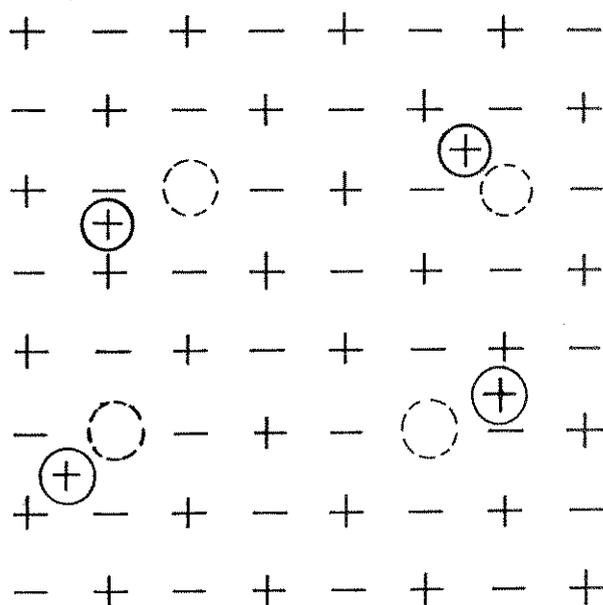


Fig. (II.3) - Defeito de Frenkel.

A temperatura ambiente a densidade de pares de Frenkel, devido apenas à desordem térmica, é da ordem de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  em monocristais de AgBr e de  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  em monocristais de AgCl, Ref. [II.4, II.5]. A condutividade iônica à temperatura ambiente de grãos fotográficos de AgBr é mais do que 100 vezes o valor para um monocristal, provavelmente devido a uma maior densidade de defeitos e a efeitos de superfície, Ref. [II.6].

A difusão de íons de Prata intersticiais em cristais de AgBr ocorre de acordo com um mecanismo de "salto" intersticial, no qual um íon de Prata pertencente à rede cristalina, é substituído por um íon intersticial e é deslocado para uma outra posição intersticial, Fig. (II.4). Um salto direto de uma posição intersticial para outra próxima é energeticamente desfavorável,

Ref. [II.7, II.8].

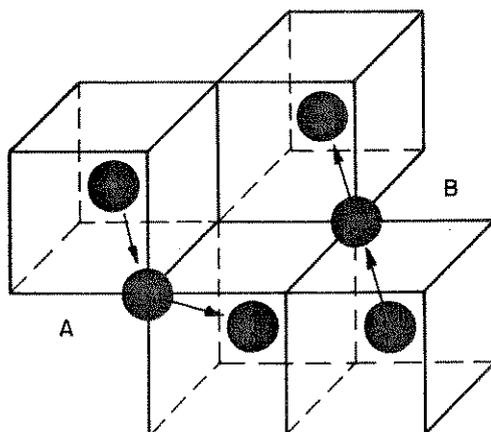


Fig. (II.4) - Mecanismo de salto intersticial:

a) Salto intersticial não colinear

b) Salto intersticial colinear

## II.2.2 - Armadilhamento de Fotoelétrons

Os fôtons absorvidos por um cristal de Haletos de Prata tem uma incidência aleatória sobre o grão. Entretanto, estudando-se microscopicamente os cristais, é observado que a Prata no grão fotográfico é encontrada em um número relativamente pequeno de núcleos. Portanto, deve existir um mecanismo pelo qual um fôton absorvido em um dado ponto pode precipitar a Prata em um núcleo localizado a uma considerável distância. Para explicar este "princípio de concentração", Gurney e Mott assumiram que a ação da luz no grão fotográfico se concebe como se segue, Fig. (II.5):

A. A energia luminosa absorvida libera elétrons de alguns íons de Bromo, convertendo-os em átomos. Com efeito, os elétrons podem mover-se com facilidade

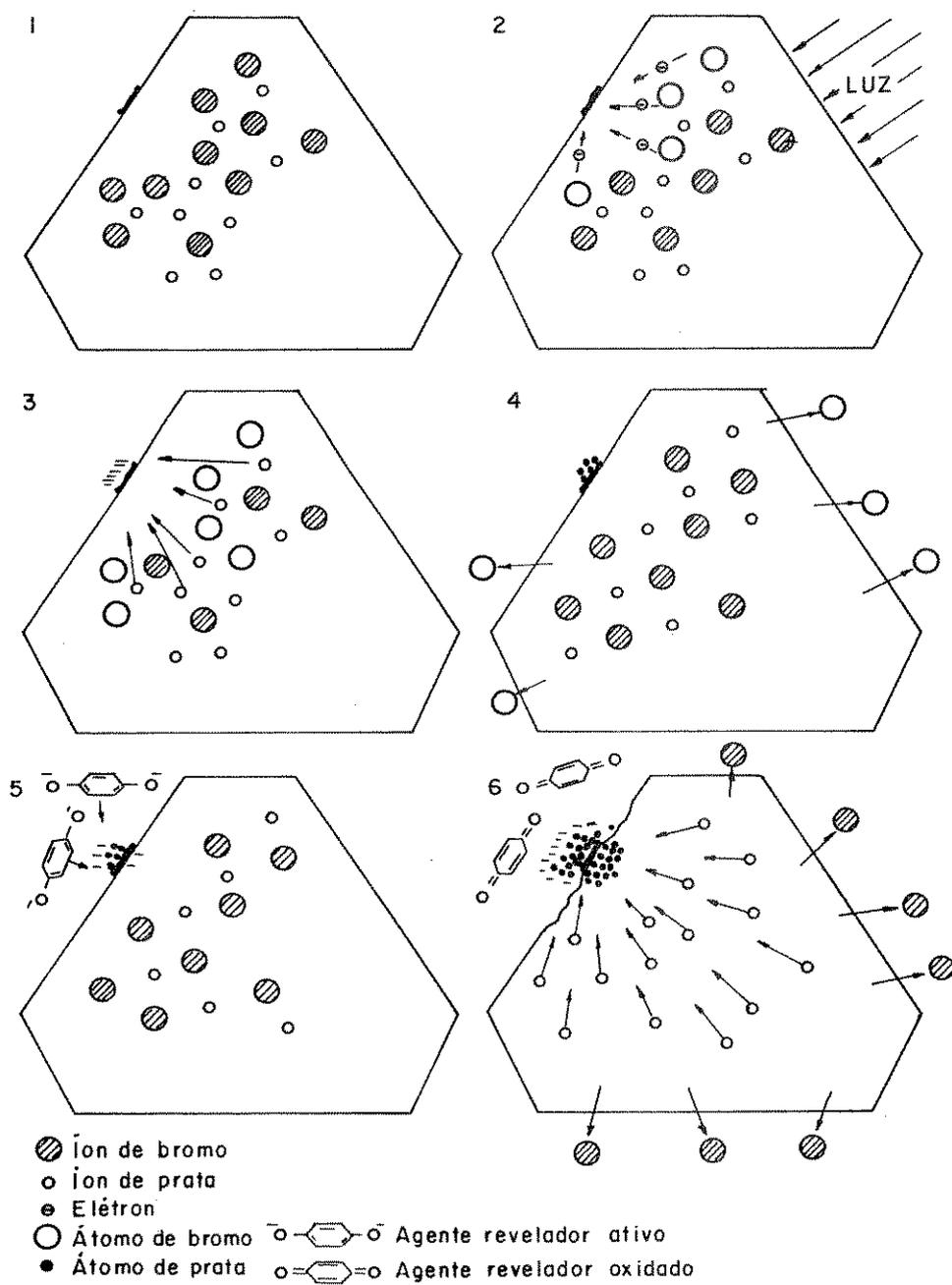


Fig. (II.5) - Ilustração bastante simplificada do mecanismo de formação da imagem latente.

de em um cristal perfeito por milhares de unidades de distâncias atômicas. Porém não podem recombinar-se tão facilmente com íons de Prata (para formar átomos de Prata metálica), já que não há espaço suficiente dentro de uma rede cristalina perfeita, para a formação de um átomo relativamente tão grande.

- B. Os elétrons ultrapassam rapidamente o cristal, porém não podem abandoná-lo completamente, devido ao efeito de reflexão nas fronteiras entre os cristais. Finalmente, podem cair armadilhados em defeitos cristalinos ou em átomos de impureza estranhos, em uma espécie de "armadilha para elétrons", sendo que estas podem estar no interior do cristal ou em um centro sensível de sua superfície. Podendo também voltarem a combinar-se com átomos de Bromo formados ao serem expulsos os elétrons dos primitivos íons de Bromo, com o qual se reverteria a ação da luz.
- C. Os elétrons se acumulam em "armadilhas" tais como os centros sensíveis, produzindo uma carga negativa efetiva, a partir da qual se cria um campo elétrico dentro do cristal, o qual provoca uma difusão de íons de Prata intersticiais (com carga positiva) em direção a estes centros, onde se combinam com cada elétron para formar átomos de Prata (neutros). Formando então a Prata metálica uma armadilha ainda maior (núcleos) para mais elétrons liberados pela ação da luz. Quando se acabam os íons de Prata, o excesso de Bromo na rede cristalina é absorvido pela gelatina que a rodeia.

A teoria de Gurney-Mott explica assim como a energia luminosa, absorvida aleatoriamente por todo o grão fotográfico, pode-se dirigir a um ponto determinado, demonstrando também que se trata de uma ação em duas fases. A primeira (A e B) ocorre durante a exposição à luz; a segunda, (C), durante a exposição à luz e inclusive depois.

A função dos centros sensíveis, os quais são muito pequenos para atuarem como imagem latente, é concentrar os átomos de Prata produzidos sob ação da luz, formando aglomerados (centros nucleados) ainda maiores na superfície do cristal. Um aglomerado de Prata carregado negativamente pode não somente atrair íons intersticiais de Prata, mas também "buracos" positivos (átomos de Br) produzidos pela remoção do fotoelêtron da banda de valência para a banda de condução. O resultado deste processo seria a reformação de Haletos de Prata. Para prevenir esta reação, assim como a recombinação dos fotoelétrons com os buracos positivos dos quais se originaram, Gurney e Mott consideraram fundamental para sua teoria que os aglomerados (carregados negativamente) descarregavam-se, atraindo muito mais rapidamente íons de Prata intersticiais, do que atraindo fotoburacos, e que a chance de recombinação elétron-buraco era pequena. Não tendo a priori conhecimento da mobilidade dos buracos, suas suposições foram de que esta mobilidade era muito menor que a dos fotoelétrons e a dos íons intersticiais de Prata. E que, após algum tempo, os buracos positivos difundiam-se até a superfície, formando átomos de halogênio, os quais podiam escapar do cristal. Os buracos positivos podem ser armadilhados no cristal por vacâncias carregadas negativamente  $V_{Ag}^-$ . Então formando um complexo neutro  $|V_{Ag}^- \cdot h|$ , o qual poderia difundir-se até a superfície como um todo.

Hamilton e Brady, Ref. [II.9], discordaram da suposição original de Gurney e Mott, de que a mobilidade dos buracos deveria ser menor que a dos íons de Prata em posições intersticiais, de maneira a prevenir a neutralização da carga negativa na Prata pelos buracos positivos. Embora a mobilidade dos buracos tenha sido verificada ser muito maior que a dos íons de Prata, eles concluíram que é de fato o produto das mobilidades pelas concentrações que determina as probabilidades relativas de recombinação com fotoburacos ou íons intersticiais de Prata. Desde que a concentração de íons móveis de Prata é muito alta, a competição na formação de átomos de Prata é favorecida com re

lação à recombinação com buracos.

Malinowski, Ref. [II.10], publicou mais recentemente um artigo de revisão no qual ele aceita a teoria de Gurney-Mott como uma hipótese de trabalho para a formação da imagem latente, em vista dos resultados experimentais agora disponíveis. O mérito de Malinowski et al., na verdade, está na contribuição que eles deram na teoria do papel desempenhado pelos fotoburacos.

No estágio iônico da formação da imagem latente, os elétrons armadilhados são neutralizados por íons intersticiais, de acordo com a teoria de Gurney-Mott. O armadilhamento temporário de fotoelétrons ocorre em níveis de energia a cerca de 0,03-0,04 eV abaixo da banda de condução, nos centros sensíveis ou em defeitos cristalinos, enquanto o armadilhamento temporário de fotoburacos ocorre em níveis energéticos muito mais profundos - cerca de 0,4 eV, sendo que o armadilhamento final em um complexo  $|V_{Ag}^- \cdot h|$  ocorre a 0,6 eV. Este valor é muito próximo ao da formação da Prata na imagem latente, Fig. (II.6).

Malinowski sugeriu que a diferença na profundidade dos centros armadilhados para ambos os portadores de carga bem poderia ser a base do princípio de concentração dos Haletos de Prata. Por causa da pequena profundidade das armadilhas temporárias para fotoelétrons, a frequência de armadilhamento  $\leftrightarrow$   $\leftrightarrow$  e ejeção térmica, deve ser muito alta. Esta, combinada com a relativamente maior mobilidade ( $75 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ), torna altamente provável que o processo de neutralização do elétron ocorra em um específico centro ativo na superfície. Por outro lado, a maior profundidade dos níveis de armadilhamento e a baixa mobilidade ( $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ) dos fotoburacos são as causas da neutralização dos mesmos praticamente na vizinhança imediata de sua origem. Uma vez que o buraco é armadilhado em um complexo neutro  $|V_{Ag}^- \cdot h|$ , este difunde-se para a superfície do cristal (coeficiente de difusão de cerca  $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), onde dissocia-se em átomos de Bromo de acordo com:

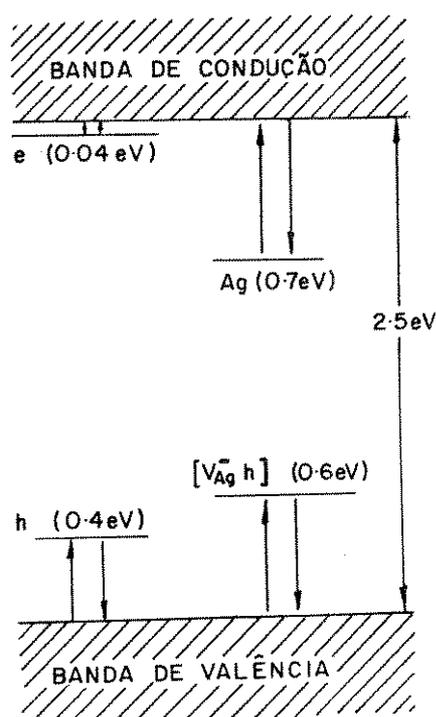
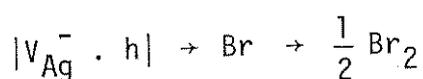


Fig. (II.6) - Esquema de banda do AgBr com os níveis de armadilhamento para elétrons e buracos fotogerados.



Os átomos de Bromo assim gerados podem reagir com "aceitadores de Bromo" na superfície do cristal. O gradiente de concentração de complexos  $|V_{Ag}^- \cdot h|$  estabelecido desta forma, determina o deslocamento dos mesmos para fora do volume do cristal.

### II.2.3 - Natureza dos Centros Sensíveis

Como foi mencionado anteriormente, os centros sensíveis existem no grão cristalino e são formados durante um dos estágios do processo de manufatura da emulsão fotográfica, i.e., durante ou após o processo de formação quí

mica dos grãos. Os centros sensíveis podem consistir de Prata (sensibilização pela Prata), Sulfeto de Prata (sensibilização pelo Enxofre), ou complexos de Ouro (sensibilização pelo Ouro).

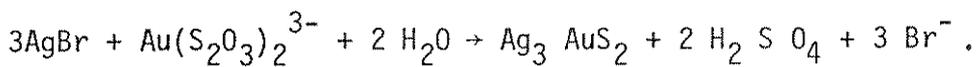
Durante o processo de formação química do grão cristalino, centros de Prata são formados na superfície. As dimensões destes centros estão abaixo das de um núcleo de imagem latente estável, i.e., um núcleo de imagem latente estável consiste de pelo menos 4-5 átomos de Prata, enquanto os centros sensíveis constituem-se de cerca de 2-4 átomos de Prata. O comportamento destes pequenos centros é exatamente o de uma armadilha para elétrons de condução que apresenta um poço de energia potencial positivo, o qual é dependente do íon de Prata na vizinhança imediata. O elétron é então capturado na região espacial entre a Prata e o íon de Prata intersticial neutralizando a seguir este último.



O núcleo de sub-imagem latente, o qual, inicialmente não provia uma armadilha estável para um fotoelêtron, é convertido então em um núcleo de imagem latente estável, através da absorção de outro íon intersticial de Prata, seguido de neutralização por outro fotoelêtron de condução e assim sucessivamente.

Em 1936 Koslowsky descobriu em seu laboratório da Agfa Filmfabrik, em Wolfen, Alemanha, a possibilidade de aumentar a sensibilidade de uma emulsão fotográfica, através da sensibilização pelo Ouro, Ref. [II.11]. Neste tipo de sensibilização os sais de Ouro são adicionados à emulsão, preferivelmente no começo do processo de formação química. Os sais de Ouro mais comumente empregados são o Bis(tiosulfato) aurato (I) de Sódio ( $Na_3 [Au (S_2O_3)_2]$ ) e o Bis(tiosulfato) aurato (I) de Amônia ( $NH_4 [Au (SCN)_2]$ ). De acordo com Faelens, Ref.

[II.12], o mecanismo de sensibilização pelo Bis(tiosulfato)aurato (I) de Sódio, é baseado na formação de núcleos de  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$ . Ele assume que a reação toma lugar na superfície do cristal de Brometo de Prata com íons de  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  de acordo com a seguinte reação:



Este íon de Ouro não pode ocupar uma posição substitucional na rede cristalina do Brometo de Prata, formando então um interstício. Os núcleos de  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  são armadilhas efetivas para elétrons.

Um modelo físico para a sensibilização pelo Enxofre, baseado na física do estado sólido, foi apresentado recentemente, Ref. [II.13]. Com este modelo foi possível explicar os conhecidos efeitos químicos e fotográficos da sensibilização pelo Enxofre, tal como o aumento da sensibilidade do grão e outros. Este modelo lança mão do diagrama de estrutura de bandas de energia do cristal de AgBr em contato com o  $\text{Ag}_2\text{S}$ , Ref. [II.14].

Todos estes tipos de sensibilização resultam em uma grande probabilidade de formação de um núcleo de imagem latente estável.

### II.3 - REVELAÇÃO DA IMAGEM LATENTE

A investigação sobre o mecanismo pelo qual os átomos de Prata, que se formaram pela exposição da emulsão fotográfica à ação da luz, se amplificam em uma imagem visível, ainda está por finalizar, Ref. [II.15, II.16]. Entretanto, o processo convencional pode ser dividido em duas categorias: revelação química e revelação física. Normalmente ambas estão em operação, com a predominância de uma delas:

a) Revelação Química:

Neste processo, os grãos expostos são reduzidos quimicamente pelos agentes redutores (doadores de elétrons) do revelador, que dão seus elétrons a pontos discretos na superfície do grão correspondentes aos núcleos da imagem latente, continuando, a partir destes pontos, até que todo o grão seja reduzido, de maneira que a reação se processa muito rapidamente. Esta reação catalítica ocorre na interface entre os núcleos de Prata e o cristal de Haleto de Prata, onde os átomos de Prata e os íons de Prata estão intimamente associados. Os íons de Prata são reduzidos à Prata metálica, e os íons de Bromo passam para a solução. Uma nova interface Prata/Haleto de Prata é então formada, sendo que a reação continua e os núcleos de Prata crescem continuamente em dimensão. Este crescimento apresenta uma direção preferencial formando filamentos de Prata, que são observados em micrografias eletrônicas.

b) Revelação Física:

Neste processo, o revelador contém íons de Prata (que foram adicionados intencionalmente ou são o resultado da ação solvente do revelador sobre parte do grão de Brometo de Prata, com a qual se libera íons de Prata para a solução) em adição ao agente redutor. Estes íons são reduzidos à Prata metálica pela mesma reação química catalítica que ocorre no processo de revelação química. Entretanto, a redução pode ocorrer em qualquer lugar que o núcleo de Prata entre em contato com o revelador. O resultado é um aumento total geral do núcleo, ao invés de um crescimento filamentar preferencial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- |II. 1| Matejec, R., (1968), "*Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden*", (H.Frieser, G.Haase and E.Klein, eds.), vol. 2, p. 751, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main.
- |II. 2| Mott, N.F. and Gurney, R.W., (1964), "*Electronic processes in ionic crystals*", Chapter 7, Dover Publications, Inc., New York.
- |II. 3| Peterson, C.W., (1964), Thesis, Cornell University, p. 12.
- |II. 4| Brown, F.C., (1967), "*The physics of solids: Ionic crystals, lattice vibrations, and imperfections*", p. 312, W.A.Benjamin, Inc., New York.
- |II. 5| Matejec, R., (1968), "*Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden*", (H.Frieser, G.Haase and E.Klein, eds.), vol. 1, p. 93, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main.
- |II. 6| Hamilton, J.F. and Brady, L.E., (1959), *J. Appl. Phys.*, 30, 1893-1913.
- |II. 7| Friauf, R.J., (1967), *Phys. Rev.* 105, 843-848.
- |II. 8| Steiger, R., Boustany, K. and Boissonnas, Ch. G. (1966), *Helv. Chim. Acta* 49, 787-791.
- |II. 9| Hamilton, J.F. and Brady, L.E., (1964), *Phot.Sci.Eng.* 8, 189-196.
- |II.10| Malinowski, J., (1970), *Phot.Sci.Eng.* 14, 112-121.
- |II.11| Koslowsky, R., (1951), *Z.wiss.Phot.* 46, 65-72.
- |II.12| Faelens, P.A., (1968), *Phot.Korr.* 104, 137-146.
- |II.13| Fatuzzo, E. and Coppo, S., (1970). Paper presented at the International Congress of Photographic Science, Moscow.
- |II.14| Hladik, J., (1972), "*Physics of electrolytes*", vol. 2, p. 1066, Academic Press Inc., New York.

- [II.15] Langford, Michael J., "*Advanced photography*", Chaps. 8 and 9.  
(Spanish Edition, 1976.) Focal Press, London.
- [II.16] James, T.H. and Higgins, G.C., (1960), "*Fundamentals of photographic theory*", Chaps. 5 and 6. Morgan and Morgan, New York.

## CAPÍTULO III - BASES DO PROCESSO DE FOTOLITOGRAFIA COERENTE

### III.1 - INTRODUÇÃO

O emprego do laser está entre as técnicas indicadas para a fotogeração direta de máscaras matrizes, onde o principal objetivo a ser alcançado é altíssima resolução e excelente contraste, visto que estas máscaras serão utilizadas como padrões para a geração de novas matrizes de operação, ou empregadas diretamente na fotografação sobre as lâminas.

As técnicas usuais de gravação por feixe de laser utilizam basicamente sua propriedade de excelente colimação espacial. Neste trabalho procuramos explorar também suas propriedades de alto brilho, coerência temporal e frequência bem determinada, em fenômenos de absorção não lineares, visando um aumento de resolução do processo.

Muitos materiais podem formar a base de um sistema de gravação fotoligotráfico, cada um com um grau diferente de sensibilidade. Alguns, entretanto, apresentam-se altamente insensíveis, apesar de terem larga aplicação para gravação de imagens. Nestes, não mais do que uma molécula do composto pode ser afetada por um simples fóton, conseqüentemente, apenas um quantum de energia é suficiente. Portanto, estes materiais são satisfatórios somente quando empregados com alta intensidade luminosa. Como exemplo temos os fotorresistes, que encontram uma larga aplicação na indústria eletrônica.

Como foi visto no capítulo II, de todos os processos disponíveis, o processo fotográfico envolvendo emulsões com Haletos de Prata é considerado o que apresenta a mais alta sensibilidade. Não obstante os Haletos de Prata serem limitados da mesma forma que outros materiais, no sentido de que apenas uma molécula de Haleto de Prata pode ser afetada por um simples fóton, sua grande sensibilidade origina-se a partir de uma amplificação durante o processo de revelação. Os poucos átomos de Prata formados sob ação da luz, geram um nú

cleo em torno do qual outros átomos de Prata coletados durante a revelação, acumulam-se, podendo alcançar um fator tão alto quanto  $10^9$ . Esta é a característica que torna o emprego deste material extremamente desejável nos processos fotolitográficos. Particularmente neste trabalho procuramos explorar este fenômeno com a utilização específica de um laser de HeNe. Com a combinação das características de ambos, como se verá a seguir, pudemos alcançar uma alta resolução.

### III.2 - CARACTERÍSTICAS DA PLACA FOTOGRÁFICA

Empregamos placas de alta resolução (HRP - High Resolution Plate) de fabricação da Kodak. Estas caracterizam-se por serem adequadas à fotografação de imagens muito finas, com alta definição através da exposição em luz verde. Sua curva de sensibilidade espectral típica é apresentada na Fig. (III.1), Ref. [III.1]. As placas são projetadas especialmente para aplicações em microfotografias, tais como manufatura de máscaras de microeletrônica, reticulados para instrumentos ópticos e também para o armazenamento de alta densidade de dados. O seu poder de resolução, que excede  $2 \times 10^3$  linhas por milímetro, acoplado com um contraste extremamente alto e granulação ultrafina (menor que  $0,2 \mu\text{m}$ ), tornam estas placas potentes para reprodução de imagens até o limite de difração óptica permissível.

A emulsão típica para alta resolução possui, antes do processamento químico, uma camada com espessura de  $\sim 6 \mu\text{m}$ , apresentando-se bastante fina em relação ao seu suporte de vidro. Embora geralmente a espessura da emulsão fotográfica deva ser menor quando comparada com a largura da mais fina linha requerida, isto não necessita ser uma limitação, pois se o sistema de lentes tem pequena profundidade de foco, a imagem fica confinada a uma pequena porção superior da camada da emulsão e portanto a profundidade de foco pode ser mais importante que a espessura da emulsão.

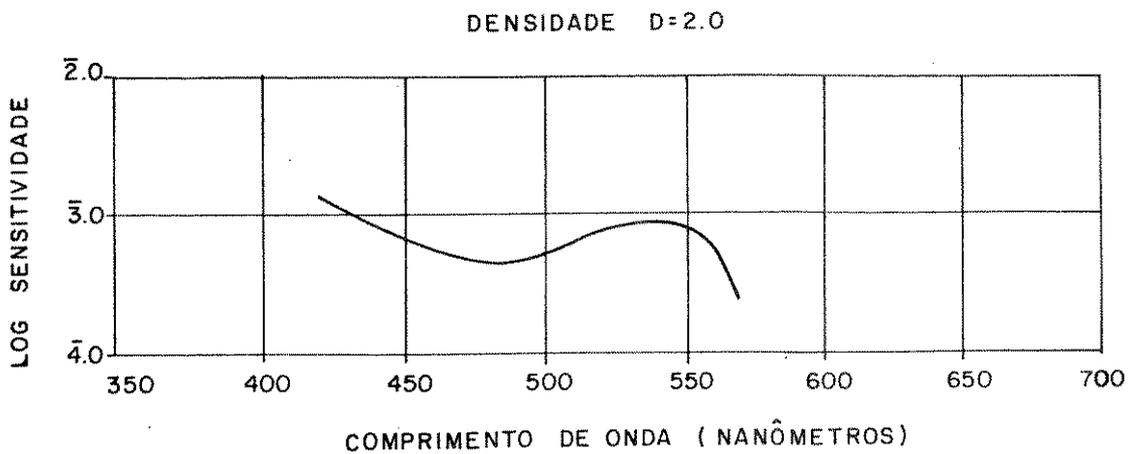


Fig. (III.1) - Curva de sensibilidade espectral da emulsão fotográfica sobre a placa suporte. A sensibilidade  $S$  é definida como o inverso da exposição:  $S = \frac{1}{E}$ ,  $|cm^2/ergs|$ .

As emulsões utilizadas para aplicação em fotogração são sustentadas por placas transparentes, que podem contribuir com reflexões internas e degradação da imagem. Os raios de luz oblíquas a partir das lentes ou da luz espalhada pela emulsão, podem passar através desta e do suporte, refletir-se na superfície traseira do suporte e retornar ao longo de um percurso diferente. O efeito desta luz espalhada é chamado de formação de halo e em sua forma mais reconhecida aparece como um halo em torno da periferia da imagem. Os suportes espessos e os processos fotográficos de alto contraste requeridos para a fotogração tendem a aumentar as condições para formação de halo. Quanto maior a espessura do suporte, maior o diâmetro do halo e quanto mais sensível a emulsão, mesmo baixos níveis de energia refletida ficarão gravados. Estes problemas ocorrem mais ou menos com frequência dentro do processo convencional de gravação por laser, pois para que haja a sensibilização da emulsão fotográfica, depende-se apenas da energia do fóton da radiação laser empregada, a qual normalmente situa-se na região de sensibilidade espectral da emulsão. Para atenuar tal situação, a superfície detrás do suporte é coberta com

uma fina camada de material absorvente (chamada de superfície anti-halo), a qual é removida posteriormente no processo de revelação.

A transmissão espectral do suporte, quando não é importante no processo de fotogração, é fundamental em seu uso. A característica de transmissão espectral típica para vidros fotográficos comerciais é visto na Fig. (III.2). A porção importante do espectro de transmissão se estende a partir de 6000 Å até 3000 Å.

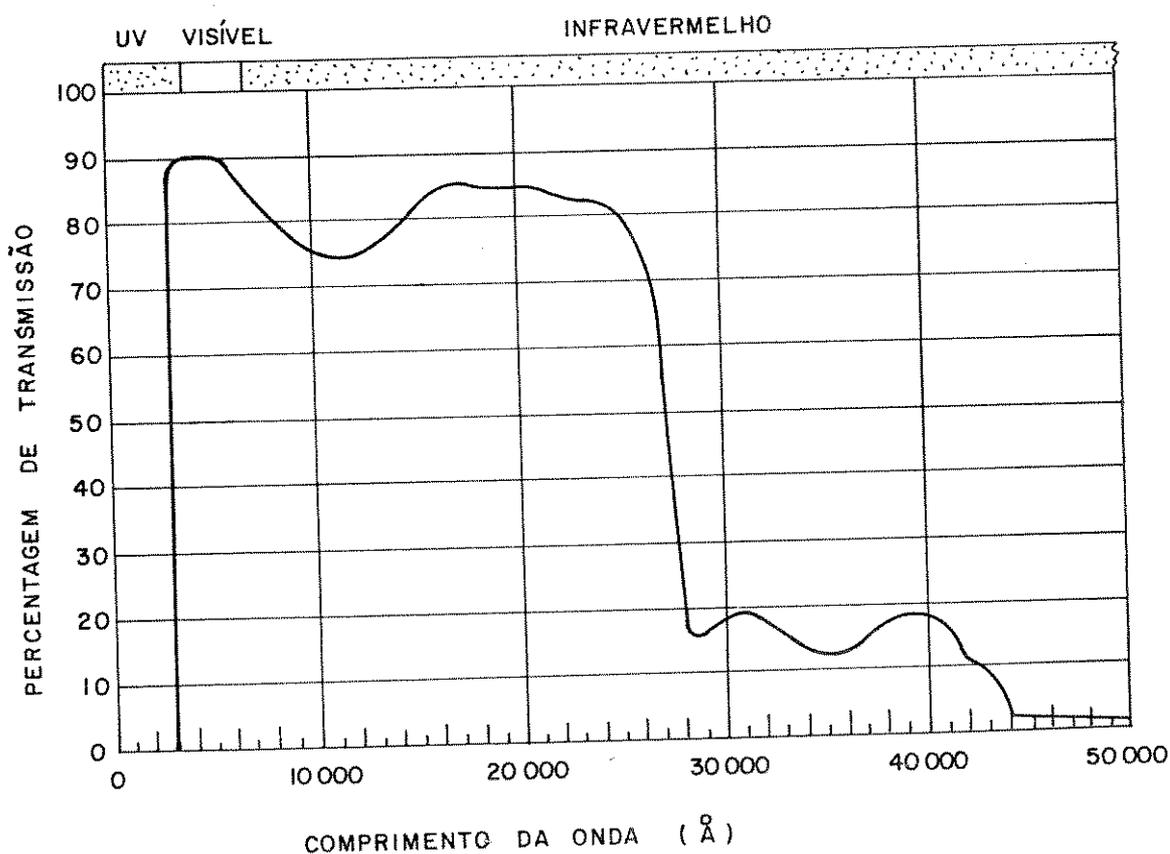


Fig. (III.2) - Transmissão espectral de vidro fotográfico, Ref. [III.2].

Uma vez que as propriedades ópticas do suporte afetam a qualidade da imagem, as propriedades mecânicas determinam a maior ou menor facilidade para obtenção do foco. O vidro é o material mais comum para aplicações em fotografia, devido à sua estabilidade dimensional. Seu coeficiente de umidade é desprezível e seu coeficiente térmico de expansão linear é apenas 8 ppm/°C. As mudanças dimensionais causadas pela temperatura são reversíveis, de maneira que o vidro é um material adequado como suporte onde a precisão da imagem é importante.

A operação de cobertura com a emulsão produz uma camada de aproximadamente 6 µm de espessura a qual se conforma à topografia do material de suporte. Se sua superfície for áspera, a superfície da emulsão irá exibir esta mesma aspereza e tenderá a ocorrer descontinuidade nas imagens de pequenas dimensões.

Conforme foi referido anteriormente, quando a emulsão fotográfica é exposta e a seguir imersa em uma solução de revelação, os grãos de Haleto de Prata que receberam mais fótons são reduzidos à Prata muito mais rapidamente que os que receberam menores quantidades de fótons. O revelador funciona então como um amplificador do efeito da exposição.

A quantidade de Prata formada em uma imagem é determinada em termos de sua transmitância (T) ou absorbância (1/T). A transmitância é definida como a razão  $I_t/I_0$ , onde  $I_t$  é a intensidade da luz transmitida e  $I_0$  é a intensidade da luz incidente. Na medição de uma imagem é normalmente empregada a densidade óptica (D), definida como o logarítmo da transmitância:

$$D = - \log_{10} T \quad . \quad (III-1)$$

Hurter e Driffield sugeriram que para uma determinada condição de revelação, Ref. [III.3], o gráfico da densidade óptica (D) versus a exposição

(E), apresentaria a curva característica de uma camada de emulsão. Esta curva é usualmente chamada de curva característica e é ilustrada na Fig. (III.3). Para obter-se esta curva, realiza-se uma sequência de exposições sobre uma placa fotográfica e a seguir avalia-se sua densidade. A placa deve ser processada para um dado tempo de revelação sob as condições mais uniformes possíveis. O efeito de exposição a diversas escalas de intensidade é então medido em unidades de densidade óptica. Na curva característica, qualquer incremento  $\Delta D$  corresponde a um incremento  $\Delta \log E$  na exposição, sendo que a razão entre estas duas grandezas fornece a inclinação (S) em qualquer ponto da curva. Esta razão corresponde ao ganho do processo de amplificação do revelador. Se a inclinação é maior que 1, o contraste da imagem estará sendo aumentado; se a inclinação é menor que 1, o contraste estará decrescendo. A inclinação na região linear da curva é usualmente chamada de  $\gamma$  e é o fator de maior importância no que concerne ao contraste e a definição aguda de uma imagem litográfica. No caso ideal,  $\gamma$  deveria ser infinito, desde que a exposição abaixo de um determinado nível resultaria em uma área absolutamente clara, enquanto que exposições acima, resultariam em um máximo de densidade, com a transição da região clara para a opaca, ocorrendo em um intervalo infinitesimal. Isto não é possível na prática, mas inclinações com valores máximos consistentes com os critérios para uma qualidade fotolitográfica reproduzível são possíveis.

Um gráfico representativo da densidade óptica em função da distância é apresentado na Fig. (III.4), no qual indica-se que as áreas claras da máscara não o são completamente, enquanto que as áreas opacas também não o são totalmente. A transição entre as áreas "clara" e "opaca" ocorre sobre uma distância finita e há uma incerteza na localização da extremidade da imagem. A comparação entre medidas feitas com um microscópio e um microdensímetro mostram que o olho humano pode localizar a extremidade da imagem em níveis de densidade óptica variando entre 0,4 a 0,8, dependendo do operador, da amplia-

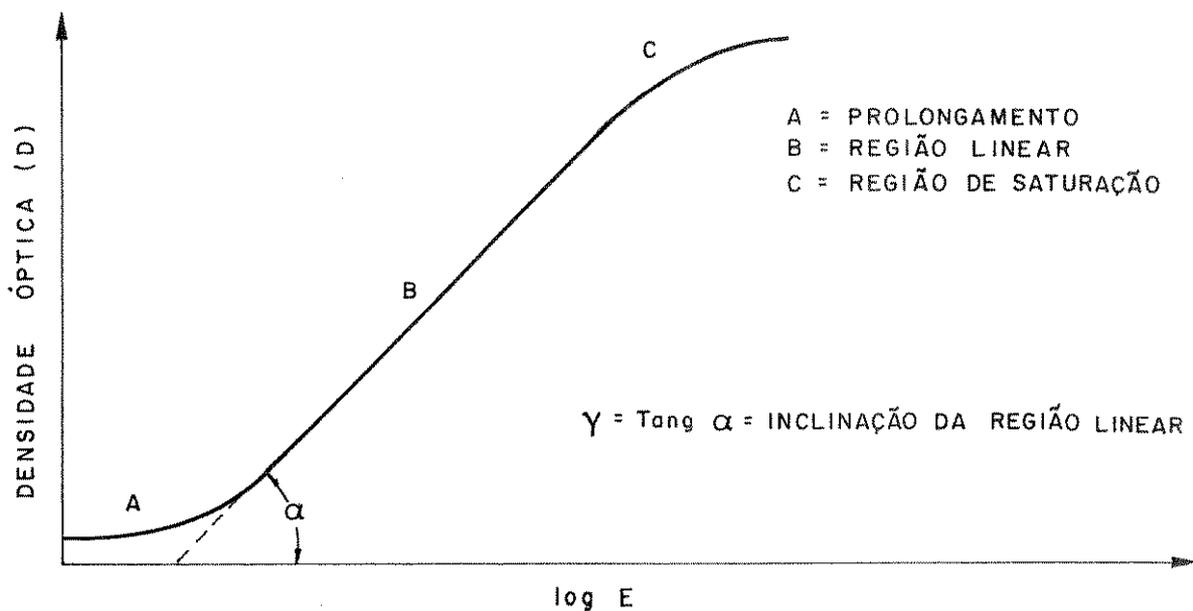


Fig. (III.3) - Curva característica da emulsão fotográfica sobre uma placa. Densidade óptica (D) versus o logaritmo da exposição (E), Ref. |III.4|.

ção, da iluminação e do gradiente de densidade da extremidade, Ref. |III.5|. Desde que esta é uma quantidade imprecisa, a extremidade foi arbitrariamente definida como sendo o nível de densidade óptica  $D = 0,3$  (50% de transmissão) de uma imagem. A localização da extremidade "real" depende da aplicação da máscara e deve, portanto, em última instância, ser determinada por esta.

### III.3 - FOTOGRAVAÇÃO POR FEIXE COERENTE

Conforme discutimos anteriormente, as técnicas usuais de gravação por feixe de laser utilizam basicamente sua propriedade de excelente colimação espacial. Neste trabalho procurou-se explorar também suas características de alto brilho, monocromaticidade, excelente coerência temporal e sua distribuição espacial (modo de oscilação), para, com fenômenos de absorção não lineares

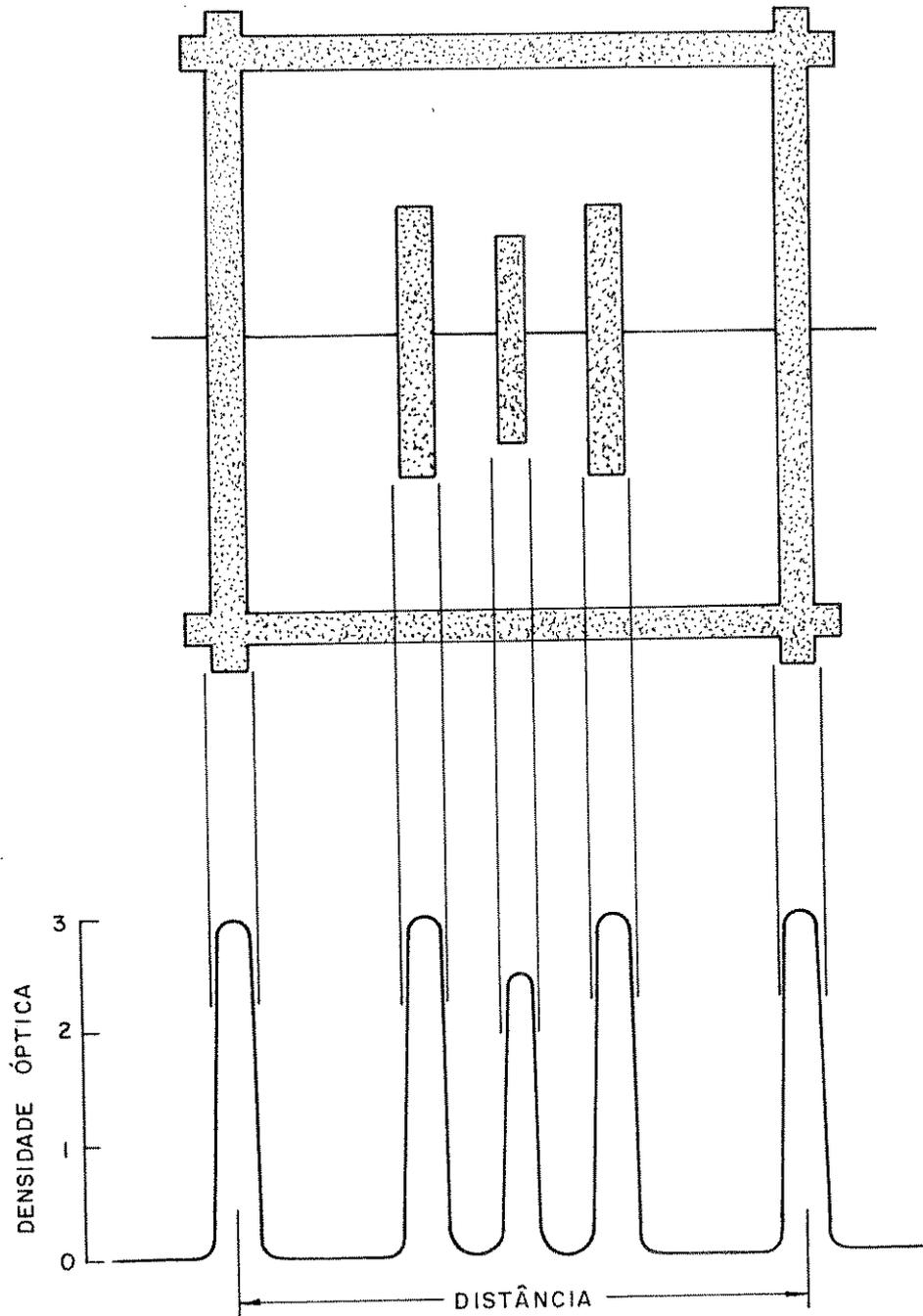


Fig. (III.4.) - Gráfico idealizado da densidade óptica versus a distância para uma fotomáscara.

provenientes da emulsão fotográfica, desenvolver uma técnica que possibilite o incremento da resolu o do processo litográfico.

As emulsões fotográficas têm como seu elemento fotosensível os Cristais de Prata, os quais apresentam propriedades semicondutoras. E como semicondutores, caracterizam-se por apresentar uma banda de energia de valência, uma região proibida e uma banda de condu o.

### III.3.1 - Efeito de Absor o a dois Fótons

Um semiconductor intrínseco comumente não apresenta absor o óptica mensurável, quando iluminado com fonte convencional de energia de fóton ( $h\nu$ ) menor que a sua banda de energia proibida ( $E_g$ ). A absor o somente ocorrerá com a forma o de pares elétron-buraco, se a energia dos fótons ( $h\nu_1$ ) for maior que  $E_g$ , conforme representado na Fig. (III.5a). Predominantemente, uma transi o (forma o do par elétron-buraco) ocorre com a absor o de apenas um único fóton. Com o advento dos lasers, efeitos produzidos por processos envolvendo dois fótons, tornaram-se observáveis. Por exemplo, dois fótons de fases coerentes podem cooperar na excita o de um único elétron, com uma energia duas vezes maior que a de um simples f ton. Conseqentemente uma radia o coerente com energia  $h\nu_2 < E_g$ , para a qual o semiconductor deveria ser transparente, pode ser absorvida através do fen meno cooperativo, conforme   visto na Fig. (III.5b). Neste caso a excita o pode ser modelada como uma transi o via um estado virtual de energia ( $E = h\nu_2$ ) acima do estado inicial. Portanto, para uma incidência suficientemente alta de fótons, cuja energia seja menor que a da região proibida, pares elétron-buraco podem ser gerados pela absor o de dois ou mais fótons. Este tipo de transi o envolve "estados virtuais" e não requer a presença de níveis de impurezas dentro da região proibida, Ref. [III.6]. Esta gera o de pares pode ser então detectada como uma fo-

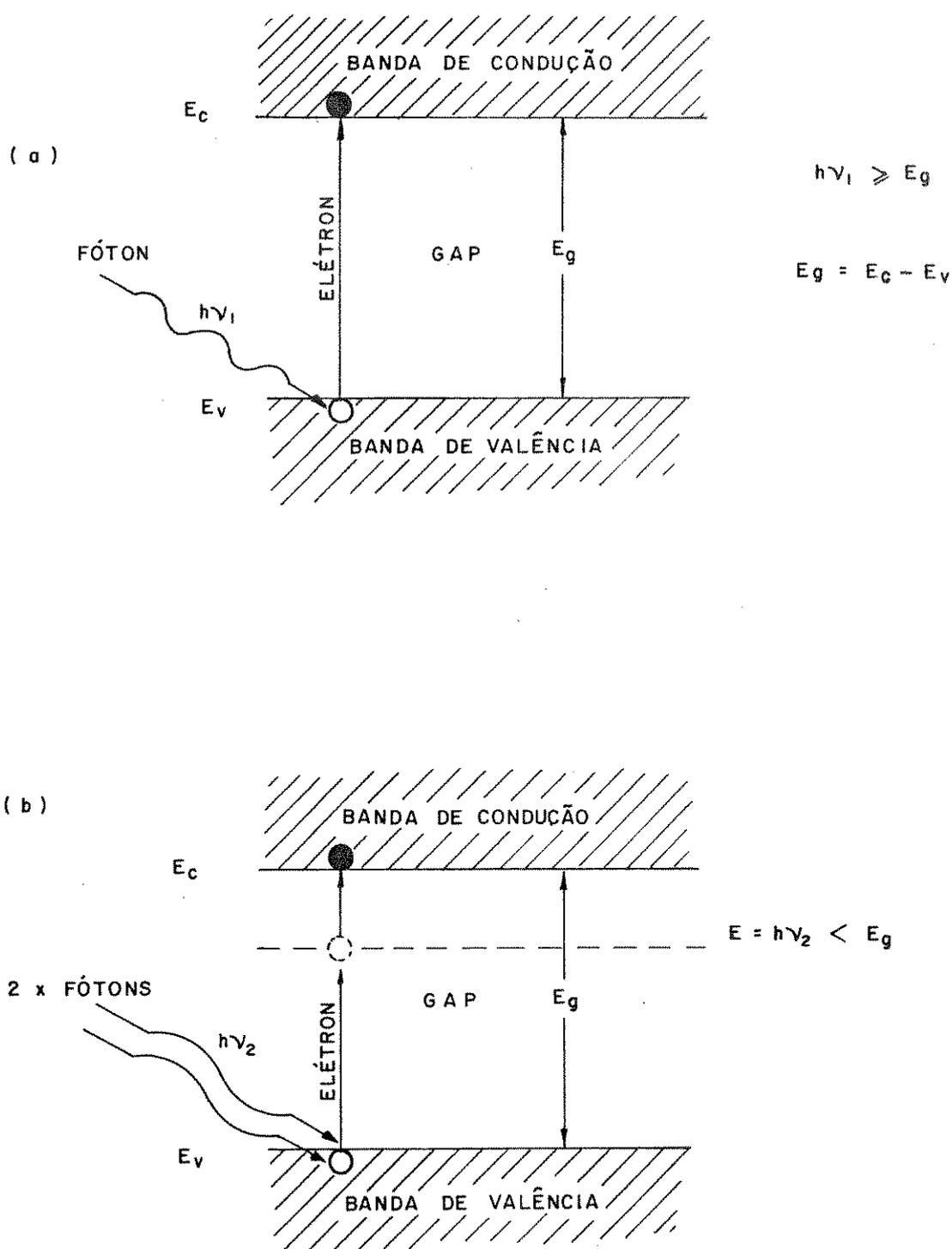


Fig. (III.5) - (a) Diagrama de bandas de energia para o processo de absorção a um fóton.

(b) Diagrama de bandas de energia para o processo de absorção a dois fótons via um estado virtual de energia.

to-corrente, como fotoluminescência de fótons de energia maior que a dos fótons incidentes, Ref. [III.7], ou como no caso particular dos sais de Prata, através também da formação de átomos de Prata na superfície do cristal, conforme mecanismo relatado anteriormente. Este parece ser o caso da interação entre o laser de HeNe ( $\lambda = 632,8 \text{ nm} \rightarrow h\nu_{\text{laser}} = 1,96 \text{ eV}$ ) e a emulsão fotográfica, uma vez que a banda proibida é 2,5 eV para o AgBr, 2,8 eV para o AgI e 3,0 eV para o AgCl à temperatura ambiente.

Conforme estudos experimentais, Ref. [III.8], a probabilidade para que um processo cooperativo a dois fótons possa ocorrer, depende quadraticamente da intensidade de excitação,  $I_L$ , do laser. Assim, a probabilidade ( $w$ ) de transição tem a seguinte expressão:

$$w = k \cdot I_L^2 \text{ transições/segundo} \cdot \text{cm}^3 \quad (\text{III-2})$$

onde  $k$  é uma constante de proporcionalidade dependente dos parâmetros do cristal sob investigação, podendo ser determinada experimentalmente.

### III.3.2 - Descrição Teórica

O fenômeno de dispersão e recombinação dos portadores de carga em movimento em uma rede cristalina é um dos mais comuns e importantes problemas da física dos semicondutores. Vamos discutir aqui somente o fluxo de um gás de elétrons foto-injetados em um cristal de Haleto de Prata a partir da excitação por um laser e sua captura por íons de  $\text{Ag}^+$ .

Consideremos inicialmente um feixe incidente de laser de HeNe sobre um cristal de Prata. Em regime contínuo aparecerá uma densidade volumétrica de elétrons gerados a partir da absorção simultânea de dois fótons que será proporcional à probabilidade de transição ( $w$ ), i.e.:

$$n_e(t) = w \cdot t \quad \text{el\u00e9trons/cm}^3 \quad (\text{III-3})$$

Uma vez que a mobilidade destes el\u00e9trons \u00e9 relativamente alta, o processo de neutraliza\u00e7\u00e3o com \u00edons de  $\text{Ag}^+$  torna-se altamente prov\u00e1vel de ocorrer na superf\u00edcie do cristal onde os el\u00e9trons ficam armadilhados temporariamente em centros ativos. Portanto, a probabilidade de recombina\u00e7\u00e3o por segundo ( $W$ ), entre os el\u00e9trons ( $e^-$ ) e \u00edons  $\text{Ag}^+$  ser\u00e1 proporcional \u00e0 velocidade m\u00e9dia ( $v$ ) dos el\u00e9trons, a se\u00e7\u00e3o eficaz de captura ( $\sigma$ ) de  $e^-$  por \u00edons  $\text{Ag}^+$  e a densidade de \u00edons  $\text{Ag}^+$  existente no cristal naquele instante, conforme Ref. [III.9], i.e.:

$$W(t) = \sigma \cdot v \cdot |N_I - n(t)| \quad \text{probabilidade de recombina\u00e7\u00e3o/seg, (III-4)}$$

onde  $N_I$  \u00e9 a densidade inicial de \u00edons de  $\text{Ag}^+$  e  $n(t)$  a densidade de \u00e1tomos de  $\text{Ag}$  j\u00e1 formados pelo processo de recombina\u00e7\u00e3o com  $e^-$ .

Portanto, a taxa de forma\u00e7\u00e3o de \u00e1tomos de  $\text{Ag}$  por unidade de tempo dever\u00e1 ser o produto da densidade l\u00edquida de el\u00e9trons no cristal, ou seja, a densidade de el\u00e9trons fotogerados menos os que j\u00e1 se recombinaram com \u00edons de Prata, pela probabilidade de recombina\u00e7\u00e3o ( $e^- - \text{Ag}^+$ ):

$$\frac{dn(t)}{dt} = W(t) \cdot |n_e(t) - n(t)| \quad (\text{III-5})$$

Estamos admitindo que todos os el\u00e9trons fotogerados se recombinaram preferencialmente com \u00edons de  $\text{Ag}^+$  e n\u00e3o com outros buracos ou impurezas, uma vez que a densidade inicial de \u00edons  $\text{Ag}^+$  \u00e9 muito grande.

Juntando-se (III-3), (III-4) e (III-5) segue:

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = \sigma.v. |N_I - \eta(t)| \cdot |w.t - \eta(t)| . \quad (\text{III-6})$$

Fazendo uma troca de variáveis:

$$z = N_I - \eta(t) \rightarrow dz = - d\eta(t) , \quad (\text{III-7})$$

substituindo em (III-6) e reagrupando tem-se:

$$\frac{dz}{dt} + \sigma.v. (w.t - N_I) = - \sigma.v. z^2 \quad (\text{III-8})$$

A expressão (III-8) é uma equação diferencial de Bernoulli, podendo portanto ser reduzida a uma equação diferencial linear de primeira ordem pela transformação:

$$\frac{1}{z} = u \rightarrow z^{-2} \cdot \frac{dz}{dt} = - \frac{du}{dt} , \quad (\text{III-9})$$

substituindo em (III-8) e simplificando, obtêm-se:

$$\frac{du}{dt} + u \cdot \sigma.v. (N_I - w.t) = \sigma.v . \quad (\text{III-10})$$

A equação (III-10) é do tipo:

$$\frac{dy}{dx} + y P(x) = Q(x) . \quad (\text{III-11})$$

Conforme Ref. [III.10] pág. 53, e  $\int P(x).dx$  é um fator de integração de (III-11) e sua primitiva será:

$$y \cdot e^{\int P(x) \cdot dx} = \int Q(x) \cdot e^{\int P(x) \cdot dx} \cdot dx + C \quad (III-12)$$

Fazendo uso de (III-12), segue:

$$u \cdot e^{\sigma \cdot v \cdot \left(-\frac{w}{2} \cdot t^2 + N_I \cdot t\right)} = \sigma \cdot v \cdot \int e^{\sigma \cdot v \cdot \left(-\frac{w}{2} \cdot t^2 + N_I \cdot t\right)} \cdot dt + C, \quad (III-13)$$

retornando as variáveis originais e rearranjando a expressão, chega-se:

$$n(t) = N_I - \frac{e^{-\sigma \cdot v \cdot \left(\frac{w}{2} t^2 - N_I \cdot t\right)}}{\sigma \cdot v \cdot \int e^{-\sigma \cdot v \cdot \left(\frac{w}{2} t^2 - N_I \cdot t\right)} \cdot dt + C}, \quad (III-14)$$

por simplicidade faz-se  $a = \frac{\sigma \cdot v \cdot w}{2}$ ,  $b = \sigma \cdot v \cdot N_I$  e substitui-se em (III-14):

$$n(t) = N_I - \frac{e^{-at^2 + bt}}{\sigma \cdot v \cdot \int e^{-at^2 + bt} \cdot dt + C} \quad (III-15)$$

O termo  $e^{-at^2 + bt} = e^{-at^2} \cdot e^{bt}$  pode ser desenvolvido em série:

$$e^{-at^2} = 1 + \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell} \cdot \frac{a^{\ell} \cdot t^{2 \cdot \ell}}{\ell!}, \quad (\text{III-16})$$

$$e^{bt} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b^n \cdot t^n}{n!}, \quad (\text{III-17})$$

ficando:

$$e^{-at^2+bt} = 1 + \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell} \cdot \frac{a^{\ell} \cdot t^{2 \cdot \ell}}{\ell!} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b^n \cdot t^n}{n!} +$$

$$\sum_{\ell=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{\ell} \cdot \frac{a^{\ell} \cdot t^{2\ell}}{\ell!} \cdot \frac{b^n \cdot t^n}{n!}. \quad (\text{III-18})$$

A integral,  $\int e^{-at^2 + bt} \cdot dt$ , pode ser realizada a partir da expressão (III-18), integrando-se termo a termo o somatório e efetuando-se uma alternância entre os sinais de  $\int$  e de  $\sum$ , uma vez que as funções são "bem comportadas", i.e. definidas e contínuas em todo o intervalo de integração, obtendo-se então:

$$\int e^{-at^2+bt} .dt = F(a,b,t) = \frac{1}{b} . (e^{-bt} - 1) +$$

$$\sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell} \frac{a^{\ell}}{\ell!} . \frac{t^{2\ell+1}}{2\ell+1} +$$

$$\sum_{\ell=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{\ell} \frac{a^{\ell} . b^n}{\ell! n!} . \frac{t^{2\ell+n+1}}{2\ell+n+1} . \quad (\text{III-19})$$

∴  $\eta(t)$  é da forma:

$$\eta(t) = N_I - \frac{e^{-at^2 + bt}}{\sigma.v.F(a,b,t)+C} . \quad (\text{III-20})$$

Da condição de contorno :  $p/t = 0 \rightarrow \eta(t) = 0$ , substituindo em (III-20) e avaliando  $F(a,b,0)$ , obtêm-se:  $C = \frac{1}{N_I}$ .

Logo, a solução completa será:

$$\eta(t) = N_I . \left[ 1 - \frac{e^{-at^2 + bt}}{\sigma.v.N_I.F(a,b,t) + 1} \right] . \quad (\text{III-21})$$

Para pequenos tempos de exposição:

$$F(a,b,t) \simeq \frac{1}{b} \cdot (e^{bt} - 1) , \quad (\text{III-22})$$

e como  $b = \sigma \cdot v \cdot N_I$ , substituindo em (III-21) e simplificando obtêm-se, em primeira aproximação:

$$\eta(t) \simeq N_I (1 - e^{-at^2}) , \quad (\text{III-23})$$

aplicando novamente o desenvolvimento em série, chega-se:

$$\eta(t) \simeq N_I \left( at^2 - \frac{a^2 t^4}{2!} + \frac{a^4 t^6}{3!} - \dots \right) . \quad (\text{III-24})$$

tomando-se o primeiro termo da série:

$$\eta(t) \simeq N_I \cdot at^2 , \quad (\text{III-25})$$

como  $a = \frac{\sigma \cdot v \cdot w}{2}$  e  $w = k \cdot I_L^2$  no caso de absorção a dois fótons, tem-se:

$$\eta(t) \simeq N_I \cdot \frac{\sigma \cdot v}{2} \cdot k \cdot I_L^2 \cdot t^2 , \quad (\text{III-26})$$

mas a densidade de energia  $\rho_E = I_L \cdot t$ , ficando então:

$$\eta(t) \simeq N_I \cdot \frac{\sigma \cdot v}{2} \cdot k \cdot \rho_E^2 . \quad (\text{III-27})$$

Portanto, observa-se que em primeira aproximação, para pequenos tempos de exposição, o "perfil" inicial de sensibilização da emulsão fotográfica já apresenta uma dependência quadrática com a intensidade de excitação  $I_L$  do laser e consequentemente com a densidade de energia  $\rho_E$  entregue pelo mesmo. No caso da densidade de energia apresentar uma distribuição espacial gaussiana como é

o caso do laser de HeNe (modo  $TEM_{00}$ ), tem-se uma maior sensibilização da emulsão no centro da gaussiana, do que nas bordas devido à característica de absorção não linear. Conseqüentemente alcança-se no centro da gaussiana a saturação da emulsão muito mais rapidamente que nas extremidades. Esta característica básica pode permitir a geração de padrões geométricos mais finos que o diâmetro do spot original do laser. Percebe-se também a partir da expressão (III-24) que à medida que o tempo de exposição aumenta os termos de mais alta ordem da série, que descreve a sensibilização da emulsão, passam a ter uma maior contribuição, tendo-se como efeito observável, no caso particular em questão, uma saturação ainda mais rápida no centro da gaussiana e uma declividade do perfil de sensibilização extremamente alta. Todas estas características juntas podem constituir uma vantagem desta técnica litográfica, embora apresente uma dificuldade de descrição teórica a nível de praticidade no manejo da expressão (III-21), que é a solução geral. Em vista disto, tentou-se uma descrição fenomenológica do processo de sensibilização, com a finalidade de poder-se dispor de expressões de emprego fácil na determinação do perfil de sensibilização de um padrão geométrico qualquer, conforme será apresentado no capítulo IV.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- |III. 1| Eastman Kodak Company, "*Kodak high resolution plate*", Publication no. P-47.
- |III. 2| Eastman Kodak Company, "*Physical characteristics of Kodak glass plates*", Publication no. Q-35.
- |III. 3| Hurter, F. and Driffield, V.C., (1890), "*Photochemical investigations and a new method of determination of the sensitiveness of photographic plates*", J. Soc. Chem. Ind., London, 9, pp. 455-469.
- |III. 4| Eastman Kodak Company, "*Kodak plates and films for science and industry*", Publication no. P-9.
- |III. 5| Berry, R.W., Hall, P.M., Harris, M.T., (1979), "*Thin film technology*", Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., Huntington, N.Y., p. 441.
- |III. 6| Braunstein, R. and Ockman, N., (1964), "*Optical double-photon absorption in CdS*", Phys. Rev. 134, A 499.
- |III. 7| Wang, S. and Chang, C.C., (1968), "*Coherent fluorescence from Zinc Sulfide Excited by two - photon absorption*", Appl. Phys. Letters 12, pp. 193-195.
- |III. 8| Bason, N.G., Grasyuk, A.Z., Zubarev, I.G., Katulin, V.A. and Krokhin, O.N., (1966), "*Semiconductor quantum generator with two - photon optical excitation*", Sov. Phys. JETP (translation) 23, pp. 366-371.
- |III. 9| Shaĭmova, K.V., (1975), "*Física de los semicondutores*", Editorial "Mir" Moscou - (traduzido), p. 114.

[III.10] Ayres Jr., F., (1969), "*Equações diferenciais*", Coleção Schaum, (traduzido). Ao Livro Técnico S/A., Rio de Janeiro.

CAPÍTULO IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E DESENVOLVIMENTO DO  
MODELO FENOMENOLÓGICO

IV.1 - INTRODUÇÃO

Com a finalidade de caracterizar o processo de sensibilização da emulsão fotográfica e levantar os seus principais parâmetros, tais como: intensidade de excitação da radiação laser, tempo de exposição, perfil de sensibilização e limiar de saturação, realizamos uma sequência experimental adequada a tal propósito e um modelamento matemático correspondente às diversas situações, de forma a poder dispor-se de uma razoável descrição analítica das condições experimentais e dos efeitos resultantes.

De posse deste modelo fenomenológico tornou-se possível prever a resposta da emulsão fotográfica dentro de um amplo intervalo de densidades de energia de excitação, de maneira que passou a dispor-se de uma ferramenta matemática capaz de projetar e descrever um padrão geométrico qualquer gerado pela varredura do laser sobre a placa de alta resolução.

IV.2 - CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS DO FEIXE DO LASER DE HeNe

No modo de oscilação  $TEM_{00}$  (modo eletromagnético transversal) a distribuição espacial da intensidade emitida pelo laser (potência por unidade de área) é descrita pela função de distribuição de Gauss:

$$I_L(x) = I_{\text{máx}} \cdot e^{-x^2/4a^2}, \quad (\text{IV-1})$$

onde  $I_L$  é a potência por unidade de área em um ponto qualquer de coordenada  $(x)$ ,  $(I_{\text{máx}})$  a sua amplitude máxima e  $(a)$  o parâmetro que determina a maior ou menor "abertura" da gaussiana.

A potência total ( $P_L$ ) emitida pelo laser de HeNe está contida dentro do volume sob a superfície gerada pela revolução da gaussiana, expressão (IV-1), em torno do seu eixo, conforme Fig. (IV.1).

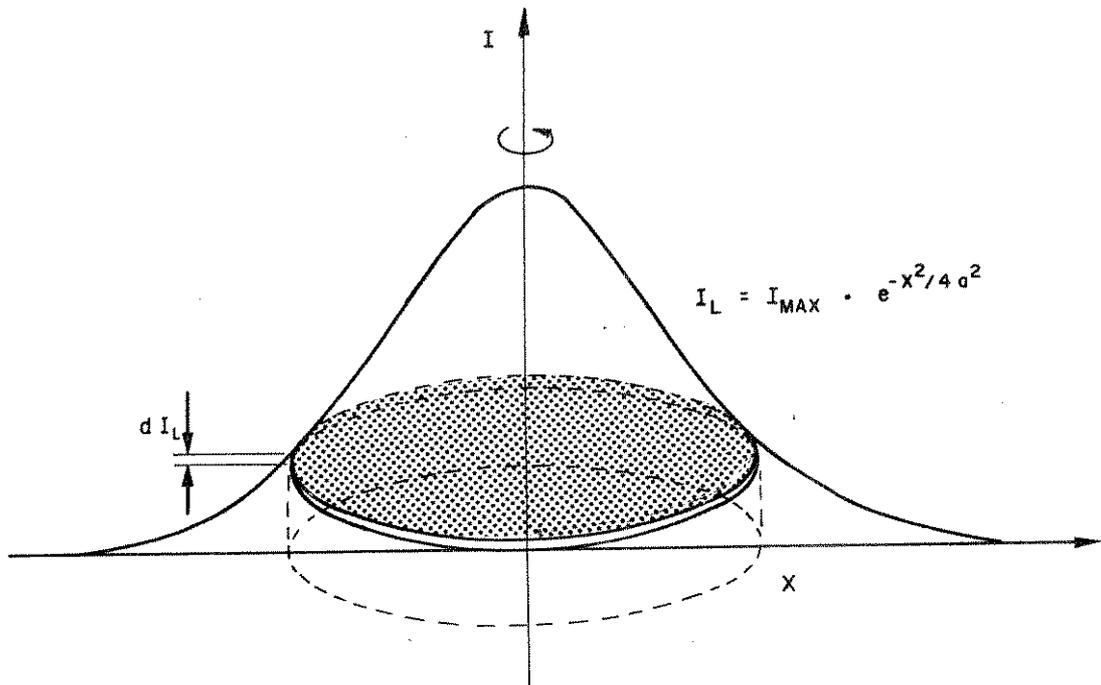


Fig. (IV.1) - Superfície gerada pela revolução da gaussiana em torno do seu eixo.

Portanto, o elemento de volume ( $dP_L$ ) de um disco transversal ao eixo de revolução será:

$$dP_L = -\pi \cdot x^2 \cdot dI_L(x) \quad , \quad p / dI_L(x) < 0 \quad , \quad (IV-2)$$

substituindo  $dI_L(x)$  por sua derivada obtida da expressão (IV-1) e simplificando, tem-se:

$$dP_L = I_{\text{m}\bar{a}x} \cdot \frac{\pi}{2a^2} \cdot x^3 \cdot e^{-x^2/4a^2} \cdot dx \quad (IV-3)$$

Portanto, a potência total  $P_L$  do feixe de laser será dada pela integral:

$$P_L = I_{\text{m}\bar{a}x} \cdot \frac{\pi}{2a^2} \cdot \int_0^{\infty} x^3 \cdot e^{-x^2/4a^2} \cdot dx \quad (IV-4)$$

cuja solução geral, Ref. [IV.1] pág. 98, é da forma:

$$\int_0^{\infty} x^m \cdot e^{-\beta x^2} \cdot dx = \frac{\Gamma |(m+1)/2|}{2 \cdot \beta^{(m+1)/2}} \quad (IV-5)$$

onde:  $m = 3$  e  $\beta = \frac{1}{4a^2}$ .

Pode-se obter para a intensidade máxima emitida pelo laser:

$$I_{\text{m}\bar{a}x} = \frac{P_L}{4a^2 \cdot \pi} \quad (IV-6)$$

Entre as especificações do laser de HeNe utilizado tem-se que o diâmetro do feixe em  $1/e^2$  da intensidade máxima  $\bar{e}$  de 0,88 mm imediatamente após a extremidade de saída do tubo. A divergência  $\bar{e}$  de  $\theta \approx 0,57$  mrad (medida experimental), o que implica que o diâmetro do feixe aumenta proporcionalmente ao distanciamento da fonte, conforme Fig. (IV.2).

Da óptica geométrica tem-se:

$$\text{tang } \theta = \frac{d_s - d_i}{2} \cdot \frac{1}{\ell} \quad (IV-7)$$

$$\text{ou } d_s = 2 \cdot \ell \cdot \text{tang } \theta + d_i \quad (IV-8)$$

como  $\text{tang } \theta \approx \theta \approx 0,57$  mrad, segue que:

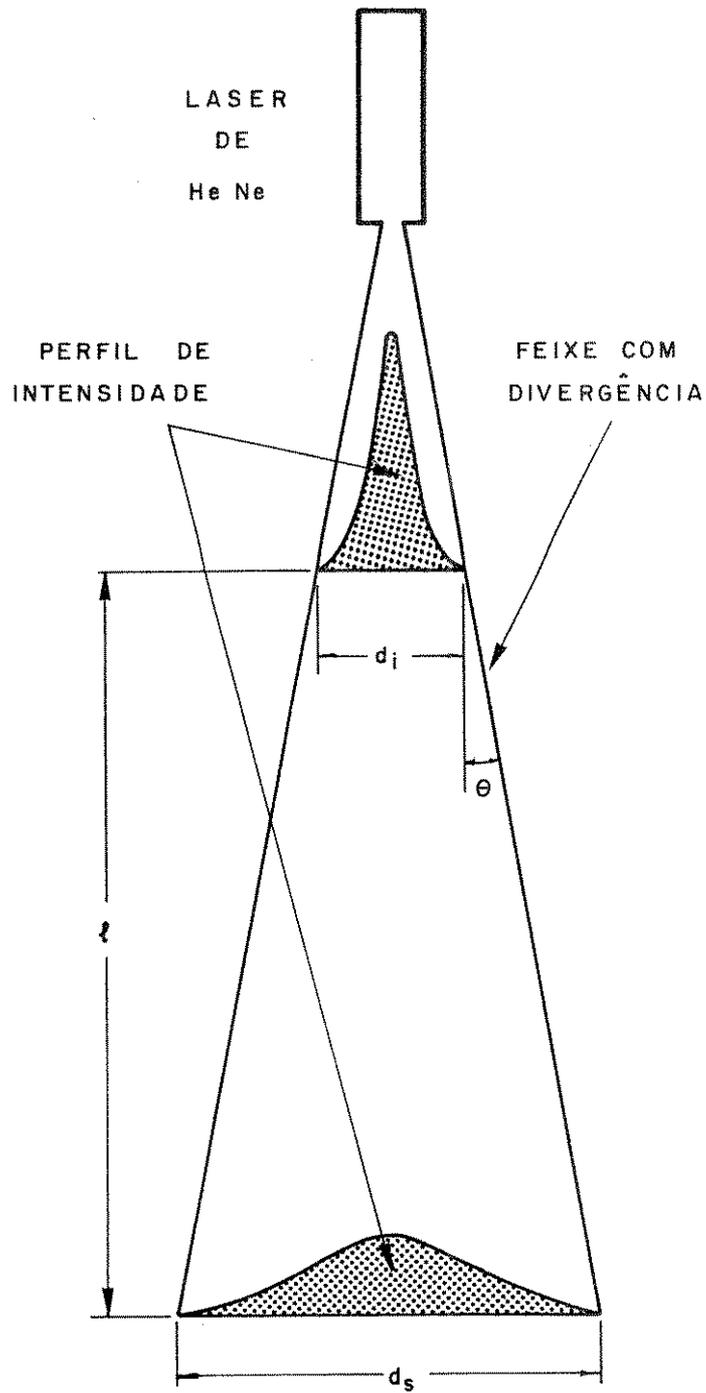


Fig. (IV.2) - Feixe do laser de HeNe com divergência acentuada. A região sombreada mostra a distribuição de intensidade e sua dispersão com a distância  $l$ .

$$d_s = 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot \ell + d_i \quad . \quad (IV-9)$$

Tomando-se como referência o diâmetro  $d_i = 0,88$  mm, teremos na saída do tubo:

$$d_s = 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot \ell + 0,88 \quad , \quad |\text{mm}| \quad (IV-10)$$

Portanto, com as expressões (IV-6) e (IV-10), torna-se possível descrever a distribuição de potência do spot do laser de HeNe, uma vez que se conhece a potência total de incidência  $P_L$  e a distância à fonte  $\ell$ .

#### IV.3 - EXPERIMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA PLACA FOTOGRÁFICA

Dentre os experimentos realizados para caracterizar o processo de absorção da radiação laser pela emulsão fotográfica sobre a placa de alta resolução, adotou-se a seguinte sequência:

##### a) Experimento de Sensibilização pelo Spot do Laser de HeNe

Com o objetivo de pesquisar e determinar as características da imagem sensibilizada na placa de alta resolução, em função do tempo de exposição, realizamos diversas exposições com uma mesma distribuição de potência no spot, com a placa fixa. O arranjo experimental constituiu-se basicamente do laser de HeNe fixado em um suporte adequado, de maneira que o feixe do laser conserva-se imóvel durante o período de exposição da placa de alta resolução, vide Fig. (IV.3). Fez-se a seguir o feixe do laser, com o emprego de um prisma, incidir perpendicularmente sobre a placa de alta resolução, tendo-se tomado um cuidado especial para que o feixe estivesse perfeitamente alinhado com esta, de forma a evitar-se qualquer deformação no spot sensibilizado.

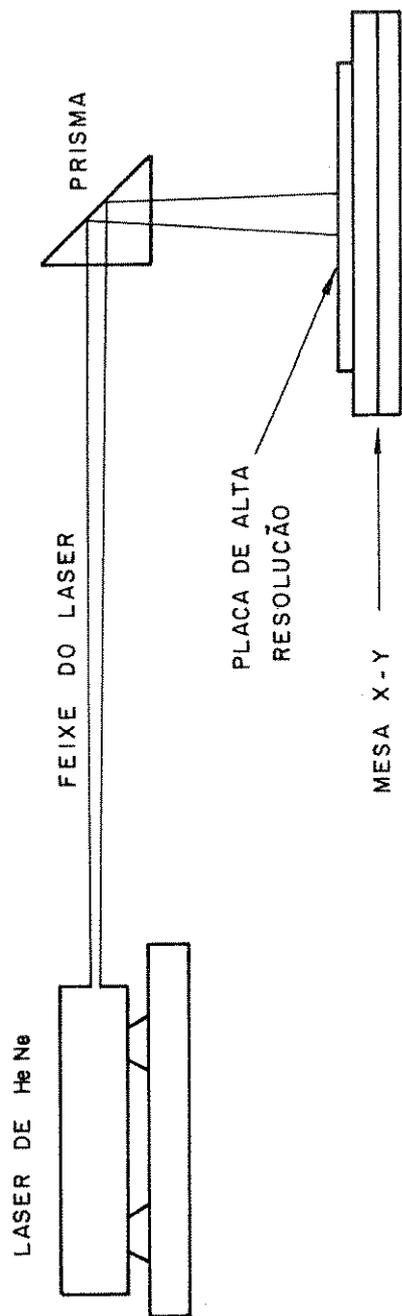


Fig. (IV.3) - Montagem básica do experimento de sensibilização da placa de alta resolução pelo feixe do laser de HeNe.

Para este alinhamento colocamos uma outra placa de alta resolução, com superfície espelhada por um filme fino de Alumínio, no mesmo local de fixação da placa com a emulsão fotográfica, fazendo-se então o feixe laser refletir sobre si próprio. A seguir, mediu-se cuidadosamente a distância entre a extremidade de saída do laser e a superfície da placa, encontrando-se:

$$\ell = 244,0 \text{ cm} .$$

De posse deste valor e da expressão (IV-10), obteve-se para o diâmetro do spot do laser sobre a placa ( $1/e^2$  do valor de pico) o valor:

$$d_s \approx 3,7 \text{ mm} ,$$

ou para o raio do spot  $r_s = \frac{1}{2} \cdot d_s \approx 1,8 \text{ mm}$ .

Aplicando-se a definição do "raio do spot" na expressão (IV-1), tem-se:

$$e^{-r_s^2/4a^2} \Big|_{r_s = 1,8} = e^{-2} \rightarrow (1,8)^2 = 8a^2 .$$

Portanto, o parâmetro  $a \approx 0,65 \text{ mm}$ .

Empregando-se um wattímetro da Spectra-Physics (modelo 401 C), mediu-se a potência do feixe, encontrando-se:

$$P_L = 830 \mu\text{W} ,$$

utilizando-se esta medida com o valor já encontrado para o parâmetro ( $a$ ) junto com a expressão (IV-6), obtêm-se para a intensidade de pico ( $I_{\text{max}}$ ), o valor:

$$I_{\text{m\bar{a}x}} \approx 157 \mu\text{W}/\text{mm}^2 .$$

Logo a função de distribuição da intensidade do laser sobre a placa fotográfica será:

$$I_L(x) = 157 \cdot e^{-x^2/1,69} , |\mu\text{W}/\text{mm}^2| \quad (\text{IV-11})$$

ou em termos da densidade de energia,  $\rho_E = I_L \cdot t$ , tem-se:

$$\rho_E(x, t) = 157 \cdot e^{-x^2/1,69} \cdot t , |\mu\text{J}/\text{mm}^2| . \quad (\text{IV-12})$$

Realizou-se, a seguir, uma série de sensibilizações variando progressivamente o tempo de exposição, sendo que entre duas exposições consecutivas a placa de alta resolução era transladada por uma mesa x-y, de uma distância suficiente (~10 mm) para que não houvesse sobreposição das imagens sensibilizadas. Obtivemos, por fim, uma sequência de imagens do spot do laser gravadas sobre a placa com diferentes tempos de exposição e conseqüentemente diferentes densidades ópticas.

O processo de revelação e fixação foi o padrão: a placa foi imersa no banho revelador, Kodak HRP Developer (1:4), a uma temperatura de ~20°C com agitação contínua por um período de 5 minutos, sendo a seguir, lavada em água deionizada por pelo menos 30 segundos e imediatamente imersa em um banho fixador, Kodak Fixing Bath F-5, à temperatura ambiente (~23°C) por mais um período de 1 minuto, também com agitação contínua e a seguir novamente lavada em água corrente, por mais 5 minutos.

O resultado experimental desta sequência de exposições será apresentado mais adiante, quando então se fará também uma tentativa de descrição analítica. Por enquanto, a dificuldade situa-se em avaliar o perfil sensibilizado,

isto é, a densidade óptica da imagem produzida.

#### b) Experimento de Medição da Densidade Óptica

Dando continuidade ao experimento anterior, projetou-se uma experiência com a finalidade de medir o perfil de densidade óptica gravado sobre a placa da alta resolução.

Para tal, empregou-se um fotodiodo de Silício de fabricação da EG&G (modelo SGD-040L) com boa sensibilidade espectral na região do comprimento de onda ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) do laser de HeNe, Ref. [IV.2].

O fotodiodo de Silício é um dispositivo que pode ser utilizado em dois modos distintos de operação, isto é, polarizado em tensão reversa (modo fotocondutivo) ou com tensão de polarização zero (modo fotovoltaico). Quando operado no modo fotocondutivo, o fotodiodo pode ser considerado como uma fonte de corrente, mas quando operado no modo fotovoltaico, deve ser considerado como uma fonte de tensão. As vantagens e desvantagens destes dois modos de operação são importantes no projeto do sistema e quanto ao procedimento a se adotar para o seu emprego, devendo ser revisto com relação a uma aplicação específica. Em nosso arranjo, mostrou-se mais vantajoso empregá-lo no modo fotovoltaico, uma vez que a resposta do sensor nesta situação apresenta um caráter logaritmico com relação à intensidade de excitação proveniente do laser. Como o intervalo de variação desta intensidade durante o experimento estendeu-se sobre duas a três ordens de grandeza e como pretendíamos registrar diretamente em um gráfico, sem que houvesse a necessidade de troca da escala do aparelho durante a leitura, procurou-se encerrar todo o intervalo de variação do sinal em uma única escala de um eletrômetro Keithley (modelo 610C), tendo-se também o cuidado de compatibilizar a escala do registrador da Hewlett-Packard (modelo 680M) com o sinal de tensão proveniente do eletrômetro, sendo que o

sistema de medidas assim estabelecido apresentou-se bastante adequado às características experimentais. Houve necessidade de uma escala de tensão versus potência luminosa para o fotosensor, sendo este calibrado em função de um medidor de potência da Spectra-Physics (modelo 401C), tomado como padrão. A curva de calibração do fotosensor pode ser observada na Fig. (IV.4), onde mostram-se também os pontos experimentais obtidos através da comparação com o medidor de potência e do emprego de filtros ópticos. Esta curva foi obtida a partir do ajuste dos parâmetros da função:

$$I = \alpha \cdot e^{\beta \cdot V} , \quad (\text{IV-13})$$

aos pontos experimentais pelo método dos mínimos quadrados, apresentando um coeficiente de determinação de 0,99, o que caracteriza um excelente ajuste.

O arranjo básico para a medição da densidade óptica do spot gravado sobre a placa de alta resolução é visto na Fig. (IV.5), no qual o feixe do laser com uma intensidade inicial  $I_0$  é focalizado sobre a superfície da placa, a qual é transladada ao longo da direção do eixo  $\vec{x}$  com uma velocidade constante, fazendo-se assim uma varredura com o laser ao longo do diâmetro do spot gravado. Uma vez que este apresenta uma variação na densidade, a intensidade transmitida  $I_t$  deverá variar correspondentemente. A seguir, o feixe transmitido é condensado por uma lente sobre o fotosensor, o qual gera um sinal de tensão que é registrado. O diâmetro do feixe do laser focalizado sobre a placa foi estimado em torno de 30  $\mu\text{m}$  a partir da relação:

$$r_s \approx r_i \cdot \frac{f \cdot \lambda / \pi \cdot r_i^2}{(1 + f \cdot \lambda / \pi \cdot r_i^2)^2} , \quad (\text{IV-14})$$

onde  $r_s$  é o raio do feixe no foco do sistema,  $r_i$  é o raio do feixe incidente,  $f$  é o comprimento focal da lente focalizadora e  $\lambda$  o comprimento de onda da ra

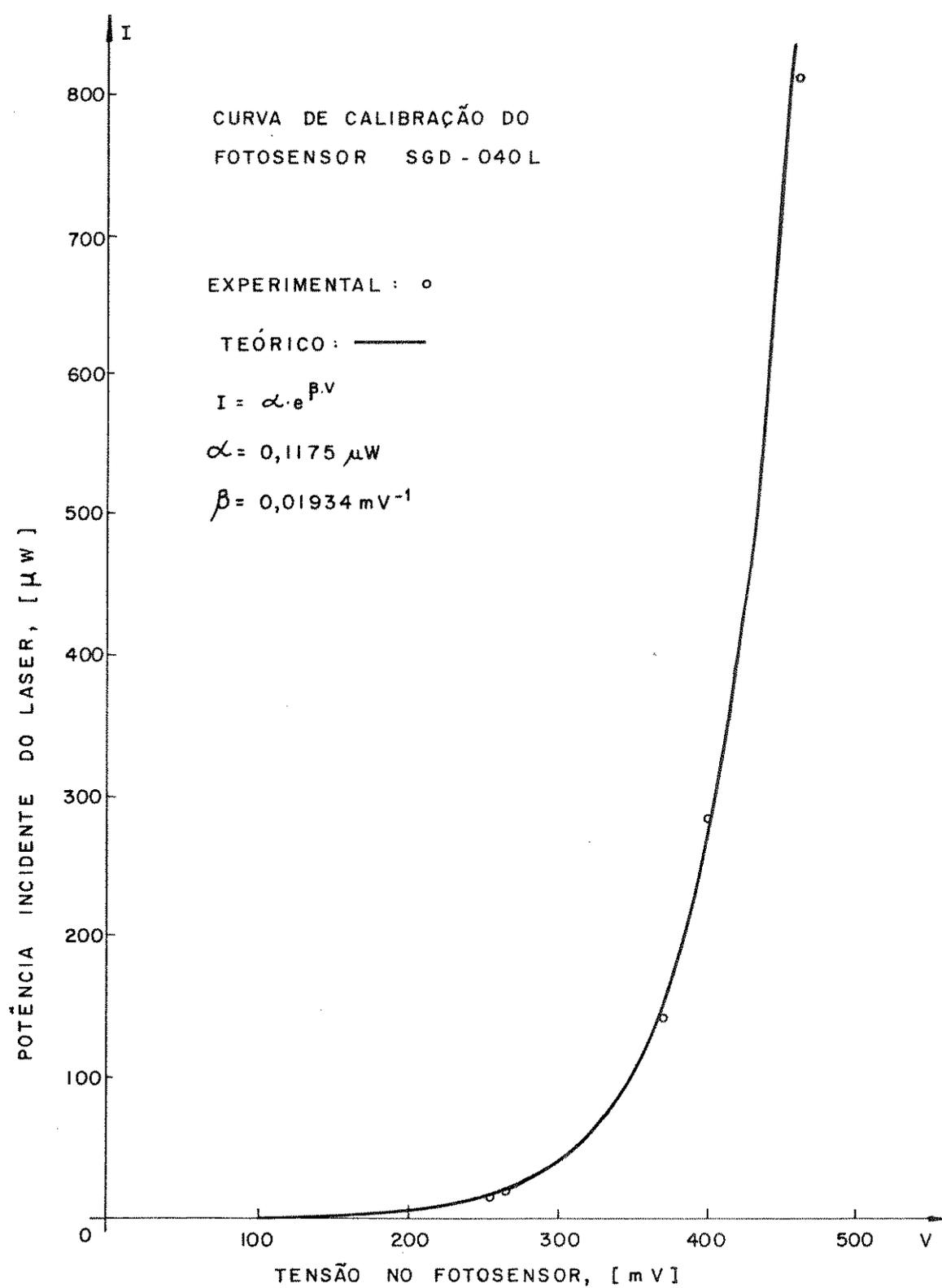


Fig. (IV.4) - Curva de calibração do fotorresistor estabelecida a partir do medidor de potência da Spectra-Physics (modelo 401C), tomado como padrão.

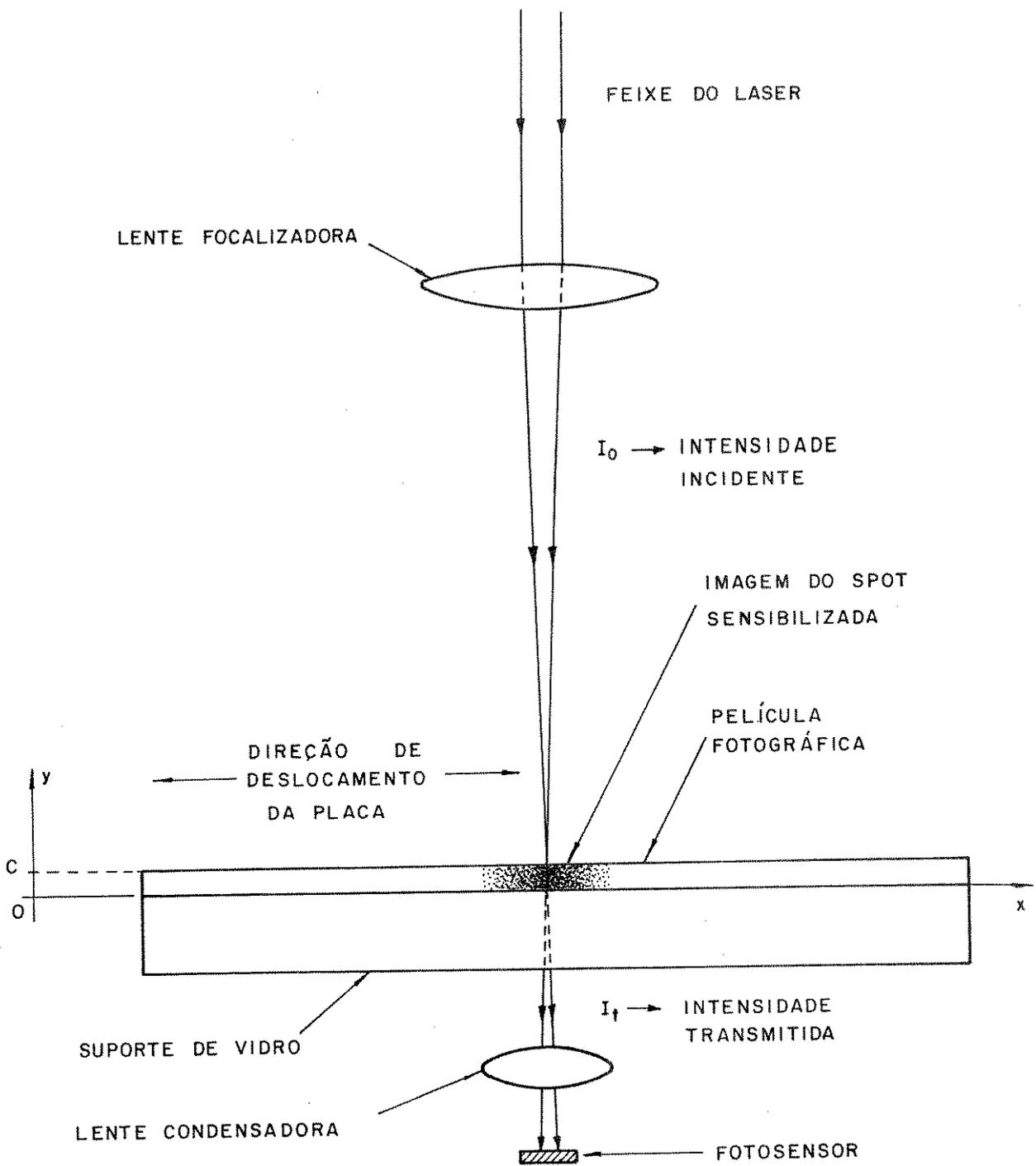


Fig. (IV.5) - Arranjo experimental para medição da densidade óptica do spot gravado.

diacção laser, conforme Ref. |IV.3|, pág. 37, enquanto o diâmetro do spot gravado anteriormente estava ao redor de 3 mm. Isto introduz uma relação de proporções entre ambos de ~1%, apresentando-se bastante adequada ao levantamento do perfil gravado.

A emulsão fotográfica apresenta um coeficiente de absorção  $\gamma$  que é proporcional à seção de captura de fótons por átomos de Prata  $\sigma_f$  e a densidade de átomos de Prata por unidade de volume  $N_{Ag}(x)$ , a qual é uma função de  $x$ . Explicitando, tem-se:

$$\gamma = \sigma_f \cdot N_{Ag}(x) \quad . \quad (IV-15)$$

A taxa de decaimento da intensidade do feixe do laser ao atravessar a película ao longo da direcção  $\vec{y}$  é dada por:

$$\frac{dI(y)}{dy} = \gamma \cdot I(y) \quad , \quad (IV-16)$$

substituindo-se o valor de  $\gamma$  da expressão (IV-15), segue:

$$\frac{dI(y)}{dy} = \sigma_f \cdot N_{Ag}(x) \cdot I(y) \quad , \quad (IV-17)$$

ou 
$$\frac{dI(y)}{I(y)} = \sigma_f \cdot N_{Ag}(x) \cdot dy \quad . \quad (IV-18)$$

Integrando-se a equação diferencial anterior dentro das condições de contorno do problema, tem-se:

$$\ln I \left|_{I_0}^{I_t} = \sigma_f \cdot N_{Ag}(x) \cdot y \right|_C^0 \quad , \quad (IV-19)$$

Obtendo-se então:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\sigma_f \cdot N_{Ag}(x) \cdot C} \quad (IV-20)$$

A intensidade do feixe transmitido decresce exponencialmente com a espessura da película (C) e a densidade de átomos de Prata na mesma. Como a densidade de átomos de Prata é uma função de x, a intensidade transmitida irá variar ao longo desta direção, ou seja:  $I_t \rightarrow I_t(x)$ .

A relação entre a tensão no fotosensor e a intensidade da radiação transmitida que chega até este é dada pela relação (IV-13):

$$I_t(x) = \alpha e^{\beta \cdot V(x)} = I_0 \cdot e^{-\sigma_f \cdot N_{Ag}(x) \cdot C}, \quad (IV-21)$$

$$\text{ou,} \quad \beta \cdot V(x) = \ln\left(\frac{I_0}{\alpha}\right) - \sigma_f \cdot N_{Ag}(x) \cdot C \quad (IV-22)$$

Da definição de densidade óptica (D) a partir da expressão (III-1), tem-se:

$$D(x) = -\log_{10} \frac{I_t}{I_0} = -\log_{10} e^{-\sigma_f \cdot N_{Ag}(x) \cdot C} \quad (IV-23)$$

$$\text{ou,} \quad 2,30 \cdot D(x) \approx \sigma_f \cdot N_{Ag}(x) \cdot C \quad (IV-24)$$

Substituindo (IV-24) em (IV-22) e explicitando em termos da densidade óptica, obtêm-se:

$$D(x) \approx 0,43 \cdot \ln\left(\frac{I_0}{\alpha}\right) - 0,43 \cdot \beta \cdot V(x) \quad (IV-25)$$

Observa-se, portanto, a partir da relação (IV-25) que a densidade óp-

tica apresenta uma relação direta (linear) com a tensão no fotosensor  $V(x)$ . O procedimento empregado para a determinação do "perfil de sensibilização" consiste no registro em um gráfico da tensão  $V(x)$  como função da coordenada  $x$  ao longo do diâmetro do spot gravado.

#### IV.4 - MODELAMENTO FENOMENOLÓGICO

A partir dos resultados experimentais obtidos da sequência de exposições, tentou-se uma descrição fenomenológica dos mesmos, procurando-se, através de um processo de ajuste iterativo, encontrar uma função analítica que descrevesse de forma apropriada o perfil de sensibilização da emulsão fotográfica dentro de um intervalo de variação da densidade óptica, como função da posição ao longo do spot gravado.

Para tal, colocou-se como hipótese inicial que o perfil de sensibilização, isto é, a variação da densidade óptica  $D(x,t)$  com a posição e com o tempo de exposição, seria proporcional à densidade de energia  $\rho_E(x)$  entregue pelo laser elevada a um parâmetro de potência adequado ( $n$ ).

$$D(x,t) = K_1 \cdot |\rho_E(x)|^n, \quad (\text{IV-26})$$

sendo que o fator de proporcionalidade ( $K_1$ ) não seria propriamente uma constante, mas sim uma função do tempo de exposição:  $K_1 \rightarrow K_1(t)$ . De forma a simplificar o cálculo computacional, introduziu-se explicitamente na expressão (IV-26) o valor numérico da intensidade de excitação elevado ao cubo, obtendo-se então uma expressão mais apropriada:

$$D(x,t) = 2,59 \times 10^{-7} \cdot K(t) \cdot |\rho_E(x)|^n. \quad (\text{IV-27})$$

Partiu-se então para o ajuste das curvas experimentais correspondentes aos diversos tempos de exposição, através do emprego da expressão (IV-27), sendo que a sequência de ajustes é observada nos gráficos que seguem, conforme Figs. (IV.6a, b, ..., g), onde tem-se o diâmetro do spot do laser gravado versus a densidade óptica ao longo do mesmo. Os gráficos estão dispostos em uma sequência ascendente com o tempo, devendo-se notar que o fator de proporcionalidade (K) diminui com o aumento do tempo de exposição, enquanto que o valor constante encontrado para o parâmetro de potência que propiciou melhor ajuste foi (n=3). Observa-se também que para tempos de exposição menores que 20s, o modelo ajusta-se bem aos pontos experimentais, descrevendo razoavelmente o perfil de densidade óptica do spot gravado. Para tempos maiores, observa-se o aparecimento do efeito de saturação na emulsão fotográfica, correspondendo a densidades ópticas ( $D > 2$ ). Portanto, o aparecimento da saturação implica em um desvio (assinalado nos gráficos pela curva tracejada) entre os pontos experimentais e a curva teórica, uma vez que o modelo não leva em consideração este efeito. Mas tal fato não se constitui propriamente em uma limitação para o emprego deste modelo, uma vez que a densidade óptica a partir do valor ( $D > 2$ ) parece não aumentar significativamente com o tempo de exposição (e conseqüentemente com a densidade de energia  $\rho_E$ ), tendendo sim para a formação de um patamar. Deve-se portanto, considerar relevante que o modelo consiga descrever bem a região anterior à saturação, a qual é a mais importante em termos de contraste para a definição da "largura de linha" gerada.

A partir do gráfico do logarítmo do fator de proporcionalidade ( $-\ln k$ ) versus o logarítmo do tempo de exposição, conforme Fig. (IV.7), pode-se estabelecer uma relação linear entre ambos, a qual é expressa através da equação:

$$\ln(t) = - 0,493 \cdot \ln(K) - 0,965 \quad , \quad (IV-28)$$

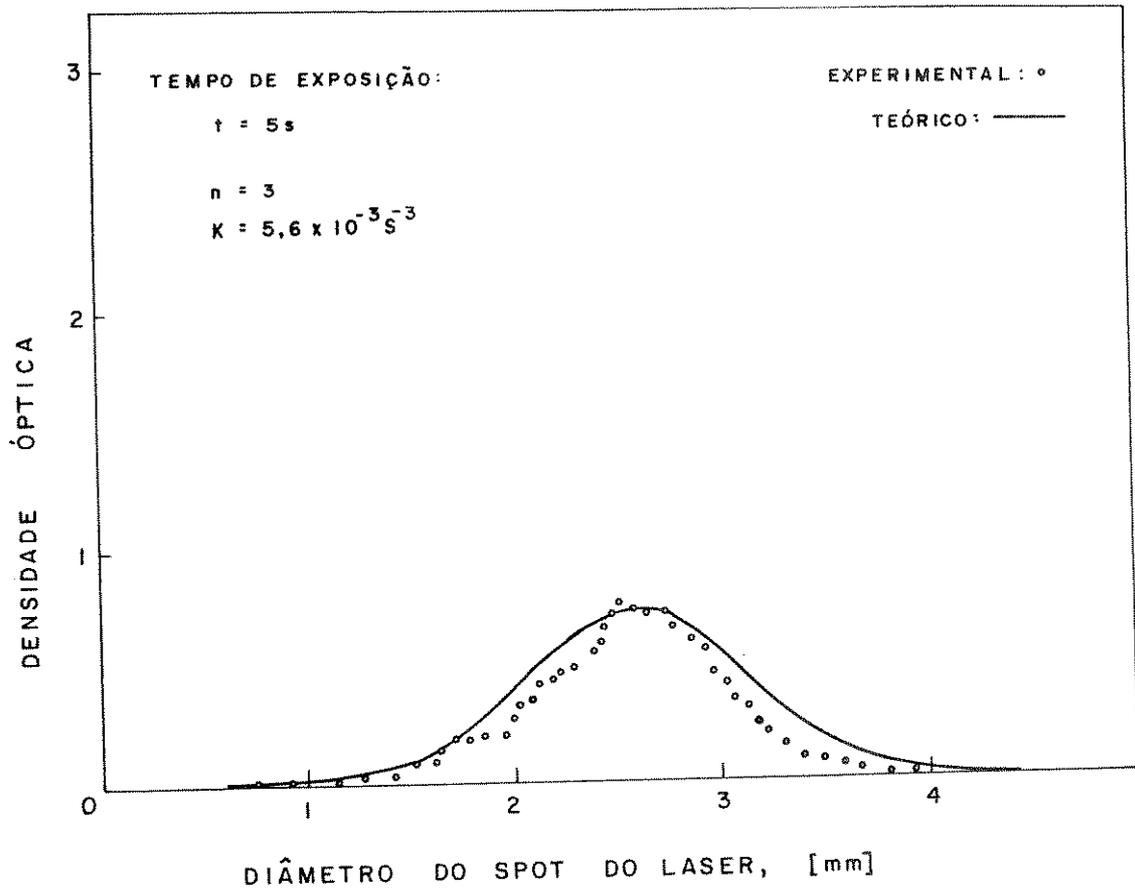


Fig. (IV.6a)

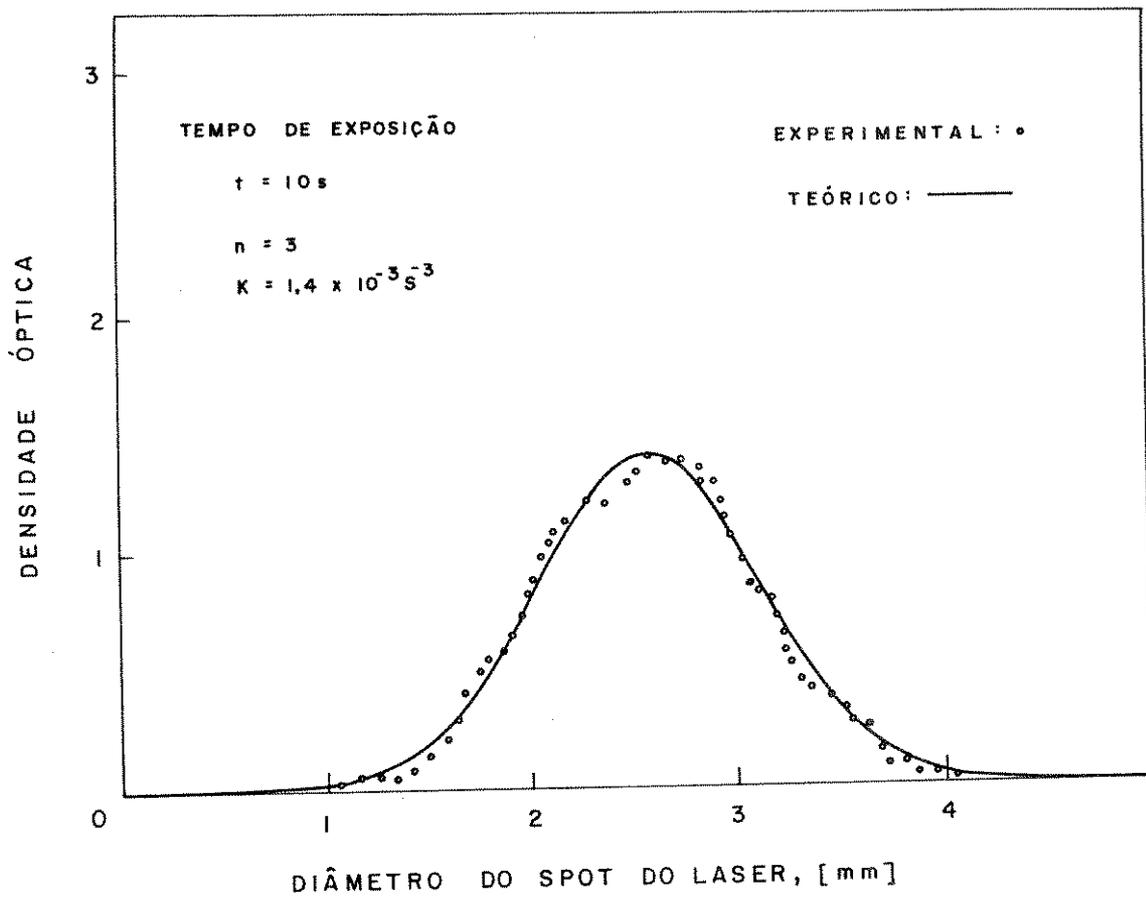


Fig. (IV.6b)

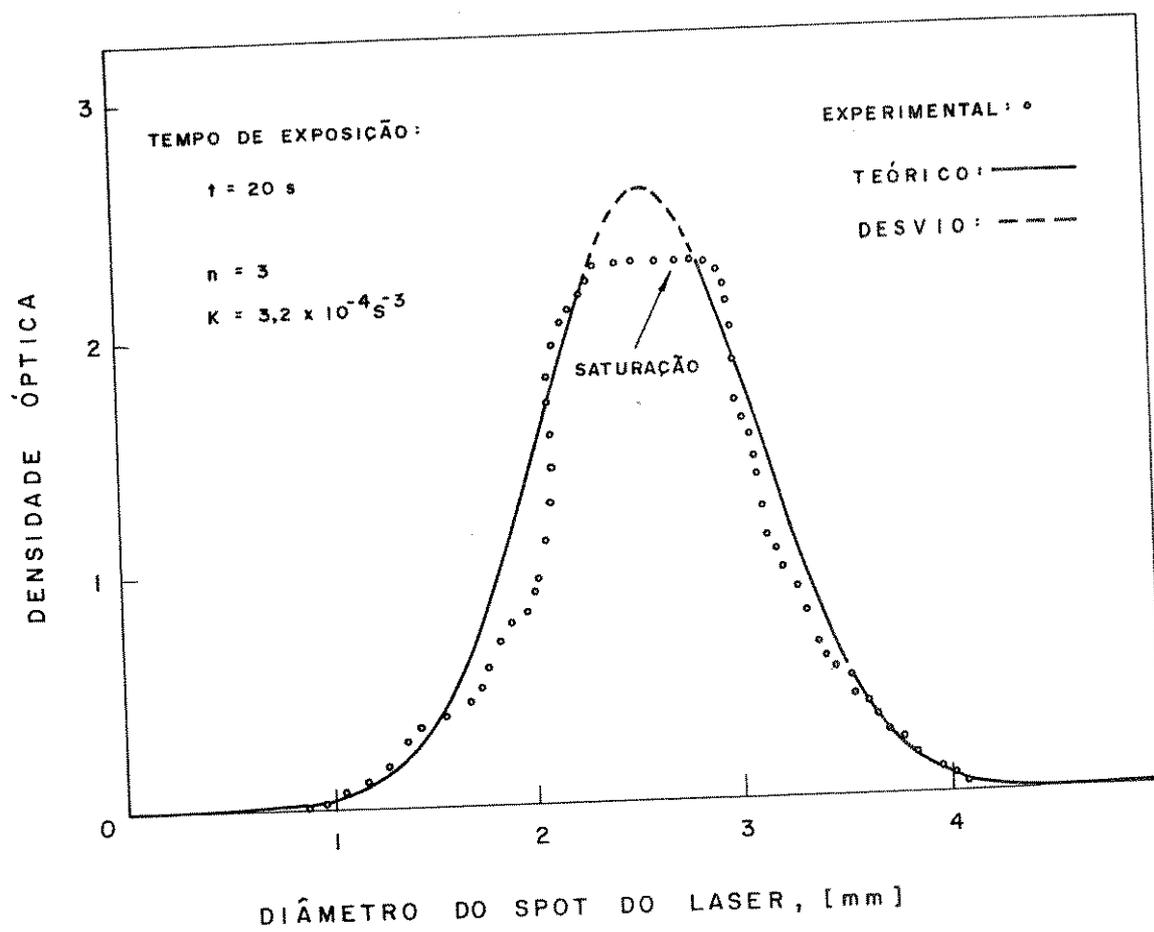


Fig. (IV.6c)

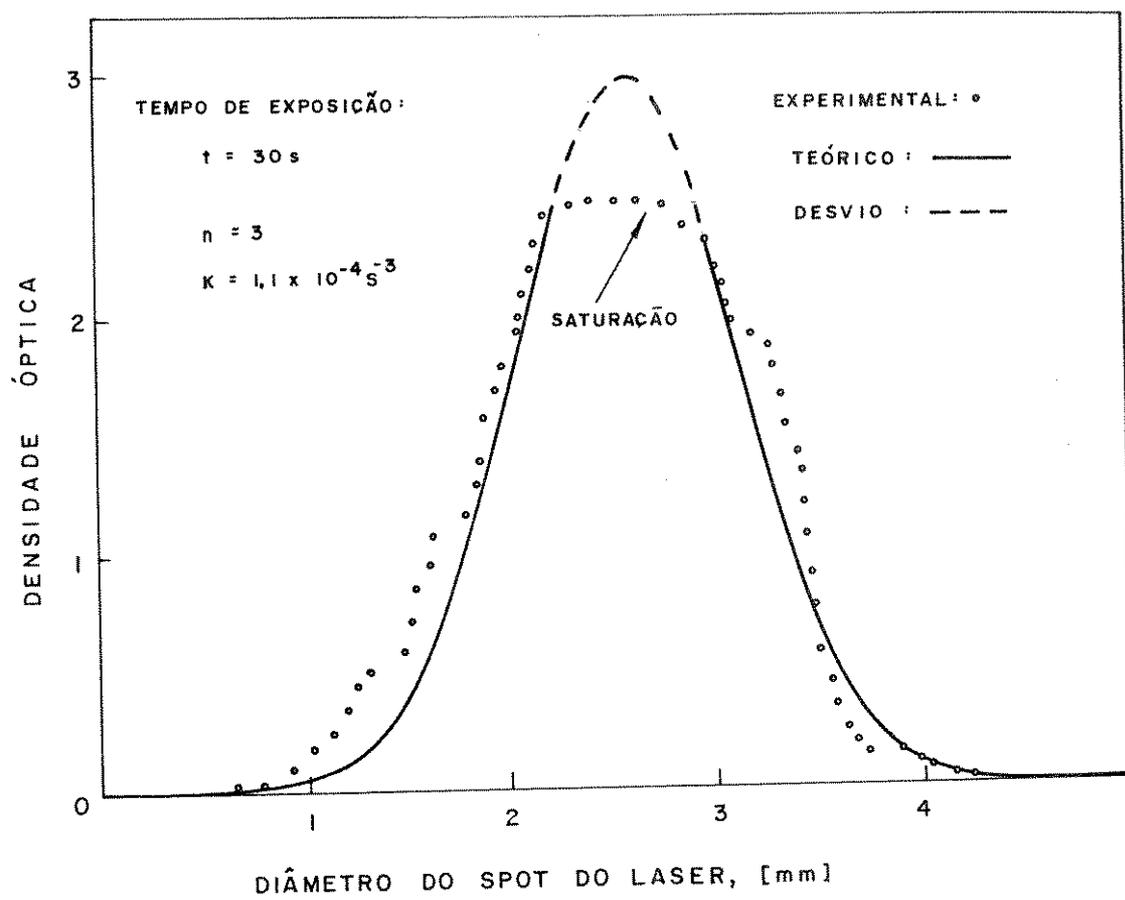


Fig. (IV.6d)

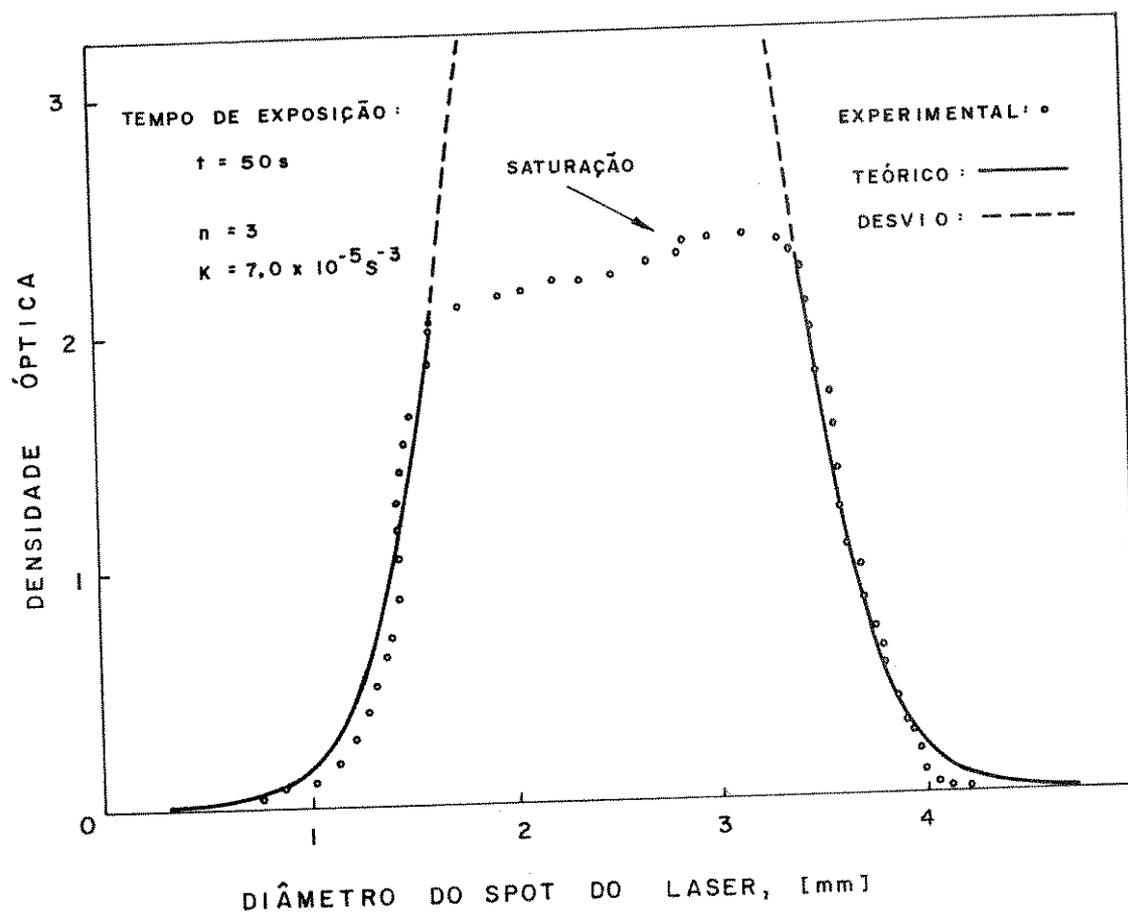


Fig. (IV.6e)

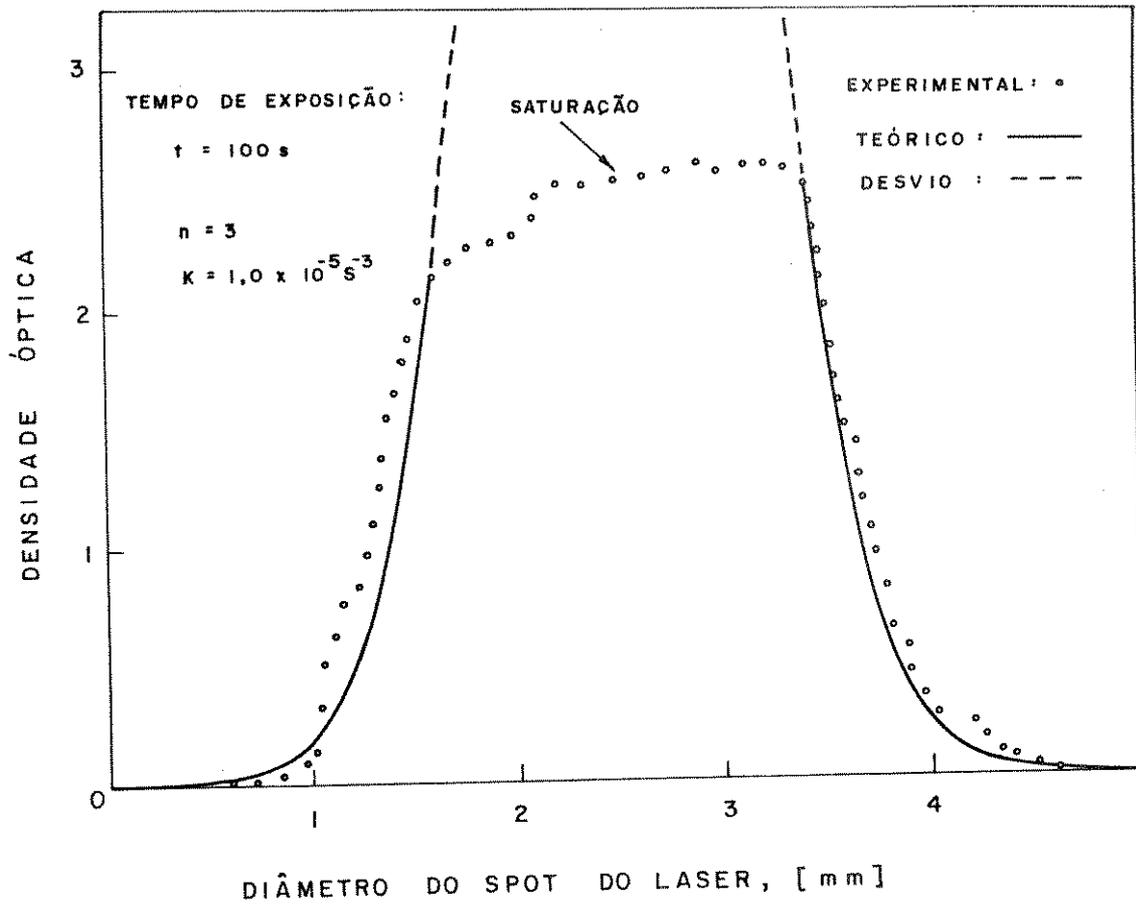


Fig. (IV.66)

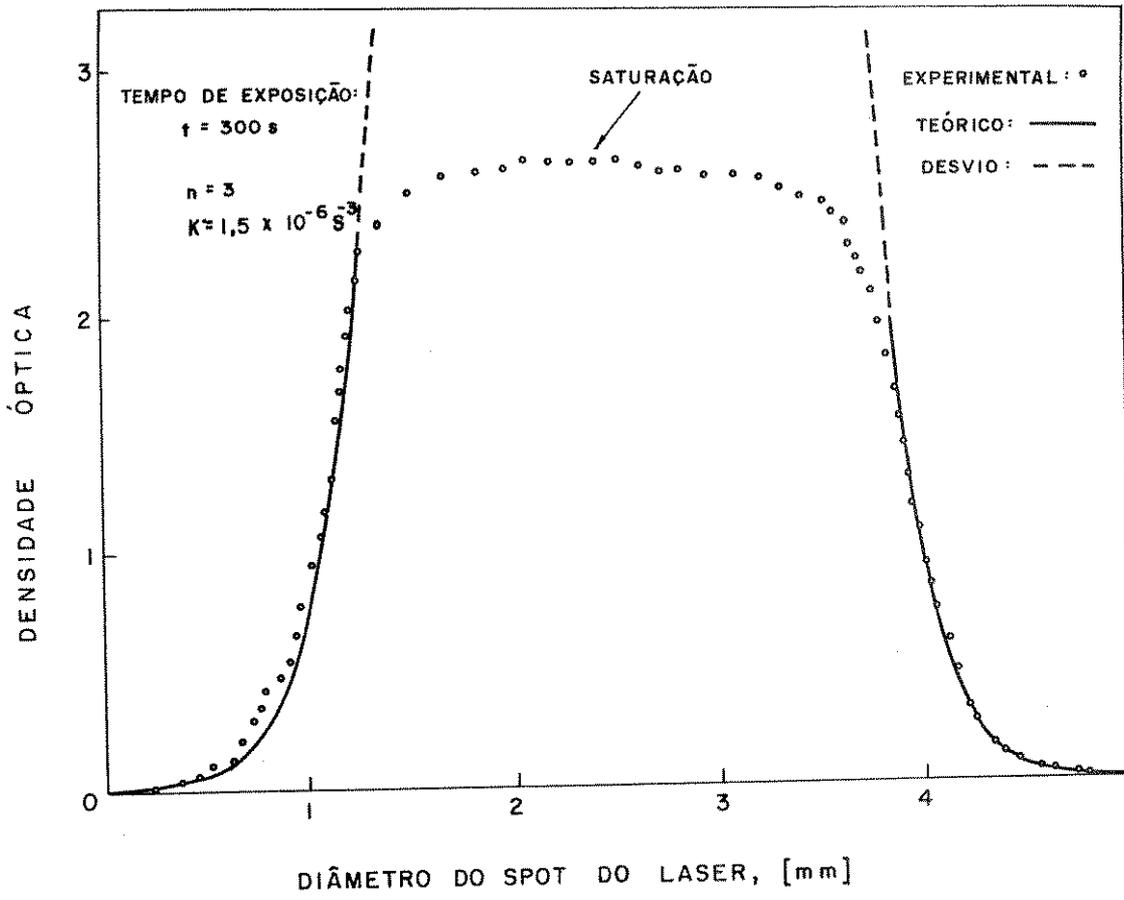


Fig. (IV.6g)

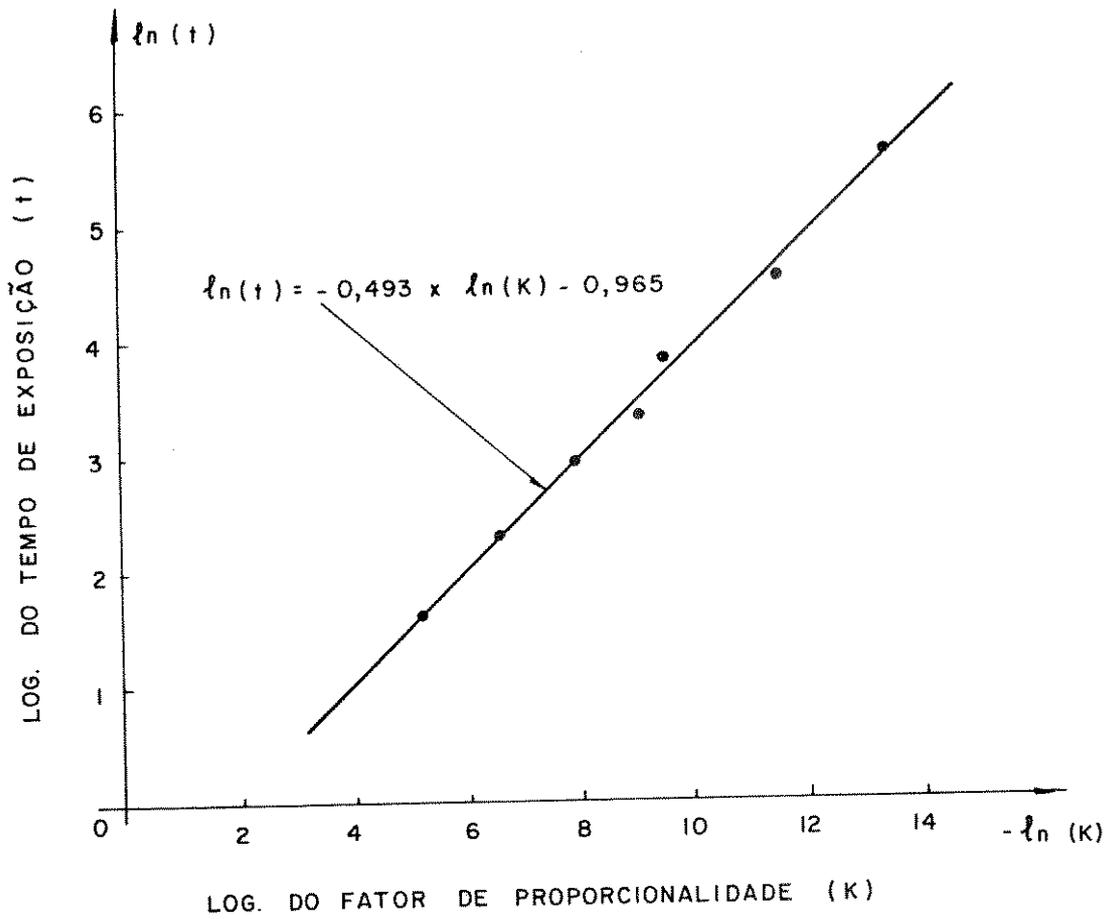


Fig. (IV.7) - Curva de ajuste computacional (método dos mínimos quadrados), do logarítmo do tempo de exposição (t) versus o logarítmo do fator de proporcionalidade (K).

obtida a partir do ajuste pelo método dos mínimos quadrados. Explicitando em termos do  $\ln(K)$ , tem-se:

$$\ln(K) = \ln(t)^{-2,03} - 1,96 \quad , \quad (\text{IV-29})$$

ou 
$$K(t) \approx 0,14 \cdot t^{-2} \quad , \quad |s^{-3}| \quad . \quad (\text{IV-30})$$

Substituindo-se na expressão (IV-27) a expressão (IV-30) e o valor encontrado para o parâmetro (n), tem-se:

$$D(x,t) = 3,63 \cdot 10^{-8} \cdot t^{-2} \cdot \rho_E^3(x) \quad , \quad (\text{IV-31})$$

ou também em termos da intensidade  $I_L(x)$ :

$$D(x,t) = 3,63 \cdot 10^{-8} \cdot \rho_E(x) \cdot I_L^2(x) \quad , \quad p/D \leq 2 \quad . \quad (\text{IV-32})$$

A expressão (IV-32) descreve, portanto, a variação de densidade óptica como função da coordenada (x) e do parâmetro (t). Embora este não apareça explicitamente, a sua dependência se apresenta implícita na densidade de energia  $\rho_E$ , que também é uma função do tempo. A vantagem desta formulação se apresenta quando a situação do spot é dinâmica, onde  $\rho_E$  deve ser obtida a partir de um elemento diferencial, como se verá adiante. Deve-se notar também que a expressão assim estabelecida é de aplicação geral, uma vez que se conhece a distribuição de intensidade  $I_L(x)$  e a densidade de energia  $\rho_E(x)$ . Deve-se, contudo, estar atento ao fato de que esta é uma expressão fenomenológica, portanto, estabelecida dentro de um intervalo de variação dos parâmetros mais significativos do processo, sendo que sua extrapolação para outros intervalos não obstante ser possível, deve ficar condicionada às verificações experimen-

tais específicas que, em última instância, determinarão sua maior ou menor validade. Outro aspecto, já mencionado, refere-se ao efeito de saturação que não é levado em conta na descrição. Portanto, estabeleceu-se como limite para a densidade óptica teórica o valor ( $D = 2$ ), em que a expressão ainda descreve com boa precisão a densidade óptica medida.

#### IV.4.1 - Modelo Dinâmico

Todo o procedimento desenvolvido até aqui aplica-se à situação em que o feixe do laser era feito incidir sobre uma placa de alta resolução imóvel, ou seja, estudou-se o caso estático em que o padrão gravado era o do spot do laser e cuja finalidade foi verificar as características e levantar os parâmetros de absorção da emulsão fotográfica. A questão que se coloca agora refere-se à situação em que a placa de alta resolução é deslocada com uma velocidade constante ao longo de uma determinada direção.

Seja um sistema de eixos sobre a placa, na qual desloca-se um spot gaussiano ao longo da direção  $\vec{x}$  com uma velocidade  $\vec{v}$ , conforme Fig. (IV.8), cuja distribuição espacial de intensidade no tempo ( $t_0 = 0$ ) é dada por:

$$I_L(x_0, y_0) = I_{\max} \cdot e^{-(x_0^2 + y_0^2)/4a^2} \quad (IV-33)$$

Como o spot está em movimento, o deslocamento  $\Delta x$  após um intervalo de tempo  $\Delta t$  será:

$$\Delta x = v \cdot \Delta t \quad , \quad (IV-34)$$

mas  $\Delta x = x - x_0$  e  $\Delta t = t - t_0 = t$  , logo:

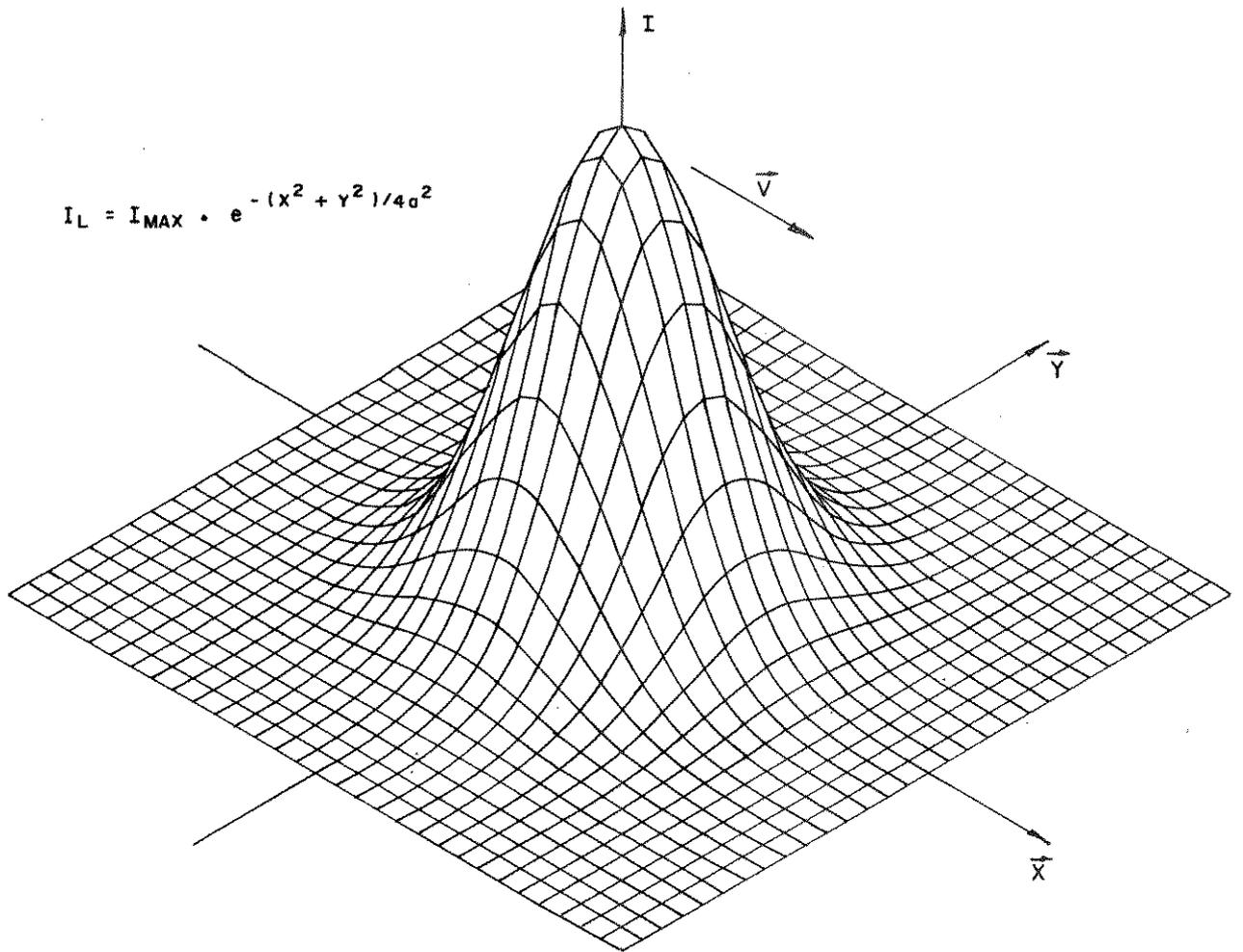


Fig. (IV.8) - Visão em 3 dimensões da curva representativa do spot do laser, deslocando-se em um sistema de eixos  $x-y$ .

$$x - x_0 = v \cdot t \quad , \quad (\text{IV-35})$$

$$\text{ou,} \quad x_0 = x - v \cdot t \quad . \quad (\text{IV-36})$$

Substituindo (IV-36) em (IV-33) e observando que  $y_0 = y$  e que  $I_L(x_0, y_0) \rightarrow I_L(x, y, t)$  , tem-se:

$$I_L(x, y, t) = I_{\text{m}\bar{\text{a}}\text{x}} \cdot e^{-|(x - v \cdot t)^2 + y^2|/4a^2} \quad , \quad (\text{IV-37})$$

que  $\bar{e}$  a equaçãõ de movimento (equaçãõ de onda) do spot gaussiano.

O incremento na densidade de energia em um ponto qualquer de coordenadas  $(x, y)$  apõs um intervalo de tempo infinitesimal  $dt$  , pode ser expresso como:

$$d\rho_E(x, y, t) = I_L(x, y, t) \cdot dt \quad . \quad (\text{IV-38})$$

Portanto, a densidade total de energia  $\rho_E(x, y, \Delta t)$  recebida apõs um intervalo de tempo  $\Delta t$  , supondo que o laser inicie a incidência sobre a placa no tempo  $t_0 = 0$ , serã:

$$\rho_E(x, y, t) = \int_0^t I_L(x, y, t') \cdot dt' \quad . \quad (\text{IV-39})$$

Substituindo a expressãõ (IV-37) em (IV-39) e fazendo-se o necessãrio desenvolvimento, chega-se:

$$\rho_E(x, y, t) = I_{\text{m}\bar{\text{a}}\text{x}} \cdot \int_0^t e^{-(x^2 + y^2 - 2 \cdot x \cdot v \cdot t' + v^2 \cdot t'^2)/4a^2} \cdot dt' \quad . \quad (\text{IV-40})$$

$$\rightarrow \rho_E(x,y,t) = I_{\text{m}\bar{a}x} \cdot e^{-(x^2+y^2)/4a^2} \cdot \int_0^t e^{-(v^2 t'^2 - 2 \cdot x \cdot v \cdot t')/4a^2} \cdot dt' \quad (\text{IV-41})$$

comparando com (IV-33) , tem-se:

$$\rho_E(x,y,t) = I_L(x,y) \cdot \int_0^t e^{-(v^2 t'^2 - 2x \cdot v \cdot t')/4a^2} \cdot dt' \quad (\text{IV-42})$$

O limite de integração superior da expressão (IV-42) , refere-se a to do o intervalo de tempo (t) em que o spot do laser deslocou-se sobre um ponto de coordenadas (x, y), sendo que apōs este tempo praticamente nenhuma energia a mais foi entregue a este ponto. Portanto, esta situaçāo coincide em seu limite com  $t \rightarrow \infty$  , logo:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho_E(x,y,t) = I_L(x,y) \cdot \int_0^{\infty} e^{-(v^2 t'^2 - 2 \cdot x \cdot v \cdot t')/4a^2} \cdot dt' \quad (\text{IV-43})$$

cuja soluçāo geral, conforme Ref. [IV.1], pāg. 98, ē da forma:

$$\int_0^{\infty} e^{-(\alpha x^2 + \beta x + \gamma)} \cdot dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \cdot e^{(\beta^2 - 4\alpha \cdot \gamma)} \cdot \text{erfc}\left(\frac{\beta}{2\sqrt{\alpha}}\right) \quad (\text{IV-44})$$

onde a funçāo erro complementar ē definida por:

$$\text{erfc}(p) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_p^{\infty} e^{-z^2} \cdot dz \quad (\text{IV-45})$$

Aplicando-se (IV-44) e (IV-45) em (IV-43) e fazendo as necessārias simplificaçōes, chega-se:

$$\rho_E(x,y) = I_L(x,y) \cdot \frac{a \cdot \sqrt{\pi}}{v} \cdot e^{x^2/4a^2} \cdot \text{erfc}\left(\frac{-x}{2a}\right) \quad (\text{IV-46})$$

ou substituindo  $I_L(x,y)$  por sua expressāo analītica, tem-se:

$$\rho_E(x,y) = \frac{P_L}{4a \cdot \sqrt{\pi} \cdot v} \cdot e^{-y^2/4a^2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{-x}{2a}\right) \quad (\text{IV-47})$$

A expressão (IV-42) fornece portanto, a densidade de energia entregue pelo laser ao longo da linha gerada na direção  $\vec{x}$ , descrevendo-a em relação ao eixo  $\vec{y}$ .

Para estimar-se o perfil de densidade óptica produzido, retomamos a expressão fenomenológica (IV-32), onde agora a variação se faz ao longo do eixo  $\vec{y}$ . A solução geral da função de distribuição da densidade óptica será, portanto\*:

$$D(x,y,T) = 3,63 \cdot 10^{-8} \cdot T \cdot \left(\frac{P_L}{4a^2\pi}\right)^3 \cdot e^{-3(x^2+y^2)/4a^2} +$$

$$3,63 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{P_L}{4a^2\pi}\right)^3 \cdot \frac{a\sqrt{\pi}}{v} \cdot e^{-3y^2/4a^2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{-x}{2a}\right), \quad (\text{IV-48})$$

onde  $T$  é o período de tempo em que o spot do laser permaneceu estacionado na origem ( $x = 0$ ,  $y = 0$ ), anteriormente ao deslocamento na direção  $\vec{x}$ . O primeiro termo da expressão (IV-48) descreve conseqüentemente a densidade óptica do spot gravado na origem, enquanto o segundo termo descreve a densidade óptica da linha gerada ao longo da direção  $\vec{x}$  segundo o eixo  $\vec{y}$ .

Uma simplificação do segundo termo da expressão (IV-48) pode ser obtida a partir da definição da função erro complementar:  $\operatorname{erfc}(-4) \approx \operatorname{erfc}(-\infty) = 2$ , logo para  $\frac{x}{2a} > 4 \rightarrow \operatorname{erfc}\left(-\frac{x}{2a}\right) \approx 2$ , obtendo-se então para o segundo termo:

(\*) A expressão foi dimensionada para  $T$  em  $|S|$ ,  $v$  em  $|mm/S|$ ,  $P_L$  em  $|\mu w|$  e  $a$  em  $|mm|$ .

$$D(y) = 12,86 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{P_L}{4a^2 \pi}\right)^3 \cdot \frac{a}{v} \cdot e^{-3y^2/4a^2}, \text{ p/ } x > 8a. \quad (\text{IV-49})$$

Esta expressão será empregada no capítulo V, na análise de padrões mi crométricos gerados a partir de um sistema litográfico projetado para esta fi nalidade, quando então se fará uma estimativa do perfil de densidade óptica das linhas geradas e se comparará com os resultados obtidos por técnicas de microscopia óptica e eletrônica. A partir desta comparação se estabelecerá os limites de validade deste modelo fenomenológico, assim como a qualidade desta descrição.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- |IV. 1| Spiegel, M.R., (1973), "*Manual de fórmulas e tabelas matemáticas*", Coleção Schaum, (traduzido). Editora McGraw-Hill do Brasil, Ltda.
- |IV. 2| EG&G, Electro-Optics Division, "*Silicon photodiode application notes*", Application Notes D3000C-2.
- |IV. 3| Yariv, A., (1976), "*Introduction to optical electronics*", Holt, Rinehart and Winston.

## CAPÍTULO V - ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES GERAIS

### V.1 - INTRODUÇÃO

A técnica de fotolitografia coerente apresenta-se como uma possibilidade alternativa interessante quando comparada a outros processos, sendo que a confecção de uma máscara em microeletrônica empregando laser, conforme apresentamos aqui, mostra-se atraente em função do seu alto poder de resolução, baixo custo e simplicidade.

Portanto, procurou-se ao longo deste trabalho desenvolver e caracterizar esta técnica litográfica baseada na aplicação do feixe de radiação laser combinado com o efeito de absorção a dois fótons, os quais determinam uma característica de absorção não linear da emulsão fotográfica.

Para tal, estabeleceu-se inicialmente a base do mecanismo de formação da imagem latente a nível das excitações elementares dos cristais de Prata, em conformidade com a teoria de Gurney-Mott, a qual forneceu o subsídio teórico para toda a análise subsequente. Fundamentou-se, a seguir, o processo de fotolitografia coerente a partir do emprego do laser de HeNe e de placas fotográficas adequadas. Desenvolvemos então um modelo teórico que permitiu uma compreensão apropriada dos mecanismos envolvidos, fornecendo uma descrição matemática do processo de sensibilização e de formação da imagem. Esta formulação, embora precisa, apresentou-se um pouco inadequada em função de sua complexidade, daí tentar-se uma descrição fenomenológica do processo, que permitisse a obtenção de uma expressão matemática de fácil manejo e que possibilita descrever a geração de um padrão geométrico qualquer em função dos parâmetros pré-estabelecidos.

A partir da formulação fenomenológica, projetou-se uma sequência de experimentos com a finalidade de extrair-se os parâmetros mais significati-

vos do processo fotográfico e através de ajustes computacionais iterativos, obteve-se uma expressão paramétrica para descrever os resultados experimentais observados.

## V.2 - ESTRUTURA DO SISTEMA LITOGRAFICO

Para a confecção sistemática das máscaras matrizes tornou-se necessário o projeto e desenvolvimento do sistema litográfico, onde entre suas principais características têm-se: alta resolução, repetibilidade, precisão, facilidade de operação, além de estabilidade.

Para atingir-se tal intento, fez-se necessário o desenvolvimento de todo um instrumental de alta precisão, tal como uma mesa x-y-z com deslocamento mínimo submicrométrico ( $\sim 0,25 \mu\text{m}$ ) acionada por motor de passo, com possibilidade de controle automático (via microcomputador) ou manual (via "joystick"), suporte fixador a vácuo para placa de alta resolução e banco óptico para direcionamento e controle do feixe laser, além do projeto de uma série de aparelhos e equipamentos eletrônicos e eletro-mecânicos, tais como controlador de linha de vácuo, excitador de motor de passo, acionador e controlador do chopper, incluindo projeto e construção do mesmo. Mais detalhes da instrumentação desenvolvida pode ser encontrada no Apêndice.

Empregou-se conjuntamente um laser de HeNe da Spectra-Physics acoplado junto a um microscópio óptico de alta qualidade (Apophot Nikon), de tal forma que fosse possível a verificação "in loco" da focalização do feixe laser, assim como do acompanhamento da fotografação durante o processo. A potência do laser foi controlada através do emprego de filtros neutros de densidade óptica conhecida, sendo que a placa de alta resolução foi fixada no foco do sistema com a emulsão fotogrífica em sua superfície. O diagrama estrutural do sistema litográfico construído pode ser visto na Fig. (V.1).

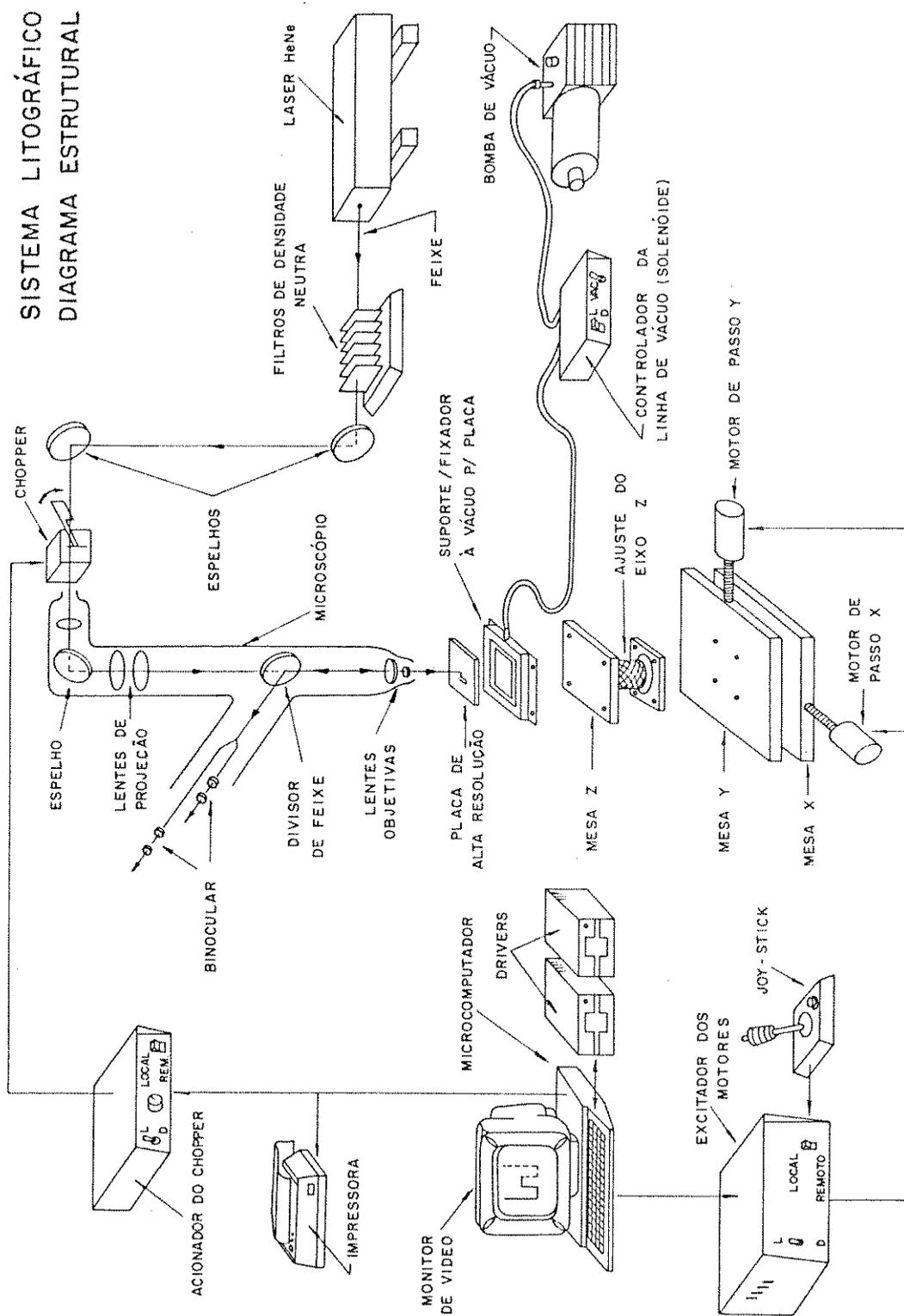


Fig. (V.1) - Sistema litográfico, visão de conjunto. A placa fotográfica é colocada no foco do sistema. A máquina a ser gravada pelo feixe do laser é executada pelo microcomputador que controla os motores de passo e o chopper.

### V.3 - ANÁLISE DOS PADRÕES LITOGRÁFICOS GERADOS

Com a finalidade de testar e caracterizar em uma primeira etapa o sistema litográfico como um todo, além de verificar a maior ou menor concordância da expressão (IV-43), realizou-se a fotografação de linhas através da varredura do feixe do laser sobre a placa fotográfica, empregando lentes objetivas de diferentes magnitudes e conseqüentemente diferentes dimensões do spot no foco do sistema, fazendo-se também a potência do feixe laser variar de maneira controlada, através da utilização de filtros ópticos, de forma a pesquisar a tolerância do processo coerente às variações dos principais parâmetros que o afetam. Estes resultados são analisados a seguir:

a) Na geração deste primeiro padrão litográfico, Fig. (V.2), foram as seguintes as condições experimentais:

Potência estimada do laser sobre a placa,  $P_L = 15 \mu\text{W}$ . Razão diâmetro/comprimento focal para a objetiva empregada,  $d/f = 0,1$ . Estimando-se o diâmetro inicial do feixe  $d \approx 5 \text{ mm}$ , obtêm-se para o comprimento focal:  $f \approx 50 \text{ mm}$ . Portanto, o raio do spot do laser ( $r_s$ ) no foco do sistema óptico, segundo a expressão (IV-14), será:  $r_s \approx 4 \mu\text{m}$ . Empregando-se a definição do raio do spot (capítulo IV), na expressão (IV-1) para a distribuição de potência do laser, encontra-se em primeira aproximação para o parâmetro (a), o valor:  $a \approx 1,4 \mu\text{m}$ . A velocidade determinada para o deslocamento da mesa foi:  $v \approx 118 \mu\text{m/s}$ .

Substituindo-se os valores anteriores na expressão (IV-49), obtêm-se, para o perfil de densidade óptica, a expressão:

$$D(y) \approx 3,45 \cdot 10^8 \cdot e^{-0,38 \cdot y^2}, \quad p/ y \text{ em } |\mu\text{m}|. \quad (\text{V-1})$$

Portanto, para a densidade óptica  $D = 0,3$ , tem-se  $y \approx 7,5 \mu\text{m}$ , logo a largura

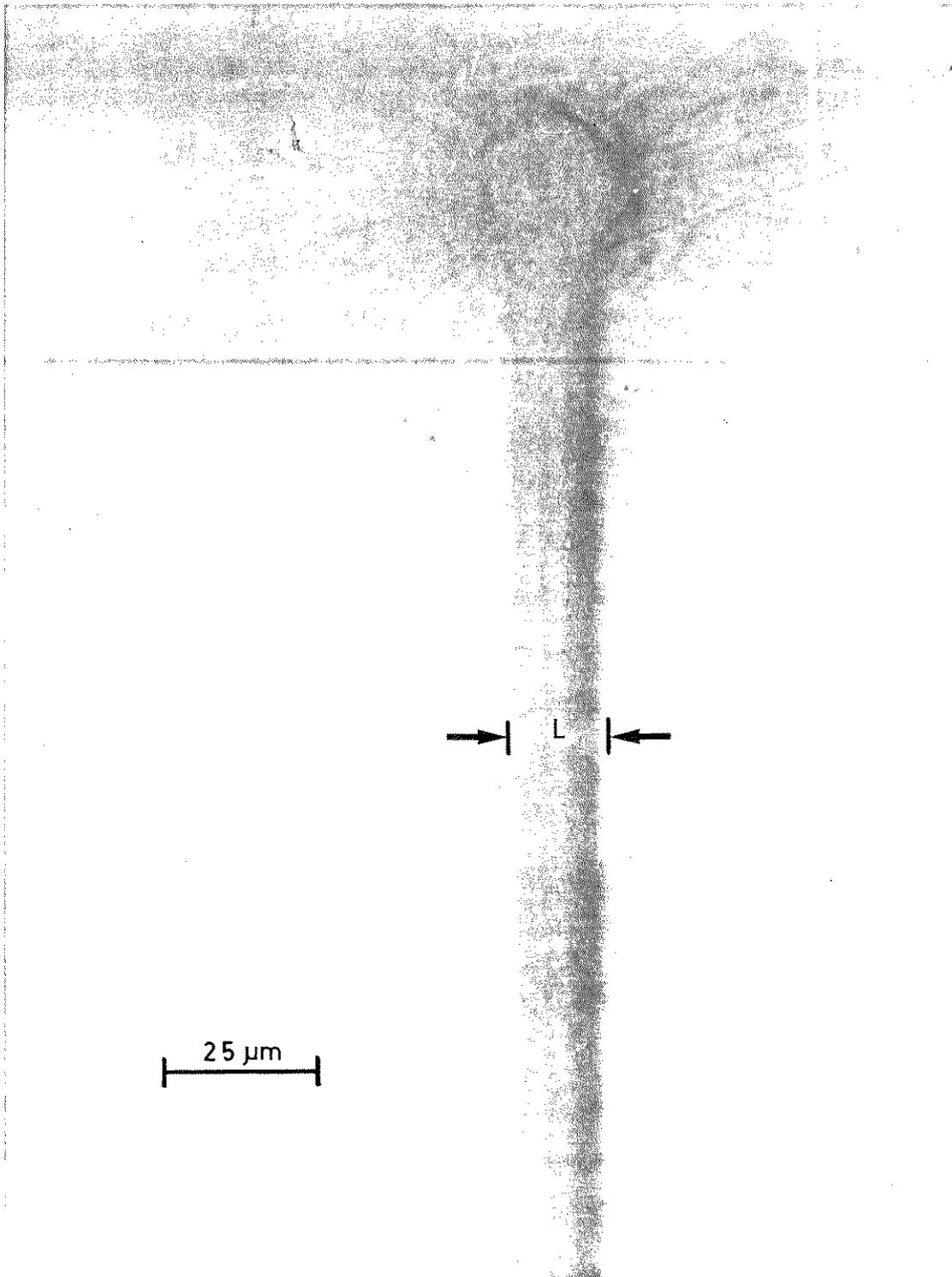


Fig. (V.2) - Microfotografia da linha gerada pela técnica de fotolitografia coerente. A largura da linha está estimada em:  $L - 17 \mu\text{m}$ . A região circular deve-se à exposição ao spot do laser, enquanto a placa permaneceu imóvel.

esperada para a linha produzida, situa-se em torno de  $L \approx 15 \mu\text{m}$ , enquanto o valor experimental estimado a partir da microfotografia está em torno de  $L \approx 17 \mu\text{m}$ , o que implica em um erro percentual de  $\sim 12\%$  em relação ao valor calculado.

Para a densidade óptica a partir da qual a emulsão fotográfica deve começar a saturar, ou seja  $D = 2$ , tem-se  $y \approx 7,1 \mu\text{m}$ . A julgar pela validade da expressão (V-1), o gradiente médio do perfil de densidade óptica, na região de declive, será aproximadamente de:  $|\nabla D| \approx 4,25 \mu\text{m}^{-1}$ , significando uma porcentagem em relação a largura total da linha gerada (tomando o valor de  $15 \mu\text{m}$ ) de  $\sim 2,5\%$ . Isto é, apenas as bordas da linha que juntas perfazem 5% da largura total, não apresentam uma densidade óptica "constante", ou seja, não estão saturadas.

b) Neste segundo padrão, Fig. (V.3), a potência do laser foi mantida a mesma que a anterior ( $P_L = 15 \mu\text{W}$ ), no entanto, a objetiva utilizada agora apresentava a relação  $d/f = 0,25$ , o que implica em um comprimento focal  $f \approx 20 \text{ mm}$ , obtendo-se então para o raio do spot no foco do sistema, o valor  $r_s \approx 1,6 \mu\text{m}$  e para o parâmetro (a) o valor  $a \approx 0,57 \mu\text{m}$ , sendo que a velocidade também foi mantida constante ( $v \approx 118 \mu\text{m/s}$ ).

Substituindo-se os valores encontrados anteriormente na expressão (IV-49), obtém-se:

$$D(y) \approx 3,1 \cdot 10^{10} \cdot e^{-2,31 \cdot y^2}, \quad p/ y \text{ em } |\mu\text{m}|. \quad (\text{V-2})$$

Assim, para a densidade óptica  $D = 0,3$ , encontra-se  $y \approx 3,3 \mu\text{m}$ , ou seja, a largura da linha esperada  $L \approx 6,6 \mu\text{m}$ . Enquanto o valor experimental estimado foi  $L \approx 7 \mu\text{m}$ . Logo, o erro percentual situou-se em torno de 6% em relação ao valor calculado.

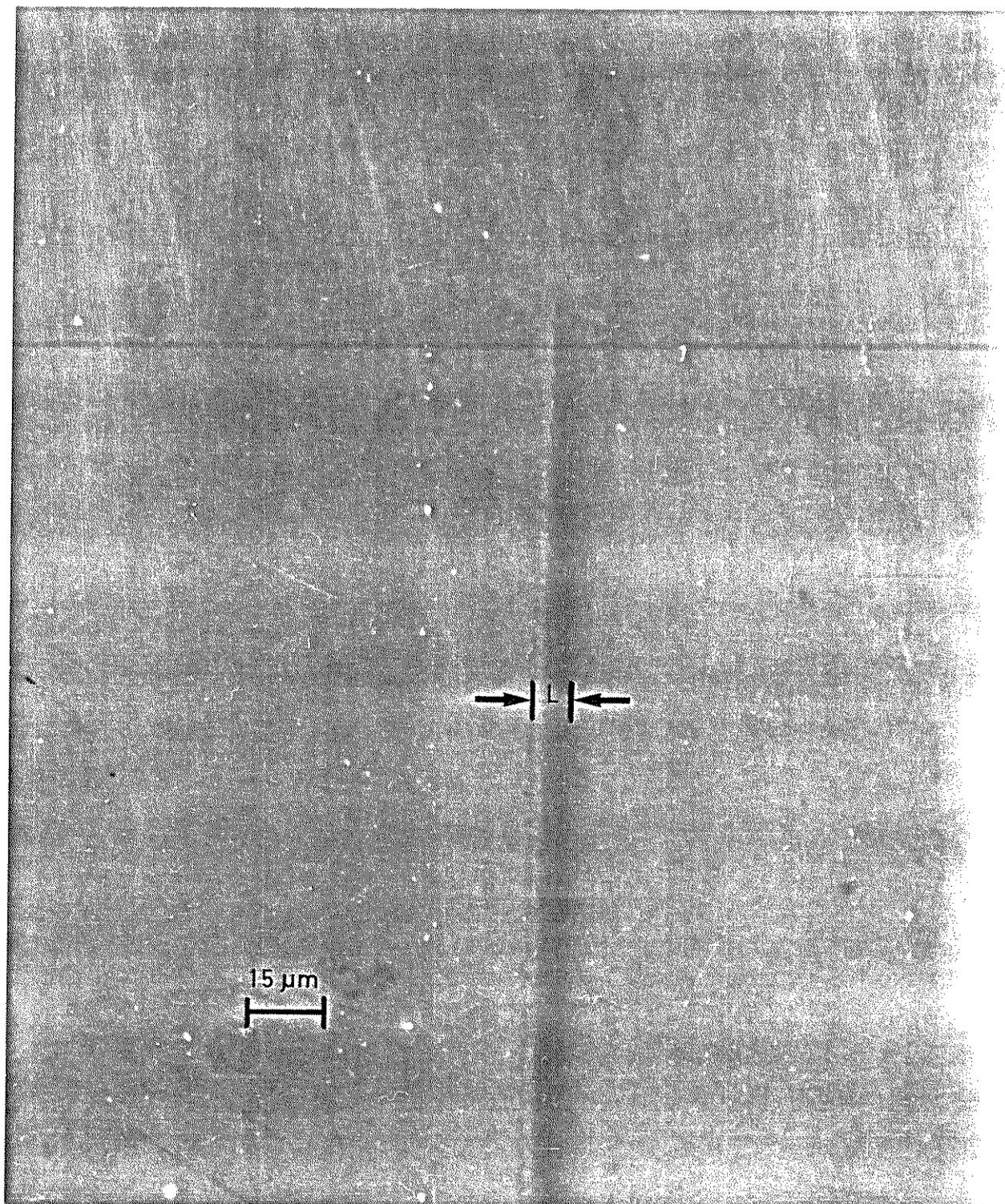


Fig. (V.3) - Microfotografia da linha produzida pelo feixe do laser com uma potência de  $15 \mu\text{w}$ . A largura da linha está estimada em torno de  $\sim 7 \mu\text{m}$ .

Para densidade óptica  $D = 2$ , encontra-se  $y \approx 3,2 \mu\text{m}$ , implicando em um gradiente médio da densidade óptica na extremidade da linha gerada:  $|\nabla D| \approx 17 \mu\text{m}^{-1}$ . Logo, a percentagem entre a extensão de ambas as bordas e a largura total da linha perfazem conseqüentemente  $\sim 3\%$ . Este resultado quando comparado com o obtido anteriormente, nos mostra uma relação de contrastes cada vez mais acentuada, à medida que as dimensões das linhas produzidas diminuem. Apresentando-se, portanto, como uma característica extremamente desejável, quando o que se pretende gerar, são linhas ultra-finas, com altíssima resolução e uma relação de contraste a mais otimizada possível.

c) Na gravação destas linhas, conforme se vê na microfotografia óptica, Fig.

(V.4), teve-se como objetivo alcançar uma alta resolução com um excelente contraste. Para este fim, procurou-se ajustar a potência do feixe do laser ( $P_L \sim 0,1 \mu\text{W}$ ) com a dimensão do spot formado a partir do emprego da objetiva de maior resolução, ou seja, a relação  $d/f = 0,65$ , implicando em um raio do spot  $r_s \approx 0,62 \mu\text{m}$  e um parâmetro  $a \approx 0,22 \mu\text{m}$ . A descrição matemática é feita através da expressão (IV-49), empregando-se os parâmetros já determinados, sendo que novamente a velocidade não foi alterada ( $v \approx 118 \mu\text{m/s}$ ), encontrando-se então, para o perfil de densidade óptica da linha gerada, a expressão:

$$D(y) \approx 1,06 \cdot 10^6 \cdot e^{-15,50 \cdot y^2}, \quad p/y \text{ em } |\mu\text{m}|. \quad (\text{V-3})$$

A partir desta expressão, estimou-se para a densidade óptica  $D = 0,3$  o valor correspondente para a posição  $y \approx 0,98 \mu\text{m}$ , implicando em uma largura de linha  $L \approx 1,96 \mu\text{m}$ .

As linhas geradas, também foram observadas por microscopia eletrônica, conforme Fig. (V.5). Isto tornou-se necessário devido à microscopia óptica não apresentar resolução suficiente para a avaliação da largura das li-

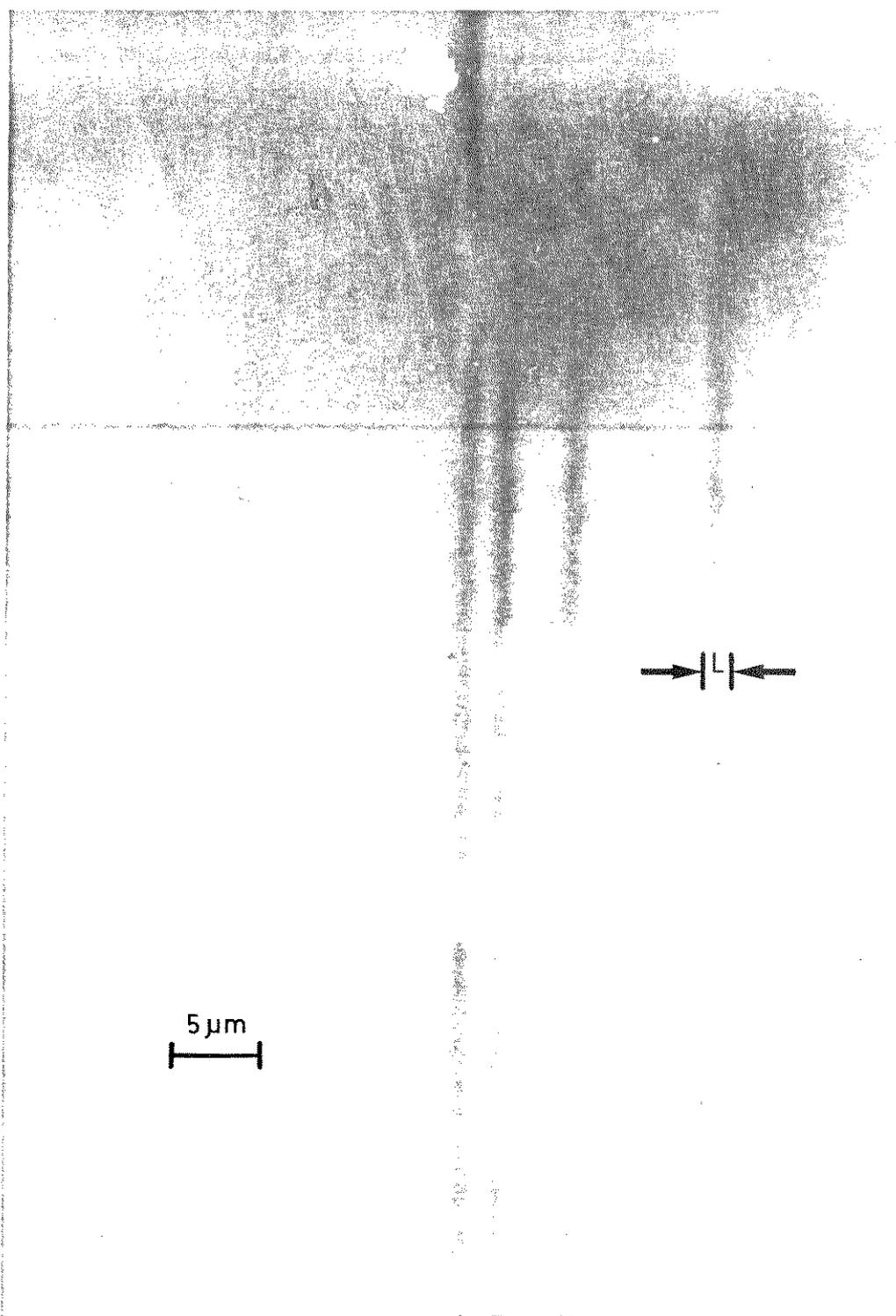


Fig. (V.4) - Microfotografia óptica das linhas produzidas pelo feixe do laser com uma potência de  $\sim 0,1 \mu\text{w}$ . Devido às dimensões reduzidas dos padrões, há uma incerteza na definição precisa da largura dos mesmos, pois encontram-se no limite de difração óptica do microscópio.

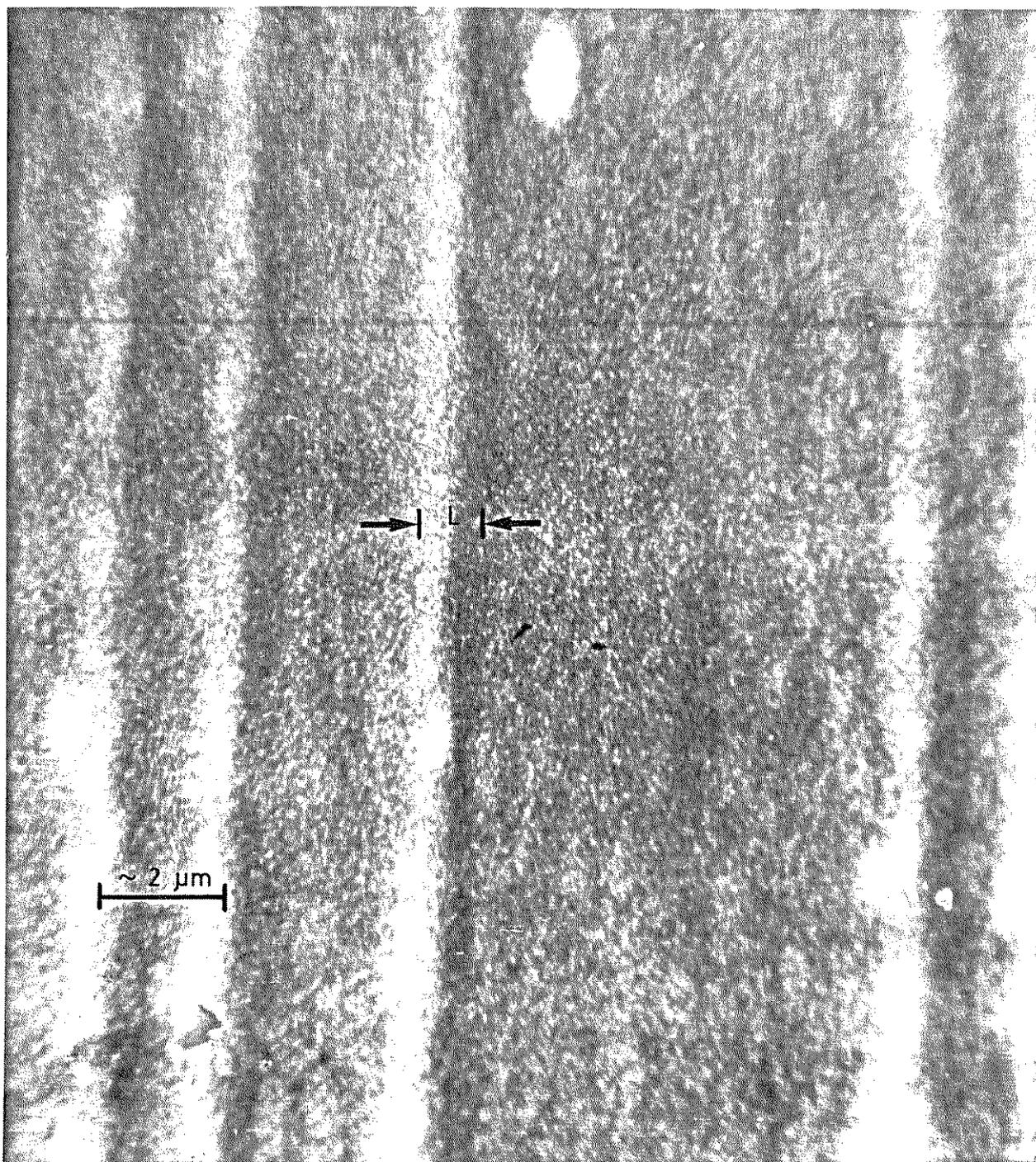


Fig. (V.5) - Microfotografia obtida a partir de um microscópio eletrônico de varredura. As linhas em relevo são estimadas em:  $L - 1 \mu\text{m}$ . Depositou-se por evaporação um filme de Alumínio de  $\sim 0,1 \mu\text{m}$  de espessura de forma a assegurar um bom contato elétrico.

nhas. Para tanto, empregou-se um microscópio eletrônico de varredura, o que tornou necessária a metalização da superfície da máscara com um filme fino de Alumínio ( $\sim 0,1 \mu\text{m}$ ), de maneira a assegurar um bom contato elétrico. A partir disto, observou-se que as linhas apresentavam um pequeno relevo em relação ao resto da superfície, sendo então a partir deste que se fez uma primeira estimativa da largura das linhas, ou seja  $L \sim 1 \mu\text{m}$ .

Quando se compara este valor com o fornecido pela expressão (V-3), nota-se uma discrepância entre ambos, isto é, um erro percentual de  $\sim 100\%$  em relação ao valor calculado. No entanto, deve-se ter em conta, neste momento, a natureza do processo de revelação da placa fotográfica, conforme foi referido anteriormente, em que ocorre durante o mesmo uma redução da camada da emulsão fotográfica, inicialmente de  $6 \mu\text{m}$ , para algo em torno de  $4 \mu\text{m}$  após o processamento. Isto se passa devido à ação do agente revelador sobre a emulsão fotográfica, especialmente nas regiões não sensibilizadas pela luz, as quais sofrem muito mais intensamente a ação erosiva do que as partes sensibilizadas, nas quais os grãos cristalinos encontram-se mais "protegidos", devido à presença de átomos de Prata em sua superfície. A este fato deve-se o aparecimento do relevo nos padrões gravados. É de se supor, portanto, que nem toda a imagem sensibilizada haja sido posta em relevo pelo revelador, de forma que uma parte da mesma (as extremidades) encontre-se ao mesmo nível e imersa na camada da emulsão fotográfica circundante. Logo, o que o modelo estaria descrevendo, seria esta largura de linha total e não apenas a porção que se sobressai em relação ao restante. Esta poderia ser, portanto, uma das possíveis explicações para a discrepância observada.

Observa-se também na Fig. (V.4), no início das linhas gravadas, manchas aproximadamente circulares, com um diâmetro de três a quatro vezes maior que a largura das linhas. Estas manchas foram produzidas a partir da permanência do spot do laser por um tempo prolongado sobre a placa fotográfica an

tes do início do deslocamento. Este resultado é bastante significativo, quando se pondera em termos do processo de gravação convencional por laser (absorção a um fóton), em que a largura das linhas produzidas são aproximadamente da mesma dimensão que o spot gerador e onde o efeito de formação de halo e sobreposição de imagens de padrões adjacentes são fatores determinantes da resolução máxima alcançável, além do aparecimento de raias a partir da região de incidência do laser, devido à reflexão especular nas microfacetas cristalinas e nas interfaces entre os materiais que constituem a emulsão. Tal fato parece não ocorrer dentro do processo de absorção coerente, devido às suas características intrínsecas, que atenuam ou mesmo suprimem tais efeitos, quando empregado nas condições ótimas para um desempenho correspondente, sendo que fora destas condições os seus resultados tendem a reproduzir em maior ou menor grau, os efeitos observados no processo não coerente.

#### V.4 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados apresentados demonstram um amplo intervalo de validade da expressão (IV-44), a qual, tendo sido estabelecida a partir de padrões com dimensões milimétricas, estendeu-se próximo ao limite submicrométrico, onde então uma gama de efeitos inerentes ao processo fotográfico, as características físicas da placa fotográfica e a natureza da radiação empregada, até então não significativos, passam a ter um papel preponderante. No entanto, através da análise realizada, pôde-se verificar uma excelente concordância na faixa de dimensões micrométricas, dos resultados experimentais com os preditos pelo modelo fenomenológico. Esta concordância, embora limitada aos erros e às dificuldades associados à técnica de medição, nos possibilita uma inferência das condições e estabelecimento dos principais parâmetros do processo, tais como dimensão do spot do laser, potência do feixe e velocidade

de varredura, necessários à geração de um determinado padrão com características específicas e tolerâncias dimensionais pré-determinadas.

Quando o objetivo se torna gerar linhas com largura da ordem de  $1\ \mu\text{m}$  ou menor, as condições descritas pelo modelamento fenomenológico aproximam-se de um limiar. Além do efeito de erosão da emulsão fotográfica pela atuação do revelador, tem-se também o limite das características físicas da emulsão fotográfica utilizada, ou seja, como esta é composta de grãos cristalinos empregados em processos de alta resolução, a especificação estabelece uma granulação  $< 0,2\ \mu\text{m}$  (2000 linhas por mm), o que implica que a largura da linha tende a se aproximar da mesma ordem de grandeza que o tamanho do grão que a constitui. Este fato conduz a efeitos de descontinuidade na imagem gravada, além de uma indefinição nas bordas da linha da mesma ordem de grandeza do tamanho do grão. Portanto, para alcançar-se uma resolução ainda mais alta faz-se necessária a utilização de placas de altíssima resolução, do tipo empregado em holografia (3500 linhas por mm).

Um outro aspecto que se apresenta, relaciona-se ao espalhamento de luz pelos grãos cristalinos, pois o total de luz espalhada está relacionado ao tamanho do grão na emulsão, Ref. [III.4], pág. 434, de forma que a princípio, quanto menor o grão, menor será a luz espalhada. No entanto, o comprimento de onda da radiação empregada para exposição, afeta também o espalhamento, mas este fator é usualmente desprezível em emulsões de alta resolução, uma vez que a dimensão do grão seja uma fração deste comprimento de onda. Enquanto os efeitos de difração são minimizados pelo uso de comprimentos de onda mais curtos, a gravação de um padrão geométrico cada vez menor não pode ser produzida simplesmente pelo emprego de comprimentos de onda menores. A condição infortuna é que o espalhamento na emulsão aumenta rapidamente quando o comprimento de onda e a dimensão do grão aproximam-se da igualdade e, conseqüentemente, o aumento de resolução esperado pela diminuição da difra-

ção não é alcançado. Por outro lado, sabe-se, teoricamente, que o menor tamanho de foco de laser possível em um sistema óptico ideal, é da ordem do comprimento de onda da radiação empregada ( $\sim 0,63 \mu\text{m} \rightarrow E_g \approx 1,96 \text{ eV}$  p/ o laser de HeNe), e conseqüentemente, quanto maior o comprimento de onda empregado, maior será o diâmetro do spot produzido e menor a resolução alcançada. Portanto, estas duas condições opostas para uma alta resolução, ou seja, maior comprimento de onda, implicando em menor espalhamento e menor comprimento de onda, implicando em um spot menor, aliadas à condição de que o processo deve ser coerente (energia do fóton menor que o gap do cristal), nos conduzem a uma solução na qual o comprimento de onda do laser de HeNe satisfaz idealmente quando a emulsão fotográfica utilizada tem como seu elemento fotosensível cristais de AgBr ( $E_g \approx 2,5 \text{ eV}$ ).

A dificuldade que ainda permaneceria seria em relação a uma medição ainda mais precisa da largura das linhas fotogeradas, quando as dimensões destas se aproximam de  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Uma possibilidade poderia ser o emprego de uma rede de difração lamelar como um dispositivo óptico para metrologia de precisão, Ref. [V.1], de forma que o processo de litografia coerente pudesse ser melhor caracterizado no limite submicrométrico. Para isto, faz-se necessário que o sistema litográfico esteja operacional como um todo, ou seja, automatizado, de maneira que o processo de geração da rede de difração possa ser executado por um programa específico via microcomputador. O desenvolvimento de tal sistema foi completado recentemente, sendo este um dos próximos resultados a ser alcançado.

Uma medida efetiva das dimensões de uma rede de difração com características quase submicrométricas, poderia fornecer os subsídios experimentais necessários à verificação da expressão fenomenológica (IV-48) e, caso fosse necessário, introduzir-se-ia na expressão os fatores de ajuste que dariam conta de maneira efetiva da gama de efeitos que ocorrem nestas dimensões,

possibilitando a descrição do perfil sensibilizado também neste intervalo dimensional.

As máscaras geradas teriam também uma importância crucial na pesquisa da fotorrepetição de padrões de alta resolução, através do emprego de fontes luminosas não convencionais, tais como lasers de  $N_2$ , vapor de Hg e Excimer ou radiação de Síncrotron, conforme Refs. [V.2, V.3]. Também com este propósito, desenvolvemos todo um sistema litográfico voltado para a fotorrepetição por contato, baseado em um laser de  $N_2$ , que se caracteriza por apresentar um comprimento de onda bastante curto ( $\lambda \approx 337,1 \text{ nm}$ ), na região do ultra-violeta, o que minimiza os efeitos de difração. Desenvolveu-se, paralelamente, todo um sistema óptico adequado ao laser, assim como toda a instrumentação necessária para tal fim. Esta, portanto, apresenta-se como uma possibilidade futura de continuidade do trabalho até aqui desenvolvido, apresentando-se bastante promissora, tanto no seu aspecto de pesquisa tecnológica, quanto no de pesquisa básica propriamente.

Conclui-se, portanto, que o resultado alcançado pela técnica de litografia coerente, mostra-se particularmente interessante quando se pensa na última etapa de metalização de um circuito integrado, pois os circuitos integrados comerciais atuais apresentam linhas mínimas de  $\sim 3 \mu\text{m}$ . Portanto, o tamanho do menor canal de transistor MOS possível de existir nestes circuitos seria  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ , isto é, ocuparia uma área mínima de  $9 \mu\text{m}^2$ , enquanto que com a técnica desenvolvida, esta área mínima poderia ser algo em torno de  $1 \mu\text{m}^2$ , e portanto, teríamos conseguido um fator de integração 9 vezes maior.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- |V. 1| Mendes, G.F., (1984), "*Litografia na Microeletrônica - Rede de difração para controle e otimização de processos*", Tese de Doutorado, FEE/UNICAMP.
- |V. 2| Carpi, E.L., Mōl, A.W., Baranauskas, V., (1986), "*Construção de um laser de vapor de Mercúrio*". Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo. Vol. 6, n9s 1 e 2, p. 161.
- |V. 3| Rice, S., Jain, K., (1984), "*Direct high - Resolution excimer laser photoetching*". J. Appl. Phys. A 33, 195-198.

## APÊNDICE

## INSTRUMENTAÇÃO DESENVOLVIDA PARA O SISTEMA LITOGRAFICO

Para alcançar-se os fins anteriormente descritos, fez-se necessário o desenvolvimento de um sistema fotolitográfico de altíssima resolução para a gravação dos padrões geométricos sobre uma placa fotográfica. Este sistema constituiu-se basicamente de um Laser de HeNe, um microscópio óptico conjugado a um sistema móvel x-y-z, acionado por motores de passo controlados por um microcomputador e de instrumentos e dispositivos específicos:

## 1. MICROCOMPUTADOR PADRÃO APPLE II

O grupo de Lasers e Aplicações recebeu em regime de comodato um microcomputador (APII-UNITRON), para o desenvolvimento de Hardware e de Software necessários ao projeto do sistema.

O microcomputador Apple possui em seu interior conectores (slots) para circuitos impressos, que dão acesso ao seu barramento de dados e de endereços, assim como aos sinais de controle. Estes "slots" permitem a ligação de diversos tipos de periféricos ao barramento. Caso se deseje usar qualquer tipo de circuito, por intermédio do micro, torna-se necessário saber como o software disponível na máquina atua sobre os pinos dos "slots". Com o auxílio de alguma bibliografia, Ref. [A1-A6], e de um osciloscópio de 2 canais, levantou-se as seguintes informações significativas:

- a) O microcomputador trabalha por mapeamento de memória, ou seja, dos 64 K bytes de memória 4 K são destinados à operações de entrada e saída. Os dados entram e/ou saem dos "slots" (periféricos) numa operação, cujos sinais gerados nos barramentos, são idênticos aos de uma leitura ou escrita na memória.

- b) Em BASIC emprega-se o comando POKE *endereço*, *dado*, para escrever o valor numérico representado por (*dado*) na posição de memória definida por (*endereço*).
- c) A leitura é feita de forma semelhante pela instrução N = PEEK (*endereço*), onde o valor lido na posição definida por (*endereço*) é associado à variável N.
- d) Quando do acesso do microprocessador a determinadas posições da memória, via comandos PEEK e/ou POKE, certos sinais de controle (pinos) são habilitados ou desabilitados nos "slots".
- e) O tempo mínimo entre duas operações de entrada e saída, em BASIC, é de 7 ms, o que torna praticamente inviável a atuação em tempo real sem o emprego da linguagem Assembly.

A partir destas informações estruturou-se o projeto da interface em duas partes, de maneira a torná-la versátil e de baixo custo. Construiu-se primeiramente uma interface de uso geral para ser conectada diretamente em um dos "slots" do micro, no interior do mesmo, e a seguir, uma interface de uso específico, ligada ao dispositivo sobre o qual irá atuar. De forma que, para entrar em operação, basta conectar um cabo paralelo entre as interfaces e acionar o programa aplicativo, residente em disco. O motivo principal desta opção foi o custo, evitando despesas em componentes comuns a todas as placas, visto dispormos, para uso imediato, de uma porta paralela de entrada e saída de dados programável, CI 8255 da Intel, que torna a idéia de se criar um sistema reconfigurável relativamente simples. O esquema do circuito desenvolvido é visto na Fig. (A.1), onde o sinal de habilitação escolhido, proveniente do micro, foi o I/O SELECT, uma vez que o mesmo encontra-se presente em todos os "slots", com exceção do 0, sendo ativo para uma ampla gama de



valores endereçáveis. Utilizamos, para a ativação da interface, os seguintes endereços, entre outros, válidos no "slot" 2:

- 49667 , para programar a interface (palavra de comando)
- 49666 , para selecionar a porta C
- 49665 , para selecionar a porta B
- 49664 , para selecionar a porta A

Após ligar a alimentação da interface, é imprescindível uma palavra de comando, sem a qual a interface permanece no modo RESET. Esta palavra de comando define o modo e o tipo de funcionamento para cada porta, no caso as portas A, B e C.

Tem-se, a seguir, o exemplo de um programa em BASIC, que comanda o acionamento de um motor de passos, através dos 4 bits menos significativos da porta A. A sequência numérica na saída da porta, define o modo de operação do motor, no caso o modo "WAVE DRIVE", Ref. |A.4|:

```
5  REM MOTION
10  N = 49664
15  POKE 49667 , 128
20  POKE N , 15
25  POKE N , 14
30  POKE N , 12
35  POKE N , 8
40  POKE N , 0
45  POKE N , 1
50  POKE N , 3
55  POKE N , 7
60  GOTO 20
```

Esta interface foi construída e testada, vide Fotos. (A.1 e A.2), sendo facilmente controlada pelo barramento do microcomputador (microprocessador 6502).

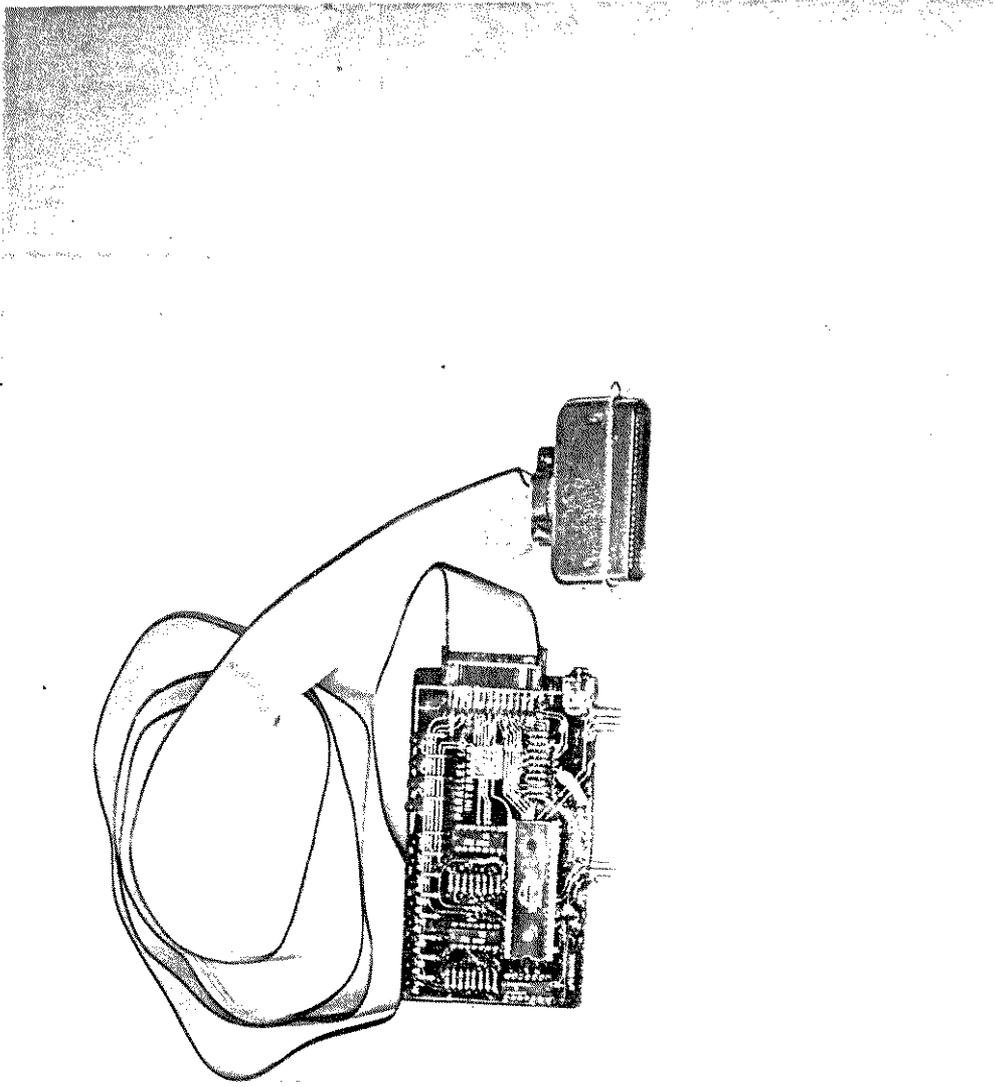
## 2. EXCITADOR DOS MOTORES DE PASSO

Este instrumento constitui-se de várias placas de circuito impresso para acionamento dos motores de passo, sendo que estas são constituídas de blocos básicos de circuitos, Fig. (A.2), que se repetem e são responsáveis pelo acionamento individual de cada um dos estatores (enrolamentos) que compõem o motor. Isto se passa através da conexão dos terminais do enrolamento aos pontos 1 e 2 do circuito que por sua vez são percorridos por uma corrente elétrica originada a partir do acionamento dos transistores pelo sinal proveniente do micro, através da interface. A rotação do motor é estabelecida em última instância pela alternância de sentido no percurso da corrente de  $1 \rightarrow 2$  e de  $2 \rightarrow 1$ , a qual é determinada pelo sinal que se apresenta, por exemplo no bit  $A_0$ . Este tipo de circuito de excitação é para o emprego específico em motores de passo bipolar de quatro fases, Ref. [A.7].

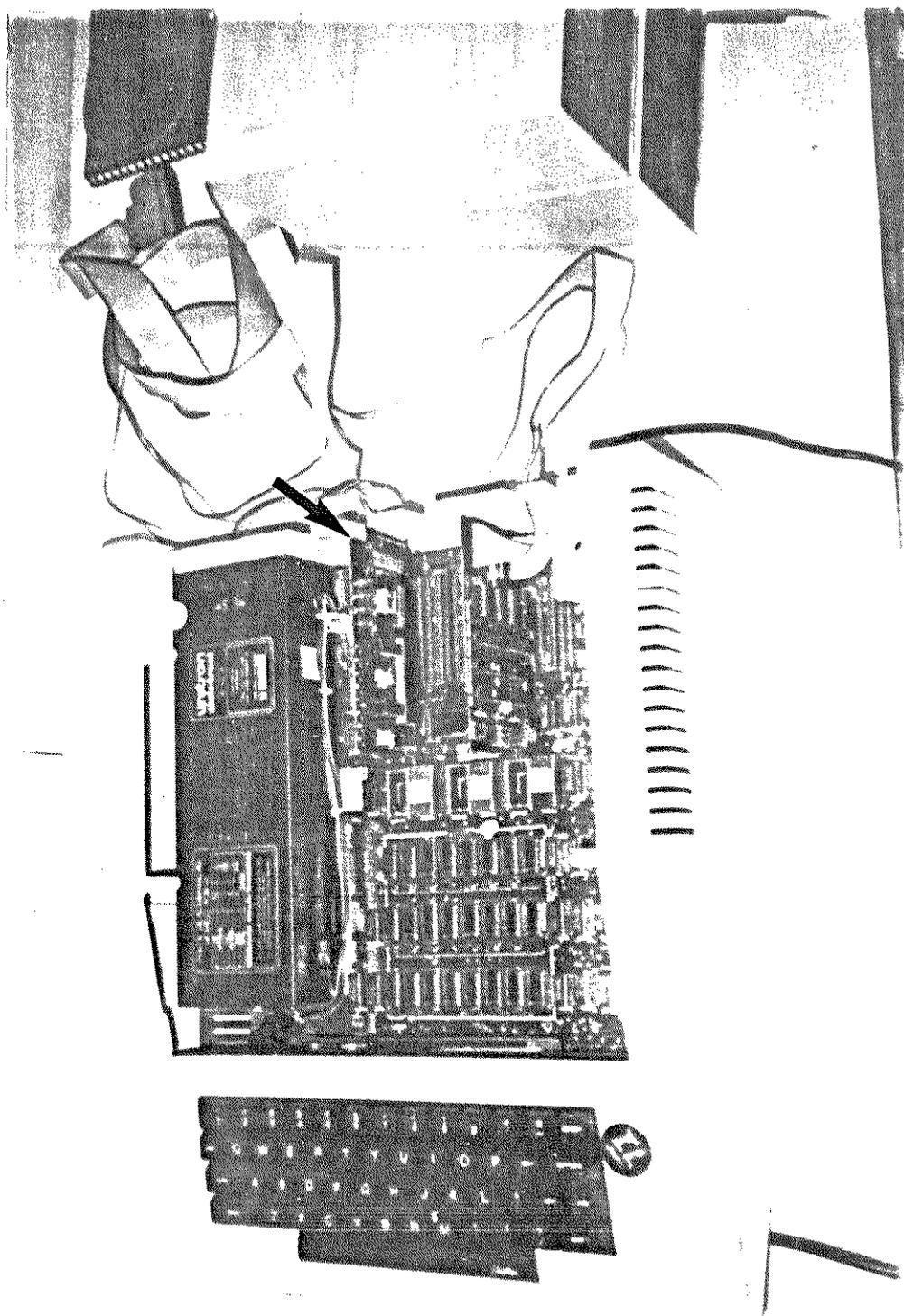
As placas excitadoras podem ser controladas através de um circuito local via conexão com uma chave manual (Joy-Stick), ou pelo micro via conexão por um cabo paralelo, conforme Fotog. (A.3).

## 3. MESA x-y-z

Esta constitui-se na parte mais delicada do sistema litográfico, pois dela depende essencialmente a repetibilidade e a precisão do mesmo, tendo, conseqüentemente, uma considerável parcela de contribuição na resolução máxima alcançável. Esta estrutura mecânica vem sendo aperfeiçoada em conjunto com a firma OPTRON, através de desenvolvimentos e testes sucessivos.



Fotog. (A.1) - Interface paralela de entrada e saída de dados, baseada no circuito integrado 8255. Tendo sido projetada para funcionar com sinais do barramento padrão Apple II.



Fotog. (A.2) - Vista interior do microcomputador Unitrion-Ap II. Observar a conexão da interface no barramento do micro, através do "slot" 2.

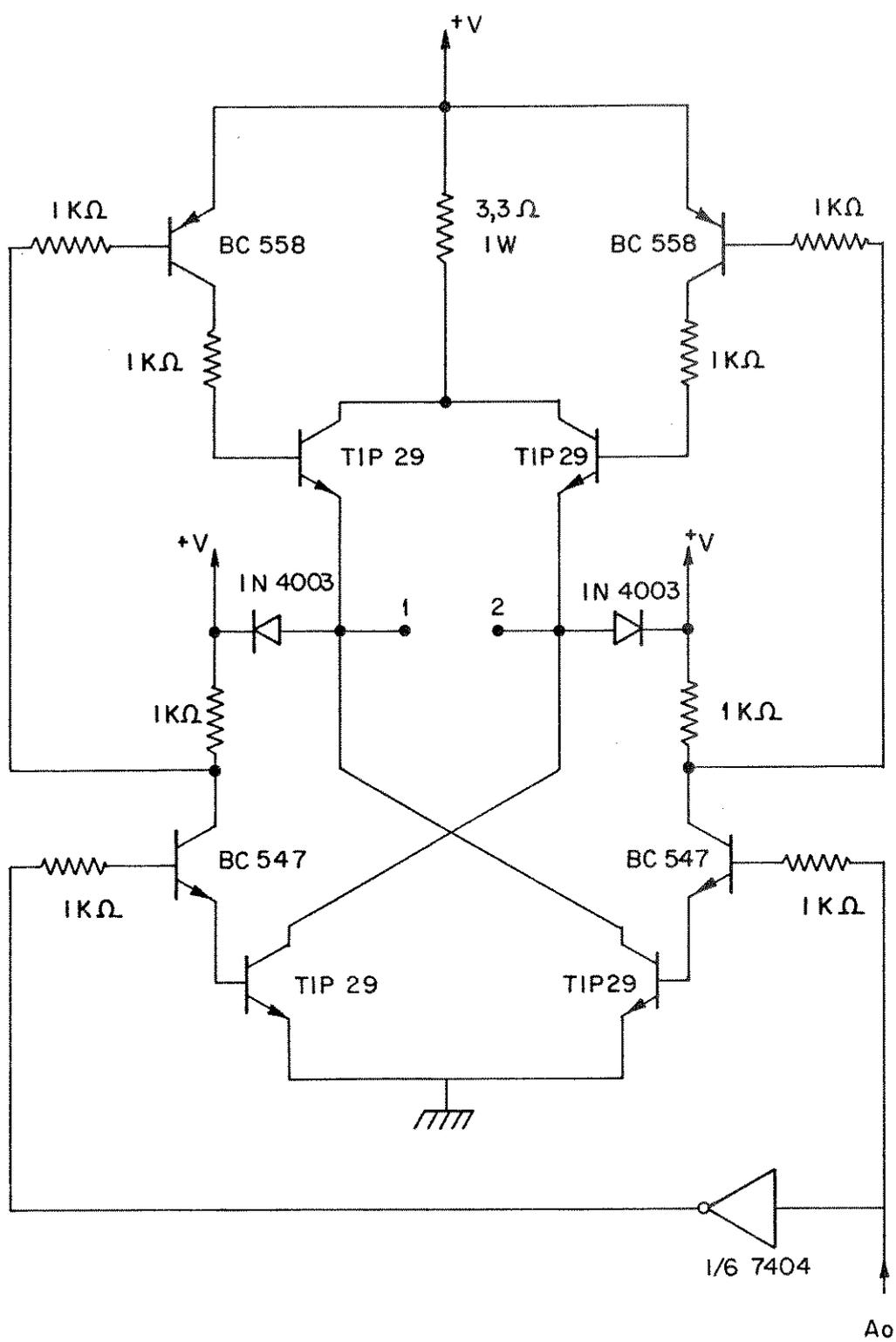
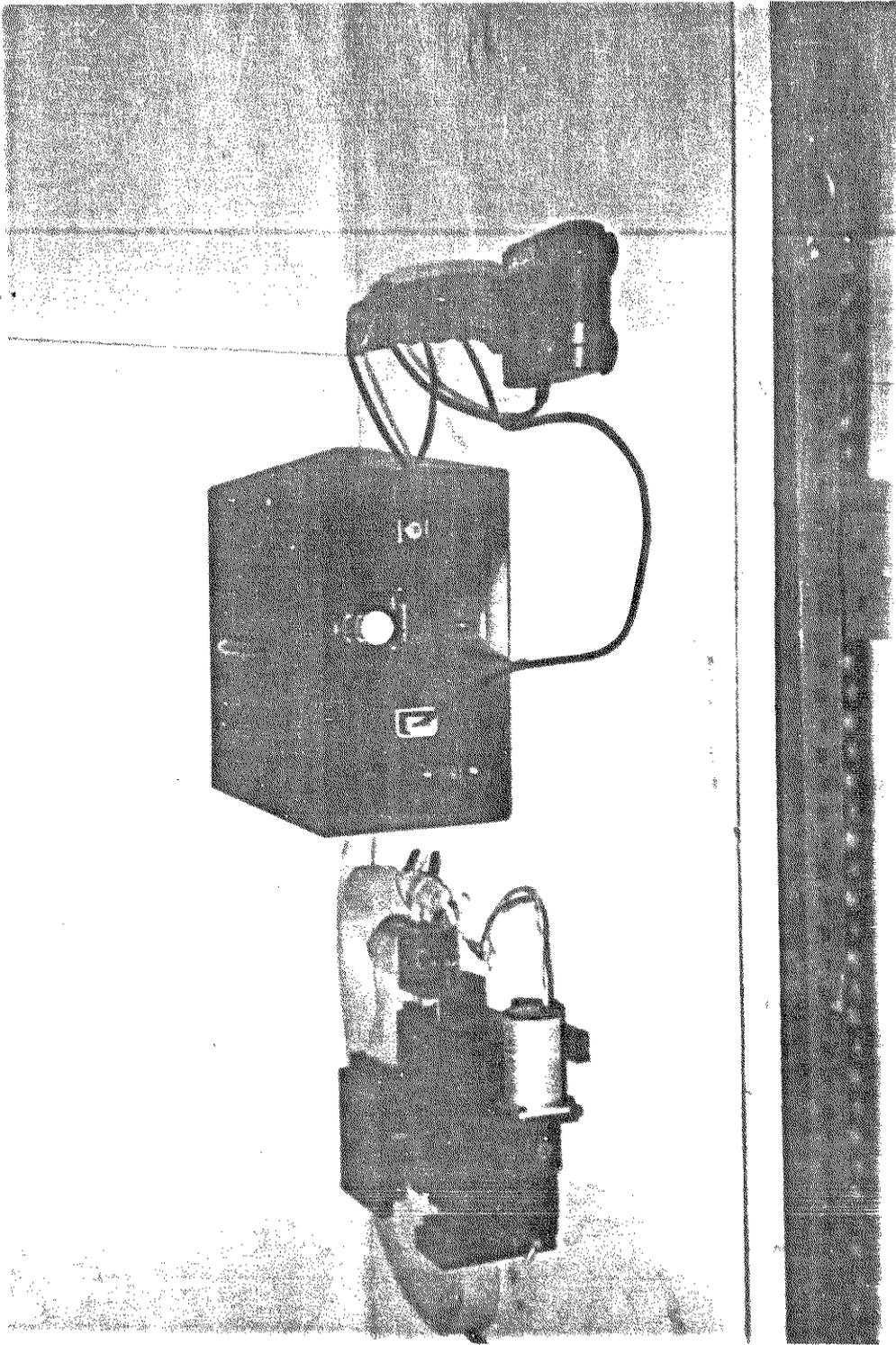


Fig. (A.2) - Bloco básico do circuito de acionamento do motor de passo.



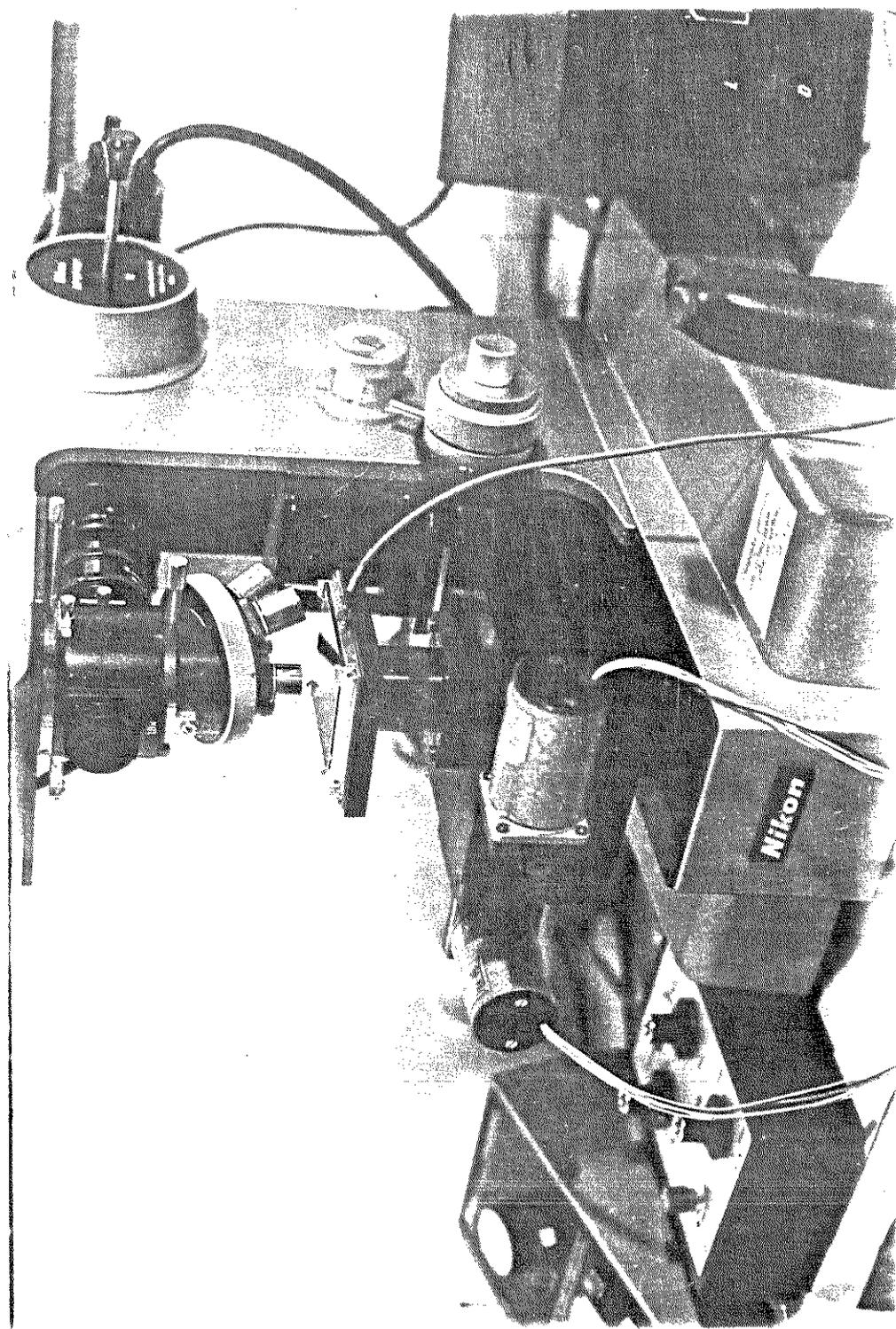
Fotog. (A.3) - Excitador dos motores de passo, chave manual (Joy-Stick) e mesa x-y-z com motor de passo.

Esta mesa compõe-se basicamente de dois transladores horizontais de precisão, superpostos um ao outro, formando um sistema de eixos  $\vec{x}-\vec{y}$ , mais um translador vertical que constitui-se no eixo  $\vec{z}$ . Este conjunto encontra-se sobre uma base móvel apoiada em três pontos, ou seja, uma pequena esfera e dois parafusos com mola, de forma que torna-se possível ajustar a planicidade da placa fotogrãfica em relação ao foco do sistema óptico ao longo de todo o campo de gravação da imagem. Toda esta estrutura mecânica foi projetada em conformidade com as dimensões e o espaçamento disponível no microscópio óptico, ajustando-se perfeitamente bem ao seu suporte, conforme se vê na Fotog. (A.4).

Os deslocamentos ao longo das direções  $\vec{x}-\vec{y}$  são realizados com motores de passo por intermédio de um sistema de engrenagem redutor, isto é, o motor que apresenta uma relação de 96 passos por volta, encontra-se acoplado a uma engrenagem com 21 dentes, que por sua vez, encaixa-se em um parafuso ao longo da direção de movimento, que propicia um deslocamento de 500 mm por volta, obtendo-se, portanto, ao final, um deslocamento mínimo de  $\sim 0,25 \mu\text{m}$  por passo do motor. Por outro lado, o deslocamento ao longo da direção  $\vec{z}$  é realizado manualmente, tendo como finalidade ajustar a placa fotogrãfica ao foco do microscópio.

A velocidade máxima alcançada, sem que houvesse assincronismo entre o motor e os sinais provenientes do micro, foi de  $\sim 200 \mu\text{m}/\text{seg}$ , sendo que para estas velocidades o movimento da mesa se processa de forma contínua. Deve-se ter em conta que a velocidade de operação seja a mais rápida possível e que ainda mantenha as compatibilidades requeridas para o processo de fotografiação de forma repetitiva e que esteja dentro das tolerâncias da precisão desejada, visto que o tempo total de fotogeração de uma máscara, dependendo de sua complexidade, pode elevar-se até a algumas horas.

Os instrumentos de controle diretamente associados à operação da me-



Fotog. (A.4) - Mesa x-y-z, com suporte de retenção a vácuo e placa fotográfica, acoplados ao microscópio óptico (Nikon-Apophot). A placa é disposta no foco do sistema.

sa (modo automático ou manual) podem ser vistos na Fotog. (A.5).

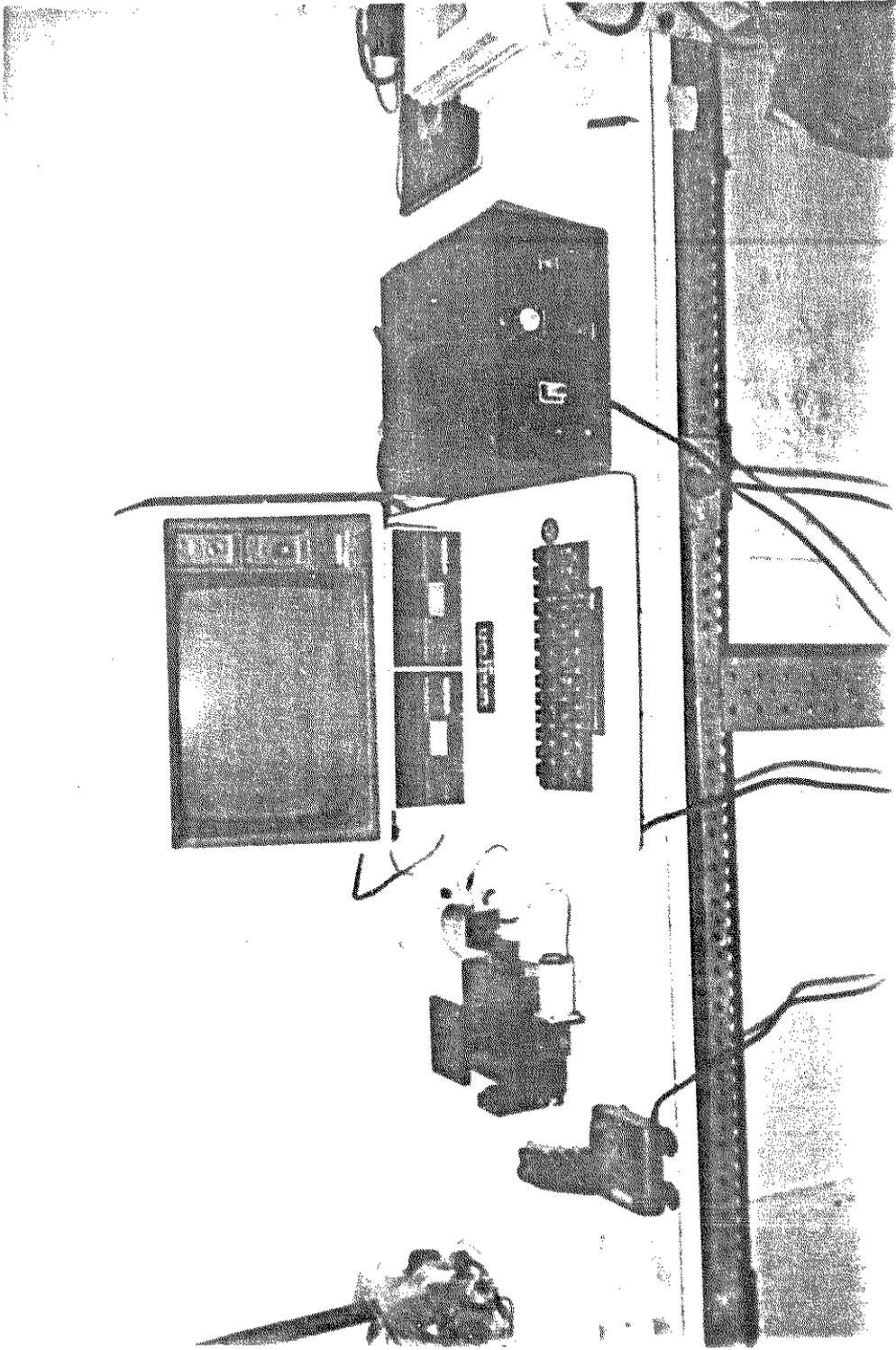
#### 4. SISTEMA DE FIXAÇÃO A VÁCUO PARA PLACA FOTOGRÁFICA

Este sistema compõe-se de uma bomba de sucção, um controlador de linha de vácuo e um suporte de retenção, conforme é apresentado na Fotog. (A.6). Uma vez que a fixação da placa não necessita ser muito intensa, a bomba de vácuo pode ser mecânica e de pequena vazão. O controlador constitui-se basicamente de uma válvula solenóide, que comanda o circuito de vácuo e provê a necessária facilidade de operação do mesmo. O suporte de retenção foi construído em aço inoxidável e constitui-se em uma peça de extrema precisão, apresentando um canal de vácuo interno, além de uma altíssima planicidade, uma vez que a vedação entre a placa e o suporte acontece simplesmente por contato.

Este sistema de fixação, tal como é concebido, faz-se extremamente necessário, já que a fixação da placa fotográfica por outros meios poderia se apresentar danosa à película de emulsão sobre a mesma, além de evitar que a placa sofra trepidações durante o processo de fotografação, o que implicaria em um desalinhamento e numa conseqüente deformação da imagem.

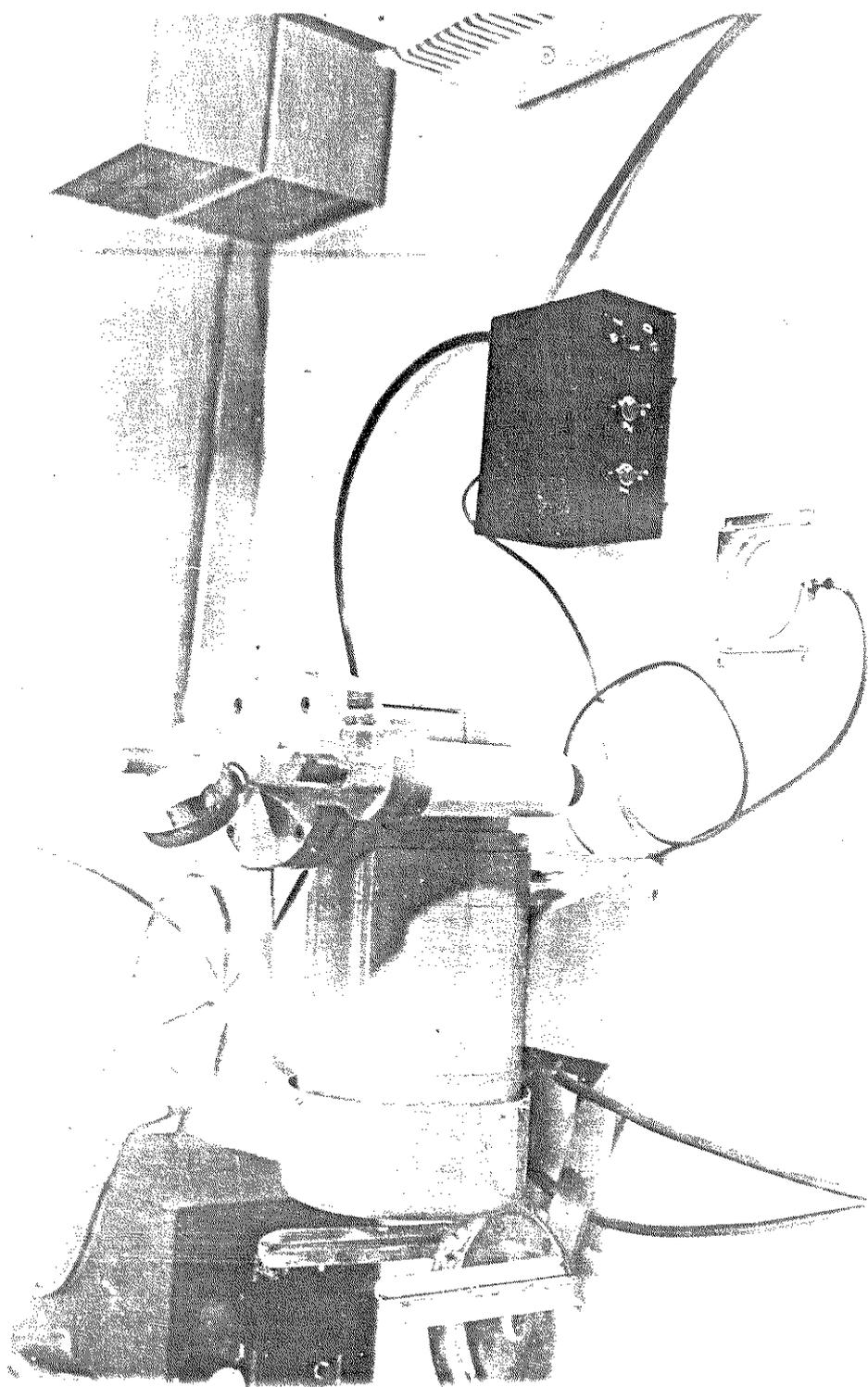
#### 5. SISTEMA DE CHOPPER

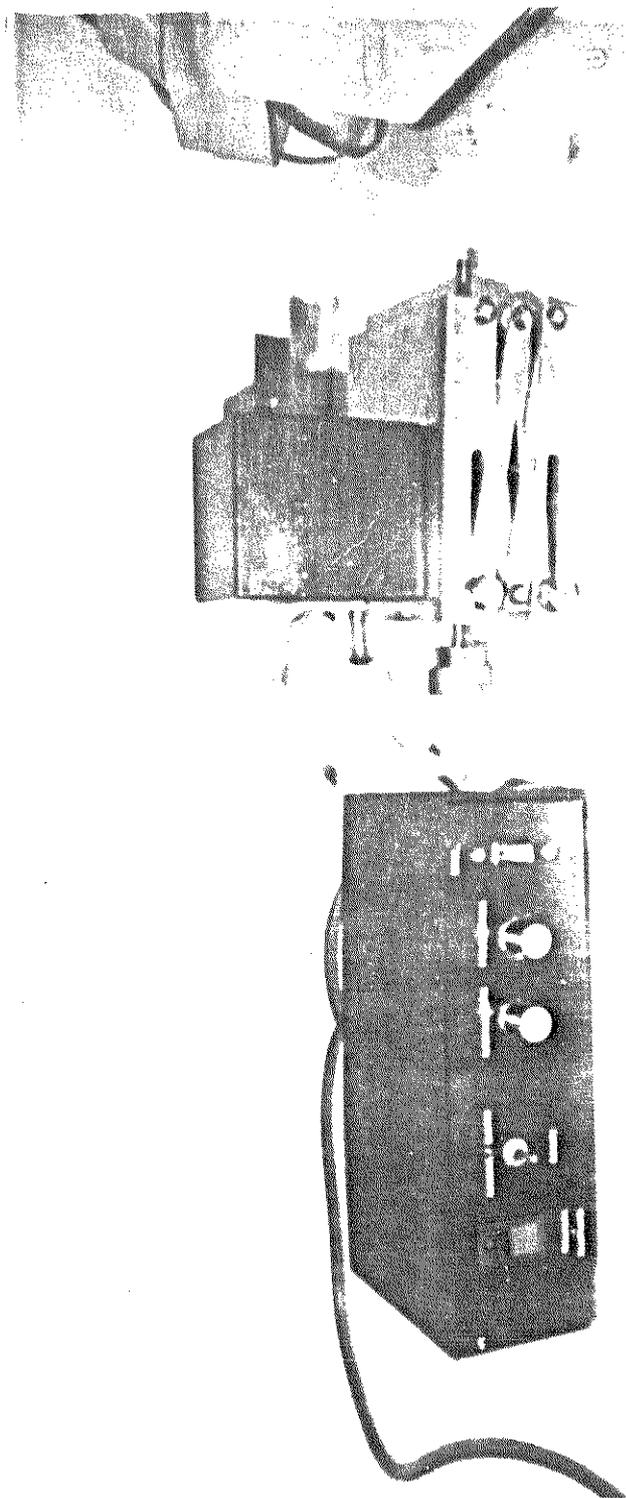
Este sistema é composto do Chopper propriamente e de um instrumento acionador, conforme Fotog. (A.7). O chopper constitui-se de uma chave magnética, que é acionada pela passagem de uma corrente elétrica, produzindo o deslocamento de uma alavanca que eventualmente poderá interromper o feixe do Laser, enquanto que o acionador compõe-se de um circuito de controle local e uma entrada para o sinal proveniente do microcomputador, vide Fig. (A.3), permitindo, então, um acionamento do Chopper, conforme os requerimentos do



Fotog. (A.5) - Visão de conjunto do sistema de microprocessamento, excitador dos motores de passo e mesa x-y-z.

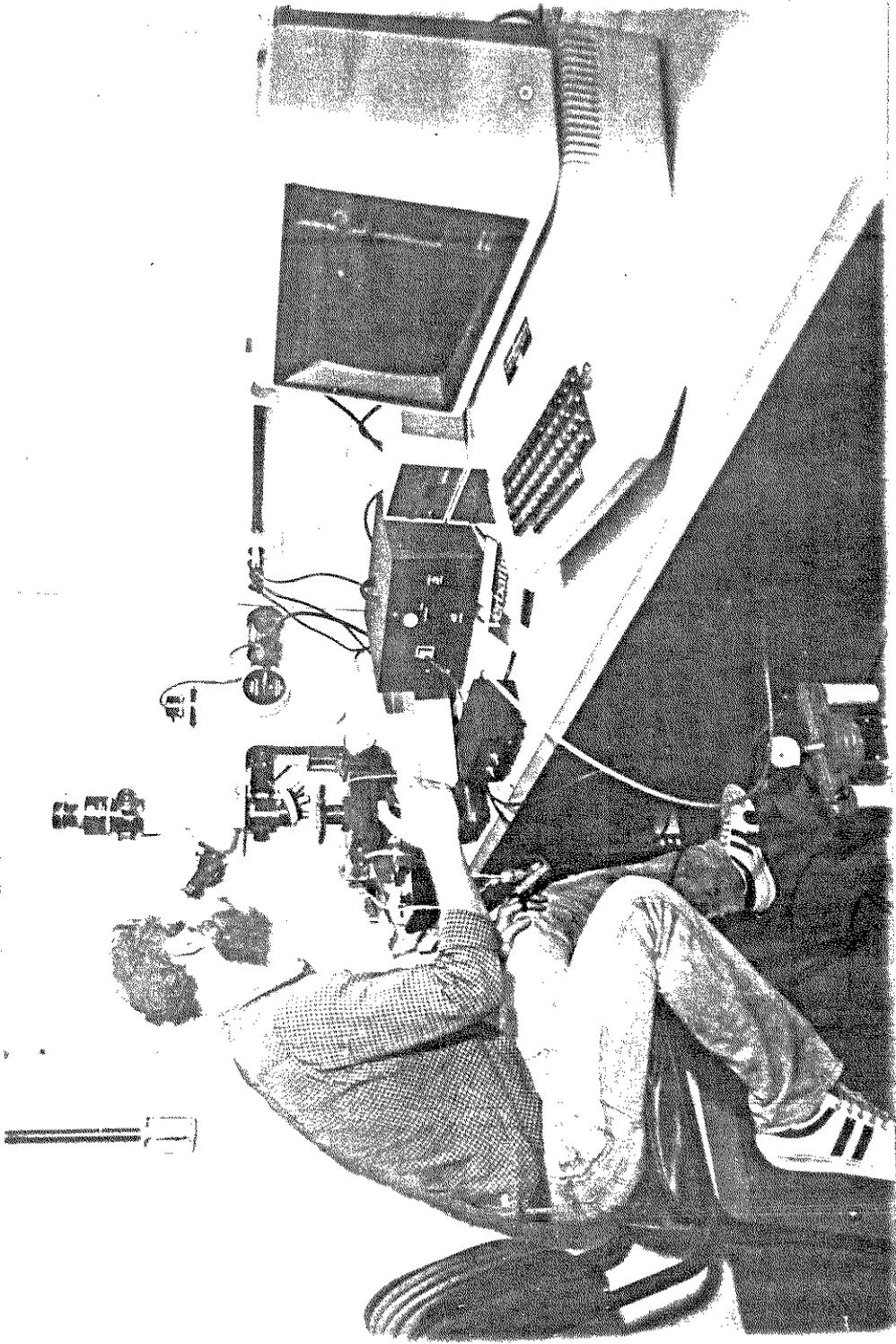
Fotog. (A.6) - Sistema de vácuo para fixação da placa de alta resolução, através de bomba mecânica, válvula solenóide e suporte de retenção.





Fotog. (A.7) - Sistema de Chopper composto de: acionador, alavanca magnética e suporte móvel.





Fotog. (A.8) - Visão de conjunto do Sistema Litográfico com o operador.

projeto da máscara.

Todos estes dispositivos constituem partes importantes do Sistema Litográfico, Fotog. (A.8), tendo sido projetados em conformidade com as necessidades que foram se fazendo presente durante o desenvolvimento desta técnica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- |A.1| Unitron, "*Manual do usuário AP II*".
- |A.2| Poole, L., McNiff, M., Cook, S., (1985), "*Guia do usuário Apple II*", McGraw-Hill - (traduzido), 2<sup>a</sup> Edição.
- |A.3| Titus, J.A., Larsen, D.G., Titus, C.A., (1981), "*Apple interfacing*", Howard W. Sams & Co., Inc.
- |A.4| Schön, B.W., (1985), "*O seu micro e o mundo externo*", Leph Publicações e Acessoria Pedagógica Ltda.
- |A.5| Intel Data Book - 8255A/8255A-5, pp. 8-85.
- |A.6| National Semiconductor, "*Series 8000 microprocessor family handbook*".
- |A.7| de Souza, M.F., (1981), "*Gerador automático de máscaras de processo para confecção de circuitos integrados: Sistema de posicionamento digital*", Tese de Mestrado, FEC/UNICAMP.