

CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DO FOTO/ELETRO

"RESIST" As_2S_3

J. B. de Campos, F. Corrêa da Silva, S. Paciornik,

L. C. Scavarda do Carmo e R. A. Nunes

Grupo Integrado de Materiais

Departamento de Física e de Ciência dos Materiais e Metalurgia

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

C.P. 38071, 22452 Rio de Janeiro RJ, Brasil

RESUMO

Filmes de Trissulfeto de Arsênio (As_2S_3) sofrem uma série de mudanças físico-químicas quando submetidos à radiação eletromagnética.

Estas mudanças estruturais foto-produzidas em filmes finos são de considerável importância tecnológica para a preparação de hologramas e memórias óticas de massa bem como para sua utilização em processos litográficos (óticos, por feixe de elétrons ou raios-x) como material resistente à corrosão.

O ciclo de produção e processamento de filmes de As_2S_3 foi desenvolvido em nosso laboratório. Este ciclo envolve, eventualmente, a dopagem foto-estimulada do filme com Prata para causar variações substanciais das propriedades físicas e químicas.

Neste trabalho são apresentadas medidas da variação do índice de refração e da sensibilidade à corrosão de filmes de As_2S_3 dopados e não dopados em função do tempo de exposição a uma fonte de xenônio.

1. INTRODUÇÃO

A produção de dispositivos eletrônicos com alto grau de integração exige várias etapas sofisticadas a nível do processamento primário dos materiais utilizados, do projeto eletrônico e topológico do dispositivo em si, da geração de padrões geométricos microscópicos e do controle das técnicas de difusão de dopantes e ataque químico seletivo das regiões selecionadas.

O nível de integração dos dispositivos depende diretamente da resolução e reprodutibilidade com que se consegue transferir para o substrato os padrões geométricos projetados. Em última análise, quanto mais finas forem as linhas obtidas, quanto menor for a separação entre

elas e quanto mais precisa for a definição de seus contornos, maior será a capacidade de integração.

A transposição dos padrões exige um material ("resist") cujas propriedades químicas sejam modificáveis localmente e um processo (*litografia*) para realizar esta alteração com a resolução espacial desejada.

Filmes amorfos de materiais calcogênicos tem demonstrado grande potencial de utilização como "resist" inorgânico¹⁻⁹. Dentre as diversas vantagens do uso destes filmes e, particularmente do filme amorfo de As_2S_3 (*a-As₂S₃*), destacam-se:

- (i) Compatibilidade com os processos de corrosão existentes, principalmente a seco^{5,7};
- (ii) Alta resistência a ácidos, inclusive o HF^8 ;
- (iii) Filmes de 0,07 a 0,1 μm formam boa camada protetora contra a ação dos ácidos. Estas camadas finas facilitam a impressão de padrões em escala submicrométrica em processos óticos⁴;
- (iv) Sensibilidade em larga faixa espectral;
- (v) Pouca sensibilidade a variações no tempo de exposição e revelação. A largura de linha varia menos do que 10% quando o tempo de exposição varia de $\pm 200\%$ e o de revelação $\pm 10\%$ nos processos óticos⁴;
- (vi) Longa durabilidade física e química do "resist" antes e após a exposição;
- (vii) Menos rigor na exigência do grau de limpeza do ambiente devido a possibilidade de realizar o processo de deposição em vácuo;
- (viii) O caráter anfotérico do "resist" (isto é, a capacidade de ser negativo ou positivo) depende do revelador utilizado^{7,8}.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O As_2S_3 utilizado foi obtido a partir de As_4O_6 ultrapuro da Merck. Os filmes foram obtidos por processo de evaporação resistiva. A temperatura da fonte de evaporação (barca de molibdênio) é de cerca de 300°C. A pressão na câmara de evaporação durante o processo de deposição é mantida em torno de 4×10^{-5} Torr de forma a garantir uma taxa de deposição na faixa de 10 a 80 Å/s. Com estas condições é possível obter filmes com a estequiometria correta e boa qualidade de superfície¹⁰.

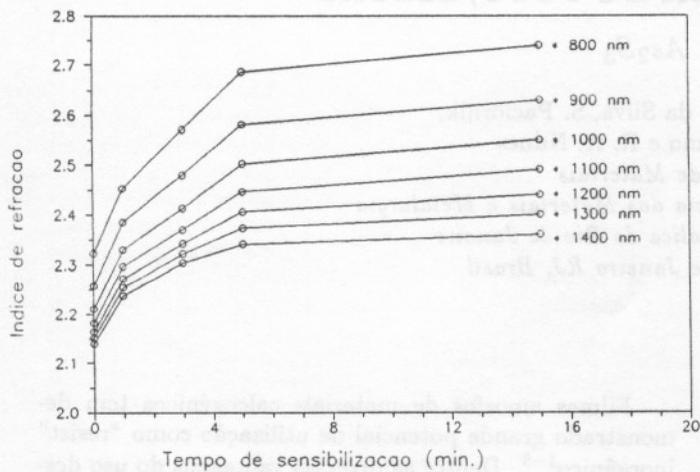


Fig. 2- Medidas de índice de refração em diferentes comprimentos de onda, em função do tempo de exposição a uma lâmpada de xenônio.

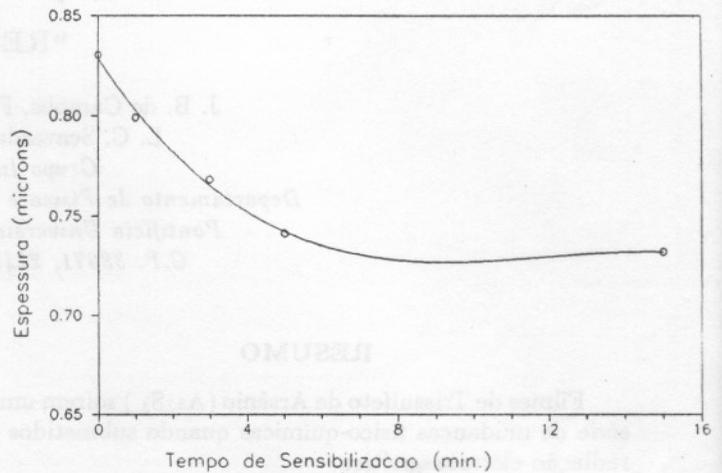


Fig. 4- Resultados obtidos para a espessura do filme em função do tempo de exposição.

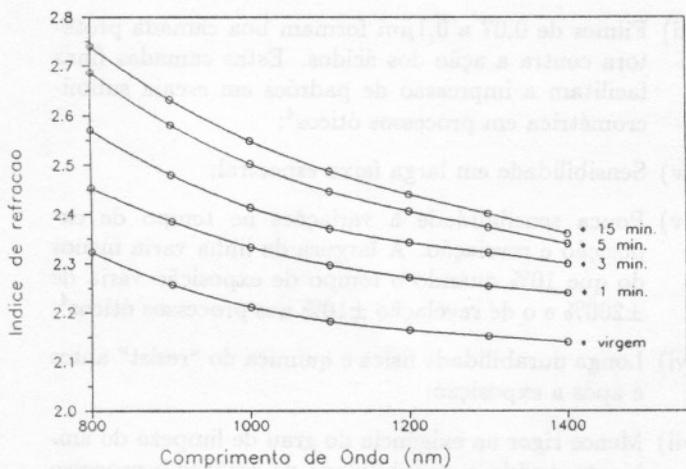


Fig. 3- Índice de refração em função do comprimento de onda para diferentes tempos de exposição a uma lâmpada de xenônio

Na figura 4 é apresentado o resultado da medida de espessura em função do tempo de exposição para um comprimento de onda de 1000 nm. Os resultados obtidos para a espessura só são razoavelmente confiáveis em torno de 900 e 1000 nm devido à natureza do método que determina d a partir do afastamento em λ dos máximos e mínimos do espectro de transmissão.

Filmes de α -As₂S₃ puros e dopados com prata fotodifundida (α -As₂S₃:Ag) sensibilizados durante 15 minutos, foram utilizados para medir o tempo de corrosão. Os re-

sultados obtidos indicam um tempo de aproximadamente 40 segundos para a corrosão do filme de α -As₂S₃ e de 125 segundos para o filme de α -As₂S₃:Ag (figura 5).

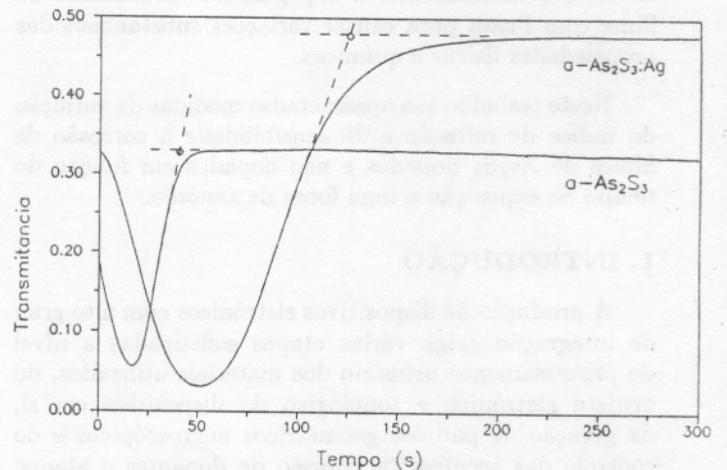


Fig. 5- Medida da transmitância do filme sensibilizado de α -As₂S₃ puro e dopado com prata em função do tempo de corrosão.

Estes números indicam um aumento da resistência à corrosão dos filmes com prata de um fator 3 que também concorda com o obtido por outros autores⁵. O decréscimo inicial da transmitância é provavelmente devido ao efeito de interferência e/ou espalhamento da luz causado pelo filme. A utilização de filmes de diferentes espessuras poderá identificar qual dos efeitos é mais relevante. A diferença do valor máximo da transmitância

Os filmes foram sensibilizados pela radiação de uma lâmpada de xenônio com diferentes tempos de exposição.

Para as medidas do tempo de corrosão foram utilizados filmes de $a\text{-As}_2\text{S}_3$ puros e dopados com prata. Esta dopagem é realizada em duas etapas. Primeiramente se efetua a deposição química da Ag através da imersão do filme em uma solução de nitrato de prata (0.025N). O tempo de imersão é da ordem de um minuto. Após esta deposição processa-se a difusão foto-estimulada da prata¹¹ utilizando a mesma fonte de radiação utilizada na sensibilização.

As medidas de transmitância ótica na região de 550 a 1800 nm foram efetuadas em um espectrofotômetro CARY 17-D acoplado a um microcomputador para coleta automática de dados. Os espectros assim obtidos foram processados em um programa desenvolvido em nosso laboratório para extrair informação sobre a dispersão do índice de refração (n) e espessura (d) do filme.

A técnica para a determinação de n e d , se baseia na determinação das envoltórias que passam pelos pontos de máximo e de mínimo locais das curva de transmitância. O programa inicialmente filtra o espectro obtido para reduzir ruído. Em seguida, identifica-se os pontos extremos da curva e de posse desta informação procura-se a melhor curva de interpolação que passe por estes pontos. A interpolação pode ser realizada por diversos tipos de curvas tais como logarítmicas, hiperbólicas, polinomiais, exponenciais. A separação das envoltórias fornece a informação sobre o índice de refração e a separação em comprimento de onda entre os máximos e mínimos, a espessura do filme.

As equações utilizadas para determinação de n e d são semelhantes às obtidas por Manifacier¹².

Uma curva típica do espectro de transmissão já filtrada e com mínimos e máximos interpolados por curvas de segundo e terceiro grau respectivamente é mostrada na figura 1.

A determinação do tempo de corrosão foi realizada através da medida da evolução temporal do valor da transmitância em comprimento de onda fixo (630 nm). Foi utilizada uma solução de NaOH a 0,4% para a corrosão dos filmes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas de índice de refração n e espessura d de um filme de As_2S_3 foram realizadas para exposições à radiação da lâmpada de xenônio durante tempos de 1, 3, 5, e 15 minutos.

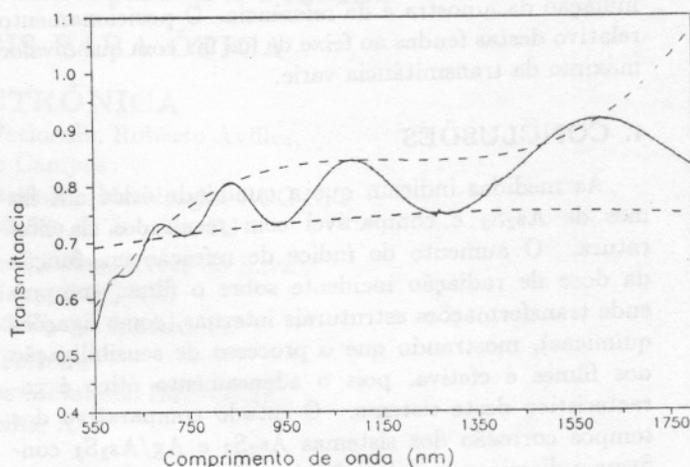


Fig. 1- Espectro de transmissão do filme de $a\text{-As}_2\text{S}_3$ (linha cheia) com as curvas de interpolação dos máximos e dos mínimos (linhas tracejadas)

Os resultados calculados para n a partir do espectro de transmitância são mostrados de duas maneiras diferentes nas figuras 2 e 3. Na figura 2 mostra-se a variação de n em função do tempo de exposição para diferentes comprimentos de onda. Os resultados indicam um crescimento rápido de n para tempos menores e um crescimento mais lento tendendo a uma saturação para tempos maiores. Estes resultados estão também em bom acordo com os obtidos por Zakeri et al¹³.

Na figura 3 são apresentados os mesmos resultados da figura 2 só que agora mostra-se a variação de n em função do comprimento de onda para diferentes tempos de exposição. Este resultado é útil para confirmar o método de determinação de n , pois o comportamento de n em função do comprimento de onda deve estar de acordo com o previsto pelas relações de Kramers-Kronig¹⁴ para comprimentos de onda acima da região de absorção e se afastando desta.

Os filmes apresentaram também um comportamento típico com a sensibilização que é a passagem de uma coloração amarelo claro para amarelo escuro (laranja) que acompanha este efeito refrativo que é denominado por "photodarkening"¹⁵.

para cada uma das medidas deve-se exclusivamente a uma questão de montagem experimental, onde se fez necessário o uso de fendas para delimitação da região de iluminação da amostra e da referência. O posicionamento relativo destas fendas ao feixe de luz faz com que o valor máximo da transmitância varie.

4. CONCLUSÕES

As medidas indicam que a qualidade ótica dos filmes de As_2S_3 é comparável com resultados da literatura. O aumento do índice de refração em função da dose de radiação incidente sobre o filme, compreende transformações estruturais internas (como ligações químicas), mostrando que o processo de sensibilização dos filmes é efetiva, pois o adensamento ótico é característico deste sistema. O estudo comparativo dos tempos corrosão dos sistemas As_2S_3 e Ag/As_2S_3 confirma e direciona a utilização do último quando se objetivar a microlitografia.

A partir deste ponto, podemos explorar o trissulfeto de Arsênio (As_2S_3) para a transposição de perfis. Isto implicará no estudo dos tempos (dose) de sensibilização, do tipo de revelador, e da qualidade final dos perfis gerados, tanto para fonte de exposição eletrônica ou ótica.

5. AGRADECIMENTO

Os autores agradecem as agências CNPq, FAPERJ e FINEP pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

1. Tai, K. L., Vadimsky, R. G., Kemmerer, C. T., Wagner, J. S., Lamberti, V. E., and Timko, A. G., *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**(5) (1980), 1169.
2. Mednikarov, B., *Solid State Technology*, May 1984, 177.
3. Singh, B., Chern, G. C., and Lauks, I., *Appl. Phys. Lett.* **45**(1) (1984), 74.
4. Buroff, A., *Journal de Physique*, **42**(10) (1981) C4-967.
5. Chang, M. S., Hou, T. W., Chen, J. T., Kolwicz, K. D., and Zemel, J. N., *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(6) (1979), 1973.
6. Chang, M. S., Chen, J. T., *Appl. Phys. Lett.* **33**(10) (1978), 892.
7. Hajto, E., Belford, R. E., Ewen, P. J. S., and Owen, A. E., *Journal of Non-Crystalline Solids* **115** (1989) 129.

8. Yoshikawa, A., Ochi, O., Nagai, H., and Mizushima, Y., *Appl. Phys. Lett.*, **29**(10), (1976) 677.
9. Sing, B., Beaumont, S. P., Bower, P. G., e Wilkison, C. D. W., *Appl. Phys. Lett.* **41**(9) (1982), 889.
10. de Campos, J. B., Nunes, R. A., Paciornik, S., Dantas B. M. e Scavarda do Carmo, L.C., *Anais do 1º ENOMAT*, Rio de Janeiro (1988) 529.
11. Lis, S. A. and Lavine, J. M., *Appl. Phys. Lett.* **42**(8) (1983) 675.
12. Manificier, J. C., Gasiot, J., Flliard, J. P., *J. Phys. E(GB)*, **9**(11) (1976) 1002.
13. Zakeri, A., Zerak, A., Ewen, P.J.S., Slinger, C.W., Owen, A.E., *J. Non-Cryst. Solids* **114** (1989) 109.
14. Nunes, R. A., "Litografia por Feixe de Eletrons: Desenvolvimento de Processos e Materiais", Tese de Doutorado, Departamento de Física, PUC/RJ (1988).
15. Treacy, D. J., Taylor, P. C., and Klein, P. B., *Solid State Communications*, **32**(6), 423.