

FILMES DE HALOGENETOS ALCALINOS MÉTODOS DE  
PRODUÇÃO E SEU INTERESSE EM MICROELETRÔNICA

R.A. Nunes\*, L.C. Guedes Valente\*\*\*

S. Paciornik\*\* e L.C. Scavarda do Carmo\*\*

\* - Departamento de Ciência dos Materiais e  
Metalurgia - PUC/RJ

\*\* - Departamento de Física, PUC/RJ

\*\*\* - Departamento de Telecomunicações, Uni-  
versidade Federal Fluminense

O desenvolvimento da microeletrônica e da ótica integrada depende da capacidade de produção de um grande número de componentes em um mesmo substrato e de regiões de alto contraste a nível microscópico. Ambas as necessidades exigem a produção de máscaras de alta resolução que permitam transferir por métodos litográficos perfis prädeterminados.

Neste trabalho explora-se a possibilidade de utilizar filmes de halogenetos alcalinos (materiais muito sensíveis a feixes eletrônicos) como elemento de avaliação de qualidade de transferência de perfis projetados.

litografia, halogenetos alcalinos, filmes

## INTRODUÇÃO

A técnica de litografia ótica é responsável pela quase totalidade da produção dos componentes eletrônicos atualmente disponíveis. Para a produção de circuitos integrados (CIs) é necessário sensibilizar óticamente um material através do uso de fonte de luz e máscara com boa definição de contornos (1). Este processo tem seu limite de resolução associa

do ao comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ) que varia entre  $0,7 \mu\text{m}$  (vermelho) e  $0,4 \mu\text{m}$  (azul).

Para aumentar o limite do grau de integração com que os CIs podem ser produzidos deve-se procurar reduzir o comprimento de onda da radiação utilizada. Uma solução já amplamente difundida é a utilização de luz ultravioleta ( $0,2 \mu\text{m} < \lambda < 0,4 \mu\text{m}$ ), o que permite um ganho linear entre 2 e 3 ou um fator da ordem de 5, na densidade de integração final (2). Outras soluções mais radicais tem sido estudadas e basicamente podem ser divididas em dois ramos:

a) Uso de radiação eletromagnética na faixa dos raios-X, com comprimento de onda da ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  micron (3).

b) Uso de radiações não eletromagnéticas (feixe de partículas).

No grupo 'b' se encontram as mais bem sucedidas implementações de métodos litográficos não convencionais. A litografia por feixe de elétrons, particularmente, tem sido largamente utilizada no processo de produção, em tamanho real, das máscaras que serão superpostas às pastilhas de silício (4).

Num feixe de elétrons, o comprimento de onda das partículas é função da tensão elétrica de aceleração  $V_0$  (em kV) tal que (5)

$$\lambda_e (\text{\AA}) = \frac{0,3876}{V_0^{1/2} (1 + 0,9798 \times 10^{-3} V_0)^{1/2}} \quad (1)$$

Para tensões de aceleração inferiores a 100 kV o termo entre parenteses pode ser aproximado por 1 com a introdução de um erro inferior a 0,5%.

Utilizando-se valores típicos para  $V_0$ , como por exemplo 16 kV, obtém-se um comprimento de onda associado da ordem de  $0,1 \text{\AA}$ . Para este tipo de método litográfico o limite de resolução não está associado ao comprimento de onda da radiação empregada mas sim a outros fatores limitadores. Entre os mais importantes podemos citar:

a) Os elétrons se repelem fortemente a curtas distâncias, o que impede o confinamento dessas partículas em feixes es

treitos por muito tempo. Dessa maneira, as lentes de focalização (geralmente magnéticas) precisam ter curta distância focal para evitar um confinamento demorado. Este fato torna extremamente crítico o posicionamento do substrato em relação ao plano focal da lente. Um compromisso entre distância focal e precisão de posicionamento precisa ser estabelecido (6,7,8).

b) A região do impacto de elétrons no substrato produz um bolsão de elétrons secundários e raios-X cuja dimensão (sempre muito maior que o feixe) depende do material do substrato. Estes bolsões são responsáveis pela sensibilização de uma região maior que a de incidência do feixe.

É importante comentar que o uso de litografia por feixe eletrônico simplifica o processo de produção de circuitos integrados por reduzir o número total de etapas do processo. Este fato é especialmente relevante na produção de CIs dedicados e de reduzido volume de produção.

#### PROPRIEDADES DOS CENTROS DE COR NOS HALOGENETOS ALCALINOS

Os cristais de halogenetos alcalinos são materiais com grande estabilidade química, isotrópicos, transparentes para a faixa de radiação eletromagnética do infravermelho (entre 0,03 e 0,06 eV) até o ultravioleta (6 a 12 eV), possuem qualidade mecânica que permite polimento da superfície com alta qualidade ótica e, quando puros, são diamagnéticos e dielétricos. A obtenção de amostras grandes com elevado grau de pureza é fácil e relativamente barata.

Defeitos de radiação em halogenetos alcalinos (centros de cor) tem sido estudados desde o início do século e os mais conhecidos são os centros F (elêtron substitucional em sítio de ânion halogênio) e seus agregados. Estes centros são facilmente produzidos por radiações ionizantes (raios-X, raios- $\gamma$ , elétrons, etc...) sendo muitas vezes estáveis à temperatura ambiente mesmo quando submetidos à radiação eletromagnética na faixa do visível (9).

A cor atribuída ao cristal pelo centro F e/ou seus agregados está associada a níveis de energia tornados permi

tidos no "gap" entre as bandas de valência e condução. A absorção ótica associada a transições envolvendo estes novos níveis corresponde a espectros que variam com cada um dos 20 halogenetos alcalinos e com o centro em questão.

A posição do pico do espectro de absorção nestes materiais é dada pela lei de Mollwo-Ivey (10,11)

$$\lambda_{\max} = K a^n \quad (2)$$

onde  $\lambda_{\max}$  - comprimento de onda do pico de absorção

K - uma constante que depende do centro de cor

n - um expoente que varia entre 1 e 2 sendo também dependente apenas do centro

A possibilidade de produzir halogenetos alcalinos sob a forma de filmes finos já é conhecida há muito tempo (12), entretanto são quase desconhecidas as características destes filmes quanto a hábitos de crescimento, textura, densidade e produção de centros de cor.

A produção de materiais com um estrato bastante sensível à radiação externa depositado sobre um substrato de baixa sensibilidade é uma hipótese atraente pelo aumento de contraste trazido pela redução da influência dos bolsões de elétrons secundários e raios-X. O fluoreto de sódio (NaF) foi escolhido para o desenvolvimento dos filmes apresentados neste trabalho devido à estabilidade de seus centros de cor à temperatura ambiente.

#### CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS, RESULTADOS E DISCUSSÃO

As baixas temperaturas de fusão dos halogenetos alcalinos (que vão de 449°C para LiI até 993°C no caso de NaF) permitem crescer filmes destes materiais por evaporação em alto vácuo utilizando-se como fonte de aquecimento barras de grafite.

Neste trabalho foi utilizado um evaporador (HITACHI HUS-4GB) no qual é possível alcançar um vácuo final de  $10^{-6}$  Torr

e uma fonte de evaporação com  $0,5 \text{ cm}^3$  de volume útil própria para evaporação de pó. Os substratos podem ser aquecidos até  $300^\circ\text{C}$  e o afastamento máximo permitido entre fonte e substrato é de 15 cm. A espessura dos filmes pode ser avaliada pela massa total evaporada. O ritmo de deposição foi de aproximadamente 100 camadas por segundo para todos os filmes. Na produção dos filmes utilizou-se fluoreto de sódio em pó fornecido pela B. Herzog com 99% de pureza.

Para análise dos filmes de NaF, crescidos por evaporação, foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.

A análise por difração de raios-X revelou a existência de uma direção preferencial para o crescimento do filme, confirmando assim as observações feitas anteriormente para outros halogenetos alcalinos (12). Os filmes de NaF crescidos em substratos de vidro e KCl em diferentes temperaturas apresentaram orientação preferencial (100) (Figura 1).

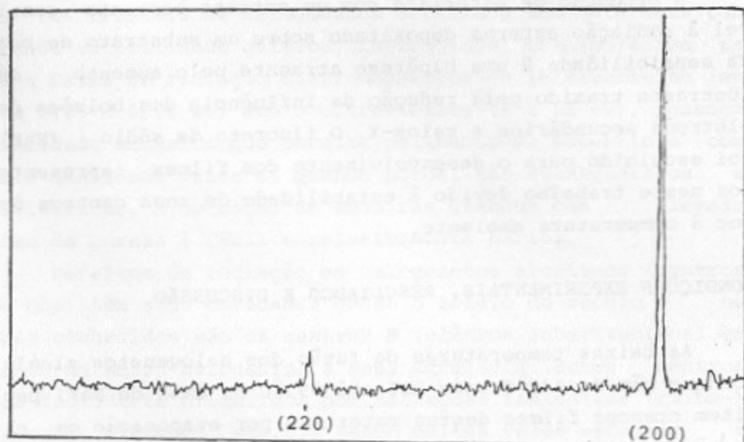


Figura 1 - Resultados de difração de raios-X em filmes de NaF evaporados sobre substratos de vidro.

As micrografias dos filmes foram feitas com e sem metalização da superfície e em energias de 20 e 5 KV respectivamente. Com o filme metalizado conseguiu-se ampliações de até 40000 vezes e com o não metalizado alcançou-se um aumento de 2000 vezes. Na figura 2 são apresentadas três micrografias com aumento de 15000 vezes para: (a) superfície de clivagem de um cristal de NaF (100); (b) filme crescido em duas etapas sucessivas com temperatura do substrato respectivamente de  $250^{\circ}\text{C}$  e temperatura ambiente; (c) filme crescido com substrato mantido a  $250^{\circ}\text{C}$ .

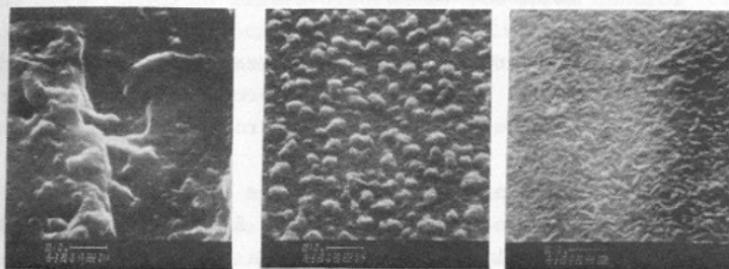


Figura 2 - Micrografias obtidas em amostras de NaF por microscopia eletrônica:

- a) Superfície (100) de clivagem do cristal puro
- b) Filme crescido em duas etapas (vide texto)
- c) Filme crescido em substrato aquecido a  $250^{\circ}\text{C}$

Os filmes de NaF foram então colocados em uma microsonda eletrônica (Hitachi Perkin-Elmer XMA-5B) que possibilita a movimentação da amostra sobre uma mesa X-Y. A amostra foi então submetida ao impacto de um feixe de elétrons com corrente de  $0,08\mu\text{A}$ . Sob estas condições sensibilizou-se o filme criando-se linhas de  $300\mu\text{m}$  de comprimento (feixe fixo durante o deslocamento do porta-amostra - vide figura 3).

A qualidade das figuras produzidas sobre os filmes é consideravelmente melhor do que a das produzidas sobre os

cristais tendo sido possível alcançar o limite de resolução da microssonda. As linhas apresentadas na figura 3 tem largura da ordem de 1  $\mu$ m.

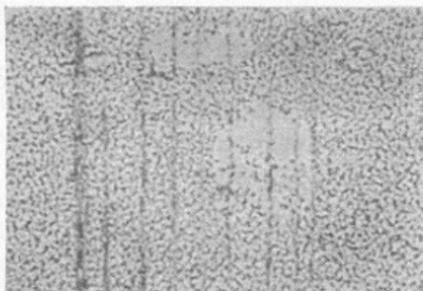


Figura 3 - Linhas produzidas por Litografia por Feixe de Elétrons em filmes de NaF produzidos por evaporação sobre substratos de vidro.

Este aumento de resolução pode ser atribuído a dois fatores. O primeiro deles está associado à melhor qualidade da superfície do filme quando comparada com a do cristal clivado. Pelas micrografias pode-se observar que as imperfeições da superfície do cristal são cerca de uma ordem de grandeza maior que as do filme. O outro fator está associado à minimização dos efeitos de alargamento das linhas pelos bolsões de elétrons secundários e raios-X. Estes serão formados predominantemente sobre o substrato que sendo menos sensível ao feixe de elétrons não contribuirá para o alargamento.

A figura 3 mostra uma foto preto e branco do filme previamente apresentado na figura 2b. Os grãos visíveis na micrografia são também perceptíveis nesta foto e servem de escala natural para avaliação da largura das linhas litografadas. O pouco contraste exibido não expressa corretamente a definição que se obtêm pela observação direta no microscópio ótico, devido à ausência de cores.

## CONCLUSÕES

As características apresentadas pelos filmes de fluoreto de sódio (qualidade de superfície, sensibilidade ao feixe de elétrons e facilidade de produção) podem também ser encontradas em outros halogenetos alcalinos, o que os qualificam como materiais atraentes para o desenvolvimento da técnica de Litografia por Feixe de Elétrons.

Devido à simplicidade de fabricação e ao baixo custo, os filmes de halogenetos alcalinos podem ser utilizados conjuntamente com uma microsonda eletrônica no desenvolvimento de "hardware" e "software" dedicados à geração de perfis característicos, em dimensões reais, de circuitos integrados de VLSI (Very Large Scale Integration). A possibilidade de crescimento de filmes diferentes que gerem centros com picos de absorção ótica distintos permite também a verificação da reprodutibilidade da superposição dos diversos perfis.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pela FINEP (contrato nº .... 5.2.83.0019), CNPq e CAPES. Os autores gostariam de agradecer ao Dr. Michel B.A. Simonson e ao CEPEL por oferecerem gentilmente seus recursos de microscopia eletrônica.

## REFERÊNCIAS

- 1 - J.A. Zuffo, "Compêndio de Microeletrônica: Processos e Tecnologia", Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1984)
- 2 - R.J. Elliot e M.A. Hockey, Proc. SPIE, 135 (1978) 130.
- 3 - R. Feder, E. Spiller, J. Topalian e M. Hatzakis, Proc. Symp Eletron Ion Beam Sci. Technol., 7<sup>th</sup> (1976) 128.
- 4 - G.R. Brewer, "Electron-Beam Technology in Microeletronic Fabrication", Academic Press, New York (1980).
- 5 - M. Ipoworski e N.J. Marccone, "Microanalisis Dispersivo en Energia en el Microscopio Eletronico de Barrido", CNEA-AC-1/81, Buenos Aires (1981).
- 6 - P. Grivet, "Electron Optics", Pergamon, Oxford (1965).

- 7 - H. Moss, "Narrow Angle Electron Gun and Cathode Ray Tubes", Academic Press, New York (1968)
- 8 - O.C. Wells, "Scanning Electron Microscopy", McGraw-Hill, New York (1974)
- 9 - W.B. Fowler, "Physics of Color Centers", Academic Press, New York (1968)
- 10- E. Mollwo: Nachr. Ges. Wissin. Gottingen (1931) 97.
- 11- H. Fvey, Phys. Rev. 72 (1947) 341.
- 12- L.G. Schulz, The Journal of Chem. Phys. 17 (1949) 1153.