

Medidas dos índices de refração de materiais fotossensíveis utilizando o método de Abelès

(*Refractive index measurements of photosensitive materials using Abelès method*)

J.S. Martins, P.S. René, R.R. Pinho, C.R.A. Lima¹

Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brazil

Recebido em 31/10/2012; Aceito em 2/3/2013; Publicado em 9/9/2013

Fotorresina positiva AZ-1518 é um exemplo de material fotossensível amplamente usado em processos litográficos em microeletrônica e em óptica para fabricação de componente de relevo. Esta fotorresina é formada pelo composto fotoativo (PAC) e de uma matriz, que é uma resina espessa denominada novolak. Quando exposta à radiação ultravioleta, reações químicas induzidas modificam as suas propriedades físicas e químicas. Filmes finos homogêneos desses materiais fotossensíveis foram preparados sobre substratos de vidro. Este trabalho tem como objetivo medir o índice de refração dos filmes, não expostos e expostos à radiação ultravioleta, utilizando o método Abelès. A partir das medidas das variações do índice de refração dos filmes fotossensíveis é possível obter a medida da taxa de decaimento do composto fotoativo (PAC) por unidade de intensidade. Medidas desta taxa fornecem indicações importantes da cinética química microscópica desses materiais fotossensíveis. Os resultados mostram que a precisão do método é suficiente para medir as variações do índice de refração desses tipos de materiais fotossensíveis.

Palavras-chave: fotorresinas positivas, método de Abelès, filmes finos, radiação ultravioleta.

Positive AZ-1518 photoresist are examples of photosensitive materials widely used in lithographic processes in microelectronics and optic for component relief manufacturing. This photoresist is composed of the photoactive compound (PAC) and the matrix material, which is a thick resin called novolak. When exposed to ultraviolet radiation induced chemical reactions modify their chemical and physical properties. Homogeneous thin films of these photosensitive materials were prepared on glass substrates. This work aims to measure the refractive index of films, exposed and unexposed to ultraviolet radiation, using the Abelès method. From the refractive index changes measurements in photosensitive films would be possible to obtain the fractional rate of decay of photoactive compound (PAC) per unit of intensity. Measurements of this rate provide important indications of microscopic chemical kinetics of photosensitive materials. The results show that the accuracy of the method is sufficient to measure the refractive index changes of these photosensitive materials type.

Keywords: positive photoresist, Abelès method, thin films, ultraviolet radiation.

1. Introdução

Materiais fotossensíveis sofrem alterações físico-químicas quando expostos à radiação eletromagnética de comprimentos de onda apropriados. Embora o fenômeno de fotossensibilidade esteja presente no nosso dia a dia, como nas lentes fotocromáticas e câmeras fotográficas, as aplicações dos materiais fotossensíveis se estendem aos processos de armazenamento de informação [1], de fotolitografia em microeletrônica [2,3], de gravação de redes de Bragg em fibras ópticas e em holografia [4–9]. As fotorresinas positivas são exemplos de materiais fotossensíveis amplamente empregados nos processos litográficos em microeletrônica e em óptica para fabricação de componentes de relevo. Em

microeletrônica elas são utilizadas como máscaras para transferências de padrões geométricos para fabricação de circuitos integrados [10]. Em óptica, elas são utilizadas na fabricação estruturas periódicas com propriedades ópticas difrativas [2,7]. Para avaliar o potencial de um material fotossensível a um dado tipo de aplicação é necessário entender o mecanismo de fotossensibilidade associado principalmente à sensibilidade espectral, modulação óptica, reversibilidade e resolução espacial. Essas características particulares dos materiais fotossensíveis podem ser analisadas por meio das medidas de suas propriedades ópticas, tais como índice de refração e coeficiente de absorção. O objetivo principal deste trabalho é medir o índice de refração de filmes finos de fotorresina AZ-1518, de fabricação Ho-

¹E-mail: cralima@fisica.ufjf.br.

chest, exposto e não exposto à radiação ultravioleta, utilizando o método de Abelès. As amostras foram preparadas com fotorresinas líquidas uniformemente espalhadas sobre substratos de vidro comum utilizando um "spinner". As exposições foram realizadas utilizando uma lâmpada de mercúrio, de fabricação *ORIEL*. As medidas foram realizadas utilizando um laser de He-Ne despolarizado de comprimento de onda $\lambda = 633$ nm.

2. Fotorresinas positivas

As fotorresinas positivas são materiais fotossensíveis comercializados na forma líquida e são depositados sobre substratos formando filmes que, após a exposição à radiação de comprimento de onda apropriado, na região do ultravioleta, sofrem reações químicas que aumentam sua solubilidade em soluções alcalinas. Desta forma após a exposição de um padrão espacial luminoso este

padrão é convertido num relevo através de um processo de revelação, onde as regiões expostas serão removidas muito mais rapidamente que as regiões não expostas. As fotorresinas positivas possuem três componentes básicos: uma base de resina, um composto fotoativo (PAC) e um solvente. Nas fotorresinas positivas, o PAC atua como um inibidor antes da exposição, retardando a taxa de dissolução da resina em soluções alcalinas. Após a exposição à radiação ultravioleta, ocorrem processos químicos que transformam o inibidor aumentando a taxa de dissolução da resina nas mesmas soluções alcalinas. As fotorresinas positivas mais populares são conhecidas como diazonaphthoquinone (DNQ), como é o caso da fotorresina AZ-1518, cuja estrutura molecular é mostrada na Fig. 1(a). A matriz dessas fotorresinas é uma resina espessa denominada novolak [11]. O novolak é um polímero cujos monômeros são anéis aromáticos com grupos metil e um grupo OH, mostrado na Fig. 1(b).

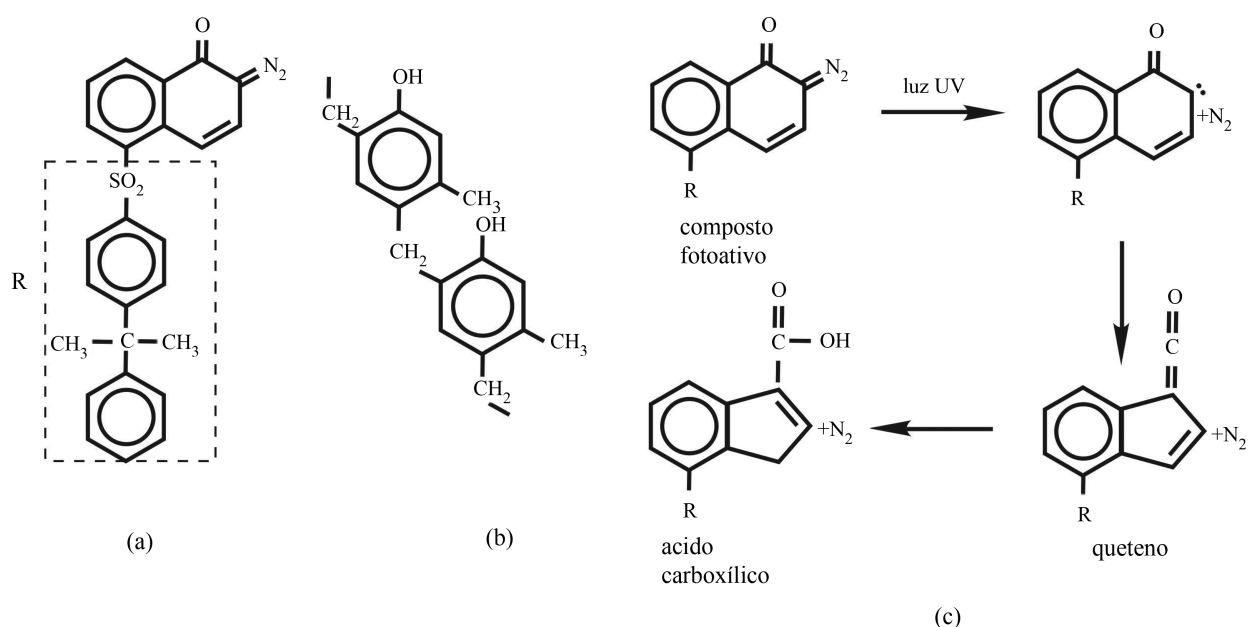


Figura 1 - (a) Estrutura molecular 1-naftoquinona 2-diazo 5-sulfonato ou diazonaphthoquinona, (b) estrutura molecular do novolak e (c) fotólise e reações subsequentes do DNQ quando exposto à radiação ultravioleta (UV).

Para a aplicação da fotorresina em substratos são adicionados solventes ao polímero para ajustar sua viscosidade. Os solventes utilizados em fotorresinas positivas são geralmente combinações de compostos aromáticos, tais como o xileno, e vários acetatos. As fotorresinas desenvolvidas para aplicações no ultravioleta profundo utilizam solventes completamente diferentes destes compostos [10]. Sob a ação da radiação ultravioleta, a molécula de nitrogênio (N_2), que é fracamente ligada à DNQ, é liberada, tornando o local do anel de carbono muito reativo. Para estabilizar a estru-

tura, um dos átomos de carbono se move para fora do anel e o átomo de oxigênio faz uma ligação covalente com este átomo de carbono externo. Esse processo é conhecido como rearranjo de Wolff [12] e é mostrado na Fig. 1(c). A molécula resultante é chamada de queteno. Na presença de água, um rearranjo final ocorre, no qual a ligação dupla do carbono externo com o anel é substituída por uma ligação simples com um grupo OH, resultando numa molécula de ácido carboxílico. Na presença do ácido carboxílico, a matriz de resina se dissolve lentamente em soluções básicas. Quando o DNQ é adi-

cionado à matriz numa mistura 1 : 1, a fotorresina se torna praticamente insolúvel nestas soluções.

3. Método de Abelès

O método de Abelès [13,14] é usado para a medida do índice de refração de filmes finos homogêneos e transparentes. O método se baseia na medida das reflectâncias totais de um feixe de luz p-polarizada (TM) das interfaces ar - substrato e ar - filme - substrato. A Fig. 2(a) e (b) mostram a representação dos feixes incidente, refletido e transmitido nas interfaces. A luz é uma onda eletromagnética plana transversal, onde o campo elétrico incidente \mathbf{E} tem duas componentes de polarização, uma paralela ao plano de incidência E_p ou TM (*Transverse*

Magnetic) e outra perpendicular a ele E_s ou TE (*Transverse Electric*). Analogamente, existem também componentes de polarizações para o campo elétrico refletido \mathbf{R} e transmitido \mathbf{T} . Os campos elétricos \mathbf{E} e \mathbf{R} podem ser representados por

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= E_p e^{i(\alpha_p - \omega t)} \hat{p} + E_s e^{i(\alpha_s - \omega t)} \hat{s}, \\ \mathbf{R} &= R_p e^{i(\gamma_p - \omega t)} \hat{p} + R_s e^{i(\gamma_s - \omega t)} \hat{s},\end{aligned}\quad (1)$$

em que os índices p e s indicam respectivamente as componentes paralela e perpendicular ao plano de incidência, α_s e α_p são as fases espaciais da onda incidente, γ_s e γ_p são as fases espaciais da onda refletida e ω é a frequência angular. De acordo com os cálculos [15], o coeficiente de reflexão de Fresnel $r_p(\theta)$ da luz p-polarizada que incide sobre o filme é

$$r_p = \frac{R_p e^{i\gamma_p} e^{-i\omega t}}{E_p e^{i\alpha_p} e^{-i\omega t}} = \frac{R_p}{E_p} e^{i(\gamma_p - \alpha_p)} = \frac{r_{12p} + r_{23p} e^{2i\beta}}{1 + r_{12p} r_{23p} e^{2i\beta}},\quad (2)$$

em que

$$\begin{aligned}r_{12p} &= \frac{n_1 \cos \theta - n_2 \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2 \theta}}{n_1 \cos \theta + n_2 \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2 \theta}}, \\ r_{23p} &= \frac{n_2 \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2 \theta} - n_3 \sqrt{1 - (n_1/n_3)^2 \sin^2 \theta}}{n_2 \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2 \theta} + n_3 \sqrt{1 - (n_1/n_3)^2 \sin^2 \theta}},\end{aligned}\quad (3)$$

são respectivamente os coeficientes de reflexão de Fresnel na interface ar - filme e na interface filme - substrato,

$$\beta = \frac{2\pi n_2}{\lambda} d \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2 \theta},\quad (4)$$

é a fase associada à diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos na interface ar - filme e na interface filme - substrato, d é a espessura do filme, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética no vácuo e

n_1, n_2, n_3 são os índices de refração do ar, filme e substrato, respectivamente. A Fig. 2(c) mostra gráficos teóricos da reflectância $R_{12p}(\theta) = |r_{12p}|^2$ do substrato somente e da reflectância $R_p(\theta) = |r_p|^2$ do conjunto filme - substrato em função do ângulo de incidência θ , para valores típicos de n_1, n_2, n_3 e d de acordo com as equações Eqs. (2) and (3).

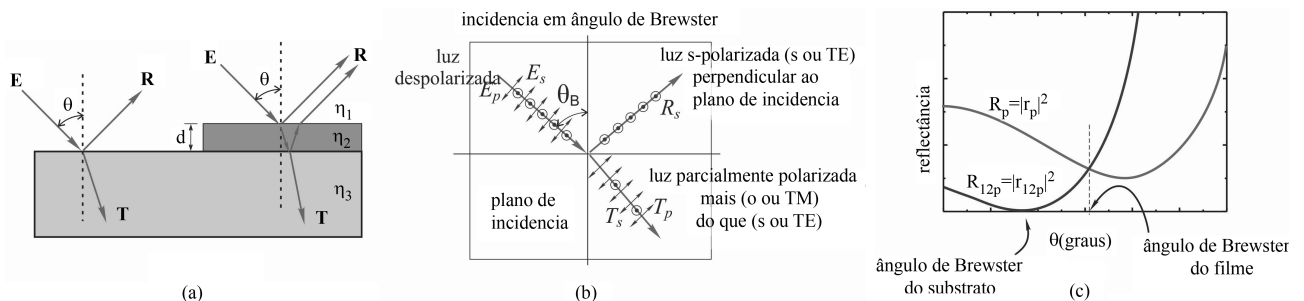


Figura 2 - (a) e (b) Feixe de luz incidente, refletido, e transmitido nas interfaces ar - substrato e ar - filme - substrato. (c) Gráfico teórico da reflectância da luz R_{12p} somente do substrato e da reflectância R_p do conjunto filme - substrato.

O valor mínimo da curva da função $R_{12p}(\theta)$ ocorre exatamente no ângulo de Brewster θ_{B3} associado à interface ar - substrato, tal que $n_3 = \text{tg}\theta_{B3}$ deve fornecer o índice de refração do substrato. O método de Abelès se baseia na subtração da curva R_p em função de θ , associada à interface ar - filme - substrato, com a curva $R_{12p}(\theta)$ em função de θ , associada à interface ar - substrato. A subtração dessas curvas deve resultar na curva de reflectância associada à interface ar - filme, cujo valor mínimo (próximo de zero) corresponde à intersecção entre as duas curvas anteriores. Esse valor mínimo está associado ao ângulo de Brewster θ_{B2} do próprio filme, tal que $n_2 = \text{tg}\theta_{B2}$ deve fornecer o índice de refração do filme.

4. Resultados e discussões

A Fig. 3 mostra a montagem experimental utilizada para as medidas dos índices de refração das fotorresinas expostas e não exposta à radiação ultravioleta com o método de Abelès. O polarizador é utilizado para manter a luz de laser de He-Ne de comprimento de onda $\lambda = 633 \text{ nm}$ na polarização- p . O feixe refletido no substrato ou no filme mais substrato, é analisado por um fotodetector acoplado a um medidor óptico. Um goniômetro de precisão é usado para medir a variação do ângulo θ de incidência sobre a amostra. A fotorresina AZ-1518 líquida concentrada, foi diluída 1:1 no solvente “AZ thinner”. As amostras foram preparadas com fotorresinas líquidas uniformemente espalhadas sobre substratos de vidro comum utilizando um “spinner”, com uma rotação de 8000 rpm durante 1,0 min. Os filmes passaram por um tratamento térmico “pre-bake” numa estufa a uma temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. As exposições dos filmes de fotorresina foram realizadas utilizando uma lâmpada de mercúrio, de fabricação *ORIEL*. Medidas de reflectâncias para diferentes ângulos de incidência θ foram realizadas para o substrato de vidro e para um filme de fotorresina não exposto. Em seguida, o mesmo filme foi exposto durante 1,0 min e 5,0 min à radiação eletromagnética da lâmpada de mercúrio, com uma intensidade $I = 100 \text{ mW/cm}^2$. Com essa exposição, a fotorresina recebeu energias de 6,0 J e 30,0 J, respectivamente. Medidas de reflectâncias para diferentes ângulos de incidência θ foram realizadas para os filmes de fotorresina expostos nessas condições.

A Fig. 4 mostra os gráficos experimentais das reflectâncias da luz sobre o substrato de vidro e da reflectância da luz do conjunto filme - substrato, em função dos ângulos de incidência, para a os filmes expostos e não exposto. Os pontos de intersecção das curvas com a curva do substrato fornecem os ângulos de incidência $\theta_a = 58,33^\circ$, para o filme não exposto, $\theta_b = 57,98^\circ$ para o filme exposto por 1,0 min e $\theta_c = 57,54^\circ$ para o filme exposto por 5,0 min. Assim os valores dos índices de refração correspondentes são dados por:

$n_a = \text{tg } 58,33^\circ = 1,62 \pm 0,01$, $n_b = \text{tg } 57,98^\circ = 1,60 \pm 0,01$ e $n_c = \text{tg } 57,64^\circ = 1,58 \pm 0,01$. As incertezas resultantes do processo de medida experimental garantem precisão na segunda casa decimal. O resultado mostra que o processo de medida é suficientemente preciso para verificar as variações dos índices de refração da fotorresina AZ 1518 expostos e não exposto à radiação eletromagnética. As medições experimentais mostram também que os filmes expostos tem um índice de refração menor do que o filme não exposto. Este resultado está associado à redução da concentração de compostos fotoativos (PAC) da fotorresina após o processo de exposição com luz ultravioleta.

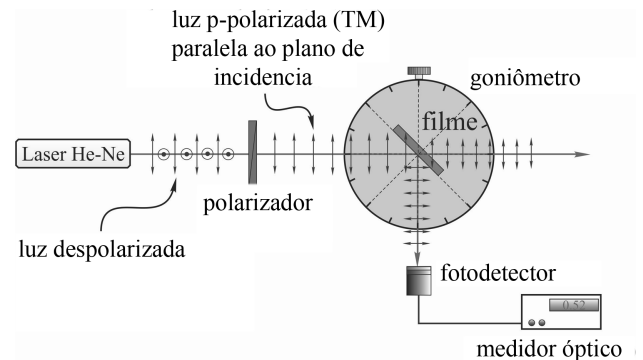


Figura 3 - Montagem experimental do método Abelès utilizada para as medições dos índices de refração dos filmes fotossensíveis.

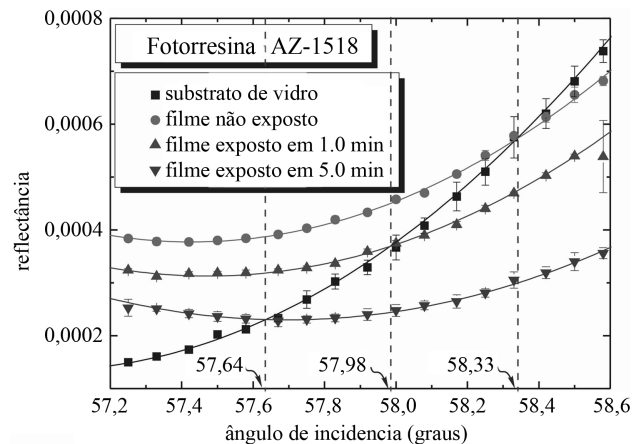


Figura 4 - Gráfico experimental da reflectância da radiação eletromagnética sobre o substrato de vidro e da reflectância do conjunto filme - substrato, para o filme não exposto e para os filmes expostos.

A exposição que induz a modificação na concentração do (PAC) resulta num perfil não homogêneo de índice de refração da fotorresina, ou numa modulação deste índice. O novo perfil de índice de refração, por sua vez, influencia na propagação da radiação eletromagnética. A modulação do índice de refração das fotorresinas positivas é fundamental para a determinação de certas propriedades físico-químicas desses materiais fotossensíveis. Por exemplo, por meio da modulação do índice de refração, é possível determinar a taxa de de-

caimento fracional do inibidor fotossensível por unidade de intensidade, denominada *parâmetro de Dill*. Esse parâmetro depende da intensidade local da radiação absorvida e da concentração do inibidor fotossensível da fotorresina, conforme se verifica com os resultados teóricos e experimentais discutidos na referência [16]. Medidas cuidadosas do parâmetro de Dill das fotorresinas positivas fornecem importantes indicações microscópicas da cinética química desses materiais fotossensíveis. Essas medidas podem ser realizadas, por exemplo, utilizando um aperfeiçoamento do método Abelès denominado de método de Abelès-Hacskeylo [17].

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte financeiro da FAPEMIG e CAPES. P. S. René também gostaria de agradecer ao programa de iniciação científica BIC/UFJF.

Referências

- [1] T. Otha, *J. Opto. Adv. Mat.* **3**, 609 (2001).
- [2] E. Reichmanis, F.M. Houlihan, O. Nalamasu and T.X. Neenan, *Chem. Mater.* **3**, 394 (1991).
- [3] H.J. Levinson, *Principles of Lithography* (SPIE Press, Bellingham, 2005).
- [4] B.M. Assunção, I.F. da Costa, C.R.A. Lima and L. Cescato, *Appl Optics*, **34**, 597 (1995).
- [5] C.R.A. Lima and L. Cescato, *Optical Engineering* **35**, 2804 (1996).
- [6] C.R.A. Lima, L.L. Soares and L. Cescato, *Optics Letters* **22**, 203 (1997).
- [7] L.L. Soares, C.R.A. Lima, M.A.R. Alves, E.S. Braga and L. Cescato, *Optics Letters* **22**, 1805 (1997).
- [8] M.S. Sthel, C.R.A. Lima and L. Cescato, *Appl. Optics* **30**, 5152 (1991).
- [9] A.V. Kolobov and J. Tominaga, *J. Mat. Sci. Mat. Elec.* **14**, 677 (2003).
- [10] R.C. Jaeger, *Introduction to Microelectronic Fabrication* (Prentice Hall, Upper Saddle River, 2002), 2ª ed. 316 p.
- [11] J.P. Huang, T.K. Kwei and A. Reiser, *Macromolecules* **22**, 4106 (1989).
- [12] A. Reiser, J.P. Huang, X. He, T.F. Yeh, S. Jha, H.Y. Shih, M.S. Kim, Y.K. Han and K. Yan, *E. Pol. J.* **38**, 619 (2002).
- [13] F. Abelès, *J. Phys. Radium* **11**, 310 (1950).
- [14] F. Abelès, *Methods for Determining Optical Parameters of Thin Film, in Progress in Optics* (North Holland, Amsterdam, 1963), v. 2, p. 249-288.
- [15] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, New York, 1980).
- [16] F.H. Dill, W.P. Hornberger, P.S. Hauge and J.M. Shaw, *IEEE Trans. Elec. Dev.* **22**, 445 (1975).
- [17] M.B. Pereira and F. Horowitz, *Rev. Bras. de Apl. de Vácuo* **16**, 30 (1997).