



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**CINÉTICA QUÍMICA EM FOTORRESINAS POSITIVAS  
NO ESTADO LÍQUIDO**

*Luis Fernando de Avila*

*ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Raimundo Andrade Lima*

*Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Departamento de Física da Universidade  
Federal de Juiz de Fora para a obtenção  
do título de Mestre em Física.*

Juiz de Fora, 29 de Agosto de 2005.

*À memória de meu pai Waldemar.*

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus por minha vida, minha família, meus amigos, meu trabalho e por tudo que tenho e sou.
- À minha mãe, Andreлина, pelo amor, paciência, apoio e incentivo de sempre.
- Aos meus irmãos, José, Geraldo, Maria Conceição, Roberto, Pedro, João, Israel e Cláudio, pelo carinho, pelo incentivo e por todas as alegrias durante todos esses anos.
- Aos meus Sobrinhos, cunhado, e cunhadas, por todo o carinho respeito e admiração por meu trabalho.
- Ao meu Orientador Carlos R. A. Lima, por ter me dado a oportunidade de concluir mais esta etapa, por ter tido interesse e dedicação em todos os momentos desse curso, além de toda a paciência e amizade, proporcionado um trabalho bonito e empolgante.
- Ao professor Bernhard Johannes Lesche por ter me dado a oportunidade de trabalhar no Laboratório de Óptica, sem a qual eu não estaria aqui, e pelas sugestões nos experimentos.
- Aos amigos do Mestrado e da graduação em especial ao Marciano, Fabiano, Luiz e Ana, Crystian, César, Dentão, Lopital, Carlos Henrique, Didi, Turista, Denise, Magnória, Glauco, Cleber, Tibério, Tarcísio, André Paulista, Helen, Seu Fernão e Mariana, pela amizade, pelo apoio, pelos grupos de estudo e pelos momentos de descontração.
- Aos Amigos Dudu, Ricardo, José Marcio e família pela amizade, aprendizado, apoio e ajuda na escolha da Física.
- À Professora Beatriz do Kumon, onde começou todo este trabalho, pela amizade e incentivo que mudaram a minha história.
- Aos professores Maria José, Virgílio, Tagliati e Roberto pelas sugestões e pela amizade.
- A professora Lucila do Laboratório de Óptica do Instituto de Física Gleb Wataglin da Unicamp pelo fornecimento da fotorresina, pelos artigos, e pelas sugestões que foram importantes para a realização deste trabalho.
- A todos os funcionários e professores da UFJF e a todos amigos que aqui não foram mencionados explicitamente, mas que ficarão eternamente na minha memória e no meu coração.

Este trabalho foi financiado pela CAPES

*Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, se não tiver Amor, sou como o bronze que soa, ou como o címbalo que retine. Mesmo que eu tivesse o dom da profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência; mesmo que tivesse toda a fé, a ponto de transportar montanhas, se não tiver Amor, não sou nada. Ainda que distribuísse todos os meus bens em sustento dos pobres, e ainda que entregasse o meu corpo para ser queimado, se não tiver Amor, de nada valeria!*

*O Amor é paciente, o Amor é bondoso, Não tem inveja. O Amor não é orgulhoso. Não é arrogante. Nem escandaloso. Não busca os seus próprios interesses, não se irrita, não guarda rancor. Não se alegra com a injustiça, mas se rejubila com a verdade. Tudo desculpa, tudo crê, tudo espera, tudo suporta. O Amor jamais acabará. As profecias desaparecerão, o dom das línguas cessará, o dom da ciência findará. A nossa ciência é parcial, a nossa profecia é imperfeita. Quando chegar o que é perfeito, o imperfeito desaparecerá. Quando eu era criança, falava como criança, pensava como criança, raciocinava como criança. Desde que me tornei homem, eliminei as coisas de criança. Hoje vemos como por um espelho, confusamente; mas então veremos face a face. Hoje conheço em parte; mas então conhecerei totalmente, como eu sou conhecido. Por ora subsistem a fé, a esperança e o Amor - estes três.*

*Porém, o maior deles é o Amor. (1Cor 13)*

## Resumo

Neste trabalho, estudamos o comportamento de fotorresinas positivas no estado líquido quando expostas à luz com o objetivo de medir as cinéticas químicas nessas condições e comparar com os resultados, dados na literatura, para filmes de fotorresinas. A cinética química é obtida medindo-se um dos parâmetros de Dill desse material fotossensível ajustando-se as variações do índice de refração durante a exposição da luz com o modelo teórico proposto por Dill. Este parâmetro é medido usando-se o processo de exposição com o espectro típico de uma lâmpada de vapor de mercúrio numa faixa de comprimento de onda de 300 a 500 nm e com luz violeta com comprimento de onda de aproximadamente 436nm. As experiências foram realizadas usando um interferômetro de Michelson de alta precisão.

Neste trabalho, também são apresentados resultados do estudo teórico da estrutura geométrica e eletrônica do composto fotoativo das fotorresinas. Os cálculos de química quântica foram realizados utilizando-se o método semi-empírico PM3. O principal objetivo deste estudo teórico foi determinar a energia de ligação do  $N_2$  no composto fotoativo, e a partir deste resultado determinar o comprimento de onda máximo para o qual a fotorresina é sensível.

## Abstract

In this work we studied the behavior of positive photoresists in the liquid state when exposed to light with the objective of measuring the chemical kinetics in those conditions and to compare with the results, in the literature, for photoresists films. The chemical kinetics is found by measurement of the Dill's parameter of these photosensitive materials fitting the variations of the refractive index during the light exposure with the theoretical model proposed by Dill. The Dill's parameter is measured by using the exposure process with a typical mercury arc lamp spectrum within the wavelength range from 300 to 500 nm and with violet light with wavelength approximately of 436nm. The experiments were performed using a high precision Michelson Interferometer.

In this work, we present a theoretical study of the geometry and electronic structure of the photoactive compound of photoresists. The quantum chemistry calculations were carried out in the framework of the semi-empirical method PM3. The objective of this theoretical study is determine the bond energy of the N<sub>2</sub> in the photoactive compound, and from this result we determine the maximum wavelength for which the photoresist is sensitive.

## Conteúdo

<b>1 Introdução</b>	1
<b>2 Fotorresinas</b>	4
2.1 Classificação das fotorresinas	4
2.2 Materiais orgânicos e polímeros	5
2.3 Fotorresinas Positivas	6
2.4 O mecanismo de inibição da dissolução	8
2.5 Reação Fotoquímica	8
2.6 Absorção e exposição em fotorresinas positivas	10
2.6.1 Absorção macroscópica	10
2.6.2 Cinética química na fotorresina	13
<b>3 Descrição dos Componentes do experimento</b>	17
3.1 A lâmpada de vapor de mercúrio	17
3.2 O interferômetro	19
3.3 A montagem experimental	21
3.4 O termômetro	23
3.5 O filtro de cor e a janela de quartzo	24
<b>4 Resultados</b>	27
4.1 Modulação de índice de refração	27
4.2 Subtração dos efeitos da temperatura	29
4.3 Exposição com filtro azul	30
4.4 Exposição sem o filtro	32
4.5 Análise dos resultados	33
4.6 Cálculo da energia de ligação do $N_2$	35
4.7 Aplicação do método semi-empírico PM3 nas etapas do processo fotoquímico	37
<b>5 Conclusões</b>	40
<b>Apêndice A:</b> Solução exata do modelo de Dill para a cinética química de fotorresinas positivas	42
<b>Apêndice B:</b> Absorção microscópica em fotorresinas positivas	45
Referências	49

# CAPÍTULO 1

## Introdução

A química de fotorresinas, baseada numa resina novolak-diazoquinona, foi descoberta primeiramente por Oskar Süss na Alemanha em 1944. Em 1962, Hoesthst fabricou a primeira fotorresina positiva, denominada AZ 15. Até 1970, existiam somente dois tipos de fotorresinas disponíveis, denominadas AZ 111S e AZ 1350H. Na década de 70, com o rápido crescimento da indústria de semicondutores, aumentou também a demanda de fotorresinas para aplicações específicas. Durante este tempo iniciou-se uma enorme evolução das fotorresinas e projetos da ordem de  $0,35\mu\text{m}$  são atualmente realidade na produção em massa. Mas ainda hoje toda novolak baseada em fotorresinas positivas comerciais utiliza a mesma química inventada por Oskar Süss.

Resinas novolak-diazoquinonas estão entre os materiais mais importantes de imagem da atualidade. Na indústria de impressão, quase todos os processos litográficos são baseados em materiais de novolak-diazoquinona. Ao mesmo tempo, a indústria de semicondutores usa resinas novolak-diazoquinonas na fabricação de 95% de seus circuitos integrados [2]. Estima-se atualmente que a indústria mundial movimentada em torno de 500 milhões de dólares na fabricação de produtos e subprodutos de resinas novolak.

A necessidade de componentes eletrônicos e optoeletrônicos cada vez menores exige um profundo conhecimento dos processos físicos e químicos de materiais fotossensíveis, particularmente das fotorresinas [3].

Fotorresinas positivas são freqüentemente usadas em processos litográficos em microeletrônica e em óptica para a fabricação de componentes de relevo [4]. Uma fotorresina positiva é uma mistura de um composto fotoativo, 1-naftoquinona,2-diazo-5-sulfonato (daqui por diante chamado DQN ester) e uma resina novolak [5]. Quando fotorresinas positivas são expostas à luz ultravioleta, ocorrem algumas transformações

físico-químicas que aparecem como alterações no índice de refração complexo do material. As mudanças físico-químicas e conseqüentemente as mudanças do índice de refração dependem da energia absorvida pelo material. O fenômeno de absorção, ou parte imaginária do índice de refração complexo em fotorresinas positivas durante processos de exposição, é bem conhecido [6].

Durante os processos de exposição, a luz propaga-se dentro da fotorresina. Ela decompõe o composto fotoativo (abreviadamente PAC - photoactive compound) numa taxa que depende da intensidade local. A exposição que induz modificação na concentração do PAC resulta num perfil não homogêneo de índice de refração dentro da fotorresina, ou numa modulação do seu índice de refração. O novo perfil de índice de refração, por sua vez, influencia na propagação da luz [3].

Neste trabalho, estudaremos o comportamento do índice de refração da fotorresina AZ 1518 durante o processo de exposição. Em particular, mediremos a parte real da modulação do índice de refração complexo. As medidas foram realizadas usando fotorresinas na fase líquida. Para os processos de exposição usamos o espectro de uma lâmpada de mercúrio, com o comprimento de onda na faixa de 300 nm a 500 nm. O experimento foi feito utilizando um interferômetro de Michelson de alta precisão. A partir do comportamento da variação do índice de refração com a energia de exposição, medimos a taxa de decaimento fracional do inibidor conhecido como parâmetro de Dill.

Iniciaremos os nossos estudo apresentando, no capítulo 2, as características principais das fotorresinas tais como sua classificação, constituição, estruturas moleculares, reações ativadas pela luz, absorção e a cinética química que resulta na variação do índice de refração.

No capítulo 3, será feita uma descrição do experimento onde destacamos a técnica interferométrica que é uma das técnicas mais precisas para medição de pequenos deslocamentos de objetos e dos índices de refração de líquidos. Além disso, discutiremos sobre o controle de temperatura que é fundamental para a obtenção de resultados apreciáveis e discutiremos sobre a fonte de radiação utilizada para os processos fotoquímicos.

No capítulo 4, serão apresentados os resultados das nossas medidas, onde mostraremos a subtração dos efeitos da temperatura sobre o processo, os gráficos da variação de índice de

refração em função da energia de exposição e o parâmetro de Dill associado com a taxa de decaimento fracional do inibidor. Ainda apresentaremos resultados de simulações computacionais, onde calculamos a energia de ligação do  $N_2$  no composto fotoativo e o comprimento de onda máximo para o qual a fotorresina ainda apresenta alguma sensibilidade.

Por último, no capítulo 5, apresentaremos as conclusões dos resultados e as perspectivas futuras desse trabalho.

## CAPÍTULO 2

### Fotorresinas

#### 2.1 Classificação das fotorresinas

Uma das categorias mais fundamentais em que se pode dividir as fotorresinas é quanto à sua polaridade. Após a exposição da fotorresina à luz, ela é imersa numa solução reveladora. Fotorresinas positivas respondem à incidência de luz de tal maneira a fazer com que regiões expostas dissolvam mais rapidamente durante processos de revelação. Idealmente, regiões não expostas permanecem invariantes. Fotorresinas negativas respondem de maneira oposta. Regiões não expostas da fotorresina irão dissolver no revelador, enquanto que as regiões expostas permanecem inalteradas. Fotorresinas positivas tendem a ter uma melhor resolução e são, portanto, muito mais populares para a fabricação de circuitos integrados [7].

As fotorresinas utilizadas para a fabricação de circuitos integrados normalmente possuem três componentes: uma base de resina, um composto fotoativo (PAC – “Photoactive compound”) e um solvente que controla as propriedades mecânicas, tais como a viscosidade da base, conservando-a no estado líquido. Nas fotorresinas positivas, o PAC atua como um inibidor antes da exposição, retardando a taxa na qual a resina irá dissolver quando colocada numa solução reveladora. Na exposição à luz, ocorrem processos químicos nas quais o inibidor torna-se um sensibilizador, aumentando a taxa de dissolução da resina.

Os dois parâmetros mais importantes para a caracterização de uma fotorresina são a sensibilidade e a resolução. Sensibilidade refere-se a quantidade de energia da luz, (geralmente, medida em  $mJ/cm^2$ ) necessária para criar as transformações químicas descritas anteriormente. Quanto mais sensível for a fotorresina, o processo será mais rápido, tal que, para uma dada intensidade de luz, um curto intervalo de tempo de exposição seja necessário. A resolução refere-se ao menor traço que se pode reproduzir na fotorresina [7].

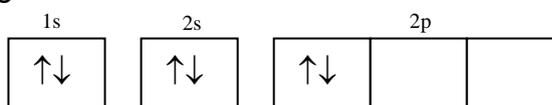
#### 2.2 Materiais orgânicos e polímeros

Muitos dos compostos que são considerados nesse capítulo são baseados em moléculas orgânicas. O carbono possui quatro elétrons na sua camada de valência. Isso exige quatro

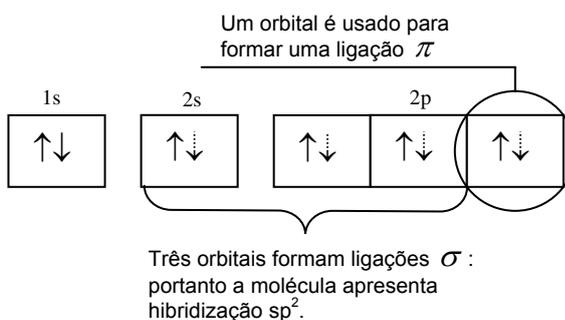
elétrons adicionais para completar a camada. Dessa forma, o átomo de carbono pode realizar ligações com outros átomos de carbono, permitindo formar moléculas complexas e cadeias longas e repetidas. A vida na Terra é baseada nessa habilidade. O carbono realiza ligações com o hidrogênio e elementos à sua direita na tabela periódica. As moléculas discutidas neste capítulo são formadas de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, com alguns elementos adicionais. Esta seção irá se concentrar em duas classes de compostos de carbono: anéis aromáticos e polímeros de cadeia longa.

Os anéis aromáticos, geralmente, consistem de seis átomos de carbono, arranjos numa estrutura hexagonal planar. A Fig. 2.1 mostra a estrutura mais simples de tal composto, o benzeno, onde cada átomo de hidrogênio é ligado a um átomo de carbono. A estrutura eletrônica pode ser representada como segue:

Configuração eletrônica do carbono no estado fundamental.



Configuração eletrônica do carbono após compartilhar 4 elétrons, formando 4 ligações no benzeno.



O átomo de carbono ganha dois elétrons por ligação covalente com os átomos de carbono vizinhos e o hidrogênio, dando origem às ligações  $\sigma$ . O orbital p restante pode sobrepor-se, como no caso do etileno, a orbitais p de átomos de carbono adjacentes e disto resulta o emparelhamento dos elétrons e a formação de ligações  $\pi$  (elétron  $\pi$  altamente móvel). O resultado é a formação de duas nuvens eletrônicas contínuas, uma situada acima e a outra abaixo do plano molecular. Devido a menor sobreposição, a ligação carbono-carbono  $\pi$  é mais fraca do que a ligação carbono-carbono  $\sigma$ . Uma ampla variedade de compostos podem ser obtidos fazendo-se simples variações no anel benzênico. Adicionando-se um grupo carboxil (COOH), forma-se um composto orgânico chamado ácido carboxílico. Este composto será importante na discussão de fotorresinas positivas. Nem todos os anéis aromáticos têm seis átomos de carbono. Anéis podem se formar com cinco átomos, embora eles sejam menos comuns. Muitos destes anéis de cinco átomos são ligados a um ou mais anéis benzênicos [7].

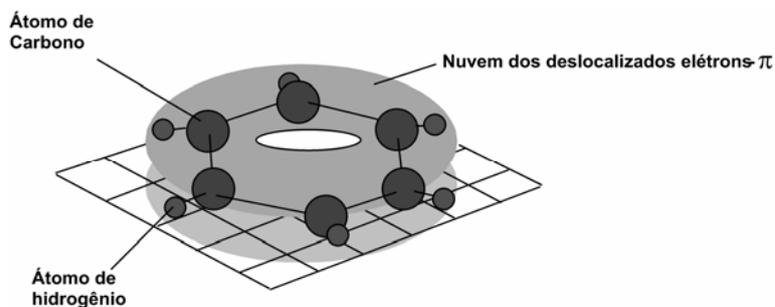


Fig. 2.1- Modelo Molecular do benzeno,  $C_6H_6$ .

Polímeros são moléculas muito grandes formados pela união de unidades muito pequenas que se repetem, chamadas monômeros. Polímeros típicos incluem plásticos, borrachas e resinas [7].

### 2.3 Fotorresinas positivas

As fotorresinas positivas mais populares são referidas como novolak-diazoquinonas (DQN), correspondendo ao composto fotoativo (DQ) e ao material matriz (N), respectivamente. O material matriz nas fotorresinas DQN é uma resina espessa, chamada novolak. Como mostrado na Fig. 2.2, o novolak é um polímero, cujos monômeros são anéis aromáticos com grupos metil e um grupo OH. Ela dissolve rapidamente em solução aquosa [2]. Solventes são adicionados na fotorresina para ajustar sua viscosidade. Este é um importante parâmetro para a aplicação da fotorresina em substratos.

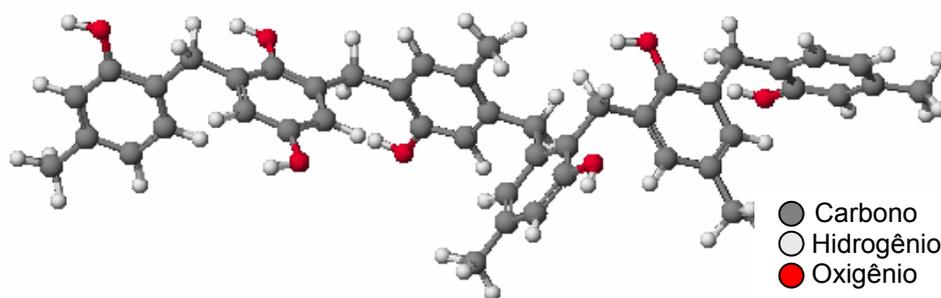


Fig. 2.2- Estrutura molecular do novolak simulada utilizando o programa Cache [10].

Os solventes usados em fotorresinas positivas são geralmente combinações de compostos aromáticos, tal como o xileno e vários acetatos, embora novas fotorresinas direcionadas para aplicações de UV são completamente diferentes destes compostos. Os compostos fotoativos (PACs) mais comumente usados nestas fotorresinas são diazoquinonas (DQ), como mostrado na Fig. 2.3.

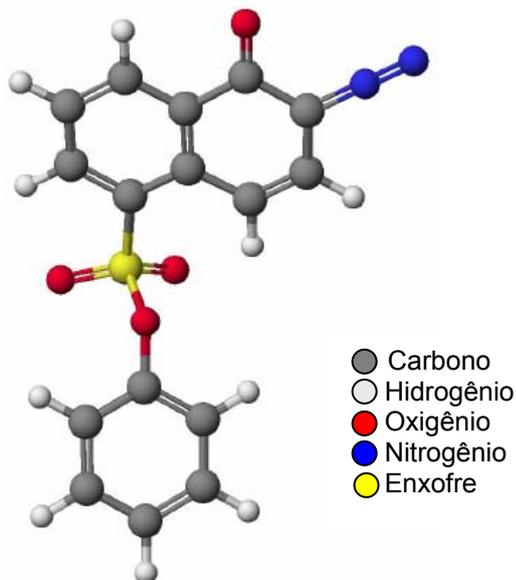


Fig. 2.3 – Ácido éster DQ-5-sulfônico

Iremos simplificar a molécula de diazoquinona representando parte dela como um R genérico, como mostra a Fig. 2.4. O PAC atua como um inibidor, reduzindo a taxa de dissolução no revelador por um fator 10 ou mais. Isso ocorre por uma ligação química do PAC e a novolak na superfície da fotorresina, onde ela é exposta no revelador [7]. Na próxima seção, discutiremos brevemente o mecanismo de inibição da dissolução em fotorresinas positivas.

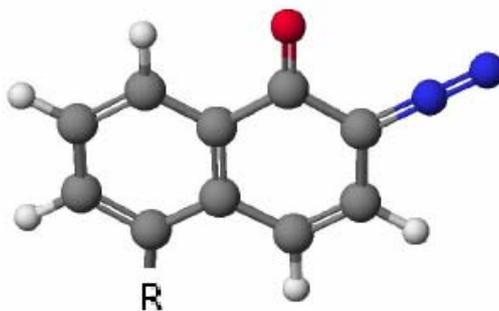


Fig. 2.4 - Diazoquinona simplificada.

## 2.4 O mecanismo de inibição da dissolução

O maior efeito que os derivados de diazoquinonas produzem sobre a dissolução de filmes de novolak é a inibição desse processo. Por muito tempo, imaginou-se que o responsável pela inibição da dissolução de novolak devia-se somente à parte fotoativa do PAC e o éster sulfônico era apenas uma parte inativa da substância.

Estudos recentes [2] mostram que o efeito de inibição da dissolução deve-se a uma interação do éster sulfônico do PAC e os grupos fenóis da resina novolak.

## 2.5 Reação Fotoquímica

A molécula de nitrogênio ( $N_2$ ) é fracamente ligada ao PAC, que será liberada com a adição de luz UV, tornando muito reativo o local do anel de carbono. Para estabilizar a estrutura, um dos átomos de carbono move-se para fora do anel. O átomo de oxigênio faz uma ligação covalente com este átomo de carbono externo. Esse processo é conhecido como rearranjo de Wolff. A molécula resultante é chamada de queteno. Na presença de água, ocorre um rearranjo final na qual uma dupla ligação do átomo de carbono externo é substituída por uma ligação simples e um grupo OH. O produto final é um ácido carboxílico, como indicado na Fig. 2.5 [7,8].

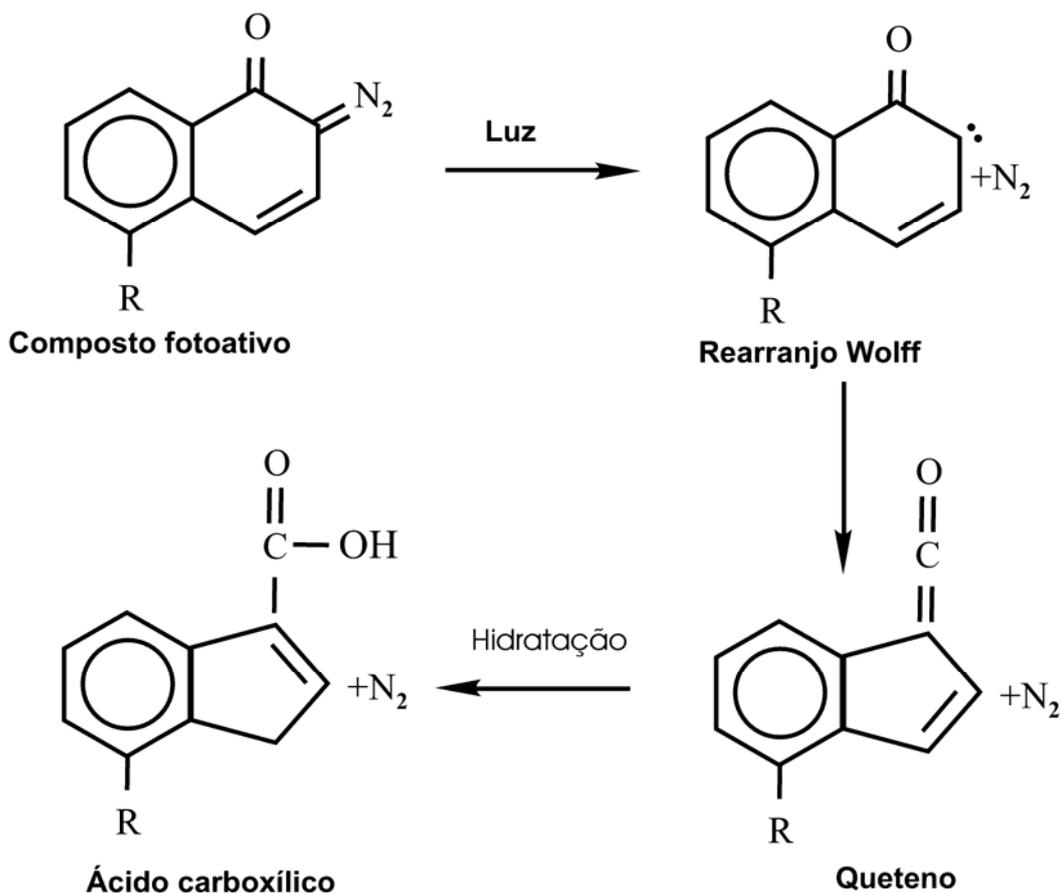


Fig. 2.5 - Fotólise e subseqüentes reações de DQ sob exposição luminosa.

Este processo trabalha com um PAC, devido ao material inicial não se dissolver numa solução alcalina (com  $pH > 7$ ). Se o PAC é adicionado na matriz numa mistura 1:1, a fotorresina será quase insolúvel nesta solução. De outra maneira, o ácido carboxílico reage facilmente e dissolve em soluções alcalinas. Esta dissolução ocorre por quatro razões: A

mistura resina/ácido carboxílico irá formar água rapidamente. O nitrogênio liberado na reação espuma a resina, mas ajuda na dissolução. A reação química que ocorre durante essa dissolução é a quebra do ácido carboxílico em aminas solúveis em água, tal como a anilina e sais de K (ou Na, dependendo do revelador). Como já mencionado, a fotorresina novolak já é, por si só, solúvel em água e assim dissolve facilmente. Este processo continua até toda fotorresina exposta ser removida [9].

Uma das grandes vantagens de fotorresinas DQN é que áreas não expostas permanecem essencialmente invariáveis na presença do revelador, desde que ele não penetre na fotorresina. Outra vantagem é que a novolak é um polímero de cadeia longa que é resistente ao ataque químico [7].

## 2.6 Absorção e exposição em fotorresinas positivas

Um importante parâmetro de uma fotorresina é seu espectro de absorção. O fenômeno da absorção pode ser tratado em uma escala macroscópica ou microscópica. No nível macroscópico, a absorção é descrita pela lei de Lambert-Beer, que dá uma relação linear entre caminho percorrido vezes a concentração de espécies absorvedoras. No nível microscópico, um fóton é absorvido por um átomo ou molécula promovendo um elétron a um estado de maior energia. Ambos os métodos de análise dão importantes informações necessárias na descrição dos efeitos da luz sobre uma fotorresina [6].

### 2.6.1 Absorção macroscópica

A lei básica da absorção foi primeiramente expressada por Lambert na forma diferencial:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I \quad (2.1)$$

onde  $I$  é a intensidade da luz que se propaga na direção  $z$  através de um meio, e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do meio. Num meio homogêneo, a eq. (2.1) pode ser integrada:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{I} &= -\alpha dz \\ \int \frac{dI}{I} &= -\alpha \int dz + c \\ \ln I &= -\alpha z + c \\ \Rightarrow I(z) &= I_0 e^{-\alpha z} \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde  $z$  é a distância percorrida pela luz através do meio e  $I_0$  é a intensidade da luz em

$z = 0$ . Se o meio é não homogêneo temos:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(z)dz$$
$$\int_{I_0}^I \frac{dI'}{dz'} = -\int_0^z \alpha(z')dz'$$

ou,

$$\Rightarrow I(z) = I_0 e^{-\int_0^z \alpha(z')dz'} \quad (2.3)$$

ou ainda, fazendo-se  $\int_0^z \alpha(z')dz' = A(z)$ , obtemos

$$I = I_0 e^{-A(z)} \quad (2.4)$$

onde  $A(z)$  = absorvência do meio óptico.

Quando se trabalha com radiação eletromagnética, freqüentemente é conveniente descrevê-la por suas componentes complexas do vetor campo elétrico. O campo elétrico pode explicar absorção usando o índice de refração complexo, tal que

$$n = \eta + ik \quad (2.5)$$

A parte imaginária do índice de refração complexo muitas vezes é chamado de coeficiente de extinção e relaciona-se com o coeficiente de absorção, por

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.6)$$

Em 1852, Beer mostrou que para soluções diluídas o coeficiente de absorção é proporcional à concentração de espécies absorvedoras na solução:

$$\alpha_{solução} = ac \quad (2.7)$$

onde,  $a = \frac{\alpha MW}{\rho}$  é o coeficiente de absorção molar,  $MW$  é o peso molecular,  $\rho$  é a densidade e  $c$  é a concentração numérica das moléculas na solução.

A estimativa de que a solução seja diluída expressa uma limitação fundamental da lei de Beer. A altas concentrações, onde as moléculas absorvedoras estão muito juntas, a absorção de um fóton por uma molécula pode afetar a habilidade de outra molécula para absorver luz. A dependência de tal interação com a concentração provoca um desvio da relação linear (2.7). Um aparente desvio da lei de Beer também ocorre se o índice de refração varia apreciavelmente com a concentração [6].

Para um componente sólido homogêneo, o coeficiente de absorção total torna-se:

$$\alpha_T = \sum_1^N \alpha_j c_j \quad (2.8)$$

onde  $N$  é o número de componentes absorvedores de luz. Da soma total da luz absorvida, a fração da luz que é absorvida pelo componente  $i$  é dada por:

$$\frac{I_{Ai}}{I_{AT}} = \left( \frac{\alpha_i c_i}{\alpha_T} \right) \quad (2.9)$$

onde  $I_{AT}$  é a intensidade luz total absorvida pela solução e  $I_{Ai}$  é a intensidade de luz absorvida pela componente  $i$ .

Agora iremos aplicar os conceitos de absorção macroscópica a uma típica fotorresina positiva. Fotorresinas positivas novolak-diazonaftoquinona (DQN) são vernizes fotossensíveis que são usados na fabricação de mais de 95% dos circuitos integrados atuais. Uma DQN (tal como AZ1518) é composta de quatro componentes principais: uma base de resina  $R$ , que dá à fotorresina suas propriedades estruturais, um composto fotoativo  $M$  (abreviadamente PAC), produtos de exposição  $P$  gerados pela reação de  $M$  com luz ultravioleta e um solvente  $S$ . O coeficiente de absorção é então:

$$\alpha = \sum_{j=1}^4 \alpha_j c_j \quad (2.10)$$

ou,

$$\alpha = \alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + \alpha_3 c_3 + \alpha_4 c_4 \quad (2.11)$$

ou ainda,

$$\alpha = \alpha_M M + \alpha_R R + \alpha_P P + \alpha_S S \quad (2.12)$$

Se  $M_0$  é a concentração inicial do PAC (sem exposição ao UV), a estequiometria da reação de exposição fornece:

$$P = M_0 - M \quad (2.13)$$

Substituindo-se a eq. (2.13) na eq. (2.12), obtemos

$$\alpha = (\alpha_M - \alpha_P)M + \alpha_R R + \alpha_P M_0 + \alpha_S S$$

Fazendo-se  $(\alpha_M - \alpha_P)M_0 = A$ ,  $m = \frac{M}{M_0}$  e  $\alpha_R R + \alpha_P M_0 + \alpha_S S = B$ , obtemos

$$\alpha = Am + B \quad (2.14)$$

As quantidades  $A$  e  $B$  são experimentalmente medidas e podem facilmente ser

relacionadas a curvas de absorvância típicas, medidas usando-se um espectrômetro de UV. Quando a fotorresina é totalmente exposta  $M = 0$ , e

$$\alpha_{\text{exposto}} = B \quad (2.15)$$

Quando a fotorresina não está exposta  $P = 0$ , ou  $M = M_0$  e, portanto  $m = 1$ . Assim, nesse caso

$$\alpha_{\text{não exposto}} = A + B \quad (2.16)$$

A quantidade  $A$  pode ser obtida por:

$$\alpha_{\text{não exposto}} - \alpha_{\text{exposto}} = A \quad (2.17)$$

Assim,  $A(\lambda)$  e  $B(\lambda)$  devem ser determinados experimentalmente das curvas de absorvância de UV de amostras não-exposta e completamente exposta, conforme indicado na Fig. 2.6.

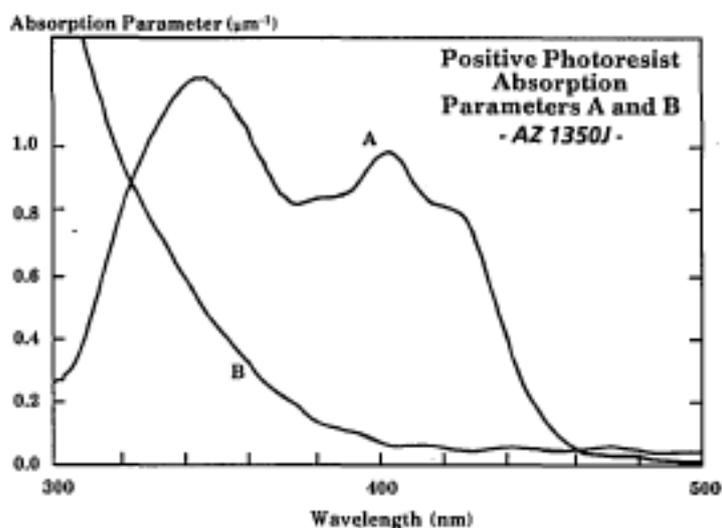


Fig. 2.6 - Parâmetros de absorção de uma típica fotorresina em função do comprimento de onda [6].

### 2.7.2 Cinética química na fotorresina

A fotorresina AZ 1518 virgem é basicamente a mistura de um componente fotoativo (Diazoquinona), uma resina novolak e um solvente. O componente diazoquinona altera-se quimicamente quando exposto à luz. Por outro lado, as propriedades químicas do novolak não são alteradas por influência da luz e seu objetivo é o fornecimento de uma sustentação mecânica para a fotorresina.

Durante a exposição à radiação, a componente fotoativa da fotorresina, após duas reações químicas intermediárias, transforma-se definitivamente num componente inerte à luz, denominado ácido carboxílico (fig. 2.4). No final desse processo, na fase líquida, a fotorresina acaba sendo formada por uma mistura de quatro componentes: diazoquinona, ácido carboxílico, novolak e solvente.

Cada um desses quatro componentes contribui para o valor do índice de refração complexo da fotorresina após exposição luminosa. Seja o número de cada um desses componentes no instante de tempo  $t$ , dado por

$M(t) \rightarrow$  Diazoquinona (componente fotoativo)

$P(t) \rightarrow$  Ácido Carboxílico

$R \rightarrow$  Novolak

$S \rightarrow$  Solvente

A reação química mais importante promovida pela exposição luminosa, é



Experimentalmente, nota-se que a taxa de variação temporal da concentração do componente fotoativo  $M$  é proporcional à intensidade luminosa  $I$  e à própria concentração  $M$ , isto é

$$\frac{dM}{dt} = -kMI(z, t) \quad (2.19)$$

onde  $k$  é uma constante de proporcionalidade. O sinal negativo na equação (2.19) nos mostra que a concentração do componente fotoativo está diminuindo com o tempo [6]. Sabe-se que a intensidade é uma função da profundidade de penetração e do tempo. Como estamos interessados numa posição fixa, então podemos supor que a intensidade luminosa  $I(z, t)$  é independente de  $z$  e  $t$ . Assim, a solução da eq. (2.19) é

$$M(t) = M_0 e^{-kt} \quad (2.20)$$

A quantidade total de componente na fotorresina deve se conservar e, assim, espera-se que

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{dP}{dt} \quad (2.21)$$

Utilizando a eq. (2.20) e, em seguida integrando o resultado, obtemos

$$P(t) = M_0 (1 - e^{-kt}) \quad (2.22)$$

O índice de refração da fotorresina é ponderado por cada um de seus componentes, isto é

$$n(t) = \frac{M(t)n_M + P(t)n_P + Rn_R + Sn_S}{M_0 + R + S} \quad (2.23)$$

Substituindo as eqs. (2.20) e (2.22) na eq. (2.23), obtemos

$$n(t) = n_0 - n_1 e^{-kt} \quad (2.24)$$

onde os índices de refração constantes  $n_0$  e  $n_1$  são dados por:

$$n_0 = \frac{n_p M_0 + n_R R + n_S S}{M_0 + R + S} \quad (2.25)$$

e

$$n_1 = \frac{(n_p - n_M) M_0}{M_0 + R + S} \quad (2.26)$$

A variação  $\Delta n$  do índice de refração na fotorresina entre um instante de tempo inicial  $t_0 = 0$  e um instante de tempo final  $t$  pode ser obtida a partir da derivada temporal da eq. (2.24), isto é

$$dn(t) = kIn_1 e^{-kIt} dt \quad (2.27)$$

cuja integração, resulta

$$n(t) - n(0) = kIn_1 \int_0^t e^{-kIt'} dt' = kIn_1 \left[ -\frac{1}{kI} e^{-kIt'} \right]_0^t = -n_1 (e^{-kIt} - 1)$$

ou

$$\Delta n(t) = n_1 (1 - e^{-kIt}) \quad (2.28)$$

onde  $n(0) = n_0 - n_1$  é a condição inicial obtida por (2.24).

Para uma dada intensidade  $I$  medida numa área  $A$ , temos  $It = E/A$ , onde  $E$  é a energia de exposição. Logo, a eq. (2.28) pode ser escrita, como

$$\Delta n(t) = n_1 \left( 1 - e^{-k \frac{E}{A}} \right) \quad (2.29)$$

Assim, a variação do índice de refração varia exponencialmente com a energia de exposição, desde  $\Delta n(0) = 0$  até  $\Delta n(\infty) = n_1$ , como mostra o gráfico abaixo:

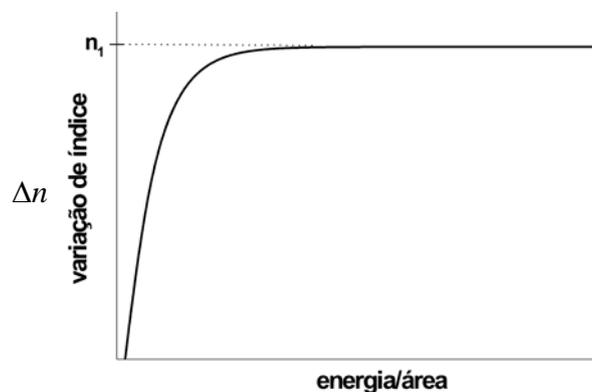


Fig. 2.7 - Previsão teórica para a variação do índice de refração em função da energia de exposição.

# CAPÍTULO 3

## Descrição dos Componentes do Experimento

### 3.1 A lâmpada de Vapor de Mercúrio e o detector

A luz utilizada para exposição de fotorresinas positivas tem comprimento de onda na faixa de 300nm a 500nm. Uma fonte de luz que emite radiação nesta faixa é a lâmpada de vapor de mercúrio. A lâmpada de mercúrio consiste de um tubo de descarga feito de quartzo, para suportar elevadas temperaturas, tendo em cada extremidade, um eletrodo principal, constituído por um material de tungstênio recoberto com material emissor de elétrons, e um eletrodo de partida, ligado em série com um resistor de partida, externo ao tubo de descarga. O meio interno contém argônio, que facilita a formação da descarga inicial, e gotas de mercúrio que serão vaporizadas durante o período de aquecimento da lâmpada [12]. A radiação UV produzida, reage com  $O_2$  produzindo ozônio, que pode ser identificado por seu odor característico [13].

As medidas da intensidade da luz são feitas utilizando um detector que invariavelmente não tem uma resposta rápida sobre esta faixa. Então temos que relacionar a intensidade medida  $I_M$  com a intensidade total real  $I_T$  para uma fonte de luz policromática. Para isso, vamos definir a densidade de potência espectral  $J(\lambda)$ , tal que

$$I_T = \int_0^{\infty} J(\lambda) d\lambda \quad (3.1)$$

Suponha que a intensidade de luz de alguma fonte seja medida numa faixa muito estreita de comprimentos de onda entre  $\lambda_0$  e  $\lambda_0 + \Delta\lambda$ , quando se usa um filtro de função transmissão  $t(\lambda)$  com uma transmitância  $T$  dentro da dada faixa de comprimento de onda e zero fora desta faixa. Assim, a eq. (3.1) torna-se

$$I(\lambda_0) = \int_0^{\infty} t(\lambda) J(\lambda) d\lambda \quad (3.2)$$

onde  $I(\lambda_0)$  é a medida da intensidade quando se utiliza o filtro. Se  $\Delta\lambda$  é suficientemente pequeno,  $J(\lambda)$  pode ser considerado constante sobre esta faixa, tal que

$$I(\lambda_0) = TJ(\lambda_0)\Delta\lambda \quad (3.3)$$

O valor medido de  $I(\lambda_0)$  muitas vezes é normalizado tal que ele tenha o valor 1 em algum comprimento de onda. Para o caso de uma lâmpada de vapor de mercúrio muitas vezes é

usado o comprimento de onda  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . Além de sensibilizar fortemente a maioria das fotorresinas positivas, esse comprimento de onda corresponde ao comprimento de onda mais intenso da lâmpada de Hg. Assim podemos definir uma intensidade relativa  $I_R(\lambda)$ :

$$I_R(\lambda_0) = \frac{I(\lambda_0)}{I(365 \text{ nm})} = \frac{J(\lambda_0)}{J(365 \text{ nm})} \quad (3.4)$$

A Fig. 3.1 mostra a emissão espectral  $I_R(\lambda)$  em função do comprimento de onda de uma lâmpada de vapor de mercúrio típica. A curva tracejada indica a resposta de um detector típico de UV.

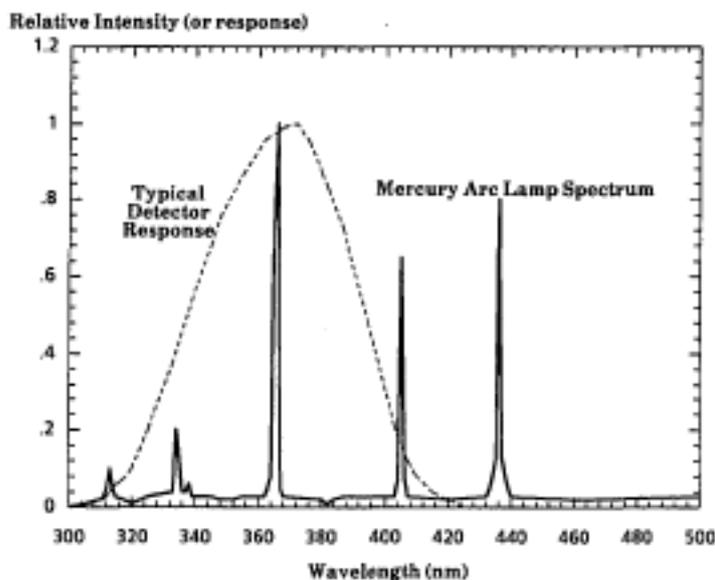


Fig. 3.3- Espectro típico de uma lâmpada de Hg e a curva de resposta (tracejada) de um detector típico de UV [6].

A Fig. 3.2 mostra a o produto das duas curvas da Fig. 3.1, que é vista pelo detector.

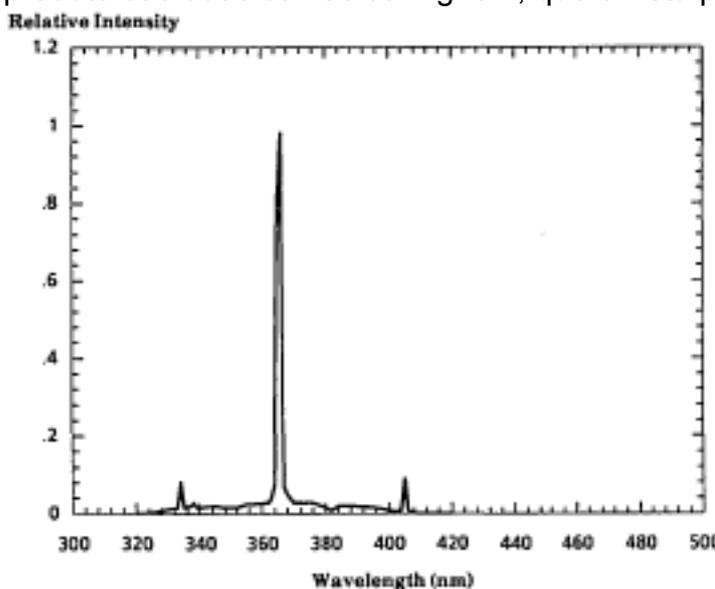


Fig. 3.4- Parte do espectro da lâmpada de Hg visto pelo detector [6].

Quando um detector é usado para medir a intensidade da luz, podemos modificar a Eq. (3.1) da seguinte forma:

$$I_M = \int_0^{\infty} S_D(\lambda) J(\lambda) d\lambda \quad (3.5)$$

onde  $S_D(\lambda)$  é a resposta espectral do detector [6].

### 3.2 O interferômetro

A interferometria baseada no interferômetro de Michelson, mostrado na Fig. 3.3 é uma das técnicas mais precisas para medições de índice de refração e pequenos deslocamentos de objetos.

Um raio de luz coerente incide sobre um semi-espelho (divisor de feixe), sendo parcialmente refletido e parcialmente transmitido. O feixe transmitido (primeiro "braço" do interferômetro) é refletido por um espelho  $M_1$  e em seguida, novamente refletido pelo divisor de feixe até atingir um anteparo. O segundo feixe (segundo "braço" do interferômetro) é refletido por um espelho  $M_2$  e também atinge o anteparo, onde é produzido o padrão de interferência. Geralmente, o espelho  $M_1$  é fixo e o espelho  $M_2$  pode ser deslocado, através de um micrômetro, na direção do feixe de luz. A figura de interferência observada sobre o anteparo pode se melhor entendida notando-se que o semi-espelho gera uma imagem  $M_1'$  do espelho  $M_1$  na região do espelho  $M_2$ .

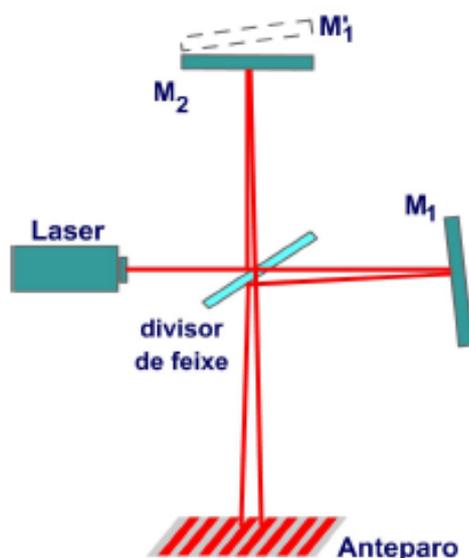


Fig. 3.5 - Esquema do interferômetro de Michelson.

A cunha de ar formada pelas duas superfícies planas de  $M_1'$  e  $M_2$  é responsável pela formação do padrão de interferência. Se o espelho  $M_2$  for ligeiramente deslocado, por exemplo de  $\lambda/4$ , a espessura da será modificada ponto a ponto, por este mesmo valor, introduzindo uma diferença de percurso adicional de  $\lambda/2$  no feixe de luz. Esta diferença de

percurso será observada na figura de interferência pela troca de uma franja clara por uma escura.

A utilização do Interferômetro de Michelson para a medida de índice de refração de materiais transparentes baseia-se na construção de lâminas com materiais de espessuras bem definidas. A lâmina transparente deve ser colocada no caminho de um dos feixes do interferômetro, como mostra a Fig. 3.4.

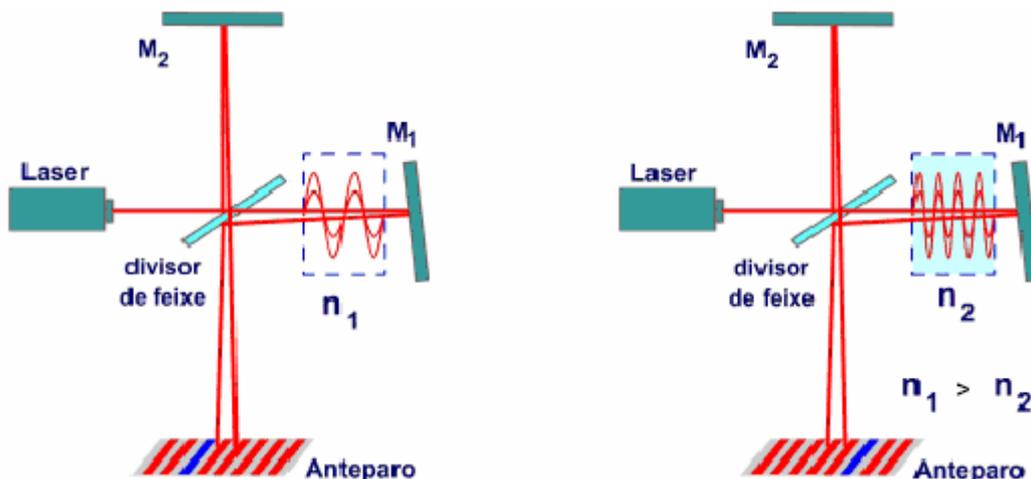


Fig. 3.6 - Medida do índice de refração utilizando o interferômetro de Michelson.

Como o índice de refração  $n$  do material é maior que o índice do ar, ou vácuo, o comprimento de onda da luz no interior da lâmina diminui para  $\lambda' = \lambda/n$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz no vácuo. Dessa forma, considerando  $l$  a espessura da amostra, o número de ondas no interior da lâmina aumenta de  $2l/\lambda$  para  $2l/\lambda' = 2nl/\lambda$ , que pode ser medido com precisão considerável, observando o número de franjas claras, ou escuras, que se deslocam no padrão de interferência sobre o anteparo. Os índices de refração de líquidos podem também ser medidos utilizando-se lâminas ocas.

### 3.4 A montagem experimental

Na exposição da fotorresina, usamos a radiação emitida por uma lâmpada de vapor de mercúrio. A Fig. 3.5 mostra o esquema do interferômetro de Michelson utilizado em nossas medidas. Após atravessar um divisor de feixe e uma cunha óptica, o feixe do laser passa através da amostra, em seguida é refletido por um espelho, retornando para o divisor de feixe de onde é desviado para uma lente convergente e finalmente observado num anteparo colocado numa posição adequada para a observação. A lente tem a finalidade de ampliar o padrão de modo a ser observado as franjas claras e escuras a olho nu. A exposição da fotorresina à luz altera seu índice de refração e qualquer variação no índice de refração da amostra muda o número de onda presente dentro da fotorresina. Em consequência disso, ocorre o deslocamento de franjas que são observadas no anteparo.

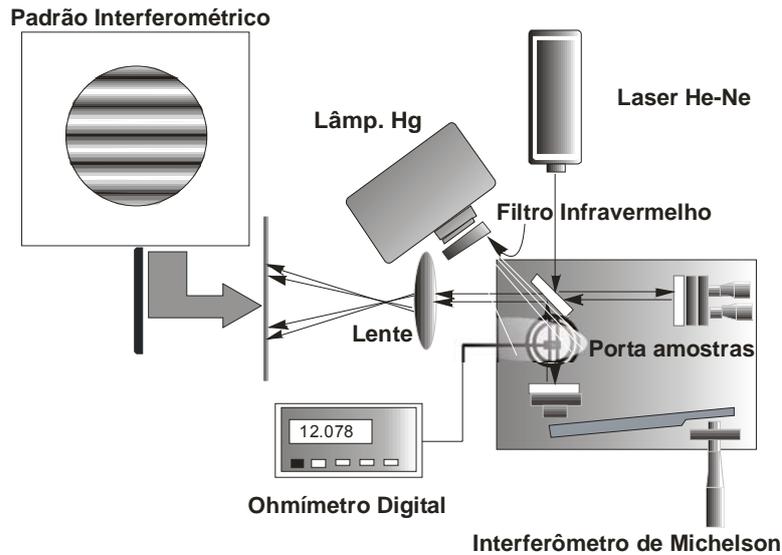


Fig. 3.7 - Montagem Experimental.

A montagem interferométrica utiliza um feixe de luz coerente gerado por um laser de He-Ne de  $0,5 \text{ mW}$ . Para obter uma boa intensidade de transmitância da luz coerente a fotorresina é diluída com um solvente apropriado. Para evitar evaporação durante o processo de exposição à luz, a fotorresina é colocada num recipiente selado com uma janela de quartzo (que é praticamente transparente ao ultravioleta). Este recipiente é inserido num dos braços do interferômetro. Na Fig. 3.6 temos o esquema do recipiente.

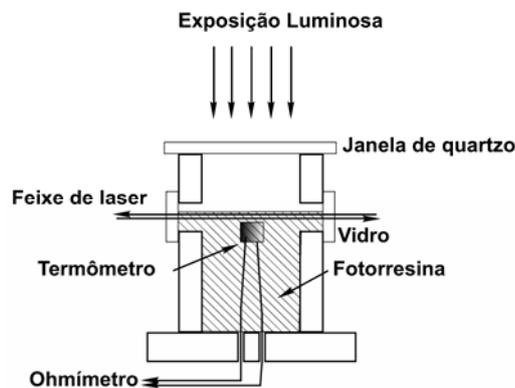


Fig. 3.8 - Esquema detalhado do recipiente utilizado em nossas medidas.

As variações de temperatura são monitoradas durante todo o processo. O comprimento de onda do laser dentro da célula aumenta com a exposição. Desta forma o número de onda dentro da amostra diminui e pode ser medido precisamente através da contagem do número de franjas claras e escuras que se movem no padrão de interferência sobre um anteparo. Se  $N_1 = 2l / \lambda_1 = 2n_1 l / \lambda$  e  $N_2 = 2l / \lambda_2 = 2n_2 l / \lambda$  são, respectivamente, os números de onda no interior da amostra, antes e depois da exposição, então a variação do número de franjas  $\Delta N$ , é

$$\Delta N = N_2 - N_1 = \frac{2l}{\lambda} (n_2 - n_1) = \frac{2l}{\lambda} \Delta n \quad (3.6)$$

assim, a variação do índice de refração  $\Delta n$ , é

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2l} \Delta N \quad (3.7)$$

onde  $2l$  é o caminho óptico do feixe do laser dentro do recipiente e  $\lambda = 633 \text{ nm}$  é o comprimento de onda do laser.

### 3.4 O termômetro

Além do efeito da variação do índice de refração, devido à exposição ao ultravioleta, temos variação do índice de refração, devido ao aquecimento da amostra. Tentamos minimizar o aquecimento inserindo uma célula de quartzo contendo água entre a fonte de luz e a amostra (filtro de infravermelho), pois a água absorve mais radiação infravermelha do que radiação UV, ambas provenientes da fonte de luz. Mesmo tomando esta medida ainda assim era necessário um controle de temperatura, pois além do filtro de infravermelho não ser completamente eficiente, o ambiente aquece como um todo.

Utilizando como termômetro uma junção PN de um transistor, exploramos sua característica de variar a resistência com a temperatura. A leitura da resistência é feita por um multímetro de alta precisão da marca "Hewlett Packard" e modelo Agilent 3401 A. Este aparelho utiliza um sistema de quatro fios para medidas de resistências, o que o torna extremamente preciso. Dois dos fios servem para aplicar uma corrente  $I$  bastante estável no resistor que será medido e os dois outros fazem a leitura da tensão  $V$  [15]. O valor da resistência é dado pela lei de Ohm

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.8)$$

Tendo em mãos este sistema de medida de resistência, é necessário calibrar o aparelho para que possa converter resistência em temperatura. Aquecendo água numa temperatura acima que a do ambiente e mergulhando um termômetro de boa precisão e a resistência, bem próximos um do outro, e deixa-se esfriar a água anotando a temperatura e a resistência simultaneamente. O resultado da medida encontra-se no gráfico da Fig. 3.7 que mostra a temperatura em função da resistência.

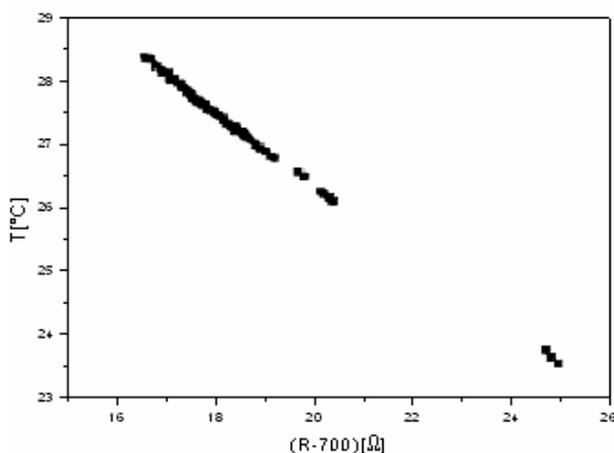


Fig. 3.9 - Calibração do termômetro (retirada da referência 15).

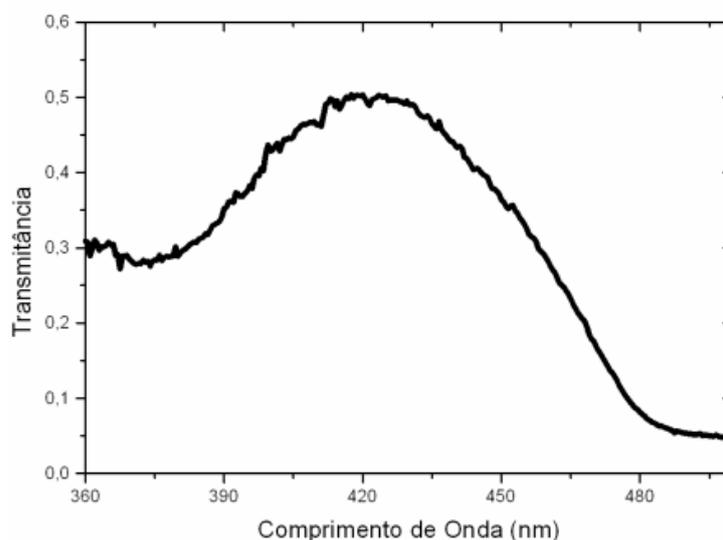
A relação obtida para a temperatura em função da resistência [15], é

$$T = 37,819^{\circ}\text{C} - 0,5763 \frac{^{\circ}\text{C}}{\Omega} (R - 700\Omega) \quad (3.9)$$

Este termômetro tem precisão melhor que  $0,001^{\circ}\text{C}$ . A conversão de resistência para temperatura é importante, pois permite que os nossos resultados possam ser comparados com outras técnicas diferentes.

### 3.5 O filtro de cor e a janela de quartzo

Para a exposição da fotorresina, usamos uma lâmpada de vapor de mercúrio que emite em vários comprimentos de onda. Na faixa de comprimentos de onda emitidos existem três emissões singulares principais da lâmpada para a qual a fotorresina é mais sensível: em 365 nm (linha-i), 405 nm (linha-h) e 436 nm (linha-g). Para fins de comparação utilizamos um filtro de cor azul com o espectro de transmissão mostrado na Fig. 3.8.

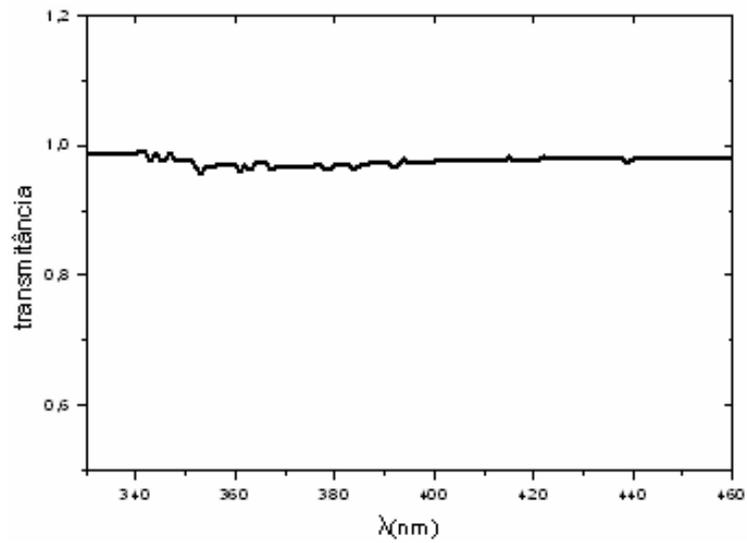


**Fig. 3.10 - Espectro de transmissão do filtro azul.**

No gráfico da Fig. 3.8 temos uma transmitância de  $\approx 30\%$  em  $365\text{ nm}$ ,  $\approx 40\%$  em  $405\text{ nm}$ , e  $\approx 50\%$  em  $436\text{ nm}$ . O uso desse filtro nos fornece uma constante cinética diferente da constante obtida quando a fotorresina é exposta com todos os comprimentos de onda da fonte de luz.

Isso se deve, em parte, à menor intensidade de luz transmitida, pois, conforme vimos no Cap. 2, a taxa de variação do composto fotoativo é diretamente proporcional à intensidade. Porém, a maior transmissão de luz pelo filtro em  $436\text{ nm}$  sugere que este comprimento de onda contribui mais fortemente para o valor obtido da constante cinética.

Para testar a transparência da janela que utilizamos para isolar a fotorresina do ambiente externo medimos também o seu espectro de transmissão, conforme indicado na Fig. 3.9.



**Fig. 3.11 - Espectro de transmissão da janela de quartzo.**

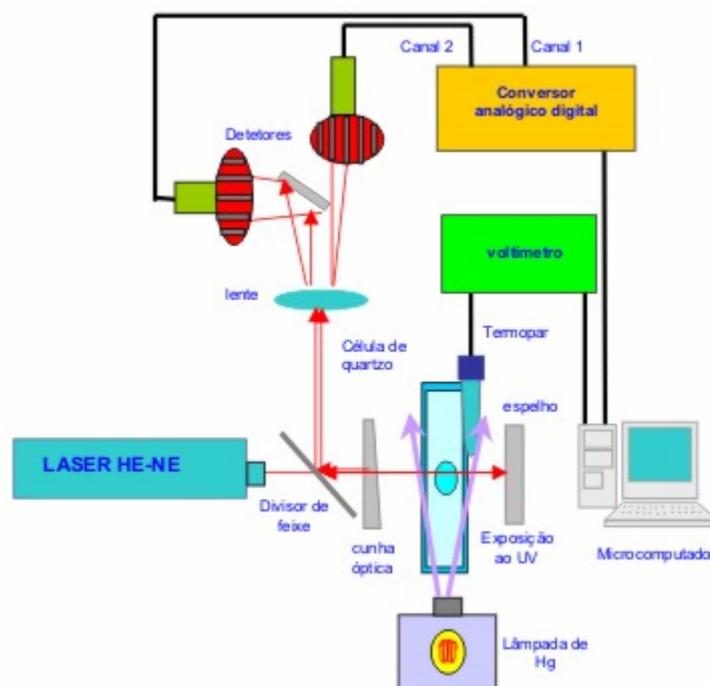
A partir do gráfico podemos assegurar que praticamente não há absorção da janela na faixa de comprimento de onda utilizado em nossas medidas.

# Capítulo 4

## Resultados Experimentais

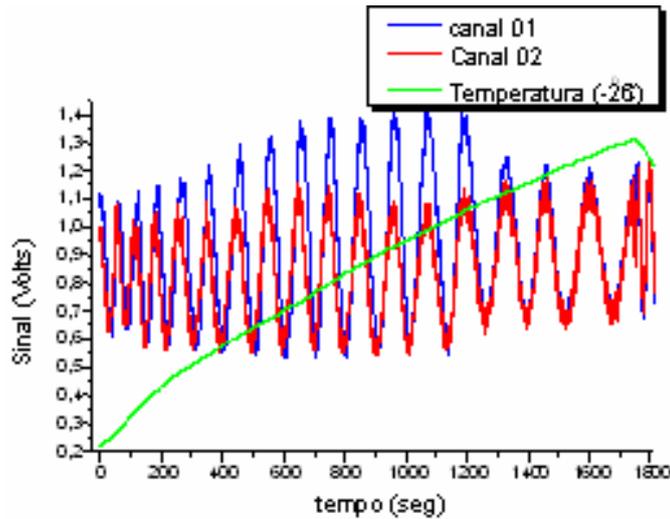
### 4.1 Modulação de índice de refração

Numa primeira etapa do nosso trabalho, fizemos experimentos com o objetivo de detectar a modulação de índice de refração da fotorresina depois de um intervalo de tempo de exposição, sem nos preocupar com a evolução temporal da modulação de índice de refração.

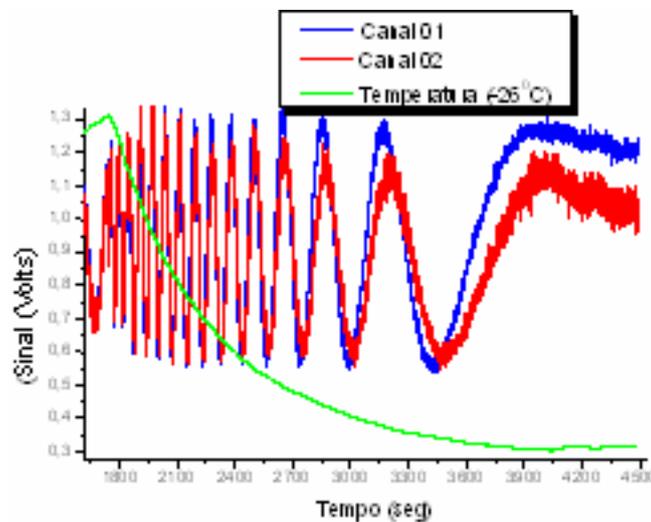


**Fig. 4.12 - Esquema do refratômetro utilizado para medir modulação de índice de refração.**

A Fig. 4.1 mostra o esquema do refratômetro utilizado em nossas medidas, que utiliza como base um processo interferométrico. Um laser de He-Ne é utilizado para gerar o padrão de interferência do interferômetro. Após atravessar um divisor de feixe e uma cunha óptica, o laser passa através da amostra e, em seguida, é refletido por um espelho, retornando até o divisor de feixe de onde é desviado para o sistema de detecção. A interferência ocorre entre o feixe que atravessa a amostra (braço 1 do interferômetro) e o feixe que reflete na cunha (braço 2 do interferômetro). Qualquer variação no índice de refração da amostra altera o número de onda presente no braço 1 do interferômetro, e conseqüentemente produz um deslocamento nas franjas de interferência na região do detector. O sistema de detecção é formado por dois detectores, um conversor analógico digital e um microcomputador. A presença de dois detectores permite determinar se a variação do índice de refração é positiva ou negativa.



**Fig. 4.13 - Processo de aquecimento (durante a exposição ao UV).**



**Fig. 4.14 - Processo de resfriamento (lâmpada desligada).**

O experimento foi realizado durante 1700 segundos no processo de aquecimento (a luz ultravioleta está ligada), e 2400 segundos no processo de resfriamento (a luz ultravioleta está desligada). O procedimento de desligar a lâmpada e esperar que o sistema retornasse para temperatura inicial permitiu a subtração do efeito da temperatura. A intensidade da luz ultravioleta ficou em torno de  $50 \text{ mW/cm}^2$ . Os resultados mostraram que existe uma diferença de 3 franjas entre o processo de aquecimento e o processo de resfriamento. Esta diferença é devido à sensibilização da fotorresina. Então, a diferença de fase é  $\delta\phi = -3\pi \text{ rad}$  e conseqüentemente a variação do índice de refração é dada por:

$$\delta n = \frac{\lambda_0}{4\pi l} \delta\phi \approx -1.19 \times 10^{-4}$$

onde  $l = 8 \text{ mm}$  é a espessura da célula de quartzo que encerra a fotorresina.

As medidas experimentais mostraram o comportamento da parte real do índice de refração na fotorresina AZ 1518 como uma função da energia de exposição à luz UV. O resultado nos mostra que o índice de refração diminui com a exposição à radiação.

## 4.2 Subtração dos efeitos da temperatura

Na segunda etapa do experimento, determinamos a modulação do índice de refração em função da energia de exposição. Nosso propósito agora, é medir a variação da fotorresina em tempo real. Além da variação do índice de refração devido à sensibilização, ocorre também variação devido ao aquecimento da amostra, sendo esta reversível. Para eliminar os efeitos da temperatura na segunda etapa do experimento, procedemos de tal maneira a determinar o número de franjas que se deslocam devido ao aquecimento. Utilizando um aquecedor (secador de cabelo), aquece-se a amostra. Na Fig. 4.1 temos um gráfico do número de franjas deslocadas em função da temperatura. O termômetro está inserido dentro do recipiente que contém a fotorresina. Verificamos que o deslocamento de franjas (devido ao aquecimento) é linear com a variação de temperatura. Após um ajuste linear determinamos o coeficiente que determina a variação do número de franjas em função da variação da temperatura.

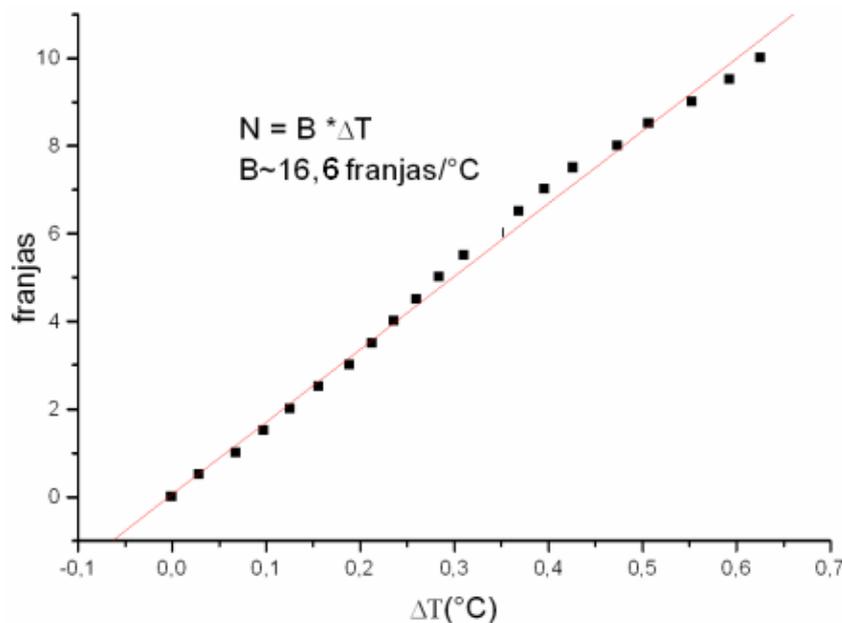


Fig. 4.15- Deslocamento de franjas em função do aquecimento da amostra.

## 4.3 Exposição com o filtro azul

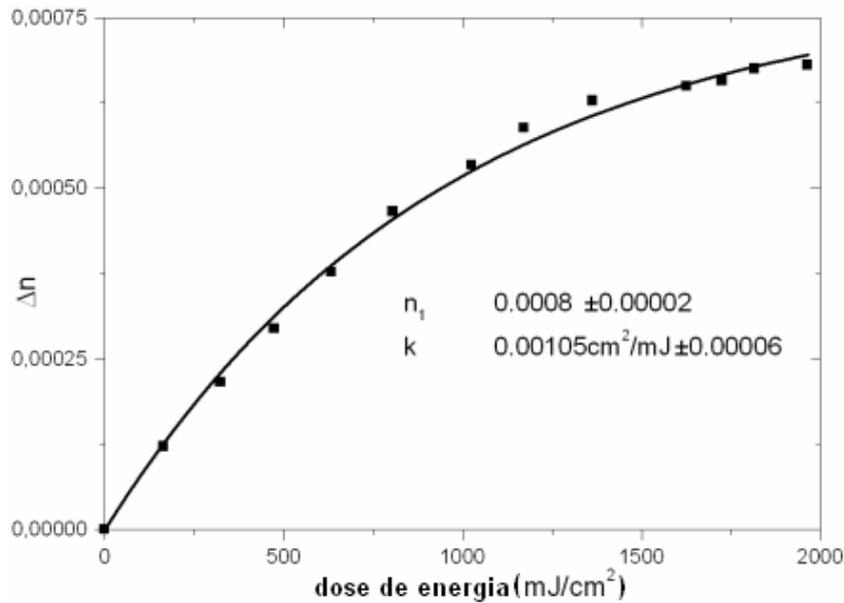
A amostra foi diluída na proporção de 1:15 em thinner e colocada no recipiente previamente fixado num dos braços do interferômetro. A diluição é necessária, pois a transmissão do feixe do laser é muito pequena para a fotorresina concentrada, e isso atrapalha a formação do padrão de interferência.

A quantidade de fotorresina colocada é a mínima necessária para que o feixe do laser atravesse a amostra e retorne sem se dispersar por efeitos de capilaridade entre a fotorresina e a janela de vidro, por onde o feixe de laser passa, o que também comprometeria a formação do padrão de interferência. A intensidade da luz transmitida pelo filtro de cor foi da ordem de  $0,4mW / cm^2$ .

O resultado das medidas com o filtro de cor azul colocado entre a lâmpada e a amostra é mostrado na Tab. 4.1. A Fig. 4.5 mostra um gráfico da variação do índice de refração  $\Delta n$  em função da energia de exposição/área em  $mJ / cm^2$ .

Tempo (s)	Energia/área ( $mJ / cm^2$ )	$\Delta T (^{\circ}C)$	$N_{total}$	$N_{\Delta T} = 16,5\Delta T$	$\Delta N = N_{total} - N_{\Delta T}$	$\Delta n \times 10^{-4} *$
0	0	0	0	0	0	0
413	165,2	0,16309	5	2,70734	2,29266	1,20823
810	324	0,35615	10	5,91215	4,08785	2,1543
1184	473,6	0,56766	15	9,42308	5,57692	2,93904
1584	633,6	0,77397	20	12,84792	7,15208	3,76915
2015	806	0,97395	25	16,16752	8,83248	4,65472
2565	1026	1,19698	30	19,86979	10,13021	5,33862
2929	1171,6	1,31569	33	21,8405	11,1595	5,88106
3410	1364	1,45055	36	24,07908	11,92092	6,28232
4070	1628	1,6073	39	26,68119	12,31881	6,49201
4314	1725,6	1,65802	40	27,52305	12,47695	6,57535
4540	1816	1,69836	41	28,19271	12,80729	6,74944
4912	1964,8	1,75253	42	29,09197	12,90803	6,80253

**Tab. 4.1 - Dados experimentais para a exposição com o filtro de cor. \*Calculado por (3.7).**



**Fig. 4.16 - Exposição com o filtro azul.**

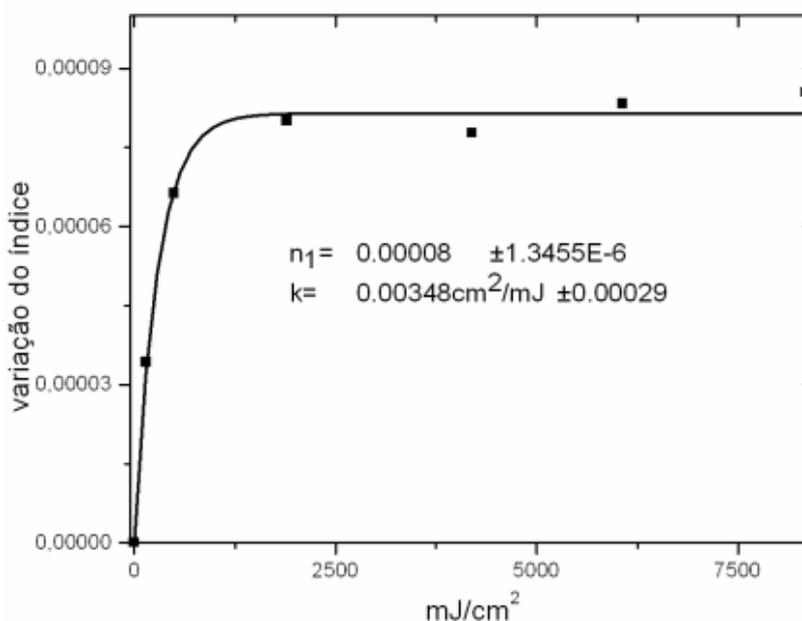
Um ajuste dos pontos experimentais, obtidos pela eq. (3.6), e do modelo teórico dado pela eq. (2.25) fornece um valor  $k=0,00105\text{cm}^2/\text{mJ}$  para o parâmetro de Dill. Este valor é aproximadamente 15 vezes menor que o encontrado na literatura para filmes [16].

#### 4.4 Exposição sem filtro

O resultado das medidas com sem filtro colocado entre a lâmpada e a amostra é mostrada na Tab. 4.2 e na Fig. 4.6. Todas as condições são idênticas com a experiência com o filtro azul, exceto que a intensidade da exposição foi da ordem de  $10\text{mW}/\text{cm}^2$ .

Tempo (s)	Energia ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$N_{total}$	$N_{\Delta T}$	$\Delta N = N_{total} - N_{\Delta T}$	$\Delta n \times 10^{-5}$ *
0	0	0	0	0	0	0
15	150	0,00807	1	0,13369	0,86631	3,42192
50	500	0,01959	2	0,32468	1,67532	6,61753
190	1900	0,05878	3	0,97403	2,02597	8,00259
420	4200	0,12275	4	2,034	1,966	7,7657
607	6070	0,17462	5	2,89344	2,10656	8,32093
835	8350	0,23167	6	3,83881	2,16119	8,53668

**Tab. 4.2 - Dados experimentais para a exposição sem o filtro de cor. \*Calculado por (3.7).**



**Fig. 4.17 - Exposição sem o filtro de cor.**

Neste caso o Parâmetro de Dill medido pelo ajuste dos pontos experimentais foi  $k = 0,00348 \text{ cm}^2 / \text{mJ}$ , que é um valor aproximadamente três vezes maior do que o obtido para a exposição com o filtro de cor. Note que a taxa de conversão é cerca de três vezes maior, pois a intensidade da radiação é  $\approx 10 \text{ mW} / \text{cm}^2$ .

#### 4.5 Análise dos resultados

A primeira medida foi feita utilizando um filtro que permite a passagem de uma parte da faixa de comprimento de onda proveniente da fonte de luz. Dentre os comprimentos de onda transmitidos, o que coincide com um dos comprimentos de onda para o qual a fotorresina apresenta fotoquímica é  $\lambda = 436 \text{ nm}$ . O resultado da medida mostra que o parâmetro do Dill é da ordem de  $k \approx 0,00105 \text{ cm}^2 / \text{mJ}$ . A segunda medida foi realizada sem filtro, permitindo a passagem de todos os comprimentos de onda emitidos pela fonte. Neste caso existem mais comprimentos de onda que chegam na fotorresina para o qual ela é sensível. O resultado mostra que o parâmetro de Dill é da ordem de  $k \approx 0,00348 \text{ cm}^2 / \text{mJ}$ . Também foram realizadas medidas utilizando diversas concentrações.

Quando utilizamos uma diluição menor que 1:15, começam a surgir problemas na passagem do feixe do laser dentro da amostra, ou seja, a intensidade diminui, comprometendo a formação do padrão de interferência (o padrão fica pouco nítido).

Para diluições superiores a 1:15 as concentrações de espécies fotoativas ficam muito baixas e os resultados obtidos não são confiáveis, pois os valores obtidos são da ordem dos erros experimentais. A diluição 1:15 foi a ideal para nossas medidas, pois com os resultados obtidos conseguimos estabelecer uma relação com as constantes cinéticas obtidas na forma de filmes.

Na Ref. [6] é apresentada uma tabela com parâmetros de exposição de diversas fotorresinas comerciais nos comprimentos de onda  $365\text{ nm}$ ,  $405\text{ nm}$ , e  $436\text{ nm}$ . Nesta tabela não está incluída a fotorresina Az 1518. Comparando o nosso resultado para a constante cinética obtida com a utilização do filtro de cor, com os valores dados na referência [6], para o comprimento de onda de  $436\text{ nm}$  vemos que a razão entre a constante obtida em nossas medidas e as constantes obtidas para filmes variam, geralmente entre 13 e 16, o que concorda com a diluição que utilizamos. Portanto poderíamos prever a constante cinética da fotorresina AZ 1518 na forma de filme multiplicando o resultado obtido na forma líquida por um fator 15, ou seja,

$$k \approx 15 \times 0,00105\text{cm}^2 / \text{mJ} = 0,01575\text{cm}^2 / \text{mJ}$$

que é um resultado bastante razoável quando comparado com os valores da tabela na Ref. [6], onde variam de  $0,013\text{cm}^2 / \text{mJ}$  a  $0,017\text{cm}^2 / \text{mJ}$ . Sabemos que quando o filme é formado, todo solvente é evaporado, restando apenas o composto fotoativo.

No caso da exposição sem o filtro, onde obtemos  $k \approx 0,00348\text{cm}^2 / \text{mJ}$ , temos uma contribuição, essencialmente, dos três comprimentos de onda mencionados acima. Neste caso, multiplicando pelo mesmo fator 15, obtemos uma constante cinética para filmes de fotorresinas AZ 1518 quando exposta por uma fonte de luz policromática, ou seja,

$$k \approx 15 \times 0,00348\text{cm}^2 / \text{mJ} = 0,0522\text{cm}^2 / \text{mJ}$$

Mas este resultado não é confiável, pois além não termos idéia do peso de cada comprimento de onda para o qual a fotorresina é sensível, temos um problema de medida da temperatura. No caso do filtro de cor a radiação infravermelha é bastante atenuada devido ao fato de que o filtro corta a radiação nesta faixa. Mas quando não temos o filtro temos incidência direta de radiação no termômetro. Assim o termômetro mede também uma incidência de radiação e não somente a temperatura da fotorresina.

#### 4.6 Cálculo da energia de ligação do $N_2$

Em colaboração com o grupo de matéria condensada do Departamento de Física da UFJF fizemos simulações das estruturas moleculares da novolak (Fig. 2.2) e diazoquinona (Fig.2.3). Utilizando o pacote computacional Cache [10] que utiliza o método PM3 [11], calculamos a energia de ligação do  $N_2$  e o comprimento de onda máximo que pode liberar a molécula de  $N_2$ . Na Fig. 4.4 apresentamos a estrutura da diazoquinona sem o  $N_2$ . Comparando com a Fig. 2.3 vemos que o carbono fica instável e que o comprimento das ligações do carbono (que está ligado ao oxigênio) com os carbonos vizinhos aumenta. Para estabilizar a estrutura este átomo de carbono move-se para fora do anel aromático para formar o rearranjo de Wolff, mostrado na Fig. 2.5.



Fig. 4.7 - Diazoquinona sem  $N_2$ .

Na Tab. 4.3 são apresentados o calor de formação e a energia total das moléculas de diazoquinona ( $C_{16}H_{10}N_2O_4S$ ), diazoquinona sem  $N_2$  ( $C_{16}H_{10}O_4S$ ) e do  $N_2$  separadamente.

A energia total da molécula,  $E_T$ , é a soma das energias eletrônica e de repulsão entre os caroços atômicos. O calor de formação é a energia liberada ou absorvida quando um mol de um composto se forma a partir dos seus componentes. O conhecimento dessas duas grandezas é de fundamental importância na análise da estabilidade de uma estrutura. Menor energia total implica que a molécula armazena em sua estrutura uma menor quantidade de energia, portanto, caracterizando-se como um sistema mais estável. Calores de formação negativos indicam que em sua formação, a molécula libera energia, chegando a uma configuração de menor energia, portanto, mais estável [11].

Molécula	$\Delta HF$ (kcal/mol)	$E_T$ (eV)
$C_{16}H_{10}N_2O_4S$	-15.00595	-3731.28475
$C_{16}H_{10}O_4S$	27.32244	-3404.42137
$N_2$	17.54818	-324.26688

**Tab. 4.3- Calor de formação  $\Delta HF$  e a energia total  $E_T$  das moléculas de diazoquinona ( $C_{16}H_{10}N_2O_4S$ ), diazoquinona sem  $N_2$  ( $C_{16}H_{10}O_4S$ ), e do  $N_2$ , calculados via PM3.**

Podemos calcular a energia de ligação do  $N_2$ , somando-se a energia total do  $N_2$  com a energia do  $C_{16}H_{10}O_4S$  e subtraindo-se a energia do  $C_{16}H_{10}N_2O_4S$ , ou seja

$$E_{\text{ligação}} = -2,5965 eV$$

Esta energia nos fornece o comprimento de onda máximo que pode liberar a molécula de  $N_2$  da diazoquinona,

$$\lambda = \frac{hc}{|E_{\text{ligação}}|} \approx 478 \text{ nm}$$

Esse comprimento de onda calculado está bem próximo do comprimento de onda limite de sensibilização da fotorresina positiva.

#### 4.7 Aplicação do método semi-empírico PM3 nas etapas do processo fotoquímico

A Fig. 2.5 mostra a fotólise e as subseqüentes reações de fotorresinas durante processos de exposição. A primeira das reações, na qual é liberado nitrogênio molecular, é denominada reação de claro, pois é ativada por radiação. E as duas reações seguintes (rearranjo de Wolff e hidratação) são independentes da exposição e são denominadas reações de escuro [16].

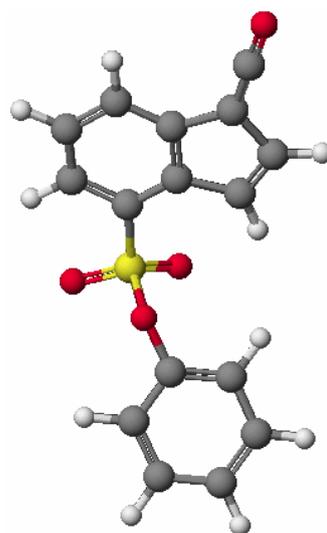
Utilizando-se do programa Cache [10], obtemos a energia de ligação do  $N_2$  no PAC, calculados via PM3. Este método é baseado na aproximação de Hartree-Fock, porém utiliza apenas elétrons de valência e parametrizações que simplificam o método, representando grande economia computacional, e encontrando geometrias e calores de formação concordantes com dados experimentais [11].

Na Tab. 4.4 temos as energias e calores de formação das estruturas de cada etapa da seqüência de reações mostradas na Fig. 2.5.

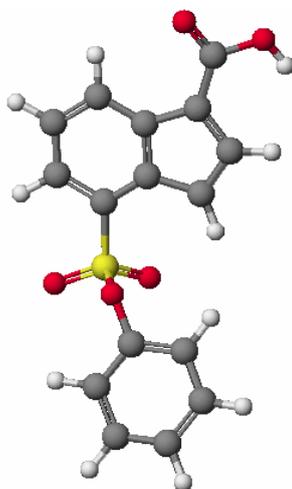
Molécula	Fórmula	$\Delta HF$ (kcal/mol)	Energia (eV)
DQN	$C_{16}H_{10}N_2O_4S$	-15.00595	-3731.28475
DQN sem $N_2$	$C_{16}H_{10}O_4S$	27.32244	-3404.42137
Keteno	$C_{16}H_{10}O_4S$	-37.20758	-3407.21966
Ácido carboxílico	$C_{16}H_{11}O_5S$	-91.15127	-3716.81649

**Tab. 4.4- Calor de formação e energia total das estruturas envolvidas na reação da Fig. 2.5.**

O resultado da simulação das moléculas  $C_{16}H_{10}N_2O_4S$  (etapa 1) e  $C_{16}H_{10}O_4S$  (etapa 2) estão representados nas figuras 2.3 e 4.4, respectivamente. Abaixo temos as estruturas simuladas do keteno (etapa 3) e do ácido carboxílico (etapa 4).

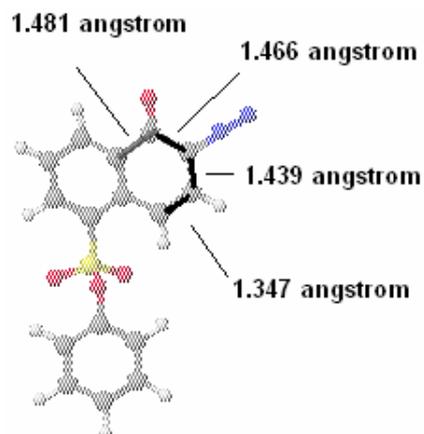


**Fig. 4.8 - Keteno  $C_{16}H_{10}O_4S$ , formado após o rearranjo de Wolff.**

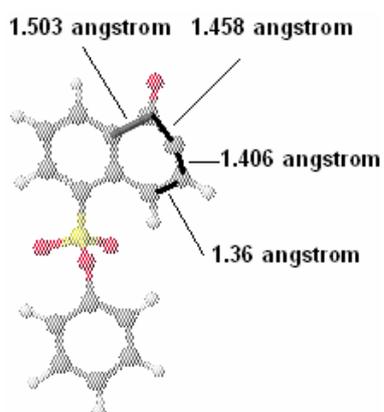


**Fig. 4.9 - Ácido Carboxílico  $C_{16}H_{11}O_5S$ , formado após a hidratação do Keteno.**

Pelos dados obtidos na Tab. 4.4 vemos que as etapas da fotoquímica se justificam pelos calores de formação e energias totais. Para tal, foram simuladas as estruturas referentes a cada etapa fotoquímica. É útil analisar as etapas 2 e 3. A estrutura resultante da etapa 2 apresenta alto calor de formação e energia total em relação a estrutura da etapa 3. Além disso, observa-se na estrutura 2 (DQN sem N2) em relação a estrutura 1 (DQN), uma diminuição dos ângulos internos do anel e um alongamento dos comprimentos de ligação do carbono ligado ao oxigênio em relação aos seus carbonos vizinhos, o que pode indicar que a estrutura busca uma nova configuração, com o deslocamento desse carbono para fora do anel, resultando na configuração do keteno, aquele da etapa 3. Após a hidratação temos a formação de ácido carboxílico, que apresenta baixo calor de formação e energia total, que corresponde a uma configuração de maior estabilidade. Abaixo, temos alguns comprimentos de ligação das estruturas das etapas 1 e 2.



**Fig. 4.10 - Comprimentos de ligação antes da liberação de nitrogênio molecular.**



**Fig. 4.11 - Comprimentos de ligação após a liberação de nitrogênio molecular.**

## CAPÍTULO 5

### Conclusões

Neste trabalho foi proposto um método de medir as constantes ópticas da fotorresina AZ 1518, no estado líquido durante os processos de exposição luminosa utilizando uma técnica interferométrica.

A partir da modulação do índice de refração, podemos obter a taxa de decaimento fracional do inibidor por unidade de intensidade. Essa taxa, denominado parâmetro de Dill, depende da intensidade local e da concentração do inibidor conforme verificamos a partir dos resultados experimentais. Concluímos que à medida que aumentamos a diluição da fotorresina, a taxa de decaimento diminui numa razão inversamente proporcional à diluição.

Com a utilização de um filtro de cor, com transmissão máxima de 50% em torno de  $\lambda=436$  nm, verificamos que o valor obtido para o parâmetro de Dill é uma fração do valor obtido quando é utilizado todo o espectro da lâmpada de vapor de mercúrio.

Sabemos que a fotorresina tem sensibilidade significativamente maior nos comprimentos de onda 365 nm, 405 nm e 436 nm, onde ela maior taxa de decaimento. Portanto, utilizando um espectro que engloba esses três comprimentos de onda é de se esperar que essa taxa seja maior. De fato, os resultados mostram isso.

Com os valores determinados para o parâmetro de Dill na forma de filmes, dados na literatura, vimos que este é maior que o parâmetro obtido com a utilização do filtro por um fator 15, sendo que a diluição da fotorresina foi da ordem de 1:15 em thinner.

Assim apresentamos, com nossa técnica, uma maneira de prever a taxa de decaimento do inibidor em filmes de fotorresinas, estudando-as no estado líquido. Os resultados desta dissertação foram submetidos para publicação na revista Chemical Physics.

Numa perspectiva futura deste trabalho, pretendemos dar continuidades em nossas medidas das modulações das constantes ópticas e cinéticas de reações, continuar as simulações computacionais das estruturas envolvidas e, em colaboração com um Grupo do Departamento de Físico Química da UFRJ, aplicar a técnica de espectrometria de massa por

tempo de vôo para a análise de filmes de fotorresinas expostos à radiação e filmes não expostos.

As simulações computacionais envolvem os cálculos dos calores de formação e das energias das estruturas ao longo das etapas dos processos fotoquímicos. E a espectrometria de massa por tempo de vôo permite identificar as diferenças estruturais nas moléculas das superfícies dos filmes de fotorresinas antes e após a exposição [19], [20].

## APÊNDICE A : Solução Exata do Modelo de Dill para a Cinética Química das Fotorresinas Positivas

O modelo é formulado em [1] e resolvido em [17] como um par de equações diferenciais parciais não lineares acopladas, com condições de contorno específicas, dadas por

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -I(Am + B) \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -kmI \quad (\text{A.2})$$

onde  $m = \frac{M}{M_0}$  é a concentração normalizada do composto fotoativo que ainda não sofreu transformação química na fotorresina e  $I$  é a intensidade de luz incidente.  $A$ ,  $B$ , e  $k$  são as constantes mensuráveis da fotorresina.

As condições iniciais antes da exposição, associado com o par acoplado (A.1), (A.2), são dados por

$$m(z, 0) = 1 \quad (\text{A.3})$$

$$I(z, 0) = I_0 \exp[-(A + B)z] \quad (\text{A.4})$$

E as condições de contorno na interface ar-resina são dadas por

$$I(0, t) = I_0 \quad (\text{A.5})$$

$$m(0, t) = \exp(-kI_0 t) \quad (\text{A.6})$$

Vamos dar a solução exata numa forma fechada do sistema (A.1), (A.2), com as condições (A.3), (A.5), obtendo (A.4) e (A.6) como condições compatíveis.

Dividindo (A.2) por (A.1), obtemos

$$\frac{\frac{\partial m}{\partial t}}{\frac{\partial I}{\partial z}} = \frac{km}{Am + B} \quad (\text{A.7})$$

Que pode ser expresso como

$$\frac{\partial}{\partial t}(Am + B \ln m) = k \frac{\partial I}{\partial z} \quad (\text{A.8})$$

diferenciando (A.2) em relação a  $z$ , obtemos

$$k \frac{\partial I}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial}{\partial z} (\ln m) \right)$$

Cuja substituição em (A.8), resulta

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( Am + B \ln m + \frac{\partial}{\partial z} (\ln m) \right) = 0 \quad (\text{A.9})$$

Assim podemos concluir que

$$Am + B \ln m + \frac{\partial}{\partial z} (\ln m) = f(z) \quad (\text{A.10})$$

Pela condição (A.3), após a substituição  $t = 0$  em (A.10), obtemos que  $f(z) = A$ .

Substituindo essa condição em (A.10) e, após integração, obtemos

$$z = \int_{g(t)}^m \frac{dy}{y [A(1-y) - B \ln y]} \quad (\text{A.11})$$

onde  $y = m$ .

O limite de integração inferior  $g(t)$  é obtido após a substituição de  $z = 0$  em (A.11), isto é  $g(t) = m(o,t) = \exp(-kI_0 t)$ , consistente com a condição (A.6). Note que (A.5) é suficiente para determinar  $g(t)$ , desde que (A.6) seja obtido de (A.2) após assumir  $z = 0$ .

A diferenciação parcial de (A.11) em relação a  $t$  fornece a expressão explícita para  $I(z,t)$  como

$$I(z,t) = I_0 \frac{A(1-m) - B \ln m}{A [1 - \exp(-kI_0 t) + kI_0 B t]} \quad (\text{A.12})$$

As expressões (A.11) e (A.12) são as únicas soluções exatas do par (A.1), (A.2) com as condições impostas (A.3)- (A.6).

## APÊNDICE B: Absorção Microscópica em Fotorresinas Positivas

No nível microscópico, o processo de absorção se dá através de fótons que são absorvidos por um átomo ou molécula promovendo um elétron a um estado de maior energia. Este fenômeno é especialmente importante para o composto fotoativo desde que seja a absorção de luz ultravioleta (UV) que leva à conversão química de M para P.



Este conceito é estabelecido na primeira lei da fotoquímica: somente a luz que é absorvida por uma molécula pode ser eficaz na produção de variação fotoquímica na molécula.

Einstein quantificou primeiro a absorção em uma escala microscópica usando probabilidades. Considere uma substância  $M$  sendo exposta à radiação de intensidade  $I$  e densidade de potência espectral  $J(\lambda)$  [onde  $J(\lambda)d\lambda$  é definido como a intensidade da radiação com comprimento de onda entre  $\lambda$  e  $\lambda+d\lambda$  tal que  $I = \int J(\lambda)d\lambda$ ]. A relação de Einstein para a absorção do fóton é:

$$\Delta\Phi_M = N_M B_E(\lambda) J(\lambda) d\lambda \quad (\text{B.2})$$

onde,

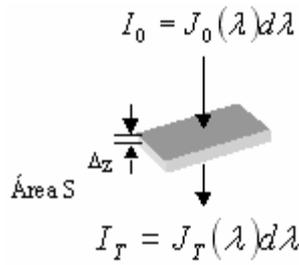
$\Delta\Phi_M$  = é o número de fótons com comprimento de onda entre  $\lambda$  e  $\lambda+d\lambda$  absorvidos por segundo pelo composto fotoativo  $M$ ,  $N_M$  é o número de moléculas de  $M$ , e  $B_E(\lambda)$  é o coeficiente de absorção de Einstein.

O coeficiente de Einstein original  $B_{mn}$  se relaciona com  $B_E(\lambda)$  por  $B_{mn} = B_E(\lambda)c/n$ , onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $n$  é o índice de refração do meio.

O número total de fótons absorvidos por segundo por  $M$  em todos os comprimentos de onda pode ser determinado pela integração da eq. (B.2):

$$\Phi_M = N_M \int_0^{\infty} B_E(\lambda) J(\lambda) d\lambda \quad (\text{B.3})$$

Para relacionar a equação (B.2) com quantidades mensuráveis, devemos relacionar a teoria microscópica com observações macroscópicas. Considere um elemento de volume contendo alguma quantidade de substância  $M$  (Fig. B.1):



**Fig.B.18- Geometria utilizada para comparar a absorção macroscópica e microscópica.**

A luz absorvida pelo volume (com comprimento de onda entre  $\lambda$  e  $\lambda + d\lambda$ ) é  $I_0 - I_T$ . A luz absorvida por  $M$  pode ser obtida usando a eq. (2.9):

$$I_{AM} = (I_0 - I_T) \left( \frac{\alpha_M M}{\alpha} \right) \quad (\text{B.4})$$

A intensidade pode ser convertida a fótons absorvidos por  $M$  por segundo (entre  $\lambda$  e  $\lambda + d\lambda$ ) por:

$$\Delta\Phi_M = \frac{I_{AM} S}{h\nu} = \frac{\lambda S}{hc} (I_0 - I_T) \left( \frac{\alpha_M M}{\alpha} \right) \quad (\text{B.5})$$

Onde  $h$  é a constante de Planck. Agora podemos igualar as equações (B.2) e (B.5):

$$\frac{\lambda S}{hc} (I_0 - I_T) \left( \frac{\alpha_M M}{\alpha} \right) = N_M B_E(\lambda) J(\lambda) d\lambda \quad (\text{B.6})$$

dividindo ambos os lados da equação (B.6) pelo volume  $S\Delta z$  e pelo número de Avogrado  $N_A$ , obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\lambda \alpha_M M}{hc N_A \alpha} \left( \frac{I_0 - I_T}{\Delta z} \right) &= \frac{N_M}{\underbrace{N_A S \Delta z}_{=M}} B_E(\lambda) J(\lambda) d\lambda \\ \frac{\lambda \alpha_M M}{hc N_A \alpha} \left( \frac{I_0 - I_T}{\Delta z} \right) &= M B_E(\lambda) J(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

quando  $\Delta z \rightarrow 0$ , temos

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{I_0 - I_T}{\Delta z} = -\frac{dI}{dz} = \alpha I \quad (\text{B.8})$$

que é a Lei de Lambert-Beer. Neste caso, temos que  $I = J(\lambda)d\lambda$ , e então

$$\frac{\alpha_M \lambda}{hcN_A} MJ(\lambda) d\lambda = M B_E(\lambda) J(\lambda) d\lambda \quad (\text{B.9})$$

Portanto,

$$B_E(\lambda) = \frac{\alpha_M \lambda}{hcN_A} \quad (\text{B.10})$$

que é o coeficiente de absorção de Einstein. Da eq. (2.6), temos

$$\alpha_M = \frac{4\pi k_M}{\lambda}$$

A substituição desta equação na eq. (2.7), fornece

$$\alpha_{\text{solução}} = \frac{\alpha_M (MW)_M}{\rho_M} c = \frac{4\pi k_M (MW)_M}{\lambda \rho_M}$$

logo,

$$B_E(\lambda) = \left( \frac{4\pi (MW)_M}{\rho_M N_A hc} \right) k_M \quad (\text{B.11})$$

Assim, o coeficiente de absorção de Einstein é proporcional à parte imaginária  $k_M$  do índice de refração do composto fotoativo.

De acordo com a ref. [2], o coeficiente de emissão espontânea de Einstein,  $A_E(\lambda)$ , pode ser relacionado com  $B_E(\lambda)$  por:

$$A_E(\lambda) = \frac{8\pi hc^2 n^2}{\lambda^5} B_E(\lambda) \quad (\text{B.12})$$

Combinando-se a eq. (B.10) com a eq. (B.12) e, em seguida, integrando sobre todo comprimento de onda, obtém-se

$$A_E = \frac{8\pi cn^2}{N_A} \int_0^{\infty} \frac{\alpha_M}{\lambda^4} d\lambda \quad (\text{B.13})$$

A relação de Einstein descreve a absorção em termos de fótons individuais, que se torna importante ao determinarmos a taxa de exposição teórica. Absorção macroscópica e microscópica são equivalentes, e os coeficientes de Einstein relacionam-se com as quantidades obtidas pela lei de Lambert-Beer. Os princípios de absorção macroscópica podem ser usados para determinar a intensidade da luz na fotorresina durante a exposição. A teoria de absorção microscópica é usada quando se determina os efeitos de absorção pela química da fotorresina.

## Lista de Figuras

2.19- Modelo Molecular do benzeno $C_6H_6$ .....	6
2.2- Estrutura molecular do novolak simulada utilizando o programa cache [10].....	7
20.3 – Ácido ester DQ-5-sulfônico.....	7
2.4 - Diazoquinona simplificada.....	8
2.5 - Fotólise e subseqüentes reações de DQ sob exposição luminosa.....	9
2.6 - Parâmetros de absorção de uma típica fotorresina em função do comprimento de onda [6].....	13
2.7 - Previsão teórica para a variação do índice de refração em função da energia de exposição.....	16
3.1- Espectro típico de uma lâmpada de Hg e a curva de resposta (tracejada) de um detector típico de UV [6].....	18
3.2- Parte do espectro da lâmpada de Hg visto pelo detector [6].....	19
3.3 - Esquema do interferômetro de Michelson.....	20
3.4 - Medida do índice de refração utilizando o interferômetro de Michelson.....	21
3.5 - Montagem Experimental.....	22
3.6 - Esquema detalhado do recipiente utilizado em nossas medidas.....	22
3.7 - Calibração do termômetro (retirada da referência 15).....	24
3.8 - Espectro de transmissão do filtro azul.....	25
3.9 - Espectro de transmissão da janela de quartzo.....	26
4.21 - Esquema do refratômetro utilizado para medir modulação de índice de refração.....	27
4.22 - Processo de aquecimento (durante a exposição ao UV).....	28
4.23 - Processo de resfriamento (lâmpada desligada).....	28
4.4- Deslocamento de franjas em função do aquecimento da amostra.....	30
4.5 - Exposição com o filtro azul.....	31
4.6 - Exposição sem o filtro de cor.....	32
4.7 - Diazoquinona sem $N_2$ .....	35
4.8 - Keteno $C_{16}H_{10}O_4S$ , formado após o rearranjo de Wolff.....	37
4.9 - Ácido Carboxílico $C_{16}H_{11}O_5S$ , formado após a hidratação do Keteno.....	37
4.10 - Comprimentos de ligação antes da liberação de nitrogênio molecular.....	38
4.11 - Comprimentos de ligação após a liberação de nitrogênio molecular.....	38

## Tabelas

4.1 - Dados experimentais para a exposição com o filtro de cor.....	31
4.2 - Dados experimentais para a exposição sem o filtro de cor.....	32
4.3- Calor de formação $\Delta HF$ e a energia total $E_T$ das moléculas de diazoquinona ( $C_{16}H_{10}N_2O_4S$ ), diazoquinona sem $N_2$ ( $C_{16}H_{10}O_4S$ ), e do $N_2$ , calculados via PM3.....	36
4.4- Calor de formação e energia total das estruturas envolvidas na reação da Fig. 2.5.....	37

## REFERÊNCIAS

- [1] F. H. Dill et al., "Characterization of positive photoresists", IEEE Trans. Electron Dev, ED 22, 445 (1975).
- [2] A. Reiser, J.P. Huang, X. He, T.F. Yeh, S. Jha, H.Y. Shih, M.S. Kim, Y.K. Han, K. Yan, "The Molecular Mechanism of Novolak-diazonaphthoquinone resists", European Polymer Journal 38, 619-629, (2002).
- [3] Andreas Erdmann, Clifford L. Henderson, C. Grant Willson, Wolfgang Henke, "Influence of optical nonlinearities of photoresists on the photolithographic process: Basics".
- [4] C. R. A. Lima, L. L. Soares, A. L. Gobbi and L. Cescato, "Reflecting polarizing beam splitter" Optics Letters, vol. 22, No. 4, 1-3 (1997).
- [5] S. Asaumi and H. Nakane, "Mechanism of Photoresist Resolution Improvement by Pre-exposure Treatment", J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 8, 2546-2549 (1990).
- [6] Chris A. Mack, "Absorption and exposure in positive photoresist", Applied Optics, vol. 27, n°23, 4913 (1988).
- [7] Stephen A. Campbell, "The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication", Oxford University Press, (1996).
- [8] L. F. Avila, "Medida do índice de refração de fotorresinas durante o tempo de exposição", Monografia de conclusão de curso, UFJF (2003).
- [9] Jian-Ping Huang, T. K. Kwei, and Arnost Reiser, "On the Dissolution of Novolak in Aqueous Alkali", Macromolecules 1989, 22, 4106-4112.
- [10] Cache 5.0, Fujitsu Limited, Chiba City, Chiba 2618588, Japan, [www.cachesoftware.com](http://www.cachesoftware.com).
- [11] Marciano Alves Carneiro, "Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas e Conformacionais do Poli(5-amino-1-naftol)", Dissertação de Mestrado, UFJF (2005).
- [12] Vinicius de Araújo Moreira, "Iluminação e fotometria, teoria e aplicação", 3ª Edição, Ed. Edgard Blucher, 1987.
- [13] J. D. Lee, "Química Inorgânica", Edgard Blucher, 5ª edição.
- [14] J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", Hardcover, 3ª edition.

- [15] Deborah Faragó Jardim, "**Medida interferométrica da atividade bacteriana**", Dissertação de Mestrado, UFJF (2002).
- [16] C. M. B. Cordeiro, "**Mistura de Ondas para Caracterização de Redes em Relevo e Materiais Fotossensíveis**", Tese de Doutorado, UNICAMP (2003).
- [17] S. V. Babu and E. Barouch, "**Exact solution of Dill's Model Equations for Positive Photoresist Kinetics**", IEEE Electron Device Letters, vol. Edl-7, n°4, 252 (1986).
- [18] J. Pacansky and J. R. Lyerla, "**Photochemical Decomposition Mechanisms for AZ-Type Photoresists**", IBM J. Res. Develop., vol. 23, n°1, 42 (1979).
- [19] M. L.M. Rocco, D. E. Weibel, F.C. Pontes, R.R. Pinho, G. S. Faraudo, G.G.B. de Souza, "**Ionic desorption in poly(methyl methacrylate) induced by fast electrons**", Polymer Degradation and Stability, Vol. 80, 263-267 (2003).
- [20] J.M. Shaw, M.A. Frisch, F.H. Dill, "**Thermal Analysis of Positive Photoresists Films by Mass Spectrometry**", BM J. Res. Develop., 219-226 (1977).