ANÁLISE DA CINÉTICA QUÍMICA DE FOTORRESINAS POSITIVAS POR ESPECTROMETRIA DE MASSA POR TEMPO DE VÔO

1- Introdução

Fotorresinas positivas são materiais fotossensíveis largamente empregadas em processos litográficos em microeletrônica e em óptica para a fabricação de componentes de relevo.
Em microeletrônica, elas são usadas como máscaras para transferência de padrões geométricos para fabricação de circuitos integrados [1]. Em óptica, as fotorresinas são usadas na construção de estruturas periódicas com propriedades ópticas difrativas [2].

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 [3].

A necessidade de componentes eletrônicos e optoeletrônicos cada vez menores exigem um profundo conhecimento dos processos físicos e químicos de materiais fotossensíveis, particularmente das fotorresinas [4].

Durante os processos de exposição à luz o composto fotoativo da fotorresina (abreviadamente PAC - photoactive compound) se decompõe numa taxa que depende da intensidade local. A exposição que induz a modificação na concentração do PAC resulta num perfil não homogêneo de índice de refração dentro da fotorresina, ou numa modulação deste índice. O novo perfil de índice de refração, por sua vez, influência na propagação da luz [4]. A partir da modulação do índice de refração, é possível obter a taxa de decaímento fracional do inibidor por unidade de intensidade. Essa taxa, denominada ***parâmetro de Dill***, depende da intensidade local e da concentração do inibidor conforme se verifica a partir de resultados teóricos e experimentais [5][6][7][8].

Neste trabalho, propomos medir o parâmetro de Dill das fotorresinas usando Espectrometria de Massa por Tempo de Vôo pelos métodos **PSID** (Photon Stimulated Íon Desorption) e **ESID** (Electron Stimulated Ion Desorption). Serão tirados espectros de massa das fotorresinas após vários processo de exposição. As medidas serão realizadas usando fotorresinas na fase sólida, na forma de filme fino preparado sobre um substrato apropriado. Para os processos de exposição será usado o espectro de uma lâmpada de mercúrio, com o comprimento de onda na faixa de 300 nm a 500 nm. A partir do comportamento dos fragmentos observados no espectro de massa, para cada energia de exposição, espera-se medir a taxa de decaimento fracional do inibidor que é o que se chama de parâmetro de Dill.

2- Fotorresinas

2.1- Classificação das fotorresinas

Uma das categorias mais fundamentais 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 os processos de revelação. Idealmente,

regiões não expostas permanecem invariantes. Fotorresinas negativas respondem de maneira oposta. Regiões não expostas da fotorresina irão se 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 [1].

Os parâmetros mais importantes para a caracterização das fotorresinas são: a sensibilidade e a resolução. Sensibilidade refere-se à quantidade de energia da luz, (geralmente, medida em *mJ/cm^2)* necessária para criar as transformações químicas. Quanto mais sensível for a fotorresina, mais rápido será o processo, 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 .

2.2- Fotorresinas positivas

A fotorresina positiva mais popular é uma mistura de um composto fotoativo (PAC), 1-naftoquinona 2-diazo 5-sulfonato, denominado de *diazonaphthoquinone* (DNQ) e um material matriz que é uma resina espessa denominada de novolak [9][10], os quais são mostrados na Fig. 2.1 e Fig. 2.2. O novolak é um polímero condensado fenol – formaldeído de peso molecular moderado, muito resistente à ataques químicos [9], e usado para fornecer um suporte mecânico para a fotorresina. 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 ao revelador [9].

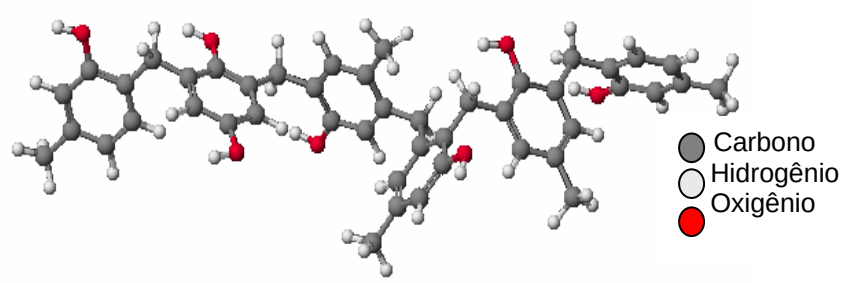


Fig. 2.1- Estrutura molecular do novolak simulada utilizando o programa Cache.

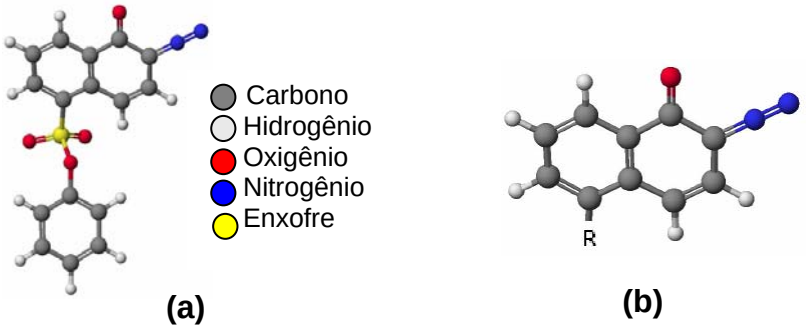


Fig. 1.2 – (a) 1-naftoquinona 2-diazo 5-sulfonato *e (b) Diazonaphthoquinona simplificada.*

O polímero novolak possui monômeros na forma de anéis aromáticos com grupos metil e um grupo OH, que dissolve rapidamente em solução aquosa [10]. Solventes são adicionados na fotorresina para ajustar sua viscosidade. Este é um importante parâmetro para a aplicação da fotorresina em substratos. Os solventes usados nas fotorresinas positivas são geralmente combinações de compostos aromáticos, tal como o xileno e vários acetatos, embora novas fotorresinas direcionadas para aplicações de luz ultravioleta são completamente diferentes destes compostos.

A base química das fotorresinas, a partir da novolak-diazonaphthoquinona, 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 um grande crescimento na fabricação de uma variedade de novas fotorresinas. Entretanto, ainda hoje todos os matériais fotossensíveis baseados nas fotorresinas positivas comerciais, utilizam a mesma base química inventada por Oskar Süss.

Fotorresinas novolak-diazonaphthoquinona estão entre os materiais mais importantes de imagem da atualidade. Na indústria de impressão, quase todos os processos litográficos são baseados nesses materiais. Ao mesmo tempo, a indústria de semicondutores usa esses materiais na fabricação de 95% de seus circuitos integrados [1]. Estima-se atualmente que a indústria mundial movimenta em torno de 500 milhões de dólares na fabricação de produtos e subprodutos de fotorresinas positivas baseadas na novolak-diazonaphthoquinona.

Na reação fotoquímica da fotorresina positiva por adição de luz UV, ocorre liberação da molécula de nitrogênio (N_2), 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 ligação dupla 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. 2.3 [11].

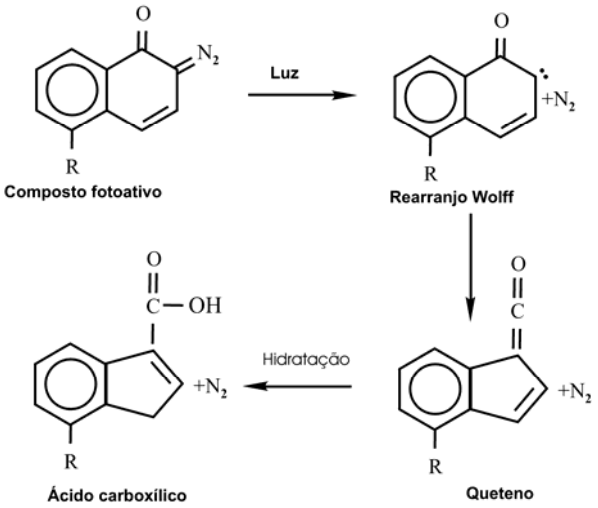


Fig. 2.3 – Reação fotoquímica e subseqüentes reações no DNQ sob exposição luminosa.

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 causa dos seguintes motivos:

A mistura (fotorresina - ácido carboxílico) forma água rapidamente.

O nitrogênio liberado na reação produz uma espuma que aumenta a dissolução.

A reação química que ocorre durante essa dissolução é uma quebra do ácido carboxílico em aminas solúveis em água, tal como a anilina e sais de potássio (ou sódio, dependendo do revelador).

A novolak, por si só, já é solúvel em água.

O processo continua até toda fotorresina exposta seja removida [10].

2.3- 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 [3].

2.3.1- Absorção macroscópica

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,

$$n = \eta + i\kappa \tag{2.1}$$

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

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \tag{2.2}$$

A experiência mostra que para soluções diluídas o coeficiente de absorção é proporcional à concentração de espécies absorvedoras na solução, isto é,

$$\alpha_{solução} = ac \tag{2.3}$$

onde, $a = \alpha W / \rho$ é o coeficiente de absorção molar, W é o peso molecular, ρ é a densidade e c é a concentração numérica das moléculas na solução. Esse resultado é conhecido como a lei de Beer. A estimativa de que a solução seja diluída expressa uma limitação fundamental da lei de Beer. As 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, dada na eq.(2.3). Um aparente desvio da lei de Beer também ocorre se o índice de refração varia apreciavelmente com a concentração [3].

Para um componente sólido homogêneo, o coeficiente de absorção total, torna-se $\alpha_T = \sum_{j=1}^{N} \alpha_j c_j$, onde N é o número de componentes absorvedores de luz. Particularmente, fotorresinas positivas novolak-diazonaphthoquinona (tal como AZ1518) são materiais fotossensíveis compostos de quatro componentes principais: A resina *novolak*, que dá as propriedades estruturais da fotorresina, o composto fotoativo *diazonaftoquinona (PAC)*, produtos de exposição, gerados pela reação do PAC com luz ultravioleta, e um solvente. Se as concentrações desses quatro componentes são R, M, P e S, respectivamente, então o coeficiente de absorção é,

$$\alpha = \sum_{j=1}^{4} \alpha_j c_j = \alpha_M M + \alpha_R R + \alpha_P P + \alpha_S S \tag{2.4}$$

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

$$P = M_0 - M \tag{2.5}$$

tal que

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

ou

$$\alpha = Am + B \tag{2.6}$$

onde, $A = M_0(\alpha_M - \alpha_P)$, $m = \frac{M}{M_0}$, e $B = \alpha_R R + \alpha_P M_0 + \alpha_S S$. As quantidades A e B são experimentalmente medidas e podem facilmente ser relacionadas a curvas de absorbância típicas, medidas usando-se um espectrômetro de UV. Quando a fotorresina é totalmente exposta $M = 0$ e

$$\alpha_{exposto} = B \tag{2.7}$$

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

$$\alpha_{não\ exposto} = A + B \tag{2.8}$$

Logo,

$$\alpha_{não\ exposto} - \alpha_{exposto} = A \tag{2.9}$$

Assim, $A(\lambda)$ e $B(\lambda)$ devem ser determinados experimentalmente das curvas de absorbância de UV de amostras não-exposta e completamente exposta, conforme indicado na Fig. 2.4.

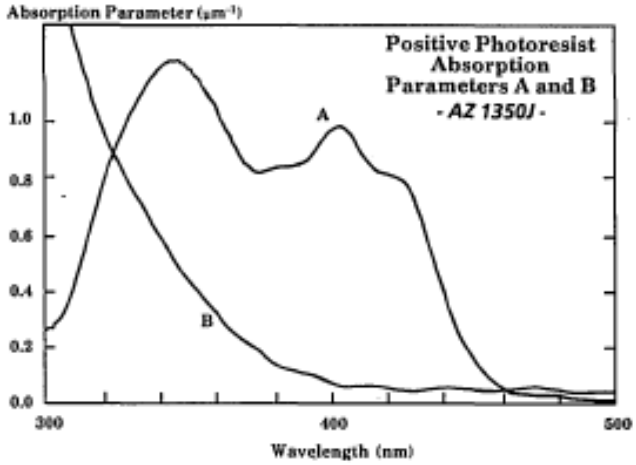


Fig. 2.4 - Parâmetros de absorção de uma típica fotorresina em função do comprimento de onda [3].

2.3.2- <u>Cinética química na fotorresina</u>

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. 2.3). No final desse processo, na fase líquida, a fotorresina acaba sendo formada por uma mistura de quatro componentes: diazonaphthoquinona, ácido carboxílico, novolak e solvente. Assumindo-se as concentrações desses quatro componentes como na seção anterior, nota-se que a reação química mais importante promovida pela exposição luminosa, é

$$M(t) \xrightarrow{h\nu} P(t) \tag{2.10}$$

Experimentalmente, obseva-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,

$$\frac{dM}{dt} = -kMI\left(z,t\right) \tag{2.11}$$

onde k é uma constante de proporcionalidade. O sinal negativo na eq. (2.11) mostra que a concentração do componente fotoativo está diminuindo com o tempo [3]. Sabe-se que a intensidade é uma função da profundidade de penetração e do tempo. Como se pode dispor de uma intensidade independente do tempo e interessa-se numa posição fixa no interior do material fotossensível, então, $I\left(z,t\right)$ é independente de z e t, e a solução da eq. (2.11), é

$$M\left(t\right) = M_0 e^{-kIt} \tag{2.12}$$

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

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{dP}{dt} \tag{2.13}$$

Usando esta equação na eq. (2.12) e, em seguida integrando o resultado, obtém-se

$$P\left(t\right) = M_0\left(1 - e^{-kIt}\right) \tag{2.14}$$

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

$$n\left(t\right) = \frac{M\left(t\right)n_M + P\left(t\right)n_P + Rn_R + Sn_S}{M_0 + R + S} \tag{2.15}$$

Substituindo-se as eqs. (2.12) e (2.14) na eq. (2.15), obtém-se

$$n\left(t\right) = n_0 - n_1 e^{-kIt} \tag{2.16}$$

onde os índices de refração constantes n_0 e n_1, são

$$n_0 = \frac{n_P M_0 + n_R R + n_S S}{M_0 + R + S} \quad , \quad n_1 = \frac{\left(n_P - n_M\right)M_0}{M_0 + R + S} \tag{2.17}$$

A variação Δn 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. (2.16), isto é,

$$dn\left(t\right) = kIn_1 e^{-kIt} dt$$

cuja integração, resulta

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

ou

$$\Delta n\left(t\right) = n_1\left(1 - e^{-kIt}\right) \tag{2.18}$$

Para uma dada intensidade I, medida numa área A, tem-se $It = E/A$, onde E é a energia de exposição. Logo, a eq. (2.18) pode ser escrita, como

$$\Delta n(t) = n_1\left(1 - e^{-k\frac{E}{A}}\right) \tag{2.19}$$

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 da Fig. 2.7.

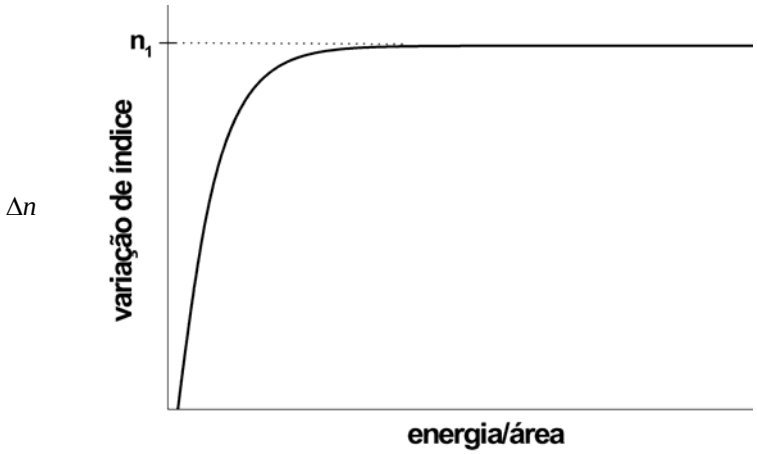


Fig. 2.7 - Previsão teórica para a variação do índice de refração em função da energia de exposição.

A curvatura do gráfico na Fig.2.7 mede a velocidade de foto sensibilização da fotorresina, ou seja, a cinética química de transformação do componente fotoativo *diazonaphthoquinona* em ácido carboxílico. Essa curvatura depende diretamente do parâmetro k que mede a taxa de decaímento fracional do inibidor por unidade de intensidade. Essa taxa, denominado ***parâmetro de Dill*** [6], depende da intensidade local e da concentração do inibidor conforme se verifica a partir de resultados experimentais [5][7][8].

Em um trabalho recente, realizado em nosso laboratório [8], medimos o parâmetro de Dill da fotorresina positiva AZ-1518 usando a técnica óptica discutida acima. A variação do índice de refração foi medida observando-se o movimento das franjas com a ajuda de um interferômetro de Michelson. Nesse trabalho a fotorresina apresentava-se na fase líquida diluída 1:15 em Thinner. A Fotorresina líquida foi exposta por uma lâmpada de Hg utilizando um filtro, que permite a passagem de uma parte da faixa de comprimento de onda proveniente de uma fonte de luz. Dentre os comprimentos de onda transmitidos, aquele que coincide com um dos comprimentos de onda para o qual a fotorresina apresenta fotoquímica, é λ=436 nm. O resultado da medida mostra que o parâmetro do Dill, para a fotorresina diluída, é da ordem de $k \approx 0,00105 cm^2/mJ$. Outros trabalhos [5] [12] mostram que o parâmetro de Dill deste tipo de fotorresina, na forma de filme sólido, na mesma condição de exposição luminosa descrita acima, é da ordem de $k \approx 0,015 cm^2/mJ$. O efeito da redução do parâmetro de Dill com a diluição da fotorresina é notório.

O objetivo principal desse projeto é a medida do parâmetro de Dill, de fotorresinas na forma de filmes sólidos, usando métodos não ópticos a partir de técnicas de espectrometria de massa por tempo de vôo, o qual se discute na seqüência.

3- Espectrometria de Massa por Tempo de Vôo – TOF- MS

3.1- O Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo

Um espectrômetro de massa consta, basicamente, de três partes: uma fonte de íons, um sistema analisador e um sistema detector, como mostrado na Fig. 3.1. No caso de uma amostra sólida, o espectrômetro fornece a massa e a estrutura dos íons emitidos da superfície (dessorvidos) após o impacto de partículas energéticas sobre a mesma. Os componentes do espectrômetro da região em que os íons são produzidos constituem a fonte de íons. O sistema analisador consta de dispositivos que permitem determinar a razão massa por carga (m/q) dos íons dessorvidos da amostra. Esta análise pode ser feita por sistemas contendo combinações de campos elétricos e magnéticos (sistemas **EB** ou **BE**, **armadilhas iônicas**), combinações de campos elétricos, permanente e alternado (**quadrupolos**) ou pela medida do tempo que os íons levam para percorrer uma determinada distância com velocidade constante (**tempo de vôo**). O sistema detector consiste do detector dos íons e da eletrônica para o tratamento de dados. O detector pode ser, ou para medir a carga total dos íons, ou para multiplicar o número de elétrons.

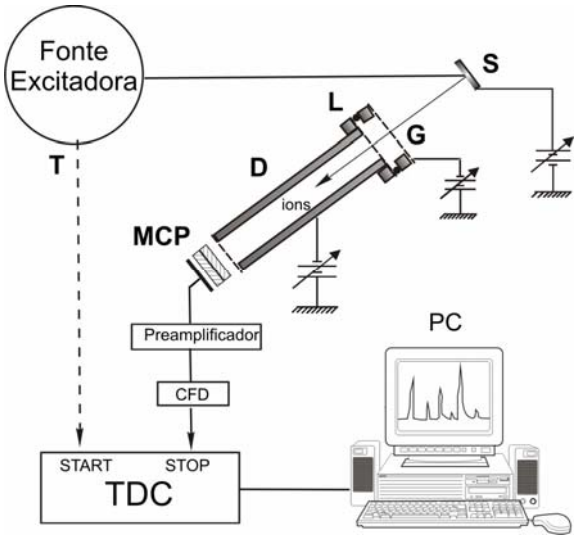


Fig. 3.1- Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo.

No espectrômetro de massa por tempo de vôo, a fonte de íons consta basicamente de um sistema excitador do alvo e de uma grade extratora. O sistema excitador pode ser ou íons energéticos (energias na faixa de MeV) produzidos por um acelerador [13][14][15][16][17][18], ou por uma fonte radioativa [19]; ou feixes de elétrons, produzidos por um canhão de elétrons; ou feixes de laser pulsado de ultra violeta UV [20] [21] ou de infra vermelho IR; ou campos elétricos [22]. A grade de 95 % de transmissão fica na entrada do tubo de vôo. O alvo em frente à grade fica polarizado (positivamente, para a análise de íons positivos ou negativamente, para a análise de íons negativos) com alta tensão (20 kV), de forma que um campo elétrico entre o alvo e a grade direciona e acelera os íons para o tubo de vôo. Há um detector de projéteis, cujo sinal é utilizado para marcar o início do tempo de vôo (sinal *start*). O sistema analisador é o tubo de vôo, região livre de campo elétrico, no qual os íons dessorvidos da amostra o percorrem com velocidade constante, até um detector do tipo multiplicador de elétrons (detector *stop*). Uma eletrônica é utilizada para coletar e converter os sinais detectados (*starts* e *stops*), na forma de espectros de tempo de vôo. O valor do tempo de vôo é proporcional à raiz quadrada da razão massa/ carga do íon, ou seja,

$$T = \sqrt{\frac{m}{2qV}}\left(2d + L\right) \tag{3.1}$$

onde m e q são, respectivamente, a massa e a carga do íon, V é o potencial aplicado ao alvo, d é a distância entre o alvo e a grade e L é a distância de vôo livre entre a grade e o detector. Na obtenção da eq. (3.1), foi considerado que a grade, o tubo de vôo e a primeira face do detector estavam aterrados eletricamente. Há um intervalo de tempo entre o sinal do detector que fornece o sinal de *start* e cada sinal fornecido pelo detector *stop (correspondente a cada íon dessorvido do alvo)*, por percorrerem os cabos até o equipamento eletrônico que mede o tempo de vôo. A eq.(3.1) deve ser escrita, convenientemente, como

$$T = A\sqrt{\frac{m}{q}} + B \tag{3.2}$$

Para se obter os coeficientes A e B é necessário fazer uma calibração com compostos de massas conhecidas e assim converter um espectro de tempo de vôo em um espectro de massa [13].

3.2- Métodos PSID e ESID acoplado ao TOF-MS

A interação de feixes energéticos de elétrons ou fótons com superfícies, com energias típicas variando entre 10 eV e 1000 eV como fonte de excitação eletrônica, pode causar a dessorção de íons (positivos e negativos) e de espécies neutras como mostrado na Fig. 3.2. A diferença básica entre os processos de dissociação de espécies da superfície e da fase gasosa é que uma superfície sólida fornece um meio extra para a deexcitação ou neutralização, o que não é possível em fase gasosa.

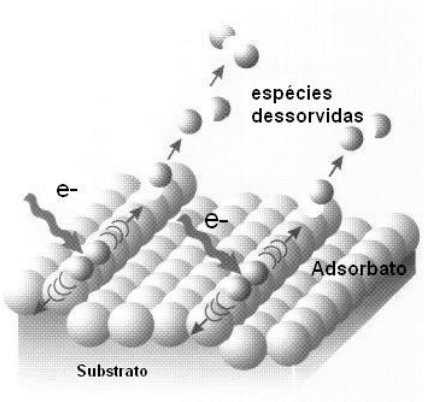


Fig. 3.2 – Esquema representativo do processo de dessorção por elétrons.

Recentemente, trabalhos teóricos têm fornecido novos entendimentos tanto dos processos que envolvem a dessorção de íons de superfícies e sólidos iônicos, bem como mecanismos para a formação de íons e dessorção de espécies covalentemente ligadas a superfícies. Medidas de ESID e PSID têm sido também usadas como ferramentas poderosas para a caracterização da geometria de moléculas em superfícies [23]: a direção dos íons dessorvidos está relacionada ao ângulo de ligação com a superfície. Um problema típico em análises da topografia e da química de superfícies por uso de feixes de elétrons e fótons (espectroscopia Auger, espectroscopia de raios-x, microscopia por elétrons) é o dano causado por esses feixes na superfície em estudo, que em muitos casos impede de serem utilizados [24]. Deste modo, estudos de superfícies por ESID e PSID fornecem compreensão clara das excitações eletrônicas fundamentais nas superfícies, estrutura e ligações de átomos e moléculas nas

superfícies, e a compreensão básica dos processos de dano ocasionados por radiações em superfícies. Estudos desses efeitos proporcionam melhor compreensão do mecanismo de interação entre os elétrons e a superfície, e podem ainda fornecer informações adicionais das propriedades da superfície. A seção de choque desses processos de dessorção em superfícies é geralmente muitas ordens de grandeza menores que os processos em fase gasosa, e dependem sensivelmente do modo de ligação das partículas adsorvidas na superfície [25].

A detecção de íons positivos por espectrometria de massas através de bombardeamento de elétrons em superfícies recobertas por adsorbatos foi inicialmente relatada em 1950 [26]. O primeiro estudo sistemático que propôs um mecanismo básico para o processo de dessorção de íons em superfícies foi desenvolvido independentemente por Menzel e Gomer [27] e por Redhead [28]. Um mecanismo alternativo da dessorção de íons positivos de adsorbatos óxidos foi postulado por Knotek e Feibelman [29]. Em relação à observação dos efeitos direcionais por dessorção de íons, para a investigação da estrutura do adsorbato, foi desenvolvida a técnica de dessorção de íons estimulada por elétrons com distribuição angular ("Electron Stimulated Desorption with Ion Angular Distribuition" - ESDIAD) [30].

A dessorção estimulada por fótons (PSID) de superfícies metálicas, por um longo tempo, era controversa [31], mas com a aplicação da radiação síncrotron foram estabelecidas correlações entre PSID e ESID [32,33]. Em geral, princípios físicos comuns são usados para investigar processos básicos (simples) de dessorção também causados por outro tipo de excitação, por exemplo, impacto de íons, *"Secondary Ion Mass Spectrometry"* - **SIMS**, e conseqüentemente o acrônimo, em inglês, "*Desorption Induced by Electronic Transition*" - **DIET** foi desenvolvido [34].

Vários aspectos são amplamente discutidos em diversas séries de artigos de revisão [35-42], bem como nos anais da primeira conferência sobre DIET, em 1982 [43]. Existe um número considerável de pesquisas orientadas especificamente para a discussão dos diversos aspectos de ESID, e desde 1971, mais de 1000 artigos foram publicados.

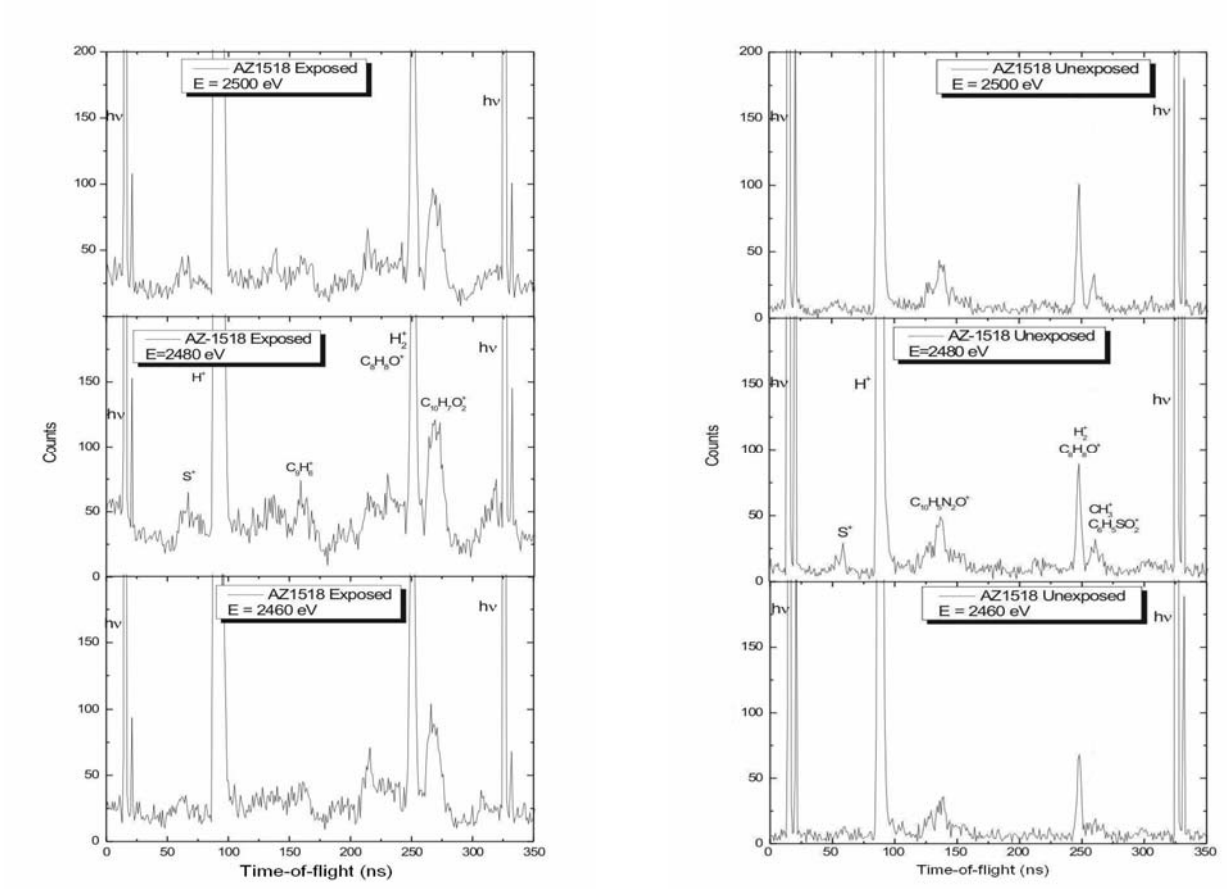
Em um trabalho recente [44], em colaboração com um Grupo do Departamento de Físico Química da UFRJ, a técnica de *dessorção iônica induzida por fótons* **(PSID)**, varrendo a borda K do enxofre foi utilizada no estudo da fotorresina AZ-1518, na linha de luz SXS (790 a 4000 eV) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas no Estado de São Paulo, operado em modo single-bunch. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de identificar as mudanças estruturais em nível molecular ocorridas na fotorresina, seja de amostras expostas e não expostas, previamente à luz ultravioleta.

Filmes de espessura $1\mu m$ de fotorresina positiva AZ-1518, previamente diluída 1:1 em thinner, foram preparadas sobre substratos metálicos com a ajuda de um spinner, a uma rotação de 2000 rpm, e secadas, posteriormente, a $90^{o}C$ durante 20 minutos. Essas amostras foram irradiadas intencionalmente durante 30 minutos usando uma lâmpada de mercúrio de intensidade $100mW/cm^2$

A montagem experimental inclui um manipulador de amostras e um espectrômetro de massa por tempo de vôo (TOF-MS), os quais são montados em uma câmara de ultra alto vácuo, com uma pressão da ordem de $10^{-9}torr$. O TOF-MS consiste basicamente de um sistema extrator eletrostático de íons, lentes eletrostáticas colimadoras, um tubo de vôo e um detector com um par de placas de micro canais (MCP), disposto numa configuração "Chevron". Após extração, íons positivos viajam através de três grades metálicas, cada uma com coeficiente de transmissão nominal de 90%, antes de atingir o MCP. O sinal de saída do detector é processado por um sistema padrão de contador de pulsos e é usado como sinal de parada (stop) de um conversor tempo/digital (TDC), com resolução temporal máxima de $1ns$ por

canal. No modo single-bunch a radiação sincrotron (SR) é usada como um trigger do experimento e também como um sinal de início (start) para o TDC.

Os espectros obtidos através do emprego de um espectrômetro de massa do tipo tempo de vôo (TOF-MS), exibidos na Fig. 3.2, mostraram picos correspondentes aos fragmentos característicos das amostras, com diferenças entre fotorresinas expostas e não expostas à radiação ultravioleta.



(a) (b)

Fig. 3.2- Espectro de massa PSID de fotorresinas AZ-1518, (a) Expostas e (b) Não expostas.

O pico mais intenso, correspondente ao H^+, apareceu em todos os espectros. Os picos correspondentes aos íons provenientes sejam de amostras não expostas, como de amostras expostas previamente à luz ultravioleta, também apareceram em todos os espectros. Isto porque mesmo as amostras que não foram irradiadas previamente, de forma proposital, com radiação ultravioleta, podem ter sido irradiadas pela luz ultravioleta do ambiente. Assim, para que os efeitos da irradiação prévia proposital com luz ultravioleta pudessem ser percebidos, curvas dos rendimentos relativos dos íons dessorvidos das amostras, em função das energias dos feixes de fótons da luz síncrotron foram obtidas. As energias desses feixes foram escolhidas a partir do espectro de foto absorção de NEXAFS (Near – Edge X – ray Absorption Fine Structure) da fotorresina. As energias escolhidas foram 2480 eV, correspondente ao pico de absorção e 2460 eV e 2500 eV, fora da região do pico de absorção. Os rendimentos relativos foram calculados dividindo as áreas dos picos dos espectros de massa correspondentes aos íons dessorvidos das amostras pelas áreas dos picos correspondentes aos fótons do feixe de luz síncrotron que incidiram nas amostras (o pico no início dos espectros indicados por hν).

Nos espectros de massa da fotorresina, tanto para as amostras não expostas, como para as amostras expostas previamente à luz ultravioleta, apareceram picos correspondentes ao fragmento da molécula de DNQ não irradiada previamente por luz ultravioleta ($C_{10}H_5N_2O^+$, que é o íon correspondente à molécula de DNQ não irradiada), da molécula de DNQ irradiada previamente por luz ultravioleta ($C_{10}H_7O_2^+$, que é o íon correspondente à molécula de DNQ irradiada), do radical R ($C_{15}H_{17}SO_2^+$, que corresponde ao íon molecular $(R + H)^+$), da resina NOVOLAK ($C_8H_{11}O^+$, que corresponde ao íon molecular do monômero mais um átomo de hidrogênio) e fragmentos que também foram observados nos espectros de massa da Polisulfona ($C_2H_5^+$, $C_3H_4^+$, $C_8H_8O^+$, $C_6H_5SO_2^+$, $C_{13}H_{10}^+$), obtidos da mesma forma que neste trabalho [45].

Os comportamentos das curvas de rendimento dos íons dessorvidos das amostras radiadas e não radiadas, em função da energia do feixe de luz síncrotron incidente, foram bem diferentes para a fotorresina AZ 1518. Os rendimentos relativos aos íons analisados foram maiores no caso da amostra exposta em relação à amostra não exposta. Para alguns íons (C^+, $C_{10}H_5N_2O^+$ e $C_{15}H_{17}SO_2^+$) os rendimentos para a amostra não exposta, são maiores do que para a amostra exposta.

4- Metodologia

Os resultados do trabalho discutido na seção anterior mostram que a técnica PSID acoplada ao TOF–MS é capaz de verificar diferenças estruturais entre fotorresinas, expostas e não expostas. Esse fato é uma motivação para se pensar na possibilidade de usar a espectrometria de massa no estudo da cinética química das fotorresinas no lugar de técnicas ópticas, como a discutida na seção 2.3.2. No entanto, é importante observar que, nesse caso, a análise através da técnica PSID acoplada ao TOF – MS tem pouca resolução para esses materiais fotossensíveis e poderia apresentar resultados pouco confiáveis na medida do parâmetro de Dill da fotorresina. A proposta desse projeto é usar um feixe de elétrons como fonte excitadora (ESID acoplada ao TOF–MS) no lugar de um feixe de luz. A grande vantagem da técnica ESID em relação à técnica PSID é que a primeira apresenta maior resolução que a segunda, condição necessária para as nossas experiências.

A proposta desse projeto é envolver dois grupos de trabalho: Um grupo especializado na preparação das amostras de filmes de fotorresinas, pertencente ao laboratório de Física Aplicada, no Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, e um grupo especializado nas técnicas de espectrometria de massa, pertencente ao laboratório de Química de Superfícies, no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

O espectrômetro de massa já está funcionado no Laboratório de Química de Superfícies (LAQUIS) da Universidade Federal do Rio de Janeiro que, recentemente, recebeu auxílio da FAPERJ, CNPq, Instituto do Milênio de Materiais Complexos (IMMC), Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e UFRJ, para a sua implementação e modernização. O LAQUIS está situado no Departamento de Físico-Química do IQ/UFRJ, na sala 402 do Bloco A do Centro de Tecnologia, sendo coordenado pela Professora Maria Luiza Rocco. Neste laboratório, emprega-se a técnica de ESID para a realização de estudos da interação de feixes de elétrons de diferentes energias com monocamadas e multicamadas de polímeros adsorvidas sobre superfícies metálicas.

Para que seja possível a execução desse trabalho, é necessário que o grupo de Física Aplicada do departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora adquira alguns materiais e equipamentos para a preparação e controle das amostras para análise. Essencialmente, todos os pedidos apresentados nesse projeto se referem à compra de uma pequena infra-estrutura necessária para a preparação de bons filmes de fotorresina em

substratos metálicos, bem como, aquisição e tratamento de dados obtidas no laboratório LAQUIS no Rio de Janeiro.

Para preparação dos filmes de fotorresinas, estão sendo solicitadas amostras de fotorresinas, uma capela química de exaustão acoplada a um cilindro de nitrogênio industrial com pistola de gás para secagem dos substratos, um “spinner”, aparelho que espalha a fotorresina líquida sobre um substrato por rotação e uma estufa para um pré-cozimento das amostras. Para exposição dos filmes fotossensíveis, está sendo solicitada uma fonte de luz de mercúrio com filtros interferométricos e sistema óptico, um multímetro de precisão e resistores de platina para controle da temperatura no local da exposição. Todos esses equipamentos serão instalados no laboratório de Física Aplicada da UFJF. Além desses materiais e equipamentos, está sendo solicitado também um microcomputador portável, placa e software para aquisição dos dados espectrais no laboratório LAQUIS no Rio de Janeiro e, posterior, tratamento e análise no laboratório de Física Aplicada em Juiz de Fora.

5- Pessoal Envolvido

Os participantes do projeto são:

- Prof. Dr. Carlos Raimundo Andrade Lima, do Departamento de Física da **UFJF**.
- Prof. Dr. Roberto Rosas Pinho, do Departamento de Física da **UFJF**.
- Prof. Dr. Virgílio Carvalho dos Anjos, do Departamento de Física da **UFJF**.
- Prof. Dra Maria Luiza Rocco, do Instituto de Química da **UFRJ**.

Ao Dr. Carlos Raimundo Andrade Lima caberá a coordenação geral do projeto, participando da construção, testes, preparação de amostras e análise dos dados. O Dr. Carlos Raimundo Andrade Lima, possui larga experiência em ciências das fotorresinas, tanto na sua compreensão estrutural [8][46] quanto nas suas aplicações em opto eletrônica [47][48][49][50]. O tempo de dedicação ao projeto será de 10 horas semanais.

Ao Dr. Roberto Rosas Pinho caberá colaborar na construção, testes, obtenção dos espectros de massa. Ele tem larga experiência em técnicas de espectrometria de massa. O Dr. Roberto Rosas Pinho, em sua Tese de Doutorado [13] , construiu o primeiro espectrômetro de massa por tempo de vôo da **PUC – Rio**. O tempo de dedicação ao projeto será de 4 horas semanais.

Ao Dr. Virgílio Carvalho dos Anjos, caberá colaborar na construção, testes e análise dos resultados obtidos nos experimentos.

A Dra. Maria Luiza Rocco, é coordenadora do Laboratório de Química de Superfícies (LAQUIS) da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Ela disponibilizará o espectrômetro de massa, que utiliza a técnica (ESID), para a tomada dos espectros das amostras, além de ajudar na análise final dos resultados experimentais. O tempo de dedicação ao projeto será de 2 horas semanais.

6- Cronograma de Execução do Projeto

A duração do projeto é de dois anos. O primeiro ano será destinado à montagem do experimento de preparação das amostras de filmes de fotorresina. O primeiro semestre do segundo ano será para a realização de testes de qualidade das amostras, início das experiências de exposição e medidas de espectros de massa das amostras. A continuação das experiências e análise final dos resultados será realizada no segundo semestre do segundo ano.

CRONOGRAMA				
Atividades	**1^0 semestre**	**2^0 semestre**	**3^0 semestre**	**4^0 semestre**
Montagem do experimento de preparação das amostras				
Testes de qualidade das amostras				
Experiências com as amostras				
Análise dos dados				

7- Referências

[1] Stephen A. Campbell, Oxford University Press, (1996).

[2] C. R. A. Lima, L. L. Soares, A. L. Gobbi and L. Cescato, Optics Letters, vol. 22, No. 4, 1-3 (1997).

[3] Chris A. Mack, Applied Optics, vol. 27, n°23, 4913 (1988).

[4] Andreas Erdmann, Clifford L. Henderson, C. Grant Willson, Wolfgang Henke**.**

[5] F. H. Dill et al, IEEE Trans. Electron Dev, ED 22, 445 (1975).

[6] S. V. Babu and E. Barouch, IEEE Electron Device Letters, vol. Edl-7, n°4, 252 (1986).

[7] J. Pacansky and J. R. Lyerla, IBM J. Res. Develop., vol. 23, n°1, 42 (1979).

[8] L. F. Avila, Carlos R. A. Lima, European Polymer Journal 43, 2041-2045, (2007).

[9] A. Reiser, J.P. Huang, X. He, T.F. Yeh, S. Jha, H.Y. Shih, M.S. Kim, Y.K. Han, K. Yan, European Polymer Journal 38, 619-629, (2002).

[10] Jian-Ping Huang, T. K. Kwei, and Arnost Reiser, Macromolecules 1989, 22, 4106-4112.

[11] J. Pacansky and J. R. Lyerla, IBM J. Res. Develop., vol. 23, n°1, 42 (1979).

[12] C. M. B. Cordeiro, Tese de Doutorado, UNICAMP (2003).

[13] – Pinho, R. R. Tese de Doutorado, PUC – Rio, 1993.

[14] – Barros Leite, C. V.; da Silveira, E. F.; Jeronymo, J. M. F.; Pinho, R. R.; Baptista, G. B.; Schweikert, E. A .; M. A. Park, M. A .; Physical Review B 45, n° 21 (1992) 12218.

[15] - Barros Leite, C. V.; Baptista, G. B.; Pinho, R. R.; da Silveira, E. F.; Jeronymo, J. M. F.; Schweikert, E. A.; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 79 (1993) 215.

[16] - Jeronymo, J. M. F.; da Silveira, E. F.; Pinho, R. R.; Barros Leite, C. V.; Baptista, G. B.; Gonçalves, A. C. M. International Journal in Mass Spectrometry and Íon Processes, 126 (1993) 59.

[17] - Barros Leite, C. V.; Baptista, G. B.; da Silveira, E. F.; Jeronymo, J. M. F.; Pereira, J. A. M.; Pinho, R. R. Brazilian Journal of Physics, 23, n° 3 (1993) 259.

[18] –Baudin, K.; Brunelle, A.; Della-Negra, S.; Jacquet, D.; Hakansson, P.; Le Beyec, Y.; Pautrat, M.; Pinho, R. R.; Schoppmann, Ch. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 112 (1996) 59.

[19] –Chivanov, V. D.; Grebenik, L. I.; Baranova, V. M.; Eremenko, V. I.; Aksenov, S. A.; Kuraev, V. V.; Knysh, A. N.; Bordunova, G.; Chivanova, S. V.; Mishnev, A. K. Journal of Analytical Chemistry, 52, n° 10 (1997) 1005.

[20] –Cotter, R. J.; Tabet, J. – C. International Journal in Mass Spectrometry and Íon Physics, 53 (1983) 151.

[21] – Hilenkamp, F.; Karas, M.; Beavis, R. C.; Chait, B. T. Analytical Chemistry, 63, n° 24 (1991) 1193 A.

[22] - Della-Negra, S.; Deprun, C.; Le Beyec, Y.; Rollgen, F.; Standing, K.; Monart, B.; Bolbach, G. International Journal in Mass Spectrometry and Íon Physics, 75 (1987) 319.

[23]- MADEY, T. E., RAMAKER, D. E., STOCKBAUER, R.; Ann. Rev. Phys. Chem. v. 35, 215-40 p, 1984.

[24]- PANTANO, C. G., MADEY, T. E.; Appl. Surp. Sci.; v. 13, 116 p., 1981.

[25]- ERTL, G., KUPPERS, J.; Low energy electrons and surface chemistry; 335-346 p.

[26]- PLUMLEE, R. H., SMITH, L. P., J. Appl. Phys.; v. 21, 811 p.,1950.

[27]- MENZEL, D., GOMER, R.; J. Chem. Phys.; v. 41, 3311-3329 p., 1964.

[28]- REDHEAD, R. A.; Can. J. Phys., v. 42, 886 p., 1964.

[29]- KNOTEK, M. L., FEIBELMAN, P. J.; Physics Review Letters, v. 40, 964 p., 1979.

[30]- CZYEWSKI, J. J., MADEY, T. E., YATES, J. T., Physics Review Letters, V. 32, 777 p., 1974.

[31]- MENZEL, D.; Topics in Applied Physics, v 4, Springer Verlag, Berlin, 101 p., 1975.

[32]- KNOTEK, M. L, JONES, V. O., REHM, V.; Physics Review Letters, v. 43, 300 p., 1979.

[33]- MADEY, T. E., STOCKBAUER, R.,van der VEEN, F., EASTMAN, D. E., .; Physics Review Letters, v 45, 187 p., 1980.

[34]- TOLK, N. H., et al. Desorption induced by electronic transitions – DIET. Springer Verlag, Berlin, 1983.

[35]- MADEY, T. E., Yates, j. t.; J. Vac. Sci. Techn., v. 8, 525 p., 1971.

[36]- MENZEL, D.; Surface Science, v. 47, 370 p., 1975.

[37]- DRINKWINE, m. j., LICHTMAN, D.; Progr. Surf. Sci., v. 8, 123 p., 1977.

[38]- MADEY, T. E., Yates, j. t.; Surface Science, v.63, 203 p., 1977.

[39]- BAUER, E., J. Electron Spectroscopy Relat. Phenom. , v. 15, 119 p., 1979.

[40]- MADEY, T. E., Springer Series in Chemical Physics, v. 17, 80 p., Springer Verlag, Berlin, 1981.

[41]- TOLK, N. H., et al. Desorption induced by electronic transitions, Springer Series in Chemical Physics, v. 24, Springer Verlag, Berlin, 1983.

[42]- MADEY, T. E., STOCKBAUER, Methods of Experimental Physics, Academic Press, Nova Iorque. 1983.

[43]- TOLK, N. H., et al. Desorption induced by electronic transitions, DIET I, Springer Verlag, Berlin, 1983.

[44]- L. A. V. Mendes, R. R. Pinho, L. F. Ávila, C. R. A. Lima, M. L. M. Rocco, " AZ- 1518 Photoresist analysis with syncrotron radiation using high – resolution time – of – flight mass spectrometry" , Polymer Degradation and Stability, 92, 933 – 938 (2007).

[45]- D. E. Weibel, M. L. M. Rocco, F. C. Pontes, M. Ferreira, G. G. B. de Souza, Polymer Degradation and Stability, 91 (2006) 712 – 718.

[46]- M. S. Sthel, Carlos R. A. Lima, and Lucila Cescato, Appl. Optics, Vol. 30 (35) 5152-5156 (1991).

[47]- Bernardo M. Assunção, Ivan F. da Costa, Carlos R. A. Lima and Lucila Cescato, Appl Optics, Vol. 34(10), 597-603 (1995).

[48]- Carlos R. A. Lima and Lucila Cescato, Optical Engineering, 35(10) 2804 -2809 (1996).

[49]- Carlos R. A. Lima, Leandro L. Soares, and Lucila Cescato,Optics Letters, 22(4), 203-205 (1997).

[50]- Leandro L. Soares, Carlos R. A. Lima, Marco A. R. Alves, Edmundo S. Braga and Lucila Cescato, Optics Letters,.22(23) (1997).