

INCORPARAÇÃO DE SILÍCIO NO RESISTE ÓPTICO ESPESSO AR-P 322 BASEADO EM RESINA NOVOLAC PARA APLICAÇÕES EM MICROMÁQUINAS

Ana Paula Mousinho*, Ronaldo Domingues Mansano**, Antonio Carlos Santos de Arruda*

Resumo

Neste trabalho, foi estudada a etapa de sililação (incorporação de silício) em camadas de resistes espessos do tipo Novolac, e sua utilização em processos de litografia para a obtenção de estruturas com altas razões de aspecto ($> 10:1$). A etapa de sililação era feita usando-se uma solução química contendo uma mistura de 70% de xileno, 25% de PGMEA e 5% de HMCTS. A etapa de sililação do resiste espesso foi feita em três diferentes temperaturas (40°C, 60°C e 80°C), três diferentes tempos de imersão da amostra na solução (1, 2 e 4 minutos) e com dois métodos diferentes de deposição do resiste Novolac (com cura direto em 105°C e cura com rampa de aquecimento de 20°C a 105°C, com aumento da temperatura de 10 em 10°C, com tempo de estabilização de 2 minutos após o aumento da temperatura até se atingir 105°C). Após a sililação, as estruturas são submetidas a um processo de revelação seca usando um plasma de oxigênio, usando dois tipos de sistemas de revelação seca: um sistema do tipo RIE (*Reactive Ion Etching*) e um sistema do tipo ICP (*Inductively Coupled Plasma*). O perfil de profundidade de silício incorporado na camada de resiste, bem como o perfil final de incorporação, são caracterizados por: Retro-Espalhamento de Rutherford (*Rutherford Backscattering - RBS*), Transformada de Fourier por Infravermelho (*Fourier Transform InfraRed Spectroscopy-FTIR*), Microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy-SEM*) e o estudo da variação da transição vítrea do material (T_g - *Glass Transition*), essa variação foi medida pela variação do estresse mecânico do material. Portanto, este estudo mostrou que a incorporação de silício na no resiste novolac é uma técnica viável para o desenvolvimento de estruturas com altas razões de aspecto para aplicações em micromáquinas (MEMS).

Introdução

O resiste positivo mais popular, é conhecido como DQN (*diazoquinona-novolac*), correspondendo ao componente fotoativo DQ e a matriz é uma resina espessa chamada de *novolac*. O novolac é um polímero formado por um anel aromático de monômeros, com dois grupos metila e um grupo OH. O novolac é usado como adesivo e por isso, é facilmente dissolvido em soluções aquosas. Uma das

grandes vantagens dos fotorresistes DQN, é que as áreas não expostas não se alteram na presença do revelador (desde que este não penetre no resiste). Assim, um traçado de pequenas dimensões em um campo claro, que são imagens sobre um resiste positivo, mantém a mesma largura de linha e a mesma forma. Outra vantagem, é que o novolac é uma longa cadeia polimérica, que é claramente resistente ao ataque químico. O traçado do resiste é portanto, uma boa máscara para uma subsequente etapa de corrosão por plasma [1]. A sililação é um caso particular da Técnica de Imagem na Superfície (*Top Surface Imaging Technique*) [1][2], que é definida como a substituição de um átomo de hidrogênio ativo de uma base de Bronsted - Lowry (-OH, -NH, -SH) por um átomo de silício (-OSi, -NSi, -SSi). A incorporação de Si ao resiste ocorre de maneira seletiva, dependendo da disponibilidade de sítios onde a reação possa ocorrer e da difusibilidade do resiste [2]. A sililação do resiste gera uma profunda alteração nas suas propriedades térmicas (como por exemplo a mudança no valor da temperatura de transição vítrea do resiste). Desta forma, durante a etapa de revelação seca, obtém-se diferentes taxas de corrosão entre as regiões que incorporam silício e as regiões que não incorporam silício, dando origem às estruturas desejadas [4]. Um processo de sililação ocorre por difusão da superfície para dentro do resiste. Três mecanismos parecem ocorrer durante a sililação: o relaxamento do resiste, a variação na difusividade do agente promotor de ligações cruzadas e o tensionamento devido ao inchamento não uniforme do resiste. Estes mecanismos contribuem para que ocorram divergências na lei de Fick. Esta diferença ocorre pelas mudanças estruturais do polímero pela sorção das moléculas [2]. A sililação líquida possui maior vantagem sobre a sililação a vapor. A sililação por fase líquida oferece a redução no inchamento lateral durante a sililação e a redução do problema de transbordamento, devido ao refluxo do resiste (*overflow*), além de apresentar um caráter muito menos linear que por vapor. A não-linearidade num processo de litografia é algo desejado, uma vez que se precisa de uma diferenciação abrupta entre as regiões não-sililadas e sililadas. Também ocorre para a sililação líquida, uma maior incorporação de silício no resiste, o que implica numa maior seletividade durante a revelação por plasma de O₂ (devido a formação de espécies voláteis como CO₂,

* Doutorando (a) em Engenharia Elétrica pela Escola Politécnica da USP, Mestre em Engenharia Elétrica pela Escola Politécnica da USP, Professor (a) conveniado (a) da Coordenadoria de MPCE da Fatec-SP.

** Prof. Doutor da Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da USP, Prof. Conveniado do curso de MPCE da Fatec-SP, Doutor em Engenharia Elétrica e Mestre em Engenharia de Materiais, ambos pela Escola Politécnica da USP.

CO ou OH). Nas regiões sililadas, a reação do O₂ com o silício incorporado forma uma camada de SiO₂ que é resistente ao ataque pelo plasma. Paralelamente, ocorre o ataque físico do resiste por espirramento catódico (*sputtering*), que remove o SiO₂ e a seguir, há a formação de uma nova camada de óxido [2]. A técnica de Imagem na Superfície nos permite obter alta resolução e elevadas razões de aspecto, empregando-se apenas uma camada de resiste, que é exposta de forma convencional e em seguida, por meio da etapa de sililação, incorpora-se nas regiões não expostas (para o caso do AR-P 322), um composto capaz de inibir a corrosão a seco daquela região. Este composto se incorpora, tradicionalmente, apenas nos primeiros 20-30 nm da superfície do resiste. Assim, utilizando-se apenas uma camada de resiste, podemos obter uma estrutura que desempenha a função de um processo de dupla camada. Com o processo de dupla camada, temos a diminuição do número de etapas litográficas para o processo de multicamadas, o que faz com que o custo do processo final seja menor. Como o processo baseia-se apenas na formação da imagem na superfície do resiste, a dose de exposição é menor que a normal, aumentando a produtividade do processo. Além disso, como não é necessário expor toda a superfície do resiste, os efeitos negativos provenientes da topografia e da interação com o substrato são minimizados [5, 6, 7]. O processo de revelação seca emprega as mesmas etapas que o processo de corrosão por plasma, sendo a única distinção o fato de se utilizar como gás de processo o oxigênio (O₂). A revelação seca se destaca da revelação úmida por ser um processo direcional (anisotrópico), isto é, pode-se revelar o resiste em uma direção preferencial, o que confere maior resolução e maior controle de dimensões críticas ao processo. Isto produz estruturas com elevadas razões de aspecto, que podem efetivamente serem utilizadas em tecnologias MEMS. Como vantagem adicional do processo, temos a redução da influência da topografia da lâmina e de estruturas anteriores, na profundidade de foco e na resolução do processo litográfico. Assim, combinando-se a técnica de imagem na superfície e a técnica de revelação seca aplicadas a resistes espessos, conseguimos desenvolver um processo litográfico de baixo custo para aplicações em sistemas MEMS.

Experimental

1) Etapa de sililação do resiste AR-P 322

Nesta etapa do trabalho, foram utilizadas amostras com resiste novolac depositadas em um *spinner* (sistema de deposição rotativo) com velocidade de rotação de 1000 rpm durante 40 segundos. Foram usadas dois tipos de amostras: uma com rampa de aquecimento até 80°C e outra sem rampa de aquecimento (somente com uma cura de 2 minutos a 105°C). A sililação foi feita por via úmida, utilizando-se uma solução de 100 ml com as

seguintes concentrações dos componentes para essa etapa: 70% de xileno, 25% de PGMEA e 5% de HMCTS. As amostras foram imersas na solução variando-se a temperatura final de aquecimento da solução (40°C, 60°C e 80°C) e também o tempo em que a amostra fica imersa na solução de sililação (1, 2 e 4 minutos). Para o aquecimento da solução de sililação, utilizou-se um banho termostático para o controle da temperatura da solução de sililação. Em seguida, foi feito o levantamento da composição dos filmes por espectroscopia de FTIR (*Fourier Transform Infrared*) para essas amostras a fim de quantizarmos a incorporação de silício no AR-P 322. Após as medidas de FTIR, as amostras foram submetidas a um breve plasma de oxigênio para tingimento do resiste sililado. O oxigênio remove uma pequena parcela do resiste não sililado. Para a revelação por plasma, foram utilizados os seguintes parâmetros: 200 mTorr de pressão, 50 W de potência, 25 sccm de vazão e 2 minutos de tempo de corrosão. Após o breve plasma de oxigênio, as amostras foram novamente submetidas ao levantamento dos espectros por análise de FTIR, a fim de quantizarmos a incorporação do silício no AR-P 322, após o tingimento com plasma de oxigênio. Com esse novo levantamento dos espectros FTIR, podemos verificar se houve a variação das quantidades de ligações que caracterizam a incorporação de silício no resiste (ligações Si-C e Si-O-Si), desta forma, podemos definir se após o breve plasma de oxigênio, houve a maior formação de ligações Si-O-Si, devido ao oxigênio do plasma usado para corroer as amostras e também verificarmos se ocorreu o aumento ou a diminuição dessas ligações após o breve plasma de oxigênio. As amostras tingidas com plasma de oxigênio, foram também submetidas a análise por RBS (*Rutherford BackScattering* – Análise de íons retroespalhados) para medida da quantização de silício incorporada no resiste AR-P 322.

2) Teste com dupla camada de resiste usando sililação

Como teste inicial do processo bi-camada, foi depositado AR-P 322 com 1000 rpm de velocidade de rotação do *spinner* durante 40 segundos (com espessura de ~ 22 µm), em duas lâminas. Depois da deposição, uma das amostras foi exposta por via óptica. Depois da exposição, foi feita uma etapa de sililação e em seguida foram realizadas as corrosões das amostras. As amostras expostas por via óptica, foram processadas da seguinte forma: três amostras com 120 mTorr de pressão e 50 W e outras três com 15 mTorr de pressão e 50 W de potência. Para cada valor de pressão na câmara (120 mTorr e 15mTorr), foram feitas diferentes tipos da etapa de revelação das amostras: uma revelada via úmida com revelador positivo AR-300-26, outra imersa 1 minuto na solução de revelação e posteriormente exposta ao plasma de oxigênio e outra corroida somente com plasma de oxigênio.

Nesta etapa do trabalho, foram realizados testes para determinarmos se o silício se incorporava nas cadeias poliméricas do resiste AR-P 322 e de quanto era essa incorporação. Para verificarmos a ocorrência da sililação, foram analisados os picos referentes as raia 1230-1300 cm^{-1} , que correspondem a ligação Si-C e a raia 850-890 cm^{-1} que corresponde a ligação Si-O-Si, desta forma, foi possível identificar as condições onde ocorreu maior incorporação de silício no resiste AR-P 322 (novolac). O espectro apresentado na Figura 1, mostra a identificação destes picos correspondentes as raia geradas pela etapa de sililação.

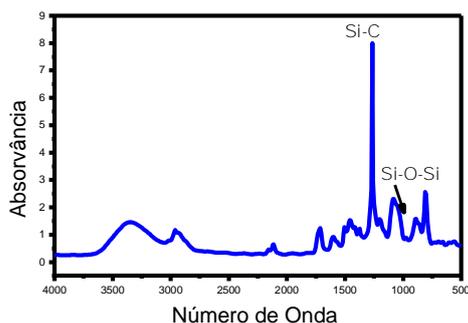


Figura 1 – Espectro FTIR do AR-P 322 sililado com os principais picos observados.

Para quantizar melhor a presença da ligação Si-C presente nas amostras após a etapa de sililação, foi feita a relação da área do pico referente a essa ligação, para todas as amostras em função do tempo de imersão da amostra na solução de sililação. O resultado obtido é apresentado na Figura 2.

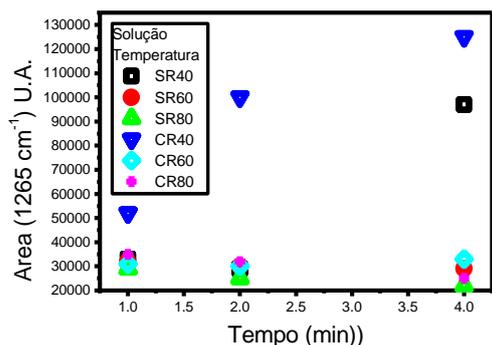


Figura 2 – Gráfico da análise referente as áreas dos picos da ligação Si-C obtidas nos espectros FTIR para todas as amostras (SR-sem rampa, CR-com rampa).

Observando-se os espectros obtidos com as amostras sililadas, verifica-se maior incorporação de silício, nos resistes curados com rampa de aquecimento e com a temperatura do banho de sililação de 40 °C, durante dois minutos de imersão na solução de sililação. Nesta condição, temos a presença de um maior número de ligações Si-C, correspondendo a

maior incorporação de silício no resiste AR-P 322 DQN-novolac. As amostras sililadas e expostas ao plasma de oxigênio (para revelação), foram também submetidas as análises de RBS, para medida da quantidade de silício incorporado no resiste. Através desta técnica de análise, foi possível quantificar o silício incorporado no resiste AR-P 322, os espectros obtidos, são apresentados na Figura 3.

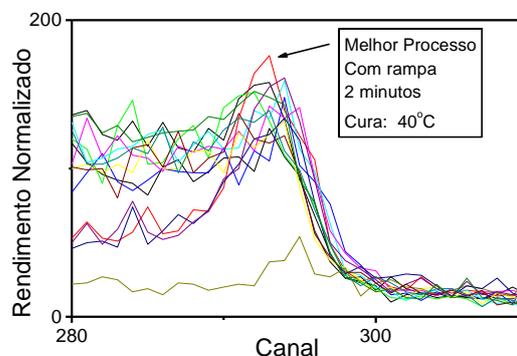


Figura 3 – Espectros RBS para as amostras sililadas de AR-P 322.

Observando-se a Figura 3, notamos que a condição de sililação onde é obtida a maior incorporação de silício na superfície do resiste AR-P 322, é quando o polímero foi depositado com rampa de aquecimento, com 40°C de temperatura de solução e 2 minutos de imersão da amostra na solução. Observando-se os espectros RBS e FTIR (Figuras 3 e 1) e também o gráfico que quantiza a presença das ligações Si-C (Figura 2) observa-se que o maior número de ligações, que caracteriza a maior incorporação de silício na superfície do resiste é para a condição de 40°C de temperatura de solução de sililação e 2 minutos de imersão.

Realizamos também o estudo da incorporação de silício através da medida de tensão mecânica (stress) das amostras sililadas e não sililadas. O resultado desta análise pode ser observado na Figura 4, onde nota-se que a temperatura de transição vítrea mudou de 80°C para 65 °C, após a incorporação do silício.

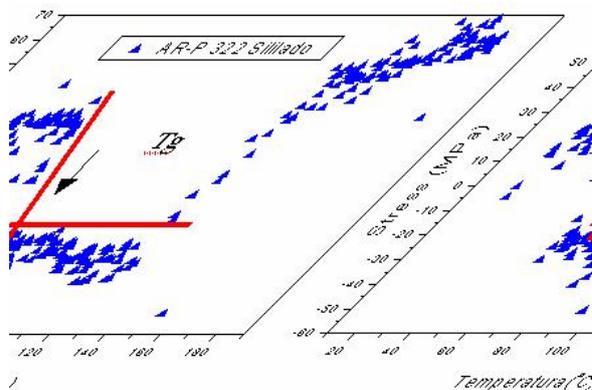


Figura 4 – Determinação da transição vítrea do resiste AR-P 322 após a etapa de sililação do resiste (através da medida de estresse mecânico).

Das amostras processadas por via óptica a que apresentou melhor resultado, foi a amostra imersa durante um minuto em solução de revelação e posteriormente corroída com plasma de oxigênio. A amostra processada somente com plasma de oxigênio, não teve as suas estruturas reveladas neste processo. Isso ocorreu pois as amostras expostas por via óptica e posteriormente sililadas, quando foram submetidas ao plasma, tiveram a formação de uma camada de óxido de silício sobre toda a camada superficial de resiste espesso (devido a baixa energia de luz U.V), que funcionou como uma máscara e impediu a corrosão do resiste e também a revelação das estruturas contidas na amostra. Os resultados obtidos para a amostra imersa durante 1 minuto em solução de revelação e posteriormente submetida a um plasma de oxigênio, são apresentados na Figura 5.

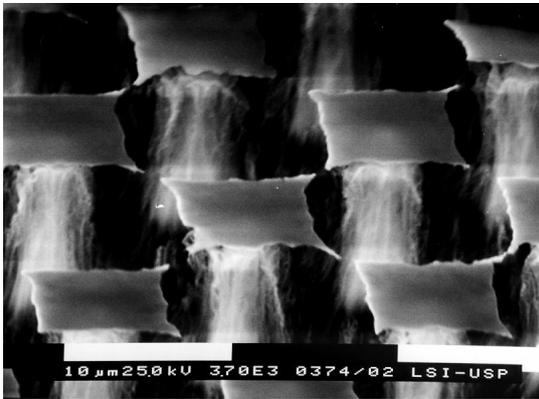


Figura 5 – Foto obtida num SEM. Visualização da máscara de óxido formada nas regiões sililadas, sobre o resiste corroído.

Conclusões

Com os testes preliminares realizados para se comprovar a possibilidade de incorporação do silício na região superficial do resiste AR-P 322 e fazendo-se uso dos espectros obtidos com as análises das amostras por RBS, FTIR e por medida de tensão mecânica, podemos não só comprovar a possibilidade de sililação do resiste empregado neste trabalho, como quantizarmos essa incorporação. Desta forma, podemos concluir que é possível o emprego deste resiste em processos de Técnica de Imagem na Superfície, fazendo-se uso da etapa de sililação, para fabricação de sistemas microeletromecânicos (MEMS).

Observando-se as estruturas finais obtidas na figura 4, podemos concluir que empregando-se a etapa de sililação em processos TSI e a técnica de revelação seca, conseguimos obter estruturas com elevadas razões de aspecto (12:1), que são característica da etapa litográfica para MEMS e desta forma, obter um processo litográfico de baixo custo (como menor número de etapas) para aplicações em tecnologia MEMS.

Os autores deste trabalho, agradecem ao Dr. Luís da Silva Zambom e ao MsC. Ronaldo Ruas pelo auxílio na elaboração do trabalho e a FAPESP, CAPES e CNPQ pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Taylor, G. N.; Stillwagon, L. E.; Venkatesan, T., *Journal of the Electrochemical Society*. 1984, 131,1658-1664.
2. Roalnd, B. *Surface Imaging Techniques. Microcircuit Engineering-90*.1991, 11-18.
3. Seabra, A.C.; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1997.
4. Inoki, C. K. Inoki, tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1999.
5. Campbell, S. A. *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, Oxford University Press, 1996.
6. Moreau, W. M., *The survival of single film resists*, UKN, 1990