UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DE LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS PARA A PRODUÇÃO DE PADRÕES SOBRE SUBSTRATOS DE HETEROESTRUTURAS SEMICONDUTORAS

USP / IFQSC / SBI
8-2-001153

MARCELO DE ASSUMPÇÃO PEREIRA DA SILVA

SÃO CARLOS - SP

1996

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM

CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DE LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS PARA A PRODUÇÃO DE PADRÕES SOBRE SUBSTRATOS DE HETEROESTRUTURAS SEMICONDUTORAS

MARCELO DE ASSUMPÇÃO PEREIRA DA SILVA

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Rossi

SÃO CARLOS - SP

1996

1453

Área Interunidades

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369
CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil
Tel/Fax: (016) 274-9285

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **MARCELO DE ASSUMPÇÃO PEREIRA DA SILVA** APRESENTADA JUNTO A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17/12/1996.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Carlos Rossi - DEPTO. FÍSICA -UFSCar

Prof. Dr. José Cláudio Galzerani - DPTO. FÍSICA - UFSCar

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães - IFSC/FCM/USP

À minha esposa Cíntia e ao meu filho Athos pelo

amor, carinho e alegria.

Ao meu pai Francisco Carlos Pereira da Silva que muitas vezes repetiu:
"Nada resiste ao poder do trabalho e da economia bem dirigida"
À minha mãe Jaceyr
Aos meus irmãos Valéria, Samuel, Francisco, Marcio e Danilo

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. José Carlos Rossi, cujo conhecimento das aplicações tecnológicas da física me motivaram a desenvolver este trabalho.
Ao Prof. Dr. Michel André Aegerter pela orientação e por ter me confiado a tarefa de operacionalização do Laboratório de Microscopia Eletrônica.
Ao Prof. Dr. Vanderley Bagnato pela oportunidade que me proporcionou.
Ao Prof. Dr. Pierre Basmaji por ter me colocado em contato com pesquisadores da minha área de interesse.
Ao Dr. Genad M. Gusev pelas idéias desenvolvidas.
Ao Dr. Yuri Nastaushev , profundo conhecedor da arte da Litografia Eletrônica, pelas dicas tecnológicas, com as quais desenvolvi grande parte do meu trabalho.
Ao Engo. Mestre Haroldo Arakaki pelo empenho na produção da interface de transferência dos padrões.
Ao Dr. Hermamm Haith pelo empréstimo da placa de interface.
Ao Prof. Dr. Ervino pelas dicas de operação do MEV.
Ao Gerente Técnico José Roberto Neves da Schot-Zeiss do Brasil, grande conhecedor de todos os dispositivos funcionais do microscópio eletrônico, pelas dicas de operação e manutenção do equipamento.
Aos colegas da pós graduação, em especial ao Diógenes pelos exclarecimentos nas áreas de termodinâmica e física do estado sólido e ao Eije pela disposição em estudar.
Ao Prof. Dr. Francisco Guimarães pelas dicas
Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pelo incentivo em melhorar o Laboratório de Microscopia Eletrônica
Ao Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza por ajudar a identificar oportunidades
Aos técnicos Marcão, Geraldo Frigo, Kakuda e Jorge Novi pela ajuda durante anos.
Aos novos companheiros do Laboratório de Microscopia Eletrônica, Manoel Roncon e Heraldo Gallo.
Aos colegas do GRUPO DE MATERIAIS de 1991 a 1996 pelo incentivo e companheirismo, em especial, à Dorô e ao Maurício.
Aos TÉCNICOS do IFSC e IQSC responsáveis pela operacionalização dos equipamentos e da infra estrutura sem os quais este e todos os trabalhos não seriam realizáveis.
À Profa. Maria Helena Camargo Pinto Ferraz pela correção final do trabalho.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS VI
RESUMO VIII
ABSTRACT IX

CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES 1

INTRODUÇÃO 1

1.1 Litografia 3

1.2 Comparação entre os processos litográficos 3

1.3Litografia Óptica 5
1.3.1 Litografia Óptica de Contato 5
1.3.2 Litografia óptica de proximidade 8
1.3.3 Litografia óptica de projeção 8

1.4 Litografia por raios-X 9

1.5 Litografia por feixe de íons 9

1.6 Litografia por feixe de elétrons 12
1.6.1 Litografia com feixe de elétrons de alta energia 12
1.6.2 Litografia com feixe de elétrons de baixa energia 12
1.6.3 Litografia com microscópio de tunelamento de elétrons 14
1.6.4 Litografia com feixe de elétrons de média energia 14

BIBLIOGRAFIA 1 15

CAPÍTULO 2 - LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS 17

INTRODUÇÃO 17

2.1 O Processo de litografia eletrônica 18

2.2 Espalhamento dos elétrons em sólidos 20

2.3 Perfiz de Densidade de Energia 21

2.4 Resolução e Controle da Largura de Linha 23

2.5 Efeito de proximidade 26

2.6 Correção do efeito de proximidade 28

2.7 Resistes Positivos e Negativos 30

2.8 Requisitos gerais para elétron-resiste
31
2.8.1 Sensibilidade 32
2.8.2 Contraste 34
2.8.3 Peso Molecular 37
2.8.4 Razão de solubilidade 39
2.8.5 Eficiência dos eventos químicos 40
2.8.6 Revelação do Resiste 43

2.9 Processando com elétron-resiste 46
2.9.1 Materiais para elétron-resiste 46
2.9.2 Máscaras de elétron-resiste 49

2.10 Tipos de processamento 50
2.10.1 Processamento por adição 50
2.10.1.1 O processo de lift off 51
2.10.1.2 O processo de eletrodeposição 53
2.10.2 Processamento por subtração 55

BIBLIOGRAFIA 2 56

CAPÍTULO 3 - CARACTERIÍSTICA DO SUBSTRATO DE HETEROESTRUTURA SEMICONDUTORA E CRESCIMENTO POR M B E 59

INTRODUÇÃO 59

3.1 Heteroestrutura simples com dopagem modulada de GaAs/AlGaAs. 60

3.2 Requisitos dos materiais para se obter uma elevada mobilidade no 2DEG. 66

3.3 Epitaxia por Feixe Molecular (M B E) 68

BIBLIOGRAFIA 3 71

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS 73

INTRODUÇÃO 73

4.1 Preparação do elétron-resiste 74

4.1.1 Preparação do resiste de PMMA 75
4.1.2. Preparação do resiste híbrido PMMA/SiO_2 78

4.2 Limpeza dos substratos 80

4.2.1 Substratos com superfície grosseira (ALUMINA) 80
4.2.2. Substratos com polimento óptico 80

4.3 Recobrimento do substrato com o elétron-resiste. 81

4.3.1 Recobrimento por imersão ("Deep Coating") 81
4.3.2 Recobrimento por centrifugação ("Spin Coating"). 84

4.4 Secagem ("Backing") 88

4.5 Geração de padrões. 89

4.6 Transferência de padrões 91

4.7 Procedimentos para transferência de padrões 96

4.8 Revelação do Filme de PMMA 98

4.9 Ataque Químico ("Etching") 99

4.10 Lift Off 101

BIBLIOGRAFIA 4 102

CAPÍTULO 5 - ESTRUTURAS DE INTERESSE PREPARADAS ATRAVÉS DA LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS 103

INTRODUÇÃO 103

5.1 Estudo sobre a influência da espessura do filme na sensibilidade e resolução do resiste de PMMA depositado em substrato de GaAs. 103

5.2 Estudo do efeito de proximidade externo no elétron resiste de PMMA sobre GaAs. 106

5.3 Estudo do efeito de proximidade interno em resiste de PMMA sobre GaAs 108

USP — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

5.4 Estudo sobre a correção de formas e fabricação de inter-conecções metálicas usando resiste de PMMA sobre GaAs e o processo de lift off de Au. 110

5.5 Estudo de litografia eletrônica em resiste de PMMA sobre substrato de VIDRO 114

5.6 Estudo de litografia eletrônica em resiste de filmes híbridos de PMMA-SiO_2 sobre substrato de vidro 119

5.7 Estudo de litografia eletrônica em resiste de PMMA sobre substrato de ALUMINA 124

5.8 Estudo de litografia eletrônica em resiste de PMMA sobre substrato de PRATA 127

5.9 Geração e transferência de uma rede de linhas paralelas em substrato composto de filme fino de SiO_2 sobre GaAs. 128

5.10 Preparação de nanoestruturas semicondutoras. (a partir de litografia de feixe de elétrons) 131

5.10.1 Geração e transferência de padrões sobre uma Hall barr 131

5.10.2 Geração e transferência de furos elípticas sobre substrato de GaAs/AlGaAs 134

5.10.3 Geração e transferência de uma rede desordenada de furos em substrato de GaAs/AlGaAs 135

5.10.4 Obtenção de uma rede de pontos circulares com efeito de "gate" sobre substrato de GaAs/AlGaAs 138

5.10.5 Preparação de uma nanoestrutura com "over grow" 139

BIBLIOGRAFIA 5 141

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO 143

ANEXOS 147

LISTA DE SÍMBOLOS

ε_0	sensibilidade ou densidade de energia absorvida pelo resiste
ε_{area}	densidade de energia absorvida pelo resiste por unidade de ârea
z	profundidade de penetração no material
E_0	energia do feixe de elétrons incidente
Q	carga incidente por unidade de área
λ	função densidade de dosagem
R_g	alcance de Grun
ρ	densidade
ε_x	energia absorvida por unidade de volume
$\overline{M}_w$	peso molecular médio em peso
g_x	número de ligações cruzadas por elétron volt de energia absorvida
Q_i	dosagem mínima necessária para revelar uma fina camada do resiste
Q_0	dosagem necessária para revelar toda a espessura do resiste
λ	contraste do resiste
$\overline{M}_f$	peso molecular médio fragmentado
$\overline{M}_n$	peso molecular médio em número de moléculas
N_s	número de cisões por molécula
ε	densidade de energia absorvida
g_s	número de eventos de cisão por elétron volt de energia absorvida

USP — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

R	taxa de solubilidade do polímero irradiado
R_u	taxa de solubilidade do polímero não irradiado
E_a	energia de ativação
k	constante de Boltsman
T	temperatura absoluta
α	parâmetro empírico da equação de solubilidade
β	parâmetro empírico da equação de solubilidade
R	parâmetro empírico da equação de solubilidade
Q^a	carga incidente em uma determinada área
l_p	dimensão de um pixel
S	sensibilidade

RESUMO

Este trabalho trata do estudo das condições para a produção de padrões em escala nano e micrométricas, utilizando o processo de litografia eletrônica.

A parte inicial refere-se ao estudo do elétron-resiste de PMMA incluindo a preparação da solução, o recobrimento do substrato e a secagem.

Em seguida, são apresentados estudos sobre o funcionamento do sistema de litografia por feixe de elétrons em detalhe. São tratados problemas com o resiste, o substrato e a interação com a amostra.

São apresentados os aspectos mais importantes dos substratos utilizados, sendo dado um enfoque a heteroestruturas semicondutoras com gás de elétrons bidimensionais.

As condições para revelação do resiste e das etapas de processamento para que seja feita a replicação para o substrato do padrão gerado no resiste são também abordadas.

Diversos estudos foram realizados para mostrar a influência de alguns efeitos comuns na litografia como a influência da espessura do filme de resiste e os efeitos de proximidade. Também trata da produção de padrões sobre substratos diversos como GaAs, VIDRO, ALUMINA e PRATA. A última etapa estuda a utilização de um resiste híbrido PMMA-Sílica como um método de conformação cerâmica.

Finalmente é apresentado um estudo relativo a produção de diversos padrões diferentes sobre heteroestruturas semicondutoras de AlGaAs/GaAs.

ABSTRACT

The work describe the conditions for pattern production at nano and micrometric scale using the electronic lithographic process.

In the first part many types of lithographic technics are compared and the aim why the electron beam lithographic nanostructured production was chosen.

Detailed results about operation with the lithographic system and some problems related to electron resist, substrate and interaction between electron beam and sample are presented.

The most important substrate aspects are shown. The two dimensional electron gas (2DEG) semiconductors heterostrutures and the M B E process to grow samples are discussed too.

The conditions to develop electron resist and steps for pattern transfer over the substrate are discussed.

Many experimental studies were realized to show the influence and some effects, common to the lithographic process, such as electron resist thickness and the proximity effect.

A production of pattern on some kind of substrate like GaAs, Glass, Aluminum, Silver can also be observed.

In the last part of this work some discussion about utilisation of hybrid electron resist composite PMMA-Silica was done, as well as very important technics for ceramic conformation.

Finally, the main goal of this work is presented: the production of different nanostructure samples using AlGaAs/GaAs substrates.

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

INTRODUÇÃO

Nas três últimas décadas, com o crescimento do mercado, houve grande desenvolvimento na tecnologia para aplicações de microeletrônica. A microeletrônica e particularmente os circuitos integrados modificaram, de maneira profunda, diversos campos de aplicação tais como: os computadores, sistemas de controle, sistemas de controle indústrial, automóveis, câmaras, eletrônica militar, sistemas de telecomunicação, sensoriamento, entre outros. O tamanho tem diminuído e a performance dos dispositivos eletrônicos tem melhorado substancialmente nos últimos anos com a aplicação de novos materiais e tecnologias de processamento de tal forma que os circuitos eletrônicos podem hoje operar em faixas de frequência muito elevadas, com baixo consumo de energia. [1]

Dois parâmetros podem ser tomados como os mais importantes [2] para avaliar a evolução da microeletrônica quais sejam:

1) O número de componentes que podem ser fabricados em uma dada área.

Muitas das aplicações em microeletrônica precisam, a cada vez, de maiores níveis de performance e maior densidade de componentes; tudo isso seguido de menor custo e maior confiabilidade. A litografia óptica é hoje um fator limitante para a fabricação de dispositivos com dimensões inferiores a 1μm. Daí, a necessidade de se buscar uma técnica capaz de gerar padrões com maior resolução e precisão como a litografia por feixe de elétrons.

2) A velocidade de funcionamento dos dispositivos.

As heteroestruturas semicondutoras de altíssima pureza tal como GaAs/AlGaAs abrem um caminho para a produção de regiões ativas muito finas, que possibilitam um aumento da velocidade de operação dos dispositivos, devido a formação de um gás bidimensional de elétrons (2DEG) na interface entre as camadas. O comprimento do caminho livre médio do elétron a 300 K é tipicamente de 100 nm. Nos dispositivos com dimensões inferiores ao caminho livre médio o trânsito dos elétrons é quântico, o que oferece uma melhora qualitativa e quantitativa na velocidade de operação dos dispositivos. Estas heteroestruturas de altíssima pureza podem ser fabricadas através do crescimento em equipamentos de epitaxia por feixe molecular, e processadas por litografia de feixe de elétrons a fim de produzir dispositivos novos.

1.1 Litografia

Litografia, ou seja, escrita sobre a pedra, é uma técnica antiga que foi desenvolvida há mais de 100 anos pela indústria gráfica e vem sendo melhorada pela indústria eletrônica de semicondutores.

Os transistores, elementos básicos dos circuitos integrados são constituídos de padrões de filmes finos de metais, dielétricos e semicondutores depositados sobre um substrato, sendo o silício o material mais usado atualmente.

Os padrões que representam as partes funcionais eletrônicas dos dispositivos são definidos sobre o substrato.

1.2 Comparação entre os processos litográficos

Uma comparação entre os diversos tipos de processos de litografia, com diferentes radiações e respectivas resoluções define as características de cada técnica e indica o processo para a fabricação dos padrões desejados.

A TABELA 1.1 fornece uma indicação da resolução atingível [3] para cada técnica utilizando radiações diferentes.

Notamos na TABELA1.1 que o processo de litografia com melhor resolução atingível é o processo de litografia por feixe de elétrons, o qual será o objeto deste trabalho.

O uso da litografia por feixe de elétrons vem de encontro aos principais problemas técnicos (resolução) que muitas vezes limitam o estudo da microeletrônica.

TABELA 1.1 - Resolução atingível para cada processo [3]

PROCESSO DE LITOGRAFIA	RESOLUÇÃO
UV PRÓXIMO (350-450 nm)(*)	600 nm
UV MÉDIO (280-340 nm)(*)	400 nm
UV Profundo Policromático (240-260 nm)(*)	300 nm
UV Profundo Monocromático (193 nm)(*)	200 nm
RAIOS X	100 nm
FEIXE DE IONS	1 nm
FEIXE DE ELÉTRONS	0,5 nm

(*) Segungo catálogo do equipamento modelo MJB3 da Carl Suss

Isso ocorre pois o processo de litografia por feixe de elétrons é um processo completamente diferente dos processos convencionais que usam máscaras de transferência de padrões.

Basicamente, a tecnologia de litografia por feixe de elétrons consiste de um feixe de elétrons focados que pode ser defletido e interrompido através de comandos programáveis por computador e usado para desenhar uma dada estrutura.

A exposição do **resiste** ao feixe de elétrons modifica suas características químicas de tal forma, que se pode posteriormente realizar uma remoção seletiva do material exposto criando-se assim o padrão desejado.

A figura transferida para o resiste, a qual denominamos **padrão**, está em contato direto com o substrato e pode ser usada como máscara para qualquer processo de fabricação subsequente.

O processo de transferência de padrões usando o feixe de elétrons já descrito pode ser usado de duas formas:

1 - para fabricar máscaras que serão usadas para replicação em série.

2 - para fabricar dispositivos diretamente sobre o substrato

A FIGURA 1.1 mostra os tipos de litografia usados para a fabricação de microestruturas [4]. A litografia óptica é a mais importante na indústria microeletrônica; e é usada normalmente na fabricação de estruturas cuja largura de linha pode ter de 2 a 3 μm. A litografia por feixe de elétrons é usada atualmente para a fabricação de máscaras. A litografia por raios-X é usada para gerar estruturas de até algumas centenas de ângstrons, mas requer uma complexa máscara de absorção. A litografia por feixe de íons oferece a capacidade de dopar os padrões e uma resolução muito elevada (~100 Å).

1.3 Litografia Óptica

A litografia óptica é a mais usada atualmente para a fabricação de dispositivos eletrônicos, uma vez que permite a multiplicação seriada. A FIGURA 1.2 apresenta os tipos de litografia óptica utilizados.[5]

1.3.1 Litografia Óptica por Contato

A primeira necessidade em litografia óptica é a produção de uma máscara ou transparência do padrão desejado. Para ilustrar os procedimentos com o fotoresiste consideramos o caso onde pequenas aberturas são feitas em uma camada de dióxido de silício (SiO_2) depositado sobre um substrato de silício. O fotoresiste é

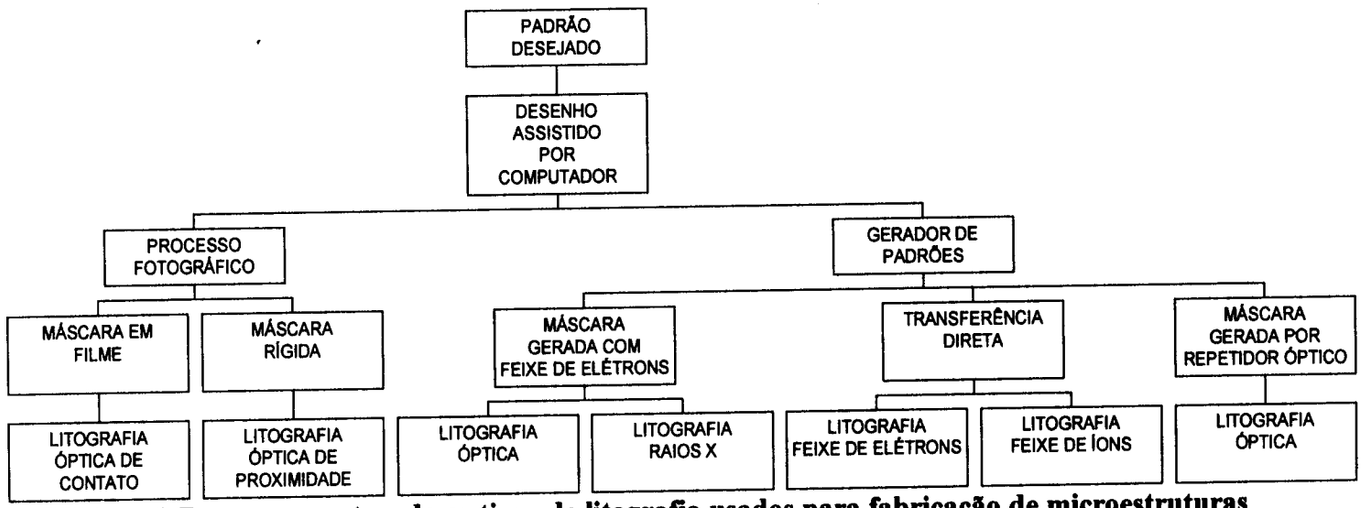


FIGURA 1.1 Esquema mostrando os tipos de litografia usados para fabricação de microestruturas

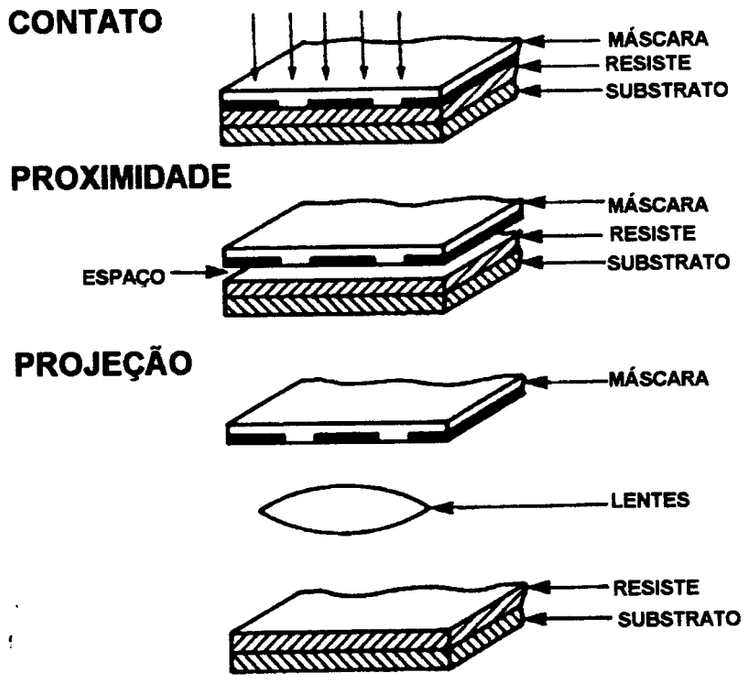


FIGURA 1.2 Ilustração dos tipos de litografia óptica [5]

depositado sobre a camada de dióxido de silício. Sobre o óxido é colocada uma máscara de vidro contendo o padrão a ser transferido e é feita a exposição à luz. Durante o processo de revelação, a camada não exposta é removida, deixando uma abertura no recobrimento. O fotoresiste restante é resistente ao ácido usado para atacar a camada de óxido, deixando uma abertura na camada de óxido. O fotoresiste restante é então removido e o substrato está pronto para o próximo passo de fabricação. [4] [5] .

1.3.2 Litografia óptica por proximidade

O contato da máscara com o fotoresiste desgasta a máscara e pode causar defeitos eventuais. O espaçamento entre a máscara e o substrato pode prevenir estes defeitos mas causam outros problemas. O espaçamento aumenta a difração da luz transmitida, reduzindo a resolução e borrando as estruturas de fotoresiste. O grau destes defeitos depende do espaçamento entre a máscara e o substrato, e esse espaçamento varia ao longo do substrato. As variações na planicidade e os efeitos de difração limitam a utilização da litografia óptica de proximidade com luz visível a estruturas não inferiores a 7 μm.

1.3.3 Litografia óptica por projeção

Na litografia óptica de projeção a imagem de uma fotomáscara é projetada diretamente sobre o substrato, recoberta com o fotoresiste, através de lentes de alta resolução, colocadas entre a máscara e o substrato. Neste sistema, a vida da máscara é limitada apenas pelos danos devido ao manuseio. A resolução típica dos sistemas desta natureza variam de 1 a 3 μm.

1.4 Litografia por raios-X

A técnica de litografia por raios-X é ilustrada na FIGURA 1.3 [4]. A máscara consiste de uma membrana transparente a raios-X e que suporta um filme com um padrão feito de um material que absorve fortemente os raios-X. A máscara é colocada sobre um substrato recoberto com um resiste sensível à radiação. Uma fonte de raios-X produzidos por um feixe de elétrons focalizados sobre um alvo ilumina a máscara projetando sobre o filme de resiste sensível a sombra dos raios-X absorvidos [6] . Este é o único esquema realizável com raios-X, uma vez que, lentes e espelhos para colimação são impossíveis de serem fabricados.

1.5 Litografia por feixe de íons

A litografia por feixe de íons está sendo cada vez mais importante para a realização de litografia na faixa de submicrons [7]. Ela pode ser usada não somente para gravar diretamente sobre o substrato [8] , como também para a geração de máscaras [9]. Neste modo de operação, ela poderá substituir a litografia por feixe de elétrons. Ela pode ser também usada para a implantação de íons ou para o desgaste do substrato. Camadas de óxido podem ser gravadas diretamente sem o uso de resiste, devido a elevadas taxas de ataque, proporcionadas pela radiação de íons. Os feixes de íons focados podem ser usados para exposição de resistes e para mudar as propriedades elétricas e mecânicas de semicondutores através da implantação de íons. A FIGURA 1.4 [8] mostra um sistema de varredura por feixe de íons.

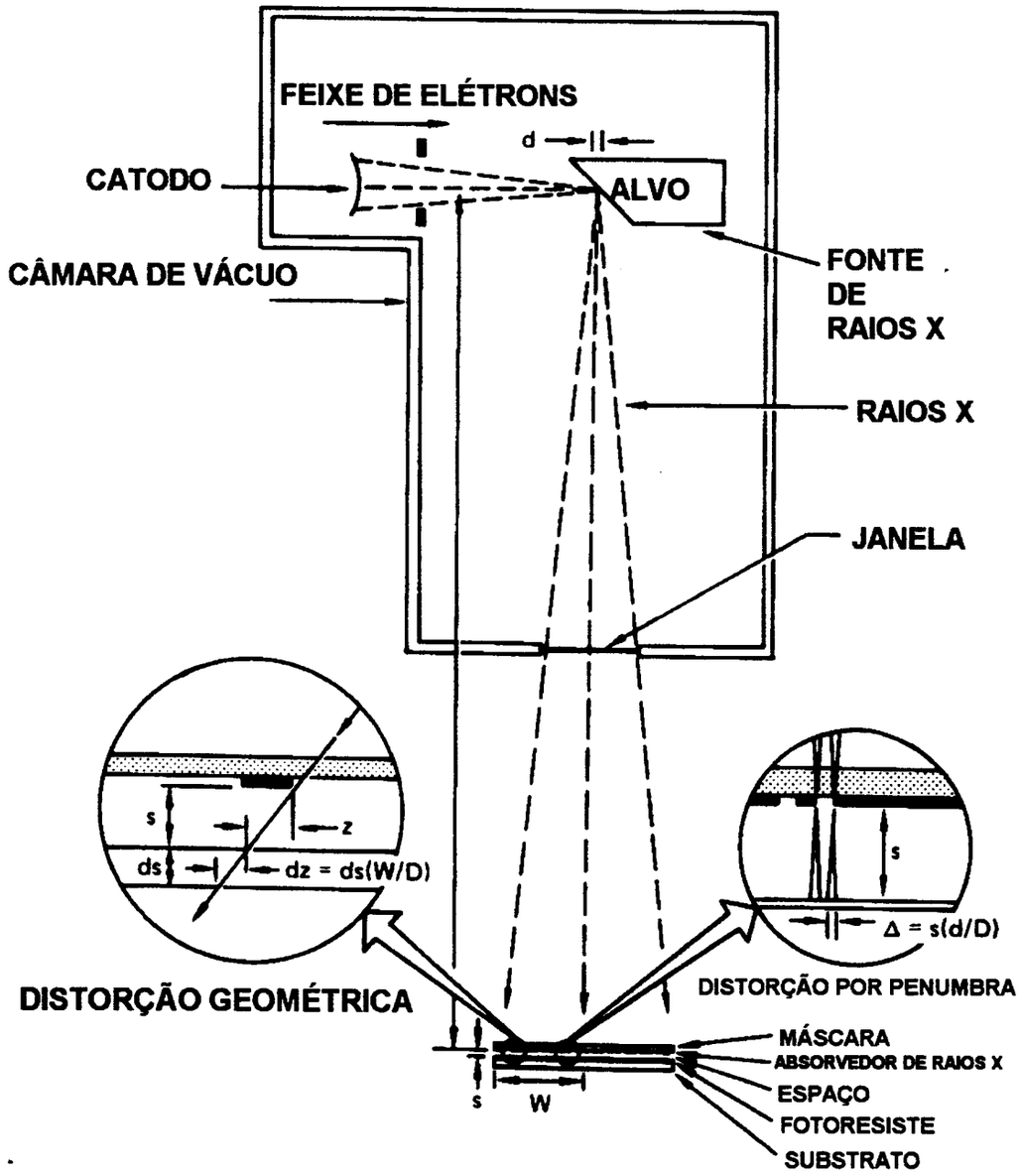


FIGURA 1.3 Esquema de um sistema de litografia por raios X [4].

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

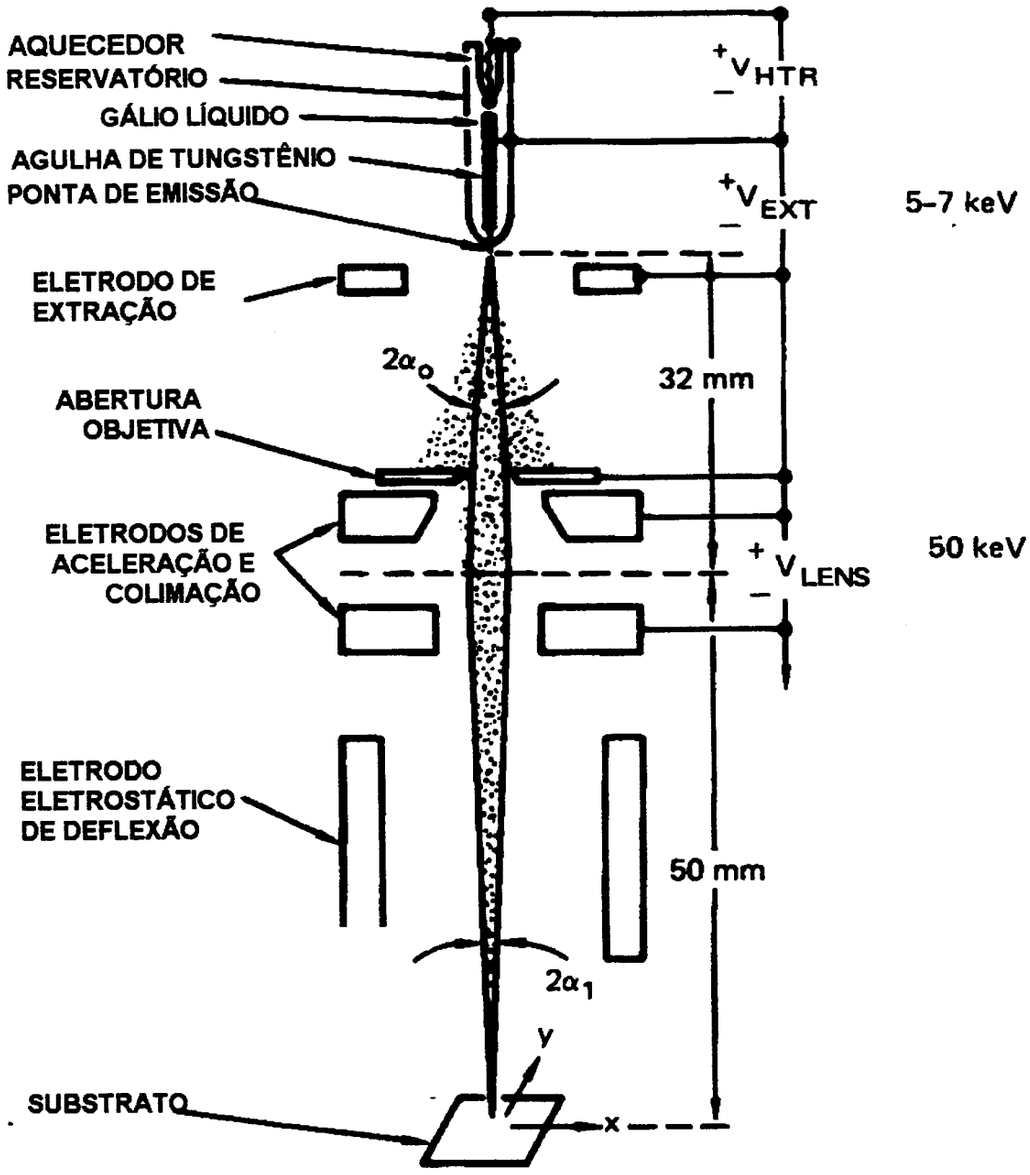


FIGURA 1.4 Esquema de um sistema de litografia por feixe de ions [8].

Podemos considerar que a litografia por feixe de íons pode satisfazer na indústria a fabricação de nanoeletrônica, que requer estruturas da ordem de 1 a 10 nm, porém deve-se usar outra técnica para o caso da eletrônica molecular onde resoluções da ordem de 0,1 a 1 nm são necessárias.

1.6 Litografia por feixe de elétrons

1.6.1 Litografia com feixe de elétrons de alta energia

Os efeitos mais importantes da litografia de alta energia são: (1) a redução do efeito de proximidade; (2) o melhor controle da largura de linha e ; (3) a elevada razão entre altura/largura. A FIGURA 1.5 [10] mostra o resultado de cálculos de Monte Carlo para as trajetórias eletrônicas com energias de 50, 100, 250 e 500 kV. Estes resultados mostram que a elevadas energias os elétrons são confinados dentro do substrato, o que reduz consideravelmente o espalhamento lateral dos elétrons e torna possível a construção de linhas com largura da ordem de nanometros e com uma elevada razão altura/largura (>30).

1.6.2 Litografia com feixe de elétrons de baixa energia

Uma outra forma de minimizar o volume de interação no resiste é usar elétrons de baixa energia [11]. O uso de elétrons de baixa energia (< 2kV) para litografia reduz o espalhamento lateral e a penetração no resiste. Devido ao fato de muitos elétrons serem usados para expor o resiste, a eficiência do processo é muito alta.

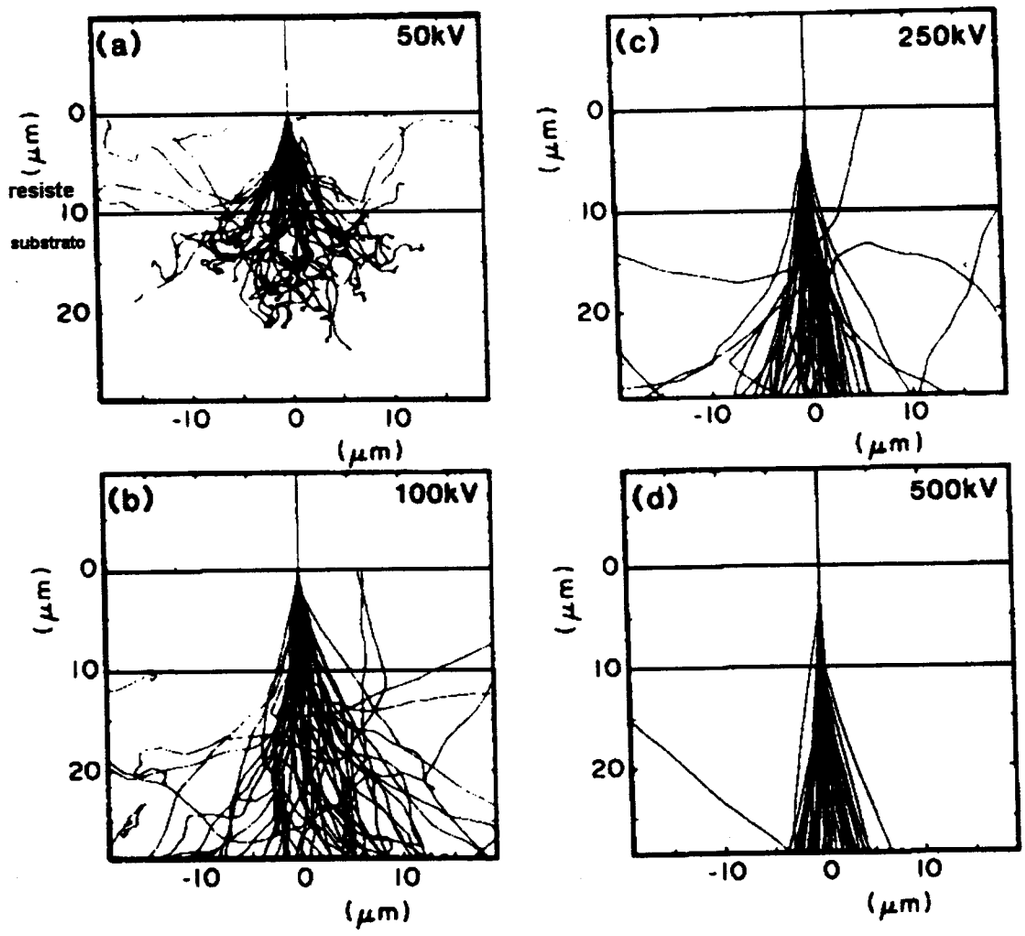


FIGURA 1.5 Simulação de trajetória eletrônica com 50, 100, 200 e 500 kV usando cálculos Monte Carlo [10].

A maior dificuldade está em se conseguir gerar um foco de tamanho pequeno (<1μm) com elevada densidade de corrente, porque os elementos das lentes de focalização possuem uma performance pobre em energias baixas.

1.6.3 Litografia com microscópio de tunelamento de elétrons

Uma outra técnica de litografia com feixe de elétrons de baixa energia (<100 eV) usa o efeito de tunelamento como fonte de elétrons [12]. As fontes de elétrons em um microscópio de tunelamento de varredura (STM) são capazes de produzir feixes de elétrons microfocalizados e com baixas energias (10eV) [13] [14]. Devido ao fato de os elétrons de baixa energia (5 a 50 eV) causarem modificações e danos nos níveis superficiais dos filmes de resiste, eles podem ser aplicados em litografia e modificação de superfície.[15] [16]

A utilização de filmes Langmuir-Blodgett (LB) [17] com baixa dosagem eletrônica pode produzir linhas com largura da ordem de 10 nm e os filmes LB podem ser produzidos livres de defeitos e com uma espessura uniforme [18].

1.6.4 Litografia com feixe de elétrons de média energia

Este tipo de litografia usa normalmente energias entre 20 e 40 KeV. O equipamento não é dedicado e de forma geral é feita uma adaptação a um microscópio eletrônico de varredura de uso comum através de um interfaceamento com um microcomputador. Este tipo de litografia por feixe de elétrons é tratado com maior detalhe pois é o tipo utilizado para gerar os padrões neste trabalho.

BIBLIOGRAFIA 1

[1] SMITH, H. I.; CRAIGHEAD, H. G. , Nanofabrication, *Phys. Today,* v. 42, n. 3, p. 24, 1990.

[2] TANIGUCHI, N, The state of the art of nanotechnology for processing of ultraprecision and ultrafine products, *Precision Engineering,* v.16, n. 34, p. 5-20,1994.

[3] WOHLTJEN, H.; *Microfabrication techniques: current and future.* In: CARTER, F. L., ed. *Molecular Electronic Devices.* New York, Marcel Dekker, 1982.

[4] BRODIE, I. ; MURAY, J. J. , *The Physics of Micro/Nano-Fabrication.* New York, Plenum Press, 1992.

[5] SHAW, J. M. , *Overview of Polymers for Electronic and Photonic Applications.* In: WONG, C. P. , ed. *Polymers for Electronic and Photonic Applications.* Boston, Academic Press, 1993.

[6] FLEMING, D; MALDONADO, J. R.; NEISER, M., Prospects for x-ray lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B,* v.10(6), p. 2511,1992.

[7] ANDREWS, C.C.; SPENCER, G. F.; LI, F.;WEICHOLD, M. H.; KIRK, W. P.; Fabrication of a nanoscale, in-plane gated quantum wire by low energu ion exposure, *J. Vac. Sci. Technol. B,* v.12(1), p.8, 1994

[8] SELIGER, L. R. ; WARD, J. W. ; WANG, V ; KUBENA, R. L., A high-intensity scanning ion probe with submicrometer spot size, *J. Appl. Phys. Lett,* v.34(5), p.310, 1979.

[9] FREE, B. A .; MEADOWS, G. A ., Projection ion lithography with aperture lenses, *J. Vac. Sci. Technol.,* v.15(3), p.1028, 1978.

[10] MURAY, A ., *Electron and ion beam nanolithography* , Ithaca, N. Y., 1984, Ph.D. thesis - Cornell University.

[11] CHANG, T. H. P.; KERN, D. P., Arrayed miniature electron beam columns for high throughput sub-100 nm lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B,* v.10(6), p.2743, 1992.

[12] MARRIAN, C. R. K.; DOBISZ, E. A ., Electron-beam lithography with the scanning tunneling microscope, *J. Vac. Sci. Technol. B.,* 10(6), p. 2877, 1992.

[13] MCCORD, M. A .; PEASE, R. F. W. , Scanning tunneling microscope as a micromechanical toll, *Appl. Phys. Lett.,* v.50(10), p. 569, 1987.

USP — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E

[14] MACORD, M. A .; PEASE, R. F. W.; Expossure of calcium fluoride resist with the scanning tunneling microscope, *J. Vac. Sci. Technol. B,* v.5(1), p. 430, 1987.

[15] ROSALEN, G. C.; HOOLE, A . C. F.; WELLAND, M. E.; BROERS, A . N.; Integrated nanofabrication with the scanning electron microscope and scanning tunneling microscope, *Appl. Phys. Lett.,* v.63(17), p. 2435, 1993.

[16] SHEDD, G. M.; RUSSELL, P. E.; The scanning tunneling microscope as a tool for nanofabrication, *Nanotechnology,* v. 1, p. 67, 1990.

[17] OLIVEIRA Jr., O . N. DE; TAYLOR, D. M.; O largo potencial dos filmes ultrafinos, *Ciência Hoje,* v.12, n. 67, p.18, 1990.

[18] PALOHEIMO, J; STUBB, H.; YLI-LAHTI, P.; DYREKLEV, P; INGANAS, O .; Eletronic and optical studies with Langmuir-Blodgett transistors, *Thin Solid Films,* v. 210/211, p. 283, 1992

CAPÍTULO 2

LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS

INTRODUÇÃO

As menores estruturas que podem ser fabricadas pelo processo de fotolitografia são limitadas pelo comprimento de onda da luz. Os feixes de elétrons e de raios-X possuem comprimentos de onda que medem poucos nanômetros (nm) ou ângstrons (Å) e, assim, podem produzir estruturas extremamente pequenas. Os elétrons podem ser conformados para produzir feixes com uma determinada forma ou focados até uma dimensão menor que 100 Å contra 5000 Å para a luz. Os feixes de elétrons podem ser defletidos e modulados com velocidade e precisão por campos magnéticos e elétricos [1]. A energia e a dosagem fornecidas ao substrato recoberto com resiste podem ser controladas com precisão.

Os elétrons de uma fonte podem ser transformados em um dispositivo composto de um feixe focalizado, que pode ser defletido sobre um substrato recoberto com elétron-resiste e modulado para desenhar o padrão desejado. O feixe pode ser focalizado com diâmetro de dezenas de nanômetros com corrente suficiente para expor o resiste em tempos menores que 10^{-7} s (100 ns). Como exemplo,

para o caso de produção de um "chip" de 0,5 X 0,5 cm sobre um substrato onde sejam necessários 10^{10} pontos, seria usado um tempo de 16 min e 40 segundos.

Ultimamente muitos trabalhos têm sido feitos para aplicar a litografia por feixe de elétrons na fabricação de dispositivos em microeletrônica. Muitos destes trabalhos usam o feixe de elétrons de varredura por causa da sua habilidade em criar padrões de alta resolução (largura de linha < 5000 Å), sua elevada profundidade de foco (10 μm) e sua capacidade de fornecer focalização e registro através do microscópio eletrônico de varredura [2].

A FIGURA 2.1 mostra o diagrama de um sistema de litografia por feixe de elétrons usado na fabricação de dispositivos para microeletrônica [2].

2.1 O Processo de litografia eletrônica

Para usar com sucesso o feixe de elétrons na litografia de alta resolução, a interação e o espalhamento dos elétrons dentro da camada de resiste e do substrato adjacente devem ser muito bem entendidos. Por exemplo, o efeito da energia do feixe, tipo de resiste, espessura do resiste, tipo de substrato e muitas outras variáveis são críticas para produzir um molde otimizado no resiste. A resolução alcançável com o feixe de elétrons não é limitada pela características de forma e tamanho do feixe, e sim, pelo espalhamento dos elétrons. É importante saber os limites impostos pelo espalhamento dos elétrons, assim como os métodos para minimizar os efeitos do espalhamento e então melhorar a resolução.

Alguns processos e grandezas físicas como o espalhamento eletrônico, perda de energia, alcance eletrônico, retroespalhamento, eventos de espalhamento, elétrons transmitidos, dosagem eletrônica, energia do feixe, diâmetro do feixe, tipo de

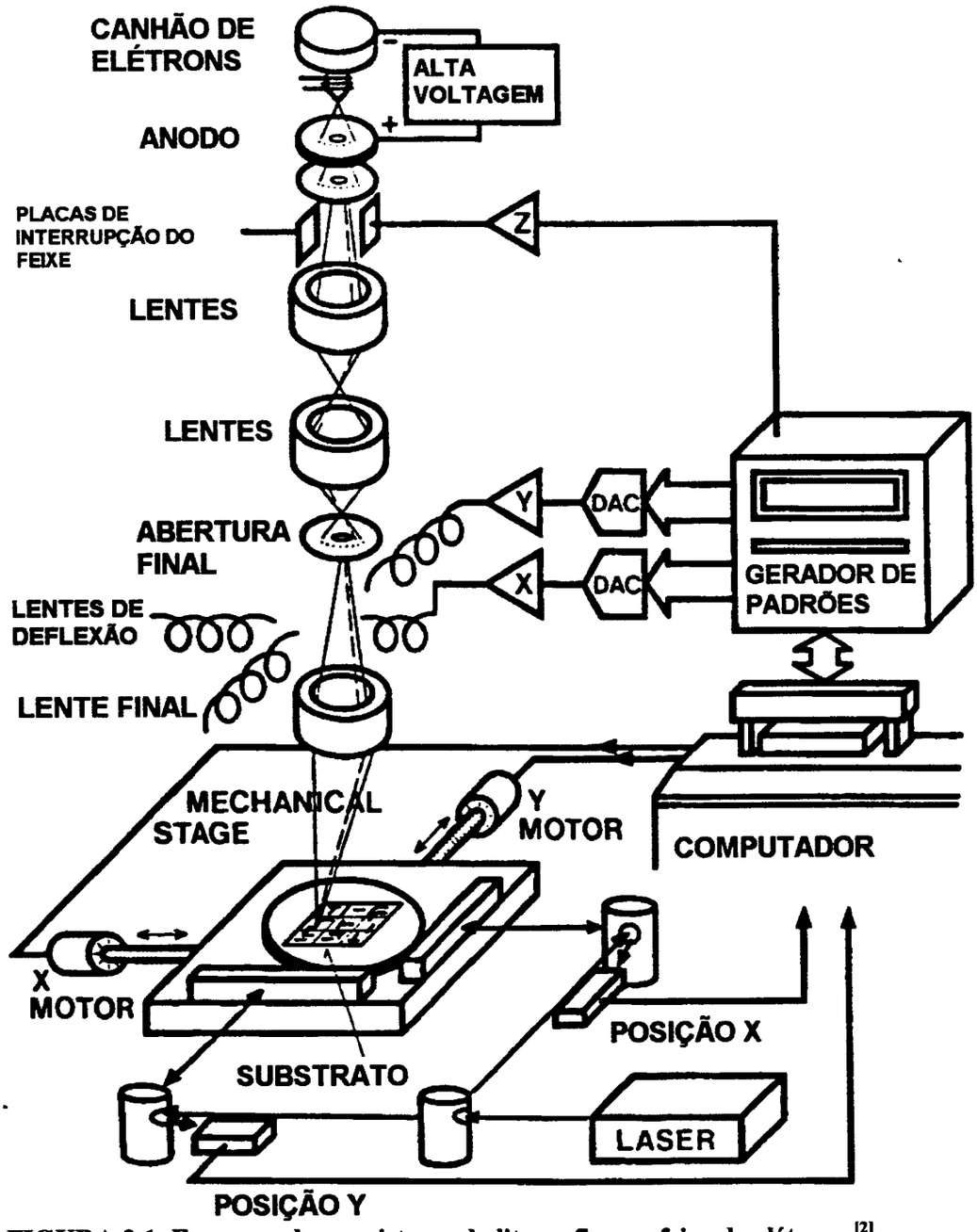


FIGURA 2.1 Esquema de um sistema de litografia por feixe de elétrons [2].

substrato, entre outros, devem ser conhecidos. Também devem ser conhecidos alguns outros conceitos relacionados com os efeitos de exposição que dependem dos padrões, e que são conhecidos como efeitos de proximidade interno e externo.

O resiste é o material no qual o padrão é criado, as suas características de exposição e revelação exercem uma influência dominante na qualidade do padrão desenhado. Portanto, estas características devem ser entendidas em detalhe, visando selecionar e usar resistes de maneira a criar, no substrato, uma reprodução fiel do padrão pretendido.

O elétron-resiste é muito semelhante ao foto resiste convencional, exceto pelo mecanismo de alteração química do material pela radiação. Na litografia por feixe de elétrons a energia para alteração das molécula do polímero vem dos elétrons. Os primeiros trabalhos com litografia por feixe de elétrons usavam foto-resistes, mas logo foi descoberto que polímeros não sensíveis a luz e materiais copoliméricos são sensíveis a elétrons e os atuais elétron-resistes evoluíram a partir desta descoberta.

Visando usar um resiste de forma mais efetiva, é importante entender os fatores envolvidos no projeto do elétron-resiste tais como sensibilidade, resolução, contraste e resistência ao ataque.

2.2 Espalhamento dos elétrons em sólidos

Os elétrons que entram em um material sólido são espalhados pela interação com átomos que compõem aquele material [3]. Muitos elétrons são espalhados em pequenos ângulos (menores que 90°) em relação à sua direção original, este efeito apenas alarga o feixe incidente. Alguns elétrons são espalhados em ângulos grandes

UFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

(aproximadamente 180°), causando o seu retorno para a superfície; e são denominados de elétrons retro-espalhados.

Considere uma ilustração de um substrato coberto com um resiste como mostrado na FIGURA 2.2 . Como indicado as linhas tracejadas são escritas pelo feixe incidente que é varrido ao longo do comprimento das linhas. Assim que o feixe incidente penetra no filme de resiste, o espalhamento alarga a distribuição da corrente incidente. Em seguida, os elétrons retro-espalhados pelo substrato retornam para o resiste e também contribuem na exposição. Como consequência, as imagens de resiste reveladas vão ser mais largas do que o esperado, como indicado na FIGURA 2.2. Assim, a menor largura de linha possível de ser obtida é limitada por este espalhamento. Uma vez que os elétrons retro-espalhados devem percorrer uma distância relativamente grande, uma fração deles vai contribuir para a exposição do resiste nas proximidades da linha de varredura. Este efeito é fundamental e deve ser considerado. O espalhamento depende da energia do feixe, da geometria do padrão e do material do resiste e do substrato. Estes efeitos de espalhamento devem ser controlados com técnicas de compensação visando obter a melhor forma possível para o padrão desejado.

2.3 Perfiz de Densidade de Energia

Para mostrar os efeitos do espalhamento de elétrons e da absorção de energia pode ser realizada uma simulação destes efeitos através da plotagem de uma seção transversal do resiste mostrando o contorno de absorção constante de energia. Na FIGURA 2.3 [4] são mostrados contornos de densidade constante de energia para três

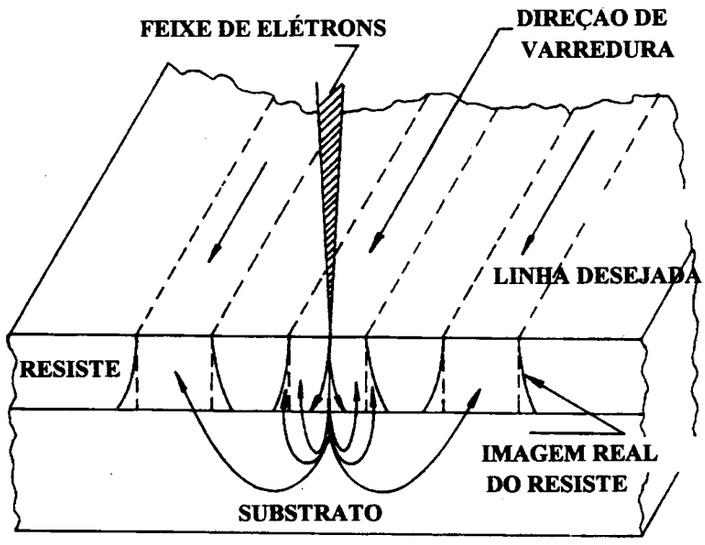


FIGURA 2.2 Ilustração esquemática dos efeitos de penetração e espalhamento dos elétrons na exposição de um substrato recoberto com resiste.

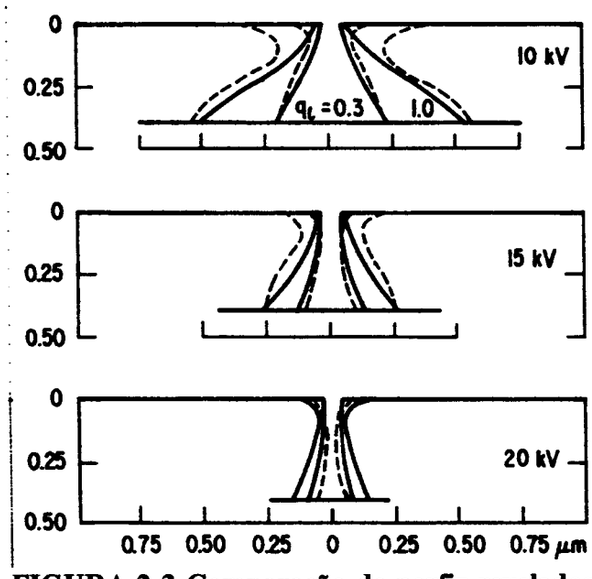


FIGURA 2 3 Comparação de perfiz revelados (linhas tracejadas) e o perfil teórico (linhas sólidas) para um resiste de PMMA de 0,4 μm sobre substrato de Silício. A dosagem incidente q_l está expressa em carga por unidade de comprimento em unidades de 10^{-8} C/cm [4].

energias diferentes; o contorno externo em cada caso representa 3,3 vezes a dosagem do contorno interno .

O contorno dos perfiz na FIGURA 2.3 representa o padrão gerado no resiste, independente de efeitos de revelação. Para um tempo de revelação constante o revelador remove o resiste até um contorno de densidade de energia constante. Como consequência as curvas da FIGURA 2.3 representam contornos de revelação. As linhas tracejadas mostram uma comparação com dados experimentais. Nota-se que as formas dependem fortemente da energia e da dosagem de maneira não linear. Pode ser concluído da FIGURA 2.3 que sob condições idênticas de espessura do resiste, dosagem, e substrato, a resolução será melhor em energias elevadas.

2.4 Resolução e Controle da Largura de Linha

Quando discutimos largura de linha e resolução em padrões gerados por feixe de elétrons, uma distinção é feita entre a menor largura de linha (resolução) feita por um simples passo do feixe e a capacidade de obter uma largura de linha desejada.

A largura de linha representa a resolução possível de se obter e é uma propriedade fundamental das condições de exposição ao feixe de elétrons e das propriedades do resiste [5]. Para se obter uma largura de linha especificada de um padrão são normalmente usados diversos passos do feixe de elétrons muito próximos. Em geral, são usados quatro passos de feixe espaçados pela metade do diâmetro do feixe para gerar a forma de tamanho mínimo no padrão projetado. Esta estratégia de escrita melhora o controle da largura de linha.

É possível fabricar linhas com larguras muito pequenas (menor que 0,05 mícron) [6] como foi evidenciado nos perfiz da FIGURA 2.3. Linhas estreitas feitas por uma simples passagem do feixe são importantes apenas do ponto de vista fundamental e na fabricação de dispositivos especiais.

Em muitos processos e situações como na técnica de "lift off," a largura de linha é determinada pela menor região do perfil ou seja pelo "pescoço" do perfil do resiste revelado, como ilustrado na FIGURA 2.3. Definindo largura de linha desta maneira, a largura de linha como função da dosagem da linha incidente, em Coulombs por centímetro, pode ser plotada como mostram as FIGURAS 2.4 e 2.5 [7].

Na FIGURA 2.4 são comparados dados experimentais com prognósticos teóricos. Dois fatos importantes são observados na FIGURA 2.4. A linha tracejada representa a largura de linha na qual a metade da densidade de energia é devido a contribuição dos elétrons primários e a outra metade dos elétrons retro-espalhados. Assim, em dosagens baixas a largura de linha é determinada pelos elétrons primários e a inclinação da curva é pequena. Nas dosagens elevadas os elétrons retro-espalhados dominam, e a inclinação da curva é grande.

A FIGURA 2.5 ilustra a variação esperada para a largura de linha para um feixe focado com energias de 10, 15 e 20 keV. Note que a largura de linha é menor para dosagens de incidência baixa para as maiores energias do feixe; isto é consequência do menor espalhamento em altas energias. Em dosagens elevadas a largura de linha se aproxima de duas vezes o campo de interação no substrato e energias menores resultam em menores larguras de linha.

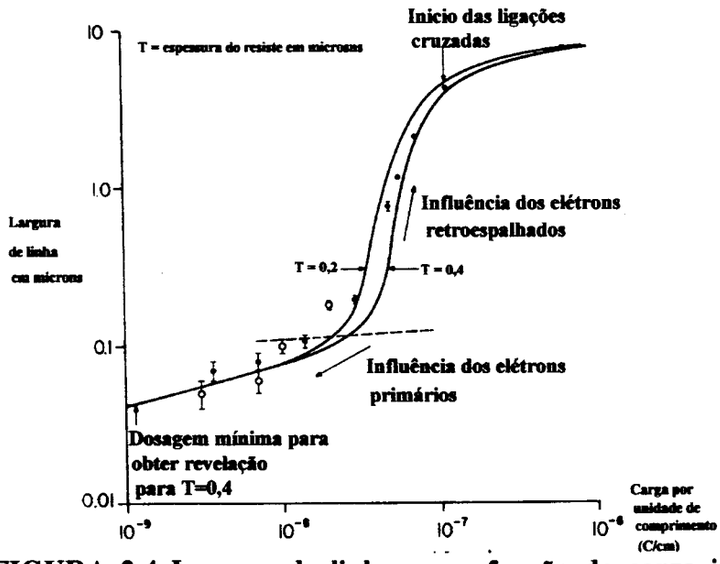


FIGURA 2.4 Largura de linha como função da carga incidente por unidade de comprimento para o resiste de PMMA. Círculos brancos são com substrato de Si e espessura do resiste T=0,4μm . Círculos pretos são com substrato de vidro e espessura T=0,3μm. As linhas cheias indicam a previsão teórica para E_0=20keV [7].

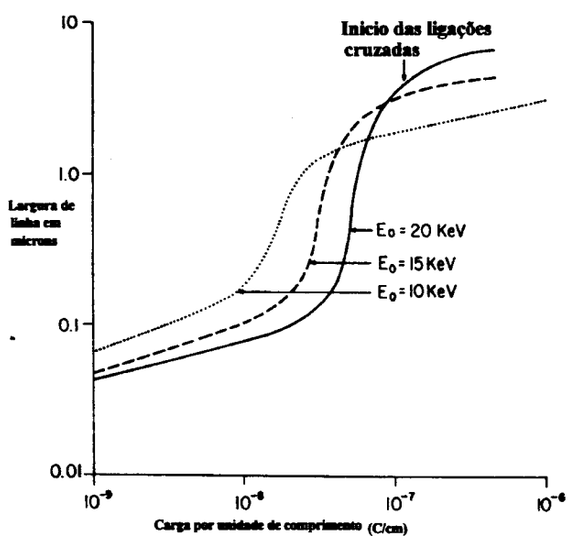


FIGURA 2.5 Largura de linha como função da dosagem para energias de feixe de 10, 15 e 20 keV [7].

2.5 Efeito de proximidade

O aspecto mais importante do espalhamento de elétrons no resiste e no substrato é o efeito de proximidade [8]. O espalhamento eletrônico sobre uma grande distância, ou seja, até alguns micrômetros, contribui para a deposição total da energia em algum ponto no resiste [9]. Isto significa que a energia absorvida em um determinado ponto no resiste depende da proximidade de áreas adjacentes expostas.

No centro de uma grande área de exposição, tal como o ponto A na FIGURA 2.6 , existem muitas contribuições dos elétrons que incidem nas vizinhanças.

No entanto, os cantos e as bordas dos moldes expostos não recebem a mesma dose total. Por exemplo, a extremidade, ponto B, recebe metade da dose do ponto A, e o canto C, recebe um quarto da dose do ponto A. O resiste é usualmente revelado até um nível que representa a melhor aproximação do padrão desejado; isto corresponde a revelação de uma densidade de energia absorvida na extremidade do padrão.

A área achuriada na FIGURA 2.6 mostra esquematicamente a imagem revelada. O resultado é que os cantos não são revelados nas posições desejadas. Este é chamado de efeito de proximidade interno - isto é, a densidade de energia absorvida em uma posição não é uniforme dentro da área exposta. Este efeito diminui a fidelidade do padrão [10]. Um outro exemplo do efeito de proximidade interno é ilustrado pela linha longa e estreita mostrada à esquerda na FIGURA 2.6. Se condições ótimas de dosagem incidente e condições de revelação são encontradas para produzir uma extremidade apropriada no ponto B, esta exposição não será suficiente em linhas estreitas, e quando reveladas, as imagens serão estreitas demais.

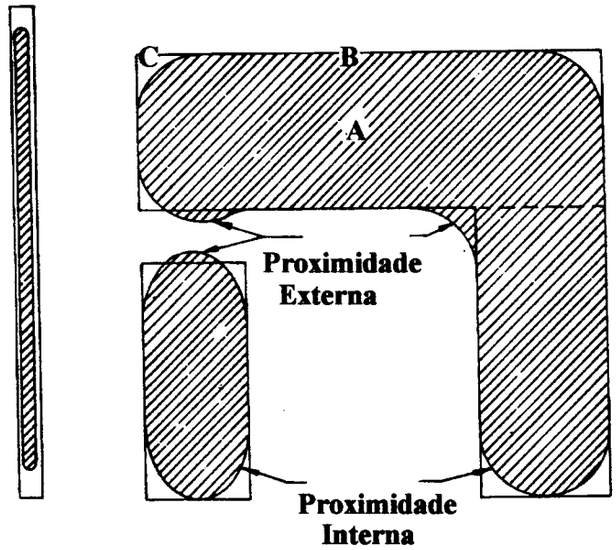


FIGURA 2.6 Ilustração esquemática dos efeitos de proximidade interno e externo

Este efeito de proximidade interno dependente do espalhamento dos elétrons do feixe incidente e dos elétrons retro-espalhados pelo substrato foi equacionado [9] como segue:

$$f(r) = 1 / \pi (1 + \eta) [1 / \alpha^2 \exp(-r / \alpha^2) + \eta / \beta^2 \exp(-r^2 / \beta^2)] \qquad (2.1)$$

onde α avalia o espalhamento direto, β o espalhamento devido aos elétrons retro-espalhados e η é a razão entre α e β.

Já que os elétrons retro-espalhados se estendem sobre grandes distâncias [11], há efeitos de exposição cooperativa entre padrões adjacentes quando eles formam um conjunto com espaçamentos muito próximos [12]. Este efeito chamado de efeito de proximidade externa resulta em distorções dos padrões na direção um do

outro, e sob condições extremas ocorrem verdadeiras pontes, o que pode comprometer a amostra. Este é o efeito de proximidade externo.

2.6 Correção do efeito de proximidade

Felizmente, os efeitos de proximidade podem ser corrigidos [9] [13] [14]. A distância sobre a qual os efeitos de proximidade aparecem é uma função da energia do elétron. Em particular, grandes energias de exposição têm grandes espalhamentos, da ordem do alcance do elétron no substrato. Assim, padrões separados por distâncias menores que o alcance do elétron vão experimentar esses efeitos cooperativos. Usando a relação energia alcance da FIGURA 2.7, pode ser estimada a máxima distância [15] sobre a qual os efeitos de proximidade externo são importantes .

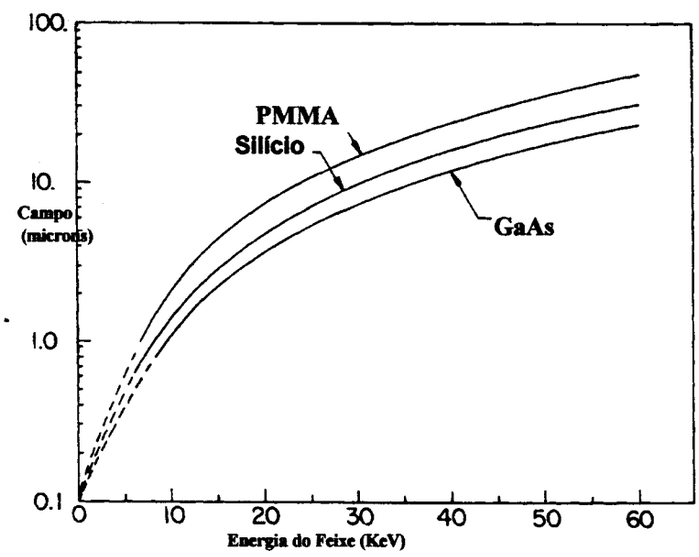


FIGURA 2.7 O alcance de Bethe como função da energia incidente do feixe para PMMA, silício e arseneto de gálio [15].

Por exemplo, no Si, as distâncias máximas são de 1,4 e 1,7 microns para 10 e 25 keV de energia do feixe, respectivamente. O tamanho da exposição cooperativa é também uma função da distância entre as áreas expostas.

De quanto as áreas expostas devem ser espaçadas é determinado pelos requisitos individuais de fidelidade do padrão[16]. É claro no entanto, que para padrões com estruturas da ordem de submicrom , os efeitos de proximidade externo são muito importantes e são necessários métodos de compensação. Os primeiros esforços nas técnicas de correção de efeitos de proximidade utilizavam métodos empíricos para alterar localmente a dosagem assim aquelas áreas de exposição criticas eram expostas devidamente.

Note na FIGURA 2.8 a revelação incompleta das linhas estreitas (efeito de proximidade interno) e o inchaço entre padrões com espaçamentos muito próximos (efeito de proximidade externo) [17]. Uma vez que apenas a dosagem média por padrão é alterada com esta técnica, a exposição fiel do padrão requer uma subdivisão do padrão primitivo em muitas formas menores para ajustar a dosagem em cada forma.

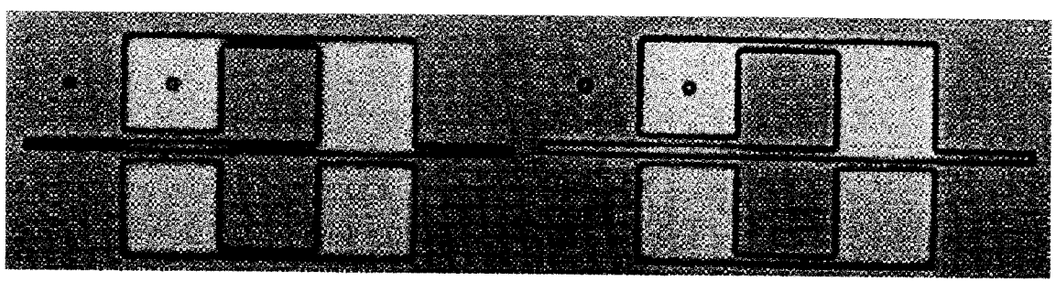


FIGURA 2.8 Padrão mostrando o efeito de proximidade. A esquerda um molde incorreto onde aparece os efeitos de proximidade interno e externo. A direita um molde que não apresenta os efeitos de proximidade [17].

2.7 Resistes Positivos e Negativos

A capacidade de uma máquina para criar padrões de alta resolução só pode ser realizada se materiais elétron resistivos adequados estiverem disponíveis para gravar a informação do padrão desejado. Além, disso estes materiais devem ser resistentes às etapas de processamento subsequentes, como o ataque químico, que transfere este padrão para dentro de camadas de material metálico ou dielétrico requeridos na fabricação de dispositivos.

Tais materiais são denominados elétron-resistes por analogia com os foto-resistes usados na definição de padrões pela exposição a fótons. Os elétron-resistes são quase sempre polímeros orgânicos de alto peso molecular. Quando um polímero orgânico é exposto à radiação eletrônica, a energia absorvida induz a mudanças químicas no polímero que afetam as suas propriedades físicas e químicas.

Uma vez que a energia de penetração do elétron é muito maior do que aquela associada com as ligações químicas, os efeitos induzidos pelos elétrons não são direcionados para alterar qualquer ligação química especifica.

Existem dois tipos genéricos de interações [18]. Um destes é a ligação cruzada do polímero, na qual, cadeias adjacentes juntam-se para formar cadeias cruzadas e dar origem a uma estrutura tri dimensional complexa, que têm um peso molecular médio, maior do que aquele original. Se ocorrerem ligações cruzadas suficientes, então o material irradiado não pode ser dissolvido em solventes usados para remover o material não irradiado. Este processo constitui um método de formação de padrões; as áreas irradiadas permanecem após a revelação com o solvente, enquanto que as áreas não irradiadas são removidas. Tais materiais com ligações cruzadas como o poliestireno são denominados resistes negativos.

UFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

O segundo tipo de interação elétron polímero é a quebra da ligação química ou a cisão da cadeia. Assim, o peso molecular é reduzido na área irradiada. Se ocorrer suficiente cisão de cadeia, então o material irradiado pode ser dissolvido em um solvente que não remove as áreas não irradiadas. Os materiais que sofrem cisão das cadeias, tal como o polimetilmetacrilato são denominados resistes positivos.

2.8 Requisitos gerais para elétron-resiste

Em geral, ocorrem as ligações cruzadas e as cisões de cadeias em diferentes graus no mesmo polímero. Quando ambos ocorrem em quantidades relativamente iguais, o resiste têm características muito pobres. São os seguintes os requisitos gerais para os materiais elétron resistivos [15] [19] [20].

(1) alta resolução e contraste resultando em imagens menores que 100 nm;

(2) sensibilidade, medida pela carga incidente por unidade de área, entre 10^{-4} e 10^{-7} C/cm^2;

(3) facilidade de aplicar, dando filmes livres de ondulações e com boa adesão no substrato desejado;

(4) resistência ao ataque, particularmente aos métodos de ataque a seco usados em moldes de alta resolução;

(5) boa estabilidade térmica para resistir a deposição de materiais e outros processos nos quais calor é dissipado;

(6) um bom tempo de vida quando armazenado (1 ano);

(7) preferivelmente insensível à luz para facilidade de manuseio.

2.8.1 Sensibilidade

A sensibilidade S de um resiste definida pela dosagem incidente requerida é fortemente influenciada por muitos parâmetros, incluindo a energia do feixe, a espessura do resiste, o material do substrato, o efeito de proximidade, o peso molecular do polímero e a sua distribuição, suscetibilidade à radiação, atividade química do revelador, temperatura do revelador e agitação. A comparação da sensibilidade entre diversos materiais é muito difícil. O contraste que é definido em termos da taxa na qual o resiste sofre ruptura da cadeia ou ligação cruzada como função da dosagem é também muito difícil de se definir individualmente. Todavia, nesta seção serão colocadas algumas considerações gerais diante das quais a sensibilidade e o contraste do resiste podem ser entendidos e julgados.

A sensibilidade de um resiste é medida por uma área de exposição. No caso de uma exposição do resiste em um substrato de baixo número atômico, como o silício, a densidade de energia absorvida $\varepsilon_{área}$ é dada em termos de uma função de profundidade de dosagem. A função de profundidade de dosagem [21] da a energia absorvida como função da profundidade de penetração z no material. Para uma energia incidente E_0,

$$\varepsilon_{área} = Q\, E_o\, \lambda(f)\ /\ q\ R_g \qquad (2.2)$$

onde

$$\lambda(f) = 0.74 + 4.7f - 8.9f^2 + 3.5f^3 \qquad (2.3)$$

é a função de densidade de dosagem normalizada. Na EQUAÇÃO 2.3 Q é a carga incidente por unidade de área, $f = z / R_g$, onde R_g (cm) é o alcance de Grun, dado por

$$R_g = 4{,}6 \times 10^{-6} \times E_0^{1.75} / \rho \qquad (2.4)$$

quando E_0 está em unidades de keV e ρ é a densidade.

Quando estamos medindo e comparando a sensibilidade do resiste em termos de Q, devemos estar atentos aos efeitos das várias energias de feixe, espessura do resiste e tipos de substrato.

Considere inicialmente um resiste negativo ou com ligações cruzadas. Os elétron-resistes negativos são, em geral, mais sensíveis do que os resistes positivos. No entanto, como regra geral, resistes negativos apresentam contrastes mais pobres do que resistes positivos, e como resultado, é obtida uma menor resolução. Os resistes negativos, disponíveis atualmente, são também mais suscetíveis a aumento de tamanho durante a revelação; este efeito pode piorar a resolução [22] [23].

Para um polímero se tornar um gel insolúvel, onde são feitas ligações cruzadas, é necessária uma certa energia absorvida por unidade de volume do resiste ε_x e na média, é formada uma ligação cruzada por cadeia. Esta energia pode ser relacionada com as propriedades moleculares do polímero como

$$\varepsilon_x = \rho N_0 / (g_x M_w) \qquad (2.5)$$

onde M_w é o peso molecular médio original e g_x é o número de ligações cruzadas por elétron volt de energia absorvida.

Quando um resiste de ligações cruzadas (negativo) é exposto, um gel insolúvel começará a se formar na interface entre o resiste e o substrato porque a densidade de energia absorvida é máxima na interface. A dosagem mímima requerida (C/cm^2) é denotada Q^i_x. Se o resiste for exposto até um nível Q^i_x e revelado, apenas uma fina escória do resiste deverá permanecer; no entanto, se um resiste é exposto com dosagem maior, o volume de resiste restante aumenta. Finalmente, se for usada uma dosagem Q^0_x todo o resiste inicial permanecerá.

Se usarmos a relação volume/área de resiste remanescente, medida pela espessura de resiste restante após a revelação, esta relação pode ser plotada como função da dosagem incidente, então obtem-se uma curva como a curva A na FIGURA 2.9 [22]. A sensibilidade S do resiste depende de quanto do gel que restou é litograficamente útil [23]. No caso da FIGURA 2.9 isto corresponde a 50% da espessura do resiste restante.

2.8.2 Contraste

O contraste do resiste é definido como a inclinação da porção linear da curva do resiste restante versus a dosagem.

$$\gamma = \left| \log(Q^0 / Q^i) \right|^{-1} \qquad (2.6)$$

onde Q^0 é a dosagem extrapolada para a espessura total como mostrada na FIGURA 2.9 .

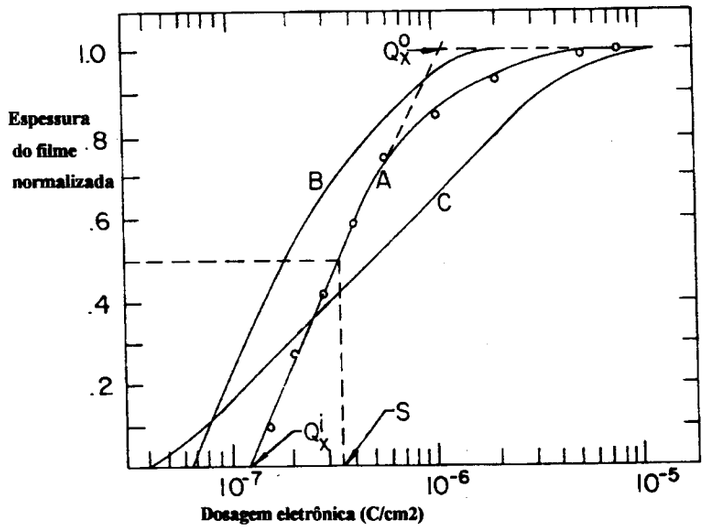


FIGURA 2.9 Fração remanescente da espessura do filme de resiste (normalizada para a espessura final do resiste) em função da dosagem eletrônica para o resiste COP e energia do feixe de 10 keV. A curva A mostra um resultado experimental e ilustra as definições de Q^i e Q^0. A curva B mostra a sensibilidade melhorada pelo uso de um peso molecular maior e a curva C mostra a perda de contraste devido a elevada dispersão de pesos moleculares [22].

O contraste do material é muito importante uma vez que ele dá uma medida da suscetibilidade do material de mudar a espessura remanescente com a alteração da dosagem. Resistes de elevados contrastes são desejados para se obter melhor definição das extremidades e maior resolução.

Idealmente é de se desejar um resiste binário, no qual o padrão corresponda a formas apenas branco e preto. Os efeitos de proximidade são menos severos nos resistes de alto contraste.

Um contraste típico para um resiste negativo é de 0.9 a 1.0 enquanto que um resiste positivo têm um contraste típico de 2 [22]. Como regra geral, requer-se para padrões da ordem de submicrom $\gamma>1$ [24]. Da EQUAÇÃO 2.6 é evidente que o aumento do peso molecular médio M_w reduz o valor requerido de densidade de energia ε_x para fazer ligação cruzada no material. Este fato foi verificado

experimentalmente e um exemplo típico é mostrado na FIGURA 2.9, a curva B [22]. O peso molecular da amostra B é 1.5 vezes o da amostra A. A distribuição do peso molecular também afeta o contraste do resiste negativo.

Considere um polímero negativo com um único peso molecular. Tal polímero requer um único valor de energia para produzir um volume requerido do gel. Por outro lado, num polímero com uma larga distribuição de pesos moleculares, as cadeias com elevados pesos moleculares, requerem uma pequena dose de elétrons enquanto que, as cadeias com baixo peso molecular, doses mais altas. Assim, a formação do gel ocorre em um grande espectro de dosagens e o contraste é baixo. Este efeito é mostrado esquematicamente pela curva C na FIGURA 2.9.

Portanto, os resistes devem ter uma estreita distribuição de pesos moleculares. O resultado químico g_x é importante tanto para a sensibilidade como para o contraste nos resistes. Os resistes de ligação cruzada (negativos) são normalmente escolhidos por terem uma elevada resistência a eventos de cisão indesejados, uma vez que, para cada cadeia fraturada, requer-se uma ligação cruzada adicional para manter a gelificação. Se um resiste de ligação cruzada é suscetível a cisão das cadeias, isto resulta em menor sensibilidade e contraste. O valor absoluto de g_x em um resiste negativo é importante.

Alguns grupos de resiste de alta sensibilidade mostram ter um grande valor de g_x como resultado de um processo seqüencial [24]. A energia é absorvida e são formados pequenos núcleos reativos. Antes de gerar outras ligações cruzadas, outros núcleos são formados. O resultado é a formação de mais ligações cruzadas por elétron volt de energia absorvida do que é normalmente de se esperar para um resiste de ligações cruzadas.

2.8.3 Peso Molecular

Considere um resiste positivo, ou seja, aquele que é dominado por cisão das cadeias na área irradiada. Um resiste útil é aquele onde a taxa de dissolução no revelador é muito maior na região irradiada comparada à não irradiada.

O aumento da solubilidade no revelador é o resultado de pesos moleculares menores na região irradiada. Na FIGURA 2.10 está ilustrada esquematicamente a distribuição de pesos moleculares inicial (não irradiado) e final (irradiado) de um resiste positivo [25]. A distribuição é caracterizada pela razão entre o peso molecular médio em peso M_w e o peso molecular médio em número de moléculas M_n.

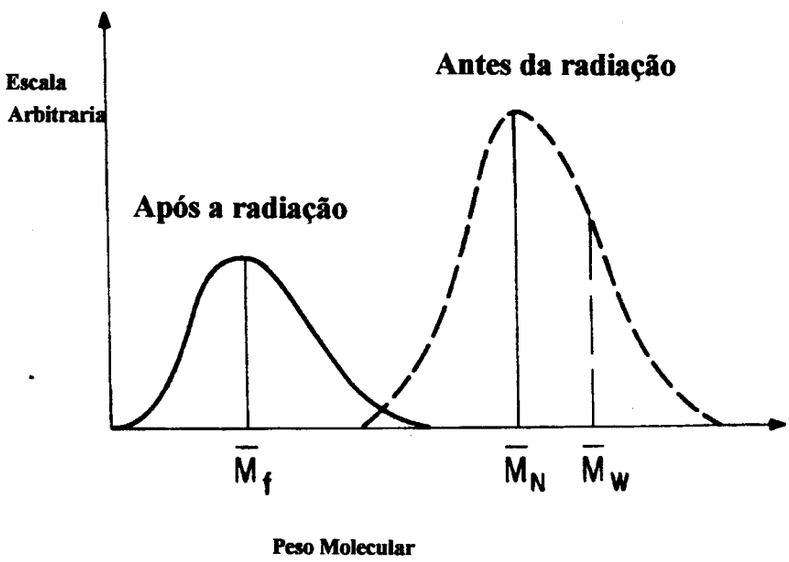


FIGURA 2.10 Distribuição típica de pesos moleculares para um resiste positivo mostrando como a radiação eletrônica reduz o peso molecular na região irradiada. M_n e M_w são os pesos moleculares em número e em peso respectivamente [25].

O peso molecular fragmentado ou degredado médio em número de moléculas M_f é muito importante:

$$M_f = M_n / (1 + N_s) \qquad (2.7)$$

onde M_n é o peso molecular médio numérico inicial e N_s é o número de cisões por molécula dado por:

$$N_s = g_s \, \varepsilon \, M_n / (\rho \, N_0) \qquad (2.8)$$

onde ε é a densidade de energia absorvida (elétron volt por centímetro cúbico) e g_s o número de eventos de cisão produzidos quimicamente pela radiação (evento por elétron volt)

$$M_f = M_n / (1 + K M_n) \qquad (2.9)$$

com $K = g_s \varepsilon / (\rho \, N_0)$. A influência do peso molecular original sobre M_f é mostrada na FIGURA 2.11 para vários valores de K [25]. Para maximizar a sensibilidade do resiste, deseja-se que a distribuição do peso molecular final seja muito menor em peso molecular do que a distribuição original. Isto corresponde a uma grande razão de M_n/M_f, e de acordo com a FIGURA 2.11 isto implica que ou K é grande ou M_n é grande ou ambos. Na prática, M_n está tipicamente entre 10^5 a 10^6, no qual o valor de

M_f é independente de M_n para valores típicos de K e M_f depende apenas da densidade de energia absorvida.

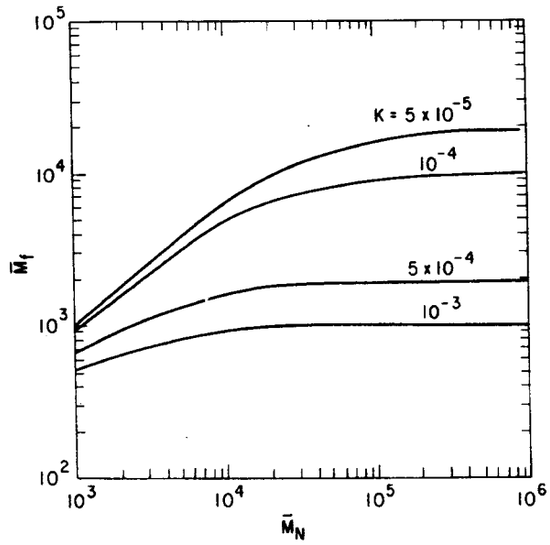


FIGURA 2.11 Plotagem de M_f versus M_n para diversos valores de K[25].

2.8.4 Razão de solubilidade

Embora a dependência de M_n sobre M_f possa ser eliminada, o peso molecular inicial e a sua distribuição afeta a sensibilidade dos resistes positivos devido aos efeitos de revelação. Como notado anteriormente, um padrão aceitável será obtido quando a área irradiada têm uma solubilidade muito maior do que a área não irradiada. Geralmente a taxa de solubilidade R de um polímero em um solvente segue uma lei de dependência a saber [1]:

$$R \propto (M_f)^{-\alpha} \qquad (2.10)$$

Valores de α são tipicamente ≥ 1.5. Se R_u é a razão de solubilidade do polímero não irradiado no revelador, então a razão de solubilidade das regiões expostas para as não expostas será:

$$R/R_u = (1+KM_n)^{\alpha} \qquad (2.11)$$

Valores grandes R / R_u são desejáveis. A distribuição do peso molecular pode ser importante em um resiste positivo uma vez que a distribuição do peso molecular final deve estar bem separada da distribuição inicial. É claro que, uma dispersividade baixa aumentará a sensibilidade do resiste, uma vez que se requer menos dosagem eletrônica para separar distribuições estreitas quando comparadas com distribuições largas.

2.8.5 Eficiência dos eventos químicos

O elétron-resiste positivo sofre cisão quando submetido a irradiação. O mecanismo mais aceito envolve a quebra induzida por radiação da ligação principal do polímero resultando na redução do peso molecular e melhorando a solubilidade das regiões expostas [26]. A FIGURA 2.12 apresenta, de forma química, como esta cisão ocorre [27]. A escolha de um revelador apropriado permite uma remoção seletiva do resiste remanescente.

Um parâmetro de importância fundamental para a sensibilidade do resiste positivo é a eficiência dos eventos químicos g_s [26]. Se algum evento de ligação cruzada também ocorre no material do resiste positivo, então é o resultado liquido g_s - g_x que

determina a sensibilidade do resiste. Valores de g_s e de sensibilidade do resiste são tabulados na TABELA 2.1 [28] para alguns materiais poliméricos e copolímeros do PMMA (poli metil metacrilato) investigados como resistes positivos.

RESIST	SENSIBILIDADE S $\mu C/cm^2$	Eventos químicos g_s eventos/100 eV
PMMA	45	1,5
PMMA-MA	35	2,0
PMMA-MAM	12	3,1
PMMA-IB	14	3,5
PMMA-α CL ACRILATE	14	3,3
PMMA-α ACRILATE	12	3,5
PMMA-MA-MANH	7	4,5

TABELA 2.1 Valores de eventos de cisão e sensibilidade para alguns resistes positivos [28].

Sob um conjunto fixo de condições de energia do feixe, espessura do resiste, tipo de substrato, e condições de revelação, os resistes positivos são investigados pela plotagem de uma curva que mostra a espessura remanescente como função do logaritmo da dosagem [29].

Note que pela definição de um resiste positivo, todo o material do resiste deve ser removido para ser útil, e por esta razão a sensibilidade é medida no ponto onde há remoção completa.

Um tempo de revelação aumentado pode melhorar a sensibilidade do resiste em áreas não irradiadas. Assim como com os resistes negativos, o contraste é definido pela inclinação da curva na porção linear da curva de dosagem; a EQUAÇÃO 2.6 é válida quando Q^0 e Q^1 são encontrados como mostra a FIGURA 2.13 [29]. Como é típico do PMMA, contrastes são geralmente muito maiores nos resistes positivos quando comparados com os resistes negativos.

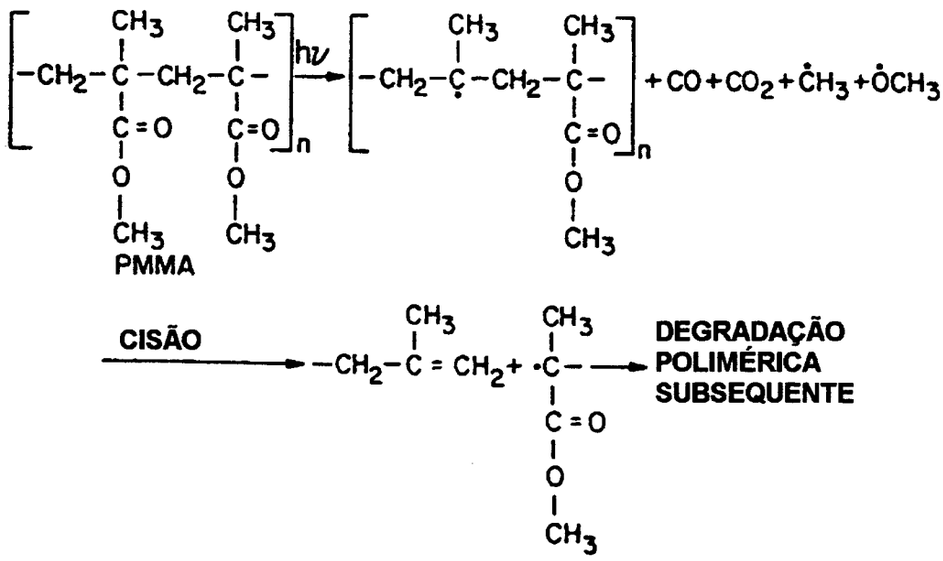


FIGURA 2.12 Mecanismo de degradação induzida por radiação para o PMMA [27].

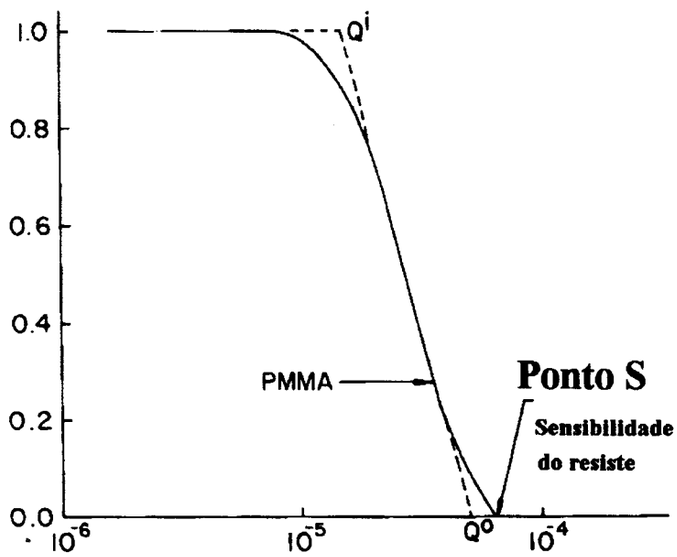


FIGURA 2.13 Espessura típica remanescente versus dosagem incidente para o resiste positivo de PMMA [29].

2.8.6 Revelação do Resiste

Os resistes positivos são revelados em uma solução composta de um solvente capaz de revelar bem as áreas irradiadas e quase não revelar as áreas não irradiadas. Frequentemente um revelador é obtido pela combinação de um solvente forte e um solvente fraco. Experimentalmente, como será apresentado no CAPÍTULO 5, conduziu-se uma série de testes de exposição e revelação e escolheu-se uma combinação entre um solvente forte e um solvente fraco para fornecer uma razão de solubilidade entre as áreas expostas e as não expostas.

Alternativamente, define-se uma razão de solubilidade, e realiza-se uma série de experimentos para minimizar a dosagem requerida em função da resistência do resiste à degradação. Os efeitos na resolução, contraste e controle da largura de linha também devem ser determinados.

Faz-se uma aproximação para a revelação do resiste positivo medindo-se a remoção do resiste como função do tempo de revelação para vários pesos moleculares fragmentados, uma vez que, o peso molecular fragmentado relaciona a densidade de energia absorvida com os parâmetros moleculares e de sensibilidade a radiação do resiste. Sob muitas condições de revelação, a solubilidade de um resiste irradiado uniformemente é linear com o tempo [30]. A dependência com a temperatura é dada em termos da energia de ativação E_a. Assim

$$R = A \exp(-E_a / k T) \qquad (2.12)$$

onde k é a constante de Boltsman e T é a temperatura absoluta.

Dados típicos são mostrados na FIGURA 2.14 [30] para o PMMA.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

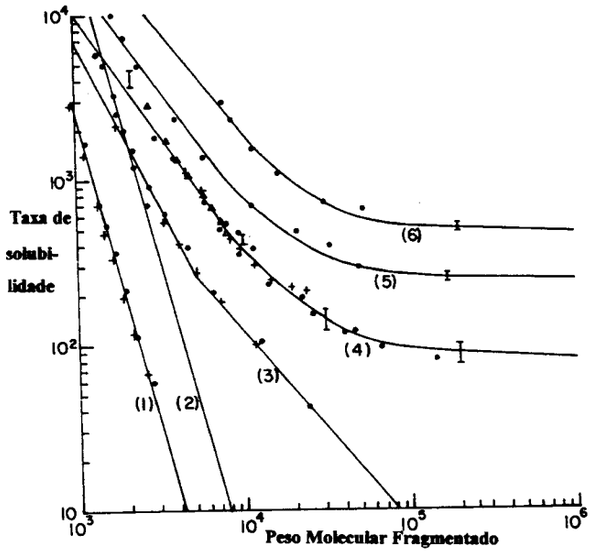


FIGURA 2.14 Razão de solubilidade versus peso molecular fragmentado para três diferentes soluções de revelação e para diversas temperaturas. (1)MIBK:IPA 1:3 a 22,8°C (2)MIBK:IPA 1:3 a 32,8°C (3)MIBK:IPA 1:1 a 22,8°C (4)MIBK a 34,1°C (6)MIBK:IPA a 35,6°C (Δ) Peso Molecular=10^4 (•) Peso Molecular=$35x10^5$ (+)Peso Molecular=$3,1x10^4$ [30].

O relacionamento empírico descrito pelas linhas sólidas ajusta-se para a expressão

$$R=R_0+\beta/M_f^{\alpha} \qquad (2.13)$$

A TABELA 2.2 [30] da os parâmetros medidos R_0, β e α. Os parâmetros mais significantes da EQUAÇÃO 2.12 são R_0 e α. O parâmetro R_0 caracteriza a remoção de materiais com peso molecular muito alto como as regiões não irradiadas e assim, R_0 deve ser minimizado para aumentar a razão de solubilidade.

Revelador	Temperatura °C	R_0 (Å/min)	β	α
1:3 MIBK:IPA	22,8	0	$9{,}332X10^{14}$	3,86
1:3 MIBK:IPA	32,8	0	$1{,}046X10^{16}$	3,86
1:1 MIBK:IPA	22,8	0	$6{,}7X10^{9}$	2,0
1:1 MIBK:IPA	22,8	0	$6{,}645X10^{6}$	1,19
MIBK	22,8	84	$3{,}14X10^{8}$	1,5
MIBK	34,1	242	$5{,}669X10^{8}$	1,5
MIBK	35,6	464	$1{,}435X10^{9}$	1,5

TABELA 2.2 Valores dos parâmetros R_0, β e α [30]

Sob certas condições o parâmetro α se iguala ao contraste γ do resiste previamente definido. Das EQUAÇÕES 2.2, 2.9 e 2.13,

$$R \propto Q^{\alpha} \qquad (2.14)$$

onde é assumido R_0=0, e KM_n>1 o que é típico, porque M_n é grande. Para um mesmo tempo de revelação a porção de resiste removido deve ser plotado como função de Q ; esta plotagem terá uma inclinação α . Esta inclinação é o contraste, e por essa razão, α=γ. O PMMA vem sendo usado extensivamente como resiste de alta resolução devido ao seu elevado contraste, como evidenciado pelos valores tabulados de α na TABELA 2.2.

Quando existe mais solvente forte no revelador, então menos dosagem é requerida para alcançar uma dada taxa de solubilidade, mas menor é o contraste e a resolução final. O volume total de resiste positivo irradiado removido pelo revelador

aumenta com o tempo. Assim existe uma considerável fragmentação das cadeias moleculares em distâncias laterais longe do centro do feixe, assim, o perfil do resiste e a largura de linha resultantes evolui com o tempo.

2.9 Processando com elétron-resiste

O primeiro propósito na exposição de padrões de alta resolução em resiste com feixe de elétrons é usar o padrão resultante como máscara na fabricação de dispositivos, circuitos e máscaras para replicação de padrões.

Muitos processos diferentes existem para a fabricação de dispositivos e circuitos e na produção de máscaras para replicação. A máscara de resiste pode ser usada de diversas maneiras para definir padrões e regiões que serão submetidas a um processamento subsequente. Podem ser agrupados em processos aditivos, processos subtrativos e máscaras de implantação de íons. A escolha do material do resiste é importante, uma vez que a intenção de usa-lo num certo processo determina qual será a função daquele resiste no processo.

2.9.1 Materiais para elétron-resiste

Muitos materiais poliméricos têm sido avaliados para verificar a sensibilidade ao feixe de elétrons. É feita uma distinção entre confecção de máscaras (particularmente máscaras foto ópticas) e escrita direta sobre o substrato além de confecção de máscaras para raios x. Os requisitos para a confecção de máscaras para litografia óptica diferem significativamente comparados com a escrita direta sobre o substrato; alguns parâmetros pertinentes são comparados na TABELA 2.3 [29].

PARÂMETRO	Fabricação de máscaras para litografia óptica	Fabricação de máscaras para raios x e escrita direta
RESOLUÇÃO	1,0 a 2,0 μm	<0,5 μm
SENSIBILIDADE	$1,0 \times 10^{-6}$ C/cm^2	2 a 10 $\times 10^{-6}$ C/cm^2
CONTRASTE	> 0,9	> 1,5
VOLTAGEM DO FEIXE	baixa, 10 kV	alta, > 20 kV
ATAQUE	úmido	seco
ESPESSURA TÍPICA	fino, 0,3 a 0,6 μm	espesso, 0,5 a 1,5 μm

TABELA 2.3 Comparação entre os requisitos para confecção de máscaras e para escrita direta [29].

Em geral, resistes usados para escrita direta e confecção de máscaras de raios x são mais espessos, têm maior contraste, melhor resolução, são expostas em mais altas energias e são mais resistentes ao ataque seco ("dry etching") do que os elétron-resistes usados para fazer máscaras foto ópticas.

A FIGURA 2.15 [31] mostra curvas de espessura versus dosagem para alguns resistes selecionados. Essas curvas dão informações sobre a sensibilidade e contraste dos resistes em algumas voltagens de feixe indicadas.

São disponíveis sensibilidades cobrindo uma faixa de aproximadamente três ordens de grandeza, tanto para os resistes positivos como para os negativos.

Em geral os resistes negativos são mais sensíveis que os positivos, enquanto que os resistes positivos têm maior contraste e melhor resolução.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

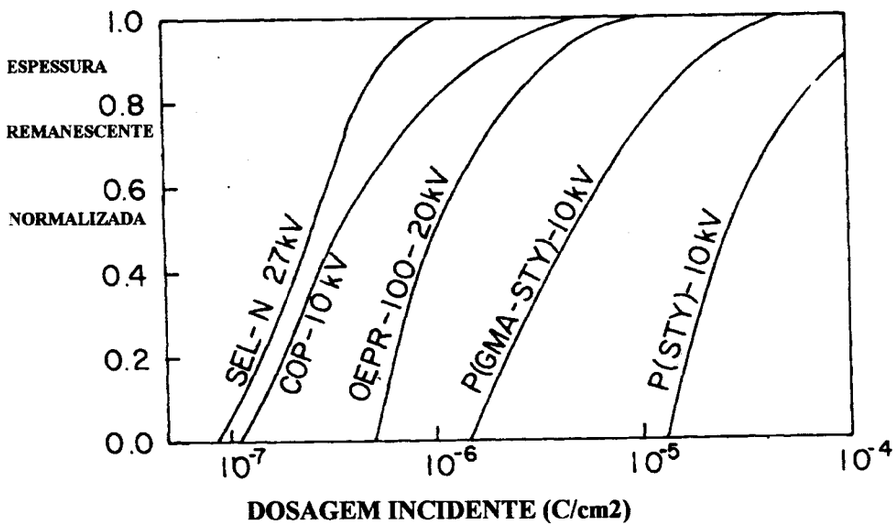


FIGURA 2.15.a Curvas para alguns resistes negativos mostrando a espessura remanescente versus a dosagem.[31]

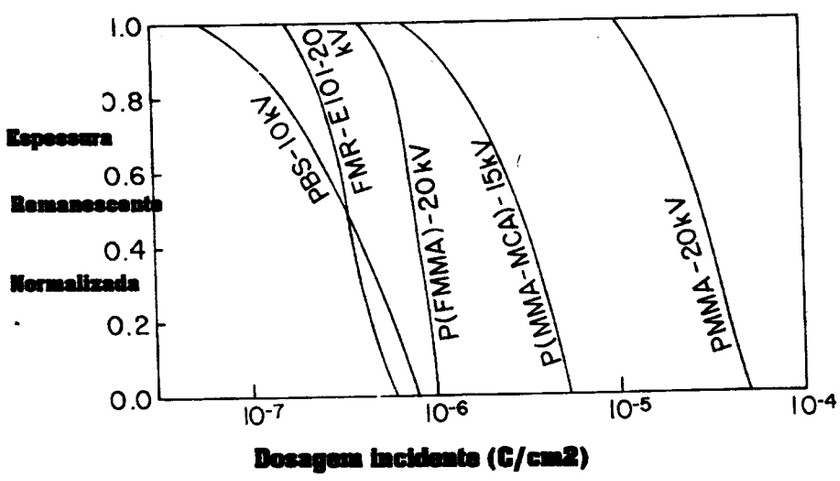


FIGURA 2.15.b Curvas para alguns resistes positivos mostrando a espessura remanescente versus a dosagem incidente. [31]

2.9.2 Máscaras de elétron-resiste

Existem muitas maneiras de usar os padrões de elétron-resiste como meio para confeccionar uma máscara de fabricação de dispositivos que requeiram padrões de alta resolução. Devido ao fato de, em se utilizando certos procedimentos de exposição e revelação, ser possível controlar a forma do perfil do elétron-resiste muitas técnicas de confecção de máscaras são possíveis.

O PMMA pode ser exposto para fornecer perfil vertical, sub cortado ou sobre cortado como mostrado na FIGURA 2.16 [32]. A expressão máscara de resiste têm a intenção de descrever o uso do padrão de elétron-resiste por apenas uma vez para a fabricação de dispositivos em oposição ao que ocorre com o uso de máscaras em fotolitografia ou litografia de raios X onde as máscaras são usadas várias vezes em técnicas de replicação do padrão.

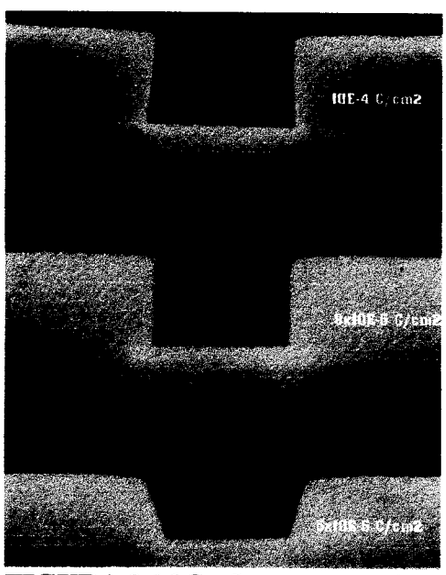


FIGURA 2.16 Seção transversal de PMMA com diversas dosagens mostrando perfiz subcortado, vertical e sobrecortado. A energia usada foi de 20 keV e o revelador MIBK [32].

2.10 Tipos de processamento

Serão anotados nos itens que seguem alguns tipos de processamento utilizados após a revelação do padrão no resiste. Estes processamentos envolvem sempre a adição de camadas sobre o substrato ou a subtração da parte superior do substrato. Em alguns tipos de estrutura pode-se fazer a subtração seguida de adição.

Como já apresentado em capítulos anteriores, A FIGURA 2.17 mostra como o processo de litografia consiste em sensibilizar uma camada de resiste sensível à radiação, em geral, um polímero orgânico, que recobre o substrato para onde se deseja transferir o padrão. O polímero é, então, exposto (FIGURA 2.17.a) à radiação (visível, ultra violeta, raios X, feixe de elétrons ou feixe de íons) nos locais onde se deseja gerar os padrões. Após esta exposição o resiste é revelado (FIGURA 2.17.b) em um solvente apropriado que deixa algumas áreas do substrato ainda recobertas e outras áreas descobertas, onde aparece o substrato, que pode então ser atacado, crescido, dopado ou metalizado conforme mostra a FIGURA 2.17.c e o resultado se apresenta como na FIGURA 1.17.d

Desta forma, o processo de formação do padrão sobre a camada de resiste é um passo muito importante na produção de estruturas micrométricas e nanométricas sobre o substrato.

2.10.1 Processamento por adição

O processamento por adição refere-se à deposição de material, ou seja, um metal, sobre uma imagem de resiste já definida. A técnica aditiva é atraente, pois ela evita a necessidade de ataque úmido ou seco e são capazes de gerar padrões de resolução muito alta. As FIGURAS 2.18 e 2.19 mostram as duas técnicas aditivas

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

mais comuns quais sejam a de "lift off" e eletro-deposição. Os resistes positivos são já usados universalmente nos processos aditivos devido a habilidade de obtenção de perfiz verticais e sub cortados tal como mostrado na FIGURA 2.16.

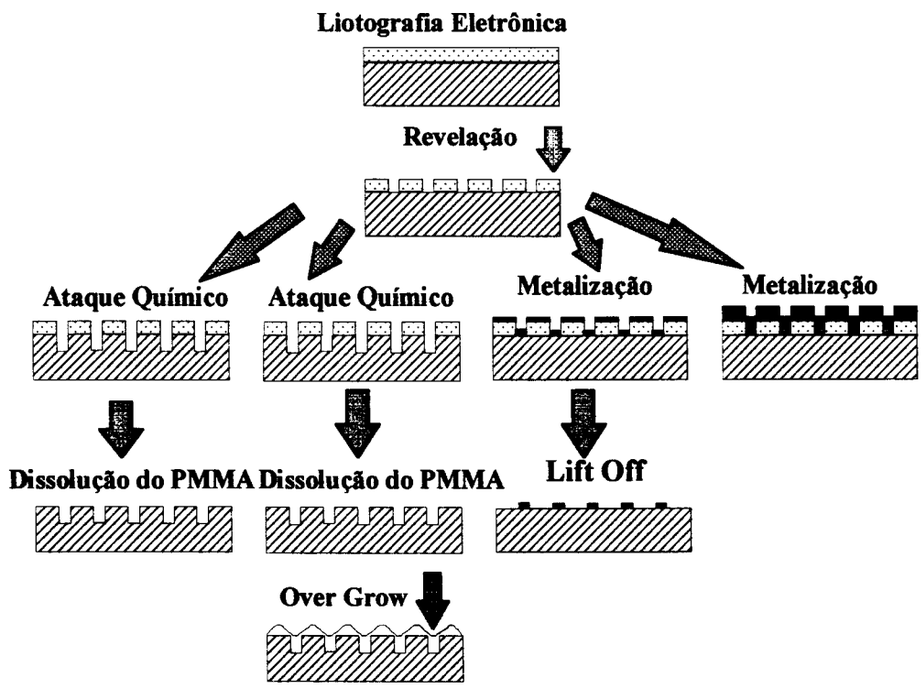


FIGURA 2.17 Processos utilizados para a obtenção de padrões sobre um substrato

2.10.1.1 O processo de "lift off"

A técnica de "lift off" é frequentemente usada para a delineação de padrões de metal de resolução muito alta. Nesta técnica, o metal é depositado sobre todo o substrato por evaporação. Se o resiste é exposto e revelado para produzir um perfil sub cortado no resiste, (FIGURA 2.18.a) [33] não haverá nenhum material entre o

padrão de metal desejado e o metal não desejado (FIGURA 2.18.b). O descascamento do metal deixa o padrão de metal desejado (FIGURA 2.18.c). Existem duas dificuldades de processamento que devem ser encontradas na técnica de "lift off". A primeira delas é evitar o aquecimento do substrato durante a deposição do metal. Se a temperatura aumenta ao redor da temperatura de transição vítrea do resiste, então o resiste vai fluir e arruinar o perfil vertical ou subcortado necessário na técnica de "lift off". Uma maneira de reduzir este problema é começar com um material resiste positivo que já possua ligações cruzadas e por isso têm uma alta estabilidade ao aumento da temperatura. Sob radiação, as ligações cruzadas são quebradas e o resiste é revelado em um bom solvente para o material sem ligação cruzada.

O outro problema potencial com a técnica é o "lift off" incompleto do material indesejado, particularmente para padrões espessos do metal condutor. Algumas vezes há ligação entre a camada superior do metal sobre o resiste e a linha de metal definida pelo padrão, nos casos onde são usadas linhas metálicas espessas ou resistes finos. Ocorre ainda, a fraca adesão do metal ao substrato, devido a resíduos orgânicos.

A técnica de "lift off" é melhorada pelo uso de materiais poliméricos em multicamadas. Como consequência, são produzidos resistes subcortados com espessura relativamente elevada o que facilita ao processo de "lift off". O polímero inferior em um sistema de duas camadas deve ser um resiste com elevada sensibilidade à radiação. O padrão é formado no resiste da camada superior o que fornece um perfil muito favorável à técnica de "lift off". Nas regiões irradiadas a camada superior é apenas parcialmente exposta ao feixe incidente e assim, têm uma taxa de solubilidade maior que as regiões não expostas.

2.10.1.2 O processo de eletrodeposição

A eletrodeposição de moldes de condutores fornece a mais perfeita réplica das paredes do resiste e por isso, permite a deposição da maior camada possível de filme metálico para uma dada espessura de resiste revelado. Por esse processo pode ser obtida uma seção transversal perfeitamente vertical ou com uma forma determinada através do controle apropriado da revelação do perfil do resiste. O método de eletrodeposição requer a deposição de uma fina camada metálica condutora antes do recobrimento com resiste (FIGURA 2.19a) [34]: esta camada metálica vai carregar a corrente necessária para a eletrodeposição e deve ser o mais uniforme possível.

Uma vez que o resiste não é condutor, o metal vai recobrir apenas a partir do fundo do furo revelado - vai seguir fielmente o perfil do resiste (FIGURA 2.19.b). Após o recobrimento, o resiste é simplesmente descascado e um leve ataque é usado, se necessário, para remover a camada de metal inferior (FIGURA 1.19.c e 1.19.d). Dois problemas potenciais podem ocorrer na tecnologia de eletrodeposição. Um deles é: os residuos orgânicos na imagem revelada que vão produzir deposição não uniforme e uma adesão fraca do material eletrodepositado. O outro problema potencial é a deposição uniforme sobre moldes de geometria variada e ao longo do diâmetro do substrato. Uma vez que o volume da eletrodeposisão é uma função da densidade de corrente local, grandes cuidados devem ser tomados para assegurar uma espessura recoberta uniforme.

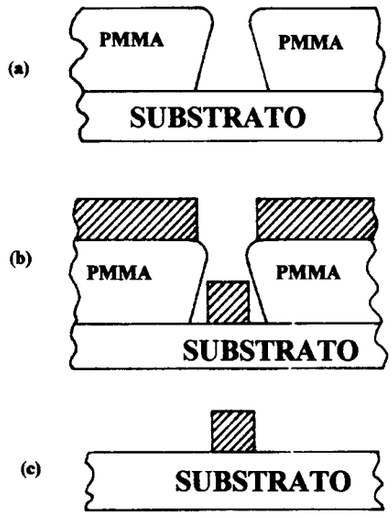


FIGURA 2.18 Processo de "lift off" usado para definir padrões de metal.(a) o resiste de PMMA após a revelação(b) a estrutura após a deposição metálica (c) o molde do metal que foi deixado sobre o substrato após a remoção do resiste [33].

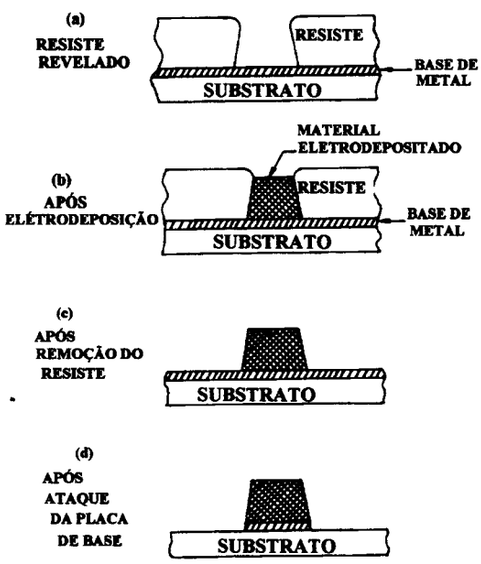


FIGURA 2.19 A técnica de eletrodeposição mostrando as quatro fases do processo [34]

2.10.2 Processamento por subtração

O processamento subtrativo envolve a remoção de material, usando a imagem do resiste para proteger o padrão desejado - esta é a técnica mais comum para delinear um molde. Quando se estende a resolução para o nível de submicrom, a delineação do material desejado, que é requerida na fabricação do dispositivo, torna-se uma questão muito difícil. O resiste frequentemente perde adesão quando exposto a ácidos a quente. Ocorre também dos ácidos atacarem em direção à parte inferior do resiste. Como consequência o ataque úmido não é satisfatório para a produção de padrões em escala sub micrométrica. O uso de técnica de ataque seco é importante e a estabilidade do resiste para o ataque seco é vital. Existe uma variedade de técnicas de ataque seco que incluem o ataque por plasma, por ion reativo, por choque (sputter) e a fresagem por ion. O perfil da imagem do resiste é importante. O perfil do resiste deve ser vertical na maioria das vezes, embora os perfiz de resiste com formas sejam úteis em certos processos onde o material atacado deve ser inclinado para facilitar o recobrimento de estruturas muito pequenas.

BIBLIOGRAFIA 2

[1] OWEN, G.; Electron lithography for the fabrication of microelectronic devices, *Rep. Prog. Phys.*, v.48, p.795, 1985.

[2] WOHLTJEN, H.; *Microfabrication techniques: current and future.* In: CARTER, F. L., ed. *Molecular Electronic Devices.* New York, Marcel Dekker, 1982.

[3] KYSER, D. F., Spatial resolution limits in electron beam nanolithography, *J. Vac. Sci. Technol. B,* v. 1(4), p. 1391, 1983.

[4] GREENEICH, J. S.; VAN DUZER, T., Model for exposure of electron-sensitive resists, *J. Vac. Sci. Technol.*, v.10, p.1056, 1973.

[5] MONIWA, A .; YAMAGUCHI, H.; OKASAKI, S., Three-dimensional electron-beam resist profile simulator, *J. Vac. Sci. Technol. B,* v. 10(6), p. 2771, 1992.

[6] CHEN, W; AHMED, H., Fabrication of sub-10 nm structures by lift-off and by etching after electron-beam expodure of poly(methylmethacrylate) resist on solid substrates, *J. Vac. Sci. Technol. B.,* v. 11(6), p. 2519, 1993.

[7] GREENEICH, J. S.; VAN DUZER, T.; A n exposure model for electron-sensitive resists , *IEEE Trans. Electron Devices*, ed.21, p.286, 1974

[8] CHANG, T. H. P., Proximity effect in electron-beam lithography, *J. Vac. Sci. Technol.*, v.12(6), p.1271, 1981.

[9] ARISTOV, V. V.; GAIFULLIN, B. N.; SVINTSOV, A . A .; ZAITSEV, S. I.; RAITH, H. F.; JEDE, R; Accuracy off proxymity correction in electron lithography after development, *J. Vac. Sci. Technol B,* v.10(6), p 2459, 1992.

[10] BOGDANOV, A . L.; POLYAKOV, A .; Two methods of experimental evaluation of long range proximity function components in electron-beam lithography, *J. Vac. Sci.Tecnol. B,* v.11(6), p.2758, 1993.

[11] VETTIGER, P.; FORSTER, T.; Proximity effect correction on substrates of variable material composition, *J. Vac. Sci. Technol. B,* v.1(4), p. 1378, 1983.

[12] KRATSCHMER, E.; Verification of a proximity effect correction program in electron-beam lithography, *J. Vac. Sci. Tecnol.,* v.19(4), p.1264, 1981.

[13] HENOC, J.; MAURICE, F; In: HEINRICH, K. F. J.; NEWBURY,,ed. *Electron Probe Quantitation,* p.819, New York, Plenum Press, 1991.

[14] WIND, S. J.; ROSENFIELD, M. G.; PEPPER, G; MOLZEN, W. W.; GERBER, P. D., Proximity correction for electron beam lithography using a three-Gaussian model of the electron energy distribution, *J. Vac. Sci. Technol. B,* v. 7(6), p. 1507, 1989.

[15] ROBERTS, E. D., Vacuum, v.26, n.10-11, p.459, 1977.

[16] TAKAHASSHI, Y; YAMADA, A .; OAE, Y.; YASUDA, H.; KAWASHIMA, K., Electron beam lithography system with new correction techniques, *J. Vac. Sci. Technol. B,* v. 10(6), p. 2794, 1992.

[17] PARIKH, M., Self-consistent proximity effect conection technique for resist exposure (SPECTRE), *J. Vac. Sci. Technol.,* v. 15, n. 3, p. 931, 1978.

[18] CHAPIRO, A, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems,* New York, Wiley, 1962.

[19] THOMPSOM, L. F., Solid State Technol, v.17, n.8, p41, 1974.

[20] THOMPSOM, L. F.; BOWDEN, M. J., Introduction to microlithography, *ACS Symposium Series,* v. 9, p.162, 1983.

[21] EVERHART, T. E.; HOFF, P. H., Determination of kilovolt electron dissipation vs penetration distance in solid materials, *J. Apply. Phys.,* v.42, p. 5837, 1971

[22] THOMPSOM, L. F.; BALLANTYNE, J. P., FEIT, E. D., Molecular parameters and lithography performance of poly(glycidil methacrylate-co-ethyl acrylate): a negative electron resist, *J. Vac. Sci. Technol.*, v.12, n.6, p.1280,1975

[23] BALLANTYNE, J. P., Electron beam fabrication of chromium master masks, *J. Vac. Sci. Technol.*, v.12, n.6, p.1257, 1975

[24] FEIT, E. D.; WURTT, M. E.; KAMMLOTT, G. W., Sol-gem behavior and image formation in poly(glycidyl methacrylate) and its copolymers with ethyl acrylate, *J. Vac. Sci. Technol.*, v.15, n.3, p.944, 1978

[25] HERZOG, R F.; GREENEICH, J. S.; EVERHART, T. E.; VAN DUZER, T, Computer-controlled scanning electron microscope system for high-resolution microeletronic pattern fabrication, *Trans. Electron Devices*, ed19, p. 624, 1972.

[26] MOREAU, W. M., *Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials,* Plenum, New York, 1988.

[27] RAMBY, B.; RABEK, J. F., *Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers,* John Wiley Sons, New York, 1975.

[28] CHEN, C-Y; PITTMAN, C. U., Jr.; HELBERT, J. N., Radiation degradation of methyl α-chloroacrylate-methacrylonitrile copolymers, *J. Poly. Sci. Poly. Chem. Edition,* v. 28, p. 169, 1980.

[29] SHAW, J. M., *Overview of Polymers for Electronic and Photonic Applications,* In: WONG, C. P., ed. *Polymers for Electronic and Photonic Applications.* Boston, Academic Press, 1993.

[30] GREENEICH,J. S. , Developer caracteristics of poly-(methyl methacrylate) electron resist, *J. Electrochem. Soc.*, v.122, n.7, p.970, 1975.

[31] WILLSON, C. G.; MILLER, R. D.; McKEAN, D. R., *Proc. SPIE,* v. 2, p. 771, 1987.

[32] HATZAKIS, M. , Recent developments in electron-resist evaluation techniques, *J. Vac. Sci. Technol.,* v. 12, n. 6, p. 1276, 1975.

[33] HATZAKIS, M., *J. Eletrochem. Soc.,* v. 119, p. 1033, 1969.

[34] SPILLER, E.; FEDER,R.; TOPOLIAN, J.; CASTELLONI, E.; ROMANKIN, L.; HERITAGE, M., *Solid State Technol,* v. 19, p. 64, 1976.

CAPÍTULO 3

CARACTERÍSTICA DO SUBSTRATO DE HETEROESTRUTURA SEMICONDUTORA E CRESCIMENTO POR M B E

INTRODUÇÃO

A heteroestrutura simples de dopagem modulada (seletiva) (HSDM) é uma das mais avançadas estruturas epitaxiais que podem ser preparadas por sofisticados métodos de crescimento epitaxial como por exemplo a Epitaxia por Feixe Molecular (M B E). Ela consiste de uma heteroestrutura composta por dois semicondutores com diferentes energias de "gap", tal como GaAs e AlGaAs [1] [2]. Com a incorporação de dopantes do tipo N no material com o maior "gap" de energia, um gás bidimensional (2DEG) de elétrons é formado na heteroestrutura do lado do material com menor "gap" de energia. O resultado é uma separação efetiva dos portadores de carga dos seus íons doadores e uma redução substancial do espalhamento de portadores, causados pelos campos Coulombianos originários das impurezas [3] ionizadas. A vantagem da dopagem seletiva é criar cerca de 10^{12} elétrons disponíveis por cm^2 [4] para condução, ao mesmo tempo em

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

que se está evitando os efeitos adversos do espalhamento causados pelas impurezas ionizadas.

Esta heteroestrutura se mostrou adequada ao estudo de novos fenômenos tal como o Efeito Hall Quântico e é também usada na fabricação de novos transistores de efeito de campo (FET) onde o canal corresponde à região da estrutura contendo o gás bidimensional (2DEG); através da modulação da voltagem do "gate" e a consequente modificação da concentração do gás bidimensional, a condutância do canal pode ser modulada [5].

Este dispositivo abriu novas fronteiras na microeletrônica e tem sido chamado de Transistor de Alta Mobilidade Eletrônica (High Eléctron Mobility Transistor - HEMT) e tem sido usado em aplicações onde são necessárias frequências muito altas.

3.1 Heteroestrutura simples com dopagem modulada de GaAs/AlGaAs.

A heteroestrutura simples com dopagem modulada consiste de quatro camadas crescidas em um substrato semicondutor de GaAs como mostrado na FIGURA 3.1. A descontinuidade da banda de condução na heterointerface é cerca de 60% da diferença de energia do gap entre o GaAs e o AlGaAs e cerca de 210 meV, quando a fração molar do Al é de 0,3 [6]. Em equilíbrio termodinâmico, o nível de Fermi deve ser o mesmo em ambos os lados da heteroestrutura. Uma vez que os níveis doadores no N-AlGaAs dopado tipo N possuem energias maiores do que a banda de condução no GaAs, os elétrons são transferidos do N-AlGaAs para o GaAs não dopado.

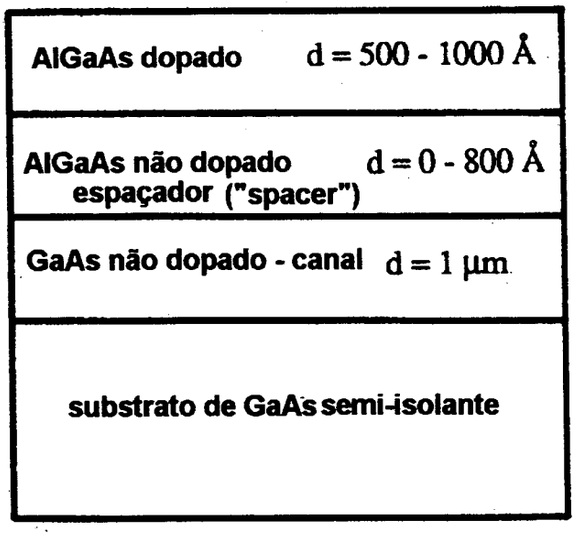


FIGURA 3.1 Ilustração mostrando uma heteroestrutura simples de dopagem modulada de GaAs/AlGaAs.

Isto resulta em um nível de energia carregado positivamente no N-AlGaAs, o que é balanceado pelo acúmulo de cargas negativas do lado do GaAs onde é formado um poço de potencial triangular com largura típica de 100Å como mostra a FIGURA 3.2 [4]. O efeito da camada de AlGaAs não dopada ("spacer" - espaçador) é a de separar fisicamente os doadores ionizados do N-AlGaAs do gás de elétrons bidimensional (2DEG) contidos no poço triangular do GaAs, e assim, reduzir o espalhamento de portadores causado pelas impurezas ionizadas.

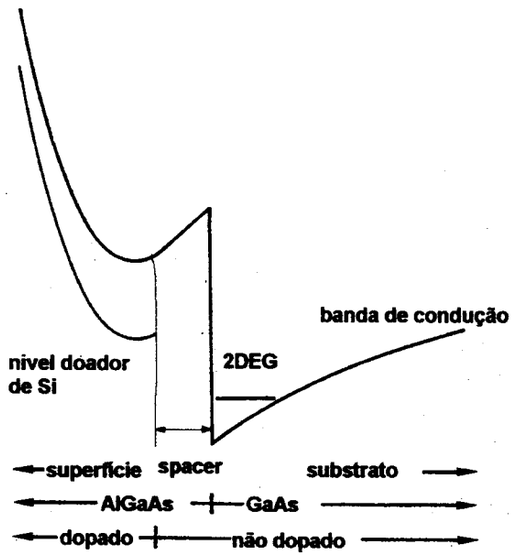


FIGURA 3.2 Diagrama esquemático da banda de condução de uma heteroestrutura simples de dopagem modulada de GaAs/AlGaAs.[4]

Com o intuito de ter uma descrição completa do transporte de cargas numa direção paralela à interface, é necessário avaliar o grau de transferência de carga como função dos parâmetros estruturais tais como o nível de dopagem e a espessura das camadas.

Uma estimativa da concentração de portadores no gás bidimensional (2DEG) em função da espessura do espaçador (AlGaAs não dopado) e do nível de dopagem no N-AlGaAs é apresentada na FIGURA 3.3 [7] onde notamos que a concentração de portadores no 2DEG diminui conforme a espessura do espaçador aumenta e aumenta com o aumento do nível de dopagem no N-AlGaAs.

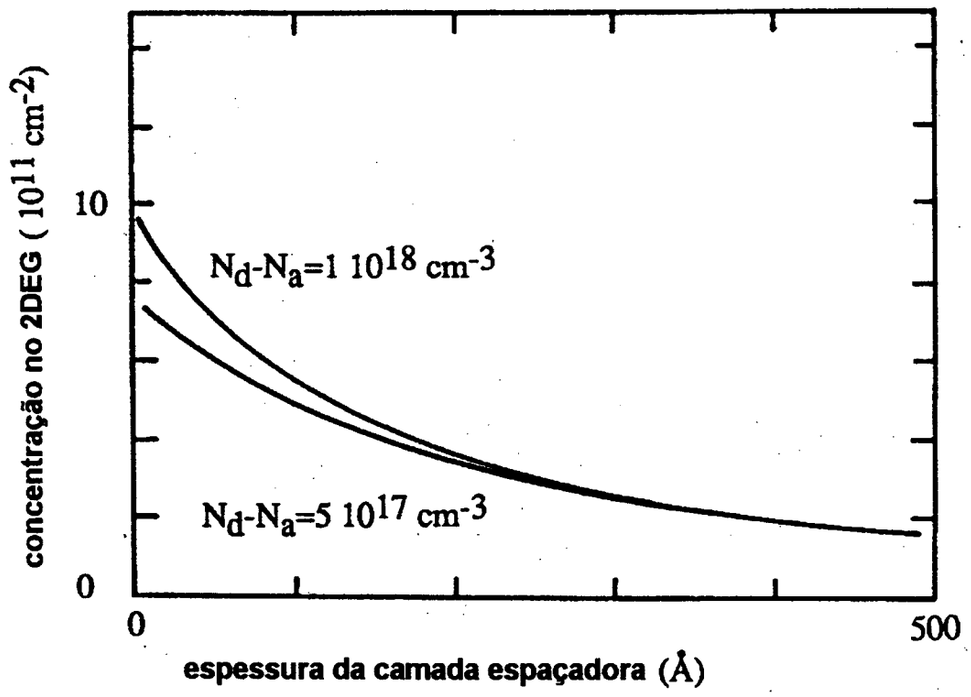


FIGURA 3.3 Concentração no 2DEG como função da espessura do espaçador em uma heteroestrutura simples de dopagem modulada de GaAs/AlGaAs. As curvas foram calculadas para níveis de dopagem no N-AlGaAs de 1 x 10^{18} e 5 x 10^{17} cm^{-3}.[7]

A mobilidade dos portadores é determinada pela taxa com que os elétrons mudam a sua função de onda como consequência de processos de espalhamento devido a potenciais que perturbam a simetria do cristal. Para uma estrutura simples de dopagem modulada como o GaAs/AlGaAs o mecanismo de espalhamento de portadores pode ser dividido em dois grupos principais [8] [9]:

1) espalhamento devido a excitações da rede (fonons ópticos, fonons acústicos e interações piezoelétricas)

2) espalhamento devido a campos Coulombianos originados de impurezas ionizadas provenientes de:

a) impurezas próximas, causadas pela dopagem não intencional do GaAs

b) impurezas remotas, causadas pela dopagem não intencional do N-AlGaAs

c) impurezas remotas, causadas pela dopagem não intencional da camada espaçadora de AlGaAs.

A FIGURA 3.4 [10] mostra a mobilidade no 2DEG como função da temperatura, ilustrando a influência das impurezas próximas e remotas e dando uma estimativa para a mobilidade total em uma HSDM tendo uma camada espaçadora de 220 Å e uma concentração de portadores no 2DEG de $2{,}2 \times 10^{11}$ por cm^2.

É interessante comparar a dependência da mobilidade com a temperatura no 2DEG com a mobilidade de um gás de elétrons tridimensional (3DEG) de GaAs uniformemente dopado. Na FIGURA 3.5 a área achuriada representa os campos de variação da mobilidade em um 2DEG [11], a qual depende dos parâmetros estruturais (espessura da camada espaçadora, nível de dopagem) e da qualidade do material (dopagem não intencional). No caso do 3DEG [12] o mecanismo de espalhamento é devido aos fonons ópticos, fonons acústicos, interações piezoelétricas e impurezas ionizadas do GaAs. Em baixas temperaturas a mobilidade do 3DEG diminui em consequência da dependência do espalhamento das impurezas ionizadas com $T^{3/2}$ [13]. Por outro lado, a mobilidade obtida pelo 2DEG em baixas temperaturas é sempre maior quanto menor a temperatura.

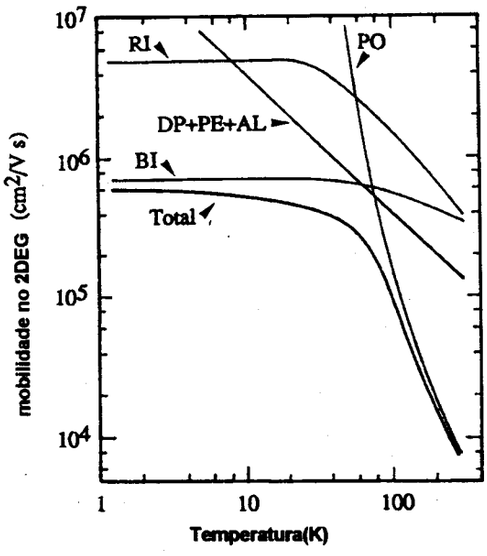


FIGURA 3.4 Dependência da mobilidade do 2DEG com a temperatura em uma heteroestrutura simples de dopagem modulada de GaAs/AsGaAs com uma concentração no 2DEG de 2,2 x 10^{11} cm^{-2} e uma espessura do espaçador de 230 Å. As contribuições para a mobilidade total estão relacionadas com o espalhamento devido a: 1) fonons ópticos (PO); 2) falta de homogeneidade da liga (AL); 3) impurezas remotas ionizadas (RI) no N-AlGaAs; e 4) impurezas no GaAs não dopado.[10]

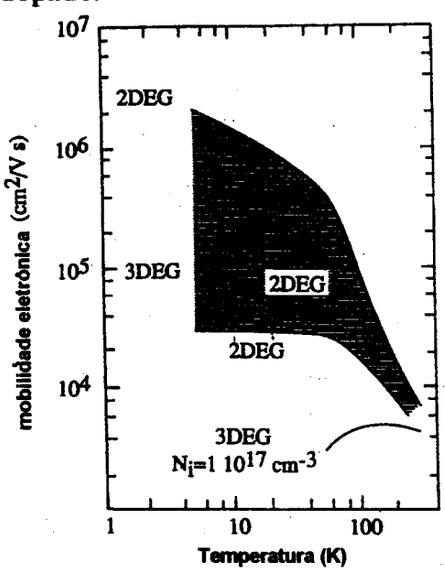


FIGURA 3.5 Dependência da mobilidade eletrônica com a temperatura em GaAs dopado homogeneamente (3DEG) e em uma heteroestrutura simples de dopagem modulada de GaAs/AlGaAs (2DEG). A região achuriada representa o campo de mobilidades no2DEG. A concentração total das impurezas é de 1,7 x 10^{14} cm^{3}.[11]

A comparação correta entre a mobilidade no 3DEG e no 2DEG deve ser feita a uma mesma concentração de portadores disponíveis para transporte. Uma vez que os valores de mobilidade da FIGURA 3.5 para o 2DEG se referem a uma concentração de portadores de 10^{11} por cm^2 , o que corresponde a uma concentração de portadores de 10^{17} estes devem ser comparados com a mobilidade no 3DEG com esta concentração.

3.2 Requisitos dos materiais para se obter uma elevada mobilidade no 2DEG.

A mobilidade reciproca a baixa temperatura (0 K) foi avaliada como função da concentração no 2DEG, a qual está relacionada com a espessura do espaçador e com o fornecimento de elétrons pela camada dopada. A FIGURA 3.6 [5] ilustra o resultado dos cálculos da mobilidade recíproca levando em consideração, a contribuição da impurezas ionizadas contidas na camada ionizada de N-AlGaAs, no espaçador de AlGaAs e no canal de GaAs.

Em baixas concentrações no 2DEG a mobilidade é afetada principalmente pelo espalhamento devido a impurezas próximas ou seja no canal de GaAs. A contribuição devido ao espaçador de AlGaAs é cerca de uma ordem de grandeza inferior à do canal de GaAs. Em elevadas concentrações do 2DEG o espalhamento devido a impurezas remotas contidas no N-AlGaAs, é responsável pela limitação da mobilidade e esta contribuição não pode ser evitada quando se deseja uma elevada concentração no 2DEG.

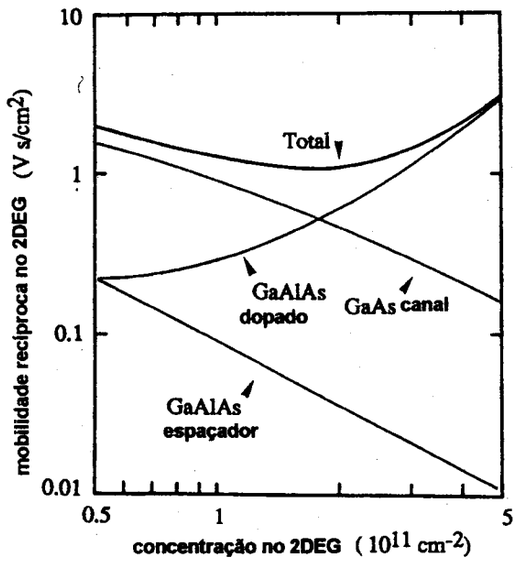


FIGURA 3.6 Mobilidade recíproca a baixa temperatura no 2DEG versus concentração no 2DEG em uma heteroestrutura simples de dopagem modulada de GaAs/AlGaAs. As curvas foram calculadas para um nível de dopagem do N-GaAs/AlGaAS de 7 x 10^{17}.[12]

Assim, é evidente que a redução das impurezas não intencionais no GaAs e no AlGaAs é um fator chave para a melhoria da mobilidade no 2DEG a baixa temperatura. Estas considerações explicam porque existe um interesse cada vez maior em se preparar GaAs de alta pureza pelo processo de M B E (molecular beam expitaxy - epitaxia por feixe molecular). Pelo processo de M B E podem ser conseguidas contaminações não intencionais muito baixas através de precauções especiais tais como:

1) eliminação de todo o gás na câmara de crescimento para evitar contaminação

2) seleção de materiais de partida extremamente puros

3) pré tratamento dos substratos para reduzir a difusão de impurezas

O processo de crescimento por M B E foi usado para crescer as amostras de GaAs/AlGaAs utilizadas em alguns dos experimentos deste trabalho.

3.3 Epitaxia por Feixe Molecular (M B E)

A epitaxia por feixe molecular (molecular beam epitaxy - M B E) (epitaxia, do grego, "organizado sobre") é uma técnica de preparação de heteroestruturas que responde as atuais necessidades de deposição de filmes muito finos de materiais semicondutores com uma morfologia de superfície perfeita, um controle perfeito da espessura da camada, da composição da camada e dos níveis de dopagem necessários à fabricação de dispositivos semicondutores avançados [14].

É uma técnica de deposição a vácuo que usa fontes de materiais elementares (Ga, Al, As) evaporados em fornos sobre um substrato quente. A temperatura do substrato deve ser grande, o suficiente, para permitir a difusão do material que a tinge o substrato mas não tão grande de forma a reevaporar a molécula que atinge o substrato. Essa temperatura de equilíbrio termodinâmico está entre 550 e 670 °C [15].

Janelas colocadas em frente destes fornos controla qual elemento atingirá o substrato, e a temperatura dos fornos controla a taxa de deposição, a composição da liga e a densidade de dopagem. Uma interface abrupta não é limitada pelo fluxo do feixe molecular, mas pela velocidade de abertura das janelas (10 a 100 ms) e da taxa de difusão do material em crescimento. A taxa de crescimento pode variar a partir de 1 monocamada por segundo e o crescimento das monocamadas são regulados pelas janelas [15].

Os componentes principais de um sistema de M B E [15] como mostrado na FIGURA 3.7 [14] [16] são:

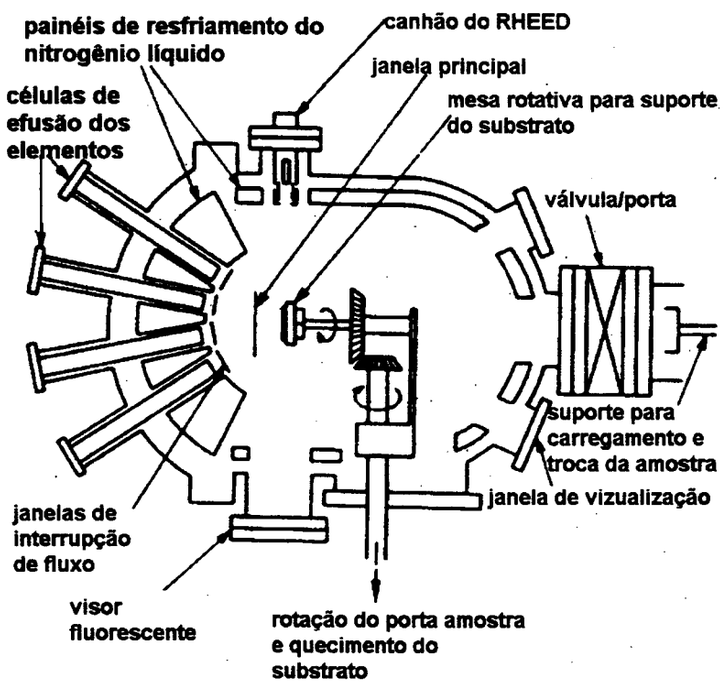


FIGURA 3.7 Esquema de um câmara decrescimento por M B E.[14]

1) Uma câmara de crescimento de ultra alto vácuo de aço inox que atinge pressões de 10^{-11} mbar através de bombas iônicas e turbo moleculares.
2) Câmaras de introdução de ultra alto vácuo para garantir boas condições de limpeza da câmara de crescimento.
3) Painéis criogênicos que garantem que qualquer material não originário do forno deve ser condensado nas paredes de nitrogênio líquido.

4) Fornos, também chamados de células de Knudsem são a fonte dos elementos necessários para o crescimento.

5) Janelas, colocadas em frente a cada forno, para prevenir que um material não atinja o substrato quando não requerido. A abertura e fechamento destas janelas devem ser controladas por computador para permitir o crescimento de estruturas complicadas.

6) Mesa porta substrato que é colocada dentro da câmara, em um manipulador de amostra, capaz de posicionar a amostra adequadamente e girar a amostra para garantir uniformidade na espessura e composição do substrato.

7) Da técnica de diagnóstico "in situ" chamada RHEED (reflection high energy electron difraction) são tomadas informações sobre cristalinidade, rugosidade, planicidade assim como a dinâmica de crescimento da superfície, a taxa de crescimento e a composição da liga.

8) Um espectrômetro de massa pode monitorar as várias espécies gasosas presentes e detectar problemas como vazamentos ou falhas nas bombas.

Esta técnica tem sido usada para a preparação de uma variedade de dispositivos compostos de $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$.

BIBLIOGRAFIA 3

[1] STORMER, H. L.; DINGLE, R.; CROSSARD, A . C.; WIEGMANN, W.; STURGE, M. D., Two-dimensional electron gas at differentially doped GaAs/AlGaAs as a heterojunction interface, *J. Vac. Sci. Technol.*, v. 16(5), p. 1517,(1979)

[2] DRUMMOND, W; KROPP, W.; MORKOC, H.; KEEVER, M.; Transport in modulation doped structures AlGaAs/GaAs and correlations with Monte Carlo simulation, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, p. 277, 1982.

[3] LITTLEJOHN, M. A .; KWAPIEN, T. H.; GLISSON, T. H.;HAUSER, J. R.; HESS, K., Effects of band bending on real space transfer in GaAs/AlGaAs as layered structures, *J. Vac. Sci. Technol. B,* v. 1, p. 445, 1983.

[4] ROSSI, JOSÉ CARLOS. *Crescimento e caracterização de estruturas eletrônicas de GaAs/AlGaAs para aplicação em dispositivos.* São Carlos, 1993. 182p. Tese (Doutorado) - Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[5] STERN, F., Doping considerations for heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.*, v. 43(10), p.974, 1983.

[6] DUGGAN, G., *J. Vac. Sci. Technol. B,* v. 3, p.1120, 1985.

[7] HIRAKAWA, K.; SAKAKI, H; YOSHINO, J., Consentration of electrons in selectively doped GaAlAs/GaAs heterojunction and its dependence on spacer-layer thickness and gate electric field , *Appl. Phys. Lett.*, v. 45, p. 253, 1984.

[8] DELAGEBEAUDEUF, D.; LINH, N. T., Metal-(n) AlGaAs-GaAs two-dimensional electron gas FET, *IEEE Trans. Electron Dev.*, ed. 29, p. 955, 1982.

[9] LEE, K; SHUR, M. S.; DRUMMOND, T. J.; MORKOC, H., Low field mobility of 2-D electron gas in modulation doped $Al_xGa_{1-x}As$/GaAs layers, *J. Appl. Phys.*, v. 54, p.6432, 1983.

[10] WALUKIEVICZ, W.; RUDA, H. E.; LAGOWSKI, J.; GATOS, H. C., Electron mobility in midulation-doped heterostrutures, *Phys. R e v B,* v. 30, p. 4571, 1984.

[11] HIYAMIZU, S.; SAITO, J.; KONDO, K.; ISHIKAWA, T.; SASA, S., *J. Vac. Sci. Technol.*, v. B3, p. 585, 1985.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

[12] LARKINS, E. C.; HELLMAN, E. S.; SCHLOM, D. G.; HARRIS, J. S.; KIM, M. H.; STILMANN, G. E., Reduction of acceptor impurity background in GaAs grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, v. 49, p. 391, 1986.

[13] RODE, D. L., In: WILLARDSON, R. K.; BEER, A . C., ed. *Semiconductors and Seminetals,* New York, Academic Press, 1975.

[14] CHO, A . Y.; ARTHUR, J. R., Molecular Beam Epitaxy, *Progress in Solid-State Chemistry,* v.10(3), p. 157, 1975.

[15] WALKER, J. F., Molecular Beam Epitaxy, In: SCHOOL ON MATERIALS FOR ELECTRONICS: GROWTH, PROTERTIES AND APPLICATIONS, Trieste, Italy, 1991, *Preliminary Lecture Notes,* Trieste, International Atomic Energy Agengy, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, International Centre for Theoretical Physics, 1991, p.1.

[16] TSANG, W. T., Doping studies using thermal beams in chemical-beam epitaxy, *J. Appl. Phys.*, v.60(12), p.4182, 1986

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os principais procedimentos experimentais utilizados na preparação das amostras. Começamos com a preparação do elétron-resiste e a limpeza dos substratos. Tratamos também do recobrimento dos substratos com o elétron-resiste e da secagem do elétron-resiste, originando a amostra utilizada no processo de litografia. O processo de litografia propriamente dito está dividido em geração, transferência e procedimentos gerais. A etapa final consiste da revelação do filme de resiste e ataque químico do substrato ou deposição metálica seguida de lift off. A FIGURA 4.1 mostra um esquema dos procedimentos para obtenção das amostras.

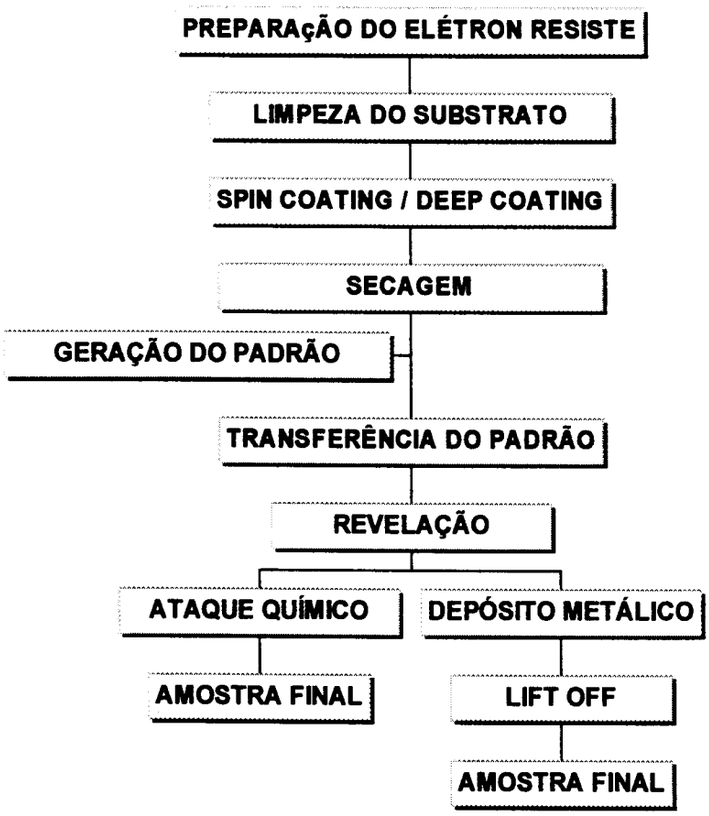


FIGURA 4.1 Esquema de preparação da amostra.

4.1 Preparação do elétron-resiste

O elétron-resiste escolhido foi o PMMA produzido pela empresa PROPIGEL na forma de pó. O peso molecular do mesmo foi determinado através de um equipamento SHIMADZU HPLC e o resultado mostrou que o PMMA possui uma concentração de pesos moleculares entre 300.000 e 500.000. Deste dado verificamos que o PMMA

utilizado em nossos experimentos possui um baixo contraste devido ao grande espalhamento de pesos moleculares.

Os resistes de PMMA utilizados atualmente possuem um elevado peso molecular, da ordem de 990.000, e uma distribuição de pesos moleculares concentrada em uma banda estreita da ordem de 20.000, ou seja, para o PMMA de peso nominal 990.000, a faixa de distribuição de pesos moleculares deve estar em uma faixa entre 980.000 e 1.000.000.

4.1.1 Preparação do resiste de PMMA

Para a deposição do elétron-resiste de PMMA sobre o substrato houve a necessidade de dissolver o PMMA e preparar uma solução com características adequadas [1]. A escolha do solvente para o PMMA é muito importante, pois a solução final do resiste deve apresentar-se homogênea para que o filme de resiste depositado, possua uma espessura uniforme além de ter uma viscosidade adequada e aderência.

Inicialmente dissolvemos o PMMA em acetona na proporção de 6 g de PMMA para 10 ml de acetona. A dissolução foi feita por agitação mecânica durante 4 horas à temperatura ambiente. Observamos que permaneciam em solução, muitas partículas de PMMA não totalmente dissolvidas. Tentamos repetir o experimento de dissolução aumentando a temperatura da solução.

Fizemos o experimento com 40°C, 50°C e 60°C durante o mesmo período de 4h. A única solução que se apresentou totalmente isenta de partículas de PMMA foi a solução preparada a 60°C. As soluções preparadas a 40°C e 50°C apresentaram ainda partículas de PMMA sendo que a solução preparada a 40°C apresentou decantação de PMMA sólido 24 h após o término da agitação mecânica.

Realizamos alguns testes para medir a viscosidade do PMMA, porém não obtivemos resultados satisfatórios, uma vez que, durante a realização das medidas, os solventes evaporavam e a viscosidade aumentava rapidamente, sendo que, parte da solução se solidificava, ou seja, devido a evaporação total dos solventes da solução só restava o PMMA sólido, o que impossibilitou a continuidade do experimento. Por comparação com outros líquidos, verifica-se que a viscosidade ideal para a centrifugação do PMMA é semelhante à de alguns óleos ou seja de 2 poisi. Passamos então, a fazer um controle apenas visual da viscosidade do PMMA.

Utilizamos então, a solução preparada a 60°C para os testes iniciais de recobrimento. No entanto, não foi possível realizar o recobrimento, pois a viscosidade da solução havia ficado muito elevada e o PMMA não se espalhava durante a centrifugação, ficando em forma de filme, apenas a parte central da amostra que apresentou um filme com espessura muito elevada, cerca de 100 μm, e uma borda circular com deposito grosseiro de PMMA.

Para resolver este problema, foi preparada uma nova solução usando 6 g de PMMA e 30 ml de acetona, por agitação mecânica a 60°C durante 4h. A viscosidade desta nova solução mostrou-se adequada para recobrimentos de substratos. O resiste se

espalhou por toda a amostra deixando um filme fino sobre amostra. No entanto, notamos que o filme não era totalmente transparente. O filme se apresentava translúcido e com riscos no formato de raias no sentido radial da amostra. Verificamos que estas raias aparecem devido a evaporação muito rápida do solvente do resiste de PMMA-acetona, uma vez que o ponto de ebulição da acetona é de 60°C, o que ocasionava um endurecimento diferencial no sentido radial da amostra. Verificamos assim, que existe um compromisso entre a viscosidade e a temperatura de ebulição do solvente.

Buscamos então utilizar um solvente com uma maior temperatura de ebulição. Entre os diversos solventes analizados fizemos a opção pelo xilol que possui um ponto de ebulição de 120°C. Preparamos uma solução com 30ml de xilol e 6 g de PMMA por agitação mecânica a 60°C durante 4 h. O resultado não foi satisfatório uma vez que o PMMA não foi dissolvido totalmente pelo xilol. Prolongamos a agitação por 24 h e o resultado não se modificou. Preparamos então, uma outra solução adicionando 30 ml de acetona à solução com 30 ml de xilol e 6 g de PMMA e utilizando agitação mecânica a 60°C durante 4 h. O resultado foi uma solução com o PMMA totalmente dissolvido e sem resíduos, alem de uma viscosidade que se apresentou satisfatória para o recobrimento do substrato.

Com esta solução fizemos diversos recobrimentos e o filme de resiste se apresentou uniforme em todas as amostras.

Este elétron-resiste foi utilizado em diversos experimentos utilizando substratos diversos tais como: VIDRO, GaAs, GaAs/AlGaAs, SILÍCIO, ALUMINA e PRATA.

4.1.2. Preparação do resiste híbrido PMMA/SiO_2

Um outro resiste cujas propriedades foram investigadas neste trabalho foi o resiste híbrido PMMA/Sílica. A finalidade deste estudo é verificar a possibilidade de geração de padrões de SiO_2 sem a utilização de máscaras [2].

Investigamos a preparação de filmes com proporções diferentes de PMMA/sílica [3] [4] [5] para verificar a concentração que poderia ser usada na transferência de padrões.

Para a parte inorgânica do filme híbrido foi utilizado o processo Sol-gel. Este processo é utilizado para a produção de óxidos inorgânicos usando um alcóxido metálico (tetraetoxisilano neste estudo) como precursor. O material de partida é processado para formar um óxido disperso que em contato com uma solução ácida de água dá origem ao sol. O sol é uma dispersão liquida de partículas sólidas na qual pelo menos uma das dimensões das partículas sólidas é da ordem de alguns nanômeros. A remoção do líquido do sol dá origem ao gel e essa transição sol-gel controla o tamanho e a forma das partículas.

Este primeiro filme híbrido foi preparado com 50% em peso do precursor de Sílica. Preparamos a solução de partida dissolvendo 3,5 g de PMMA em 19,9 ml de acetona com agitação a 60 °C durante 4 horas. Adicionamos à solução de PMMA/acetona a quantia de 3750 μl de um alcóxido de sílica, neste caso o alcóxido de sílica TEOS (tetraetoxisilano), e agitamos esta solução durante 30 minutos. A rede de sílica foi obtida com a adição de água na proporção de 1270 μl para iniciar as reações de

hidrólise e condensação do TEOS (método Sol-Gel) . Para acelerar o processo de gelificação da sílica foi adicionado HCl na proporção de 37 μl.

Com esta solução recobrimos o substrato através de centrifugação (spin coating). O filme híbrido sobre substrato foi então colocado em uma estufa a 70°C durante 24 horas para secar o solvente do PMMA e para completar o processo de gelificação da sílica.

Depois de observados os resultados da litografia eletrônica, foram preparadas outras soluções de elétron-resiste híbrido nas proporções mostradas na TABELA 4.1.

%TEOS	PMMA	acetona	TEOS	H_2O	HCl
	g	ml	μl	μl	μl
2%	3,5	19,9	76	24	0,7
5%	3,5	19,9	196	63	1,8
8%	3,5	19,9	325	104	3,13
10%	3,5	19,9	416	134	4
20%	3,5	19,9	937	303	9
30%	3,5	19,9	1600	519	16
40%	3,5	19,9	2490	806	24
50%	3,5	19,9	3750	1210	37
70%	3,5	19,9	9737	2822	85

TABELA 4.1 - Proporção entre os compostos usados para a preparação de filmes híbridos SiO_2 - PMMA.

4.2 Limpeza dos substratos

A limpeza dos substratos para utilização em litografia com feixe de elétrons é importante para garantir que não haja resíduos indesejáveis sobre os locais onde se deseja transferir padrões.

4.2.1 Substratos com superfície grosseira (ALUMINA)

Antes de encontrarmos os primeiros problemas de contaminação, as amostras de ALUMINA eram lavadas com detergente comum e secadas com papel toalha. Observamos que isso ocasionava a deposição de muitos resíduos de fibras de papel sobre a amostra. Passamos então a lavar as amostras em um equipamento de ultrasom e a secagem foi feita com jato de ar.

4.2.2. Substratos com polimento óptico

Para os substratos de VIDRO, SILÍCIO e GaAs e devido a dificuldade de manipulação para lavar as amostras, passamos a utilizar uma técnica de limpeza que evitasse o contato mecânico com a amostra. As amostras foram mergulhadas em um banho de acetona (que é um solvente orgânico que serve para dissolver gorduras e graxas) durante 3 minutos. Para que as partículas finas se desprendessem da superfície do substrato, a amostra foi mergulhada em um banho de acetona sob ultrasom durante 3 minutos . Como o processo de secagem não foi completo com este banho, a amostra foi então mergulhada em um banho de acetona em ebulição e quando retirada, a superfície

foi jateada com nitrogênio super seco para completar o processo de limpeza e garantir a secagem do substrato.

As amostras são guardadas em estojos limpos e colocadas em um dissecador até o processo de recobrimento.

Este processo é de fundamental importância uma vez que a adesão do elétron-resiste sobre o substrato depende da limpeza da superfície do mesmo.

A FIGURA 4.2 mostra o efeito de perda de adesão do resiste em relação ao substrato devido a presença de gordura entre o substrato e o resiste.

4.3 Recobrimento do substrato com o elétron-resiste.

Existem duas técnicas disponíveis para realizar recobrimento de substratos com filmes de elétron-resiste que foram escolhidas entre duas possibilidades: recobrimento por centrifugação (spin coating) e recobrimento por imersão (deep coating).

4.3.1 Recobrimento por imersão (Deep Coating)

As primeiras amostras de vidro recoberto com PMMA foram produzidas por imersão na solução de elétron-resiste no equipamento mostrado na FIGURA 4.3. O processo de deposição por imersão consiste de um dispositivo para fixação da amostra que pode se movimentar no sentido vertical, para cima ou para baixo com velocidade regulável.

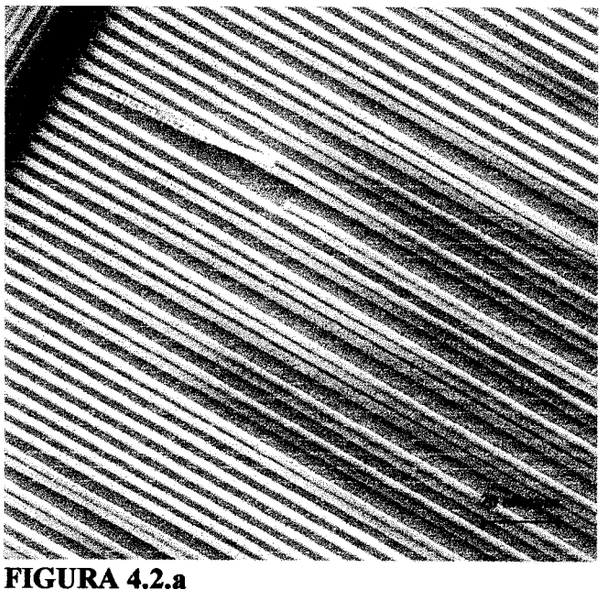


FIGURA 4.2.a

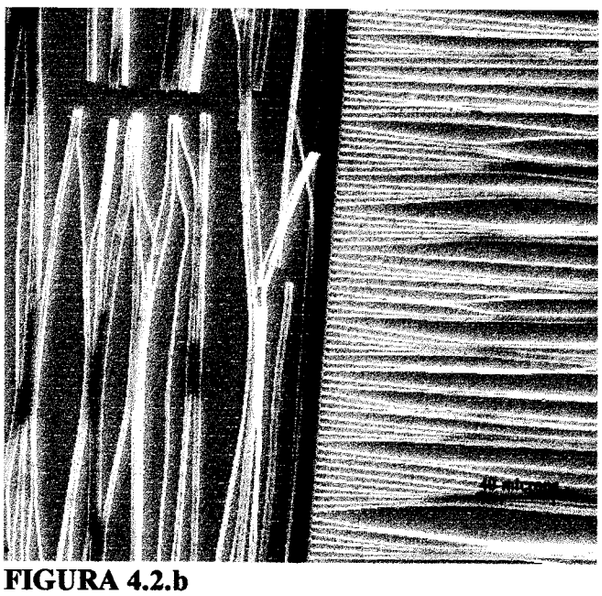


FIGURA 4.2.b

FIGURA 4.2 Ilustração da perda de adesão do resiste em relação ao substrato devido a problemas de limpeza do substrato.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

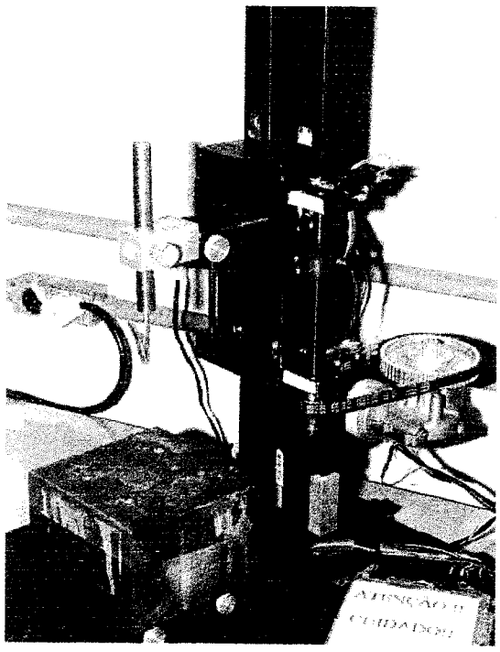


FIGURA 4.3 Dispositivo para recobrimento por imersão.

Na parte inferior do dispositivo encontra-se um bequer com a solução de elétron-resiste onde a amostra é mergulhada. A amostra é mergulhada com uma velocidade pré determinada dentro da solução de elétron-resiste. O ponto inferior de parada da amostra pode ser regulado e possui uma micro-switch que desliga o movimento de descida e inicia automaticamente o movimento de subida. Podem ser reguladas várias velocidades de imersão e retirada da amostra na solução.

Observamos que o filme de resiste se apresentou uniforme na sua parte superior, ou seja longe da borda inferior. Medimos a espessura da região uniforme de diversos filmes com um micrômetro do tipo apalpador, o que resultou em espessuras de filme

entre 2 μm e 10 μm. No entanto, nas bordas dos filmes a espessura não se apresentou uniforme devido ao efeito de borda que provoca o acúmulo de filme nas bordas aumentando a espessura do filme nessas regiões.

Este método de recobrimento é interessante para amostras grandes, ou que não exijam uma resolução litográfica extrema, como cerâmicas por exemplo.

4.3.2 Recobrimento por centrifugação (Spin Coating).

Quando houve a necessidade de se depositar resiste de PMMA sobre substratos com dimensões menores, tais como substratos de silício ou GaAs com dimensão de 5 mm X 5 mm, não foi possível usar a técnica de imersão pois além de não haver espaço de fixação, o efeito de borda ocupava cerca de 80% da amostra deixando apenas uma pequena parte com filme fino de resiste. Para este tipo de amostra, iniciamos os testes para produção de filmes, usando o processo de deposição por centrifugação, uma vez que a eliminação dos efeitos de borda depende da espessura.

O dispositivo de deposição por centrifugação (spin coating) mostrado na FIGURA 4.4 consiste de uma mesa (FIGURA 4.5) cuja parte inferior está fixada em um eixo giratório. A mesa possui um furo central e ranhuras que ligam o vácuo do eixo central com a parte superior da mesa. A amostra é colocada sobre a mesa e fixada através do vácuo produzido na superfície da mesma.

A mesa pode girar a velocidades que variam continuamente deste 200 rpm até 10.000 rpm e este valor pode ser previamente selecionado através do dispositivo mostrado na FIGURA 4.6.

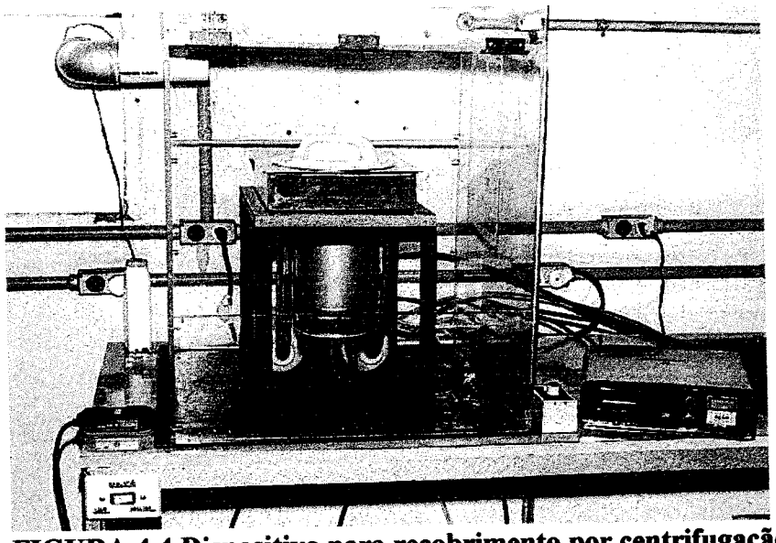


FIGURA 4.4 Dispositivo para recobrimento por centrifugação (Spin Coating).

FIGURA 4.5 Mesa onde é colocada a amostra para recobrimento por centrifugação.

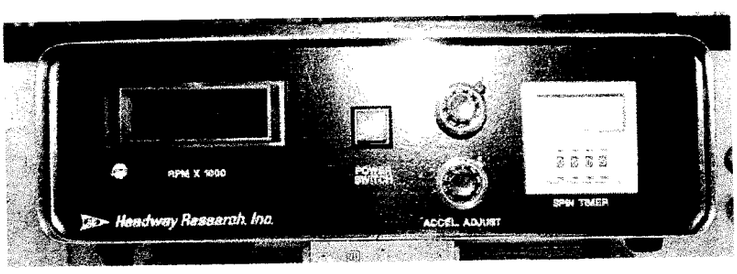


FIGURA 4.6 Controlador de velocidade do dispositivo para recobrimento por centrifugação.

A aceleração usada para atingir esta velocidade angular pode ser pré estabelecida desde 200 rps^2 até 10.000 rps^2 . Também pode-se regular o tempo de permanência da mesa girando à velocidade máxima desde 1 s até 15 min.

Os parâmetros escolhidos para a centrifugação vão influenciar na espessura e uniformidade do filme.

A aceleração possui uma influência sobre a uniformidade e efeitos de borda. Nas deposições com resiste de viscosidade elevada e usando aceleração elevada, nota-se a formação de uma região uniforme de filme na parte central da amostra e diversas raias grosseiras na porção externa ao círculo central. A diminuição da aceleração faz com que o círculo de espalhamento avance de maneira uniforme até as extremidades da amostra produzindo um filme uniforme e sem efeitos de borda.

É importante observar que se o resiste possui viscosidade elevada a deposição por centrifugação não é realizável.

A velocidade de rotação foi testada para várias soluções diferentes de resiste com viscosidade diversa. Estes dois parâmetros, viscosidade do resiste e velocidade de centrifugação, determinam a espessura do resiste. Para os estudos relacionados com a deposição por centrifugação, utilizamos uma única solução de resiste para que a viscosidade fosse constante.

Nos recobrimentos com substrato de VIDRO, testamos rotações entre 1.000 rpm e 10.000 rpm e a que se mostrou mais adequada foi a de 5000 rpm usando o elétron-resiste descrito nos intens anteriores, com aceleração de 1000 rps^2 e permanência em rotação durante 20 s.

Para as amostras de Si e GaAs foram experimentadas rotações de 1.000 rpm a 10.000 rpm e acelerações a partir de1.000 rps^2 até 10.000 rps^2. As condições que melhor se adaptaram foram aquelas produzidas a 2.000 rpm e 1.000 rps^2 que resultaram em filmes com espessura de 0,5 μm de espessura e as produzidas a 10.000 rpm com aceleração 5.000 rps^2 que resultaram em filmes com 0,05 μm de espessura.

A espessura destas amostras foi medida através do equipamento TALISTEP. Para o substrato de VIDRO, este equipamento continuou sendo usado.

Porém, para as amostras de SILÍCIO e GaAs passamos a controlar a espessura através da observação da coloração da amostra causada pelo processo de interferência luminosa devido a diferença de índice de refração entre o PMMA e o substrato polido de GaAs ou SILÍCIO.

A uniformidade do filme depende do tempo de rotação da amostra pois é durante este tempo que o filme toma o formato final e estabelece uma espessura definitiva devido a evaporação dos solventes da solução de elétron-resiste. Notamos após alguns experimentos que 30 s eram suficiente para este processo preliminar de evaporação dos solventes evitando que ocorram defeitos no filme durante a sua retirada da mesa giratória devido a presença de fase liquida no filme.

4.4 Secagem ("Backing")

O processo de secagem é utilizado para eliminar todos os compostos voláteis do filme de PMMA uma vez que, o processamento posterior é o de Litografia Eletrônica que utiliza uma câmara evacuada com 10^{-6} torr. Nos primeiros filmes de resiste com solvente xilol a amostra era colocada para secar em estufa durante um período de 60 min a temperatura de 90 °C. Notamos depois de alguns experimentos que os filmes de PMMA apresentavam micro trincas. Passamos a fazer a secagem então com combinações diferentes de temperaturas e tempos, variando a temperatura entre 40 °C e 90 °C e o tempo entre 5 min e 60 min. Esta tentativa nos mostrou que o tempo de secagem não precisava ser tão elevado pois os solventes evaporavam rapidamente quando se utilizava temperaturas acima da temperatura ambiente. Escolhemos a temperatura de 60 °C para realizar a secagem das amostras, embora os filmes secados durante um tempo de 5 min nas outras temperaturas não apresentassem problemas.

Para o caso do resiste híbrido de PMMA-SiO_2 existe uma recomendação específica para a secagem do resiste, pois além da eliminação dos compostos voláteis da solução de resiste polimérico existe também a necessidade de completar o processo de gelificação da SÍLICA iniciado com a adição de ácido clorídrico que funciona como um catalisador do processo de gelificação. Neste caso, passamos a usar temperatura de 90°C e experimentamos tempos a partir de 4 h. O período que se mostrou mais adequado foi o de 48 h.

4.5 Geração de padrões.

A geração de padrões consiste em criar desenhos tais como são realizados em um sistema de desenho auxiliado por computador [6] (CAD). A FIGURA 4.7 mostra um fluxograma com as operações subsequentes à geração do padrão Neste sistema, pode-se criar quaisquer formas fechadas tais como quadrados, retângulos, anéis, círculos, e uma infinidade de outras formas que podem ser desenhadas livremente. As formas são geradas em escala e pode-se controlar as formas pequenas utilizando a função de amplificação de área, quando desejado.

De acordo com a teoria exposta no CAPÍTULO 2, a dosagem de elétrons por ponto pode ser escolhida durante a geração de padrões, o que permite que se atribua dosagens diferentes para algumas áreas onde se deseja corrigir efeitos de proximidade.

Quando o padrão está pronto, o gerador permite que se realize uma simulação da transferência para se visualizar o encaminhamento que será usado durante a transferência do padrão e para que se veja a forma de varredura da figura ou das regiões (pixel).

Alguns parâmetros podem ser determinados durante a geração de padrões. O passo X e Y determina a distância entre dois pontos consecutivos nessas direções e podem variar desde 10 nm até 10.000 nm. Pode-se escolher o modo de oscilação do feixe, ou seja, se no sentido vertical ou horizontal. Determina-se também o local onde o feixe deve permanecer estacionado quando não estiver transferindo padrão.

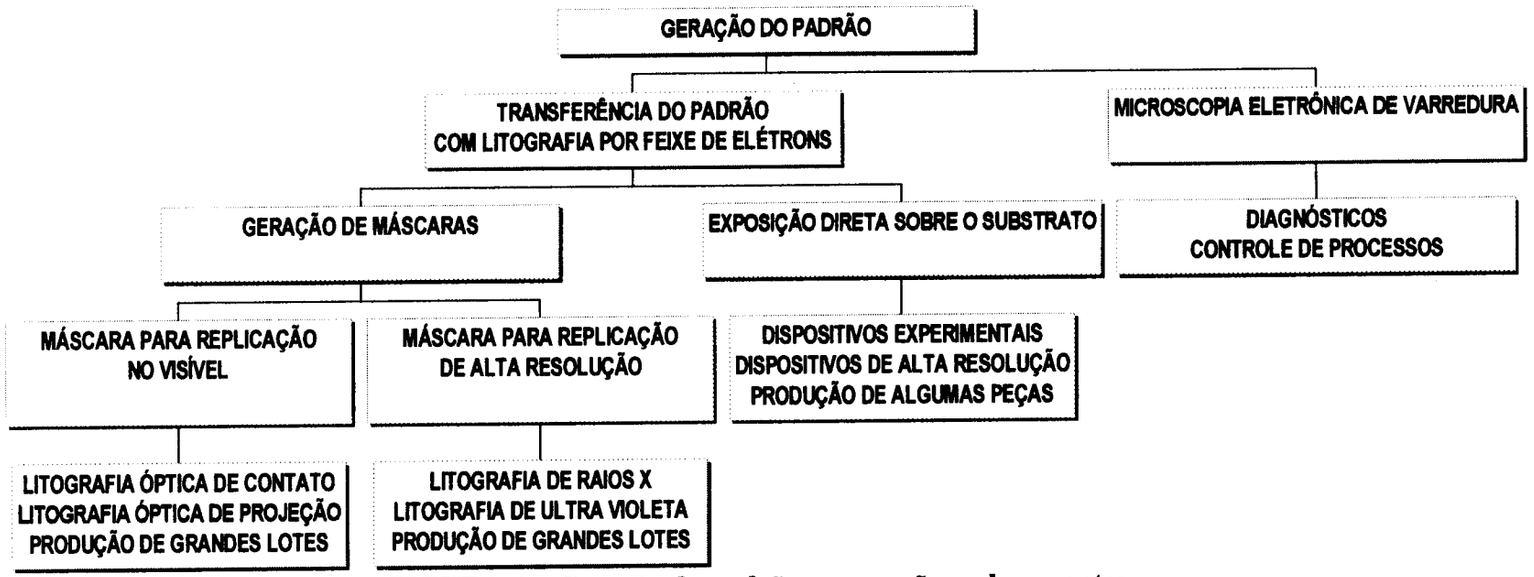


FIGURA 4.7 Geração do padrão e operações subsequentes.

4.6 Transferência de padrões

O gerador de padrões têm a capacidade de comandar o microscópio eletrônico de varredura, através de uma interface colocada em um microcomputador externo a fim de realizar a transferência dos padrões para o elétron-resiste, como pode ser visto no esquema da FIGURA 4.8. O gerador de padrões comanda a interface, que envia um sinal de voltagem para as entradas X e Y no microscópio eletrônico, para inclinar o feixe de elétrons do microscópio eletrônico na direção X ou Y.

Todos os desenhos são gerados ponto a ponto, ou seja, para se construir qualquer estrutura, o que ocorre é que o feixe de elétrons é posicionado em diversas posições X Y daquela estrutura, até realizarmos toda a estrutura. A corrente do feixe de elétrons I deve ser pré estabelecida e medida, assim como o tempo t de permanência em cada ponto. A determinação destes dois parâmetros nos fornece a dosagem eletrônica por ponto D_o [7]

$$D_o = I \,.\, t \text{ [C/s . s] [C]}$$

Quando se deseja construir uma forma geométrica usamos a dosagem eletrônica por área

$$D_a = N_p \,.\, I \,.\, t \,/\, A \text{ [C/cm}^2\text{]}$$

Com N_p sendo o número de pontos total do padrão e A a área do padrão podemos agrupar os termos N_p e t em um único termo T que é o tempo total para gerar o padrão.

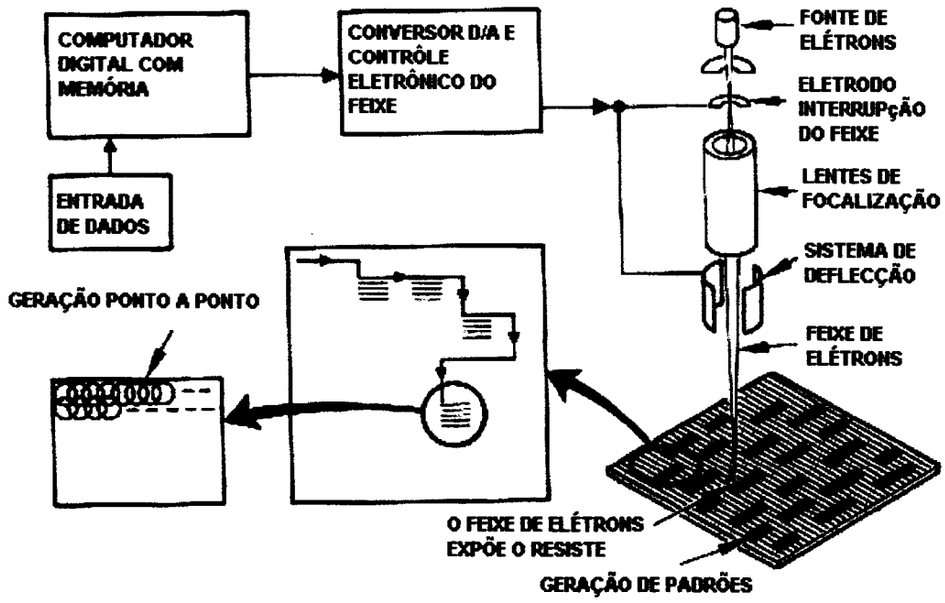


FIGURA 4.8 Esquema da tecnologia de litografia por feixe de elétrons

Para grande parte dos padrões, realizados com feixe de elétrons, é utilizada corrente da ordem de pA (10^{-12}A) e área em μm^2 (10^{-8} cm^2). Assim, a dosagem por área ou simplesmente dosagem comumente encontrada é:

$$D = I \,.\, T / A \quad [\text{pA} \,.\, \text{s} / \mu\text{m}^2]\ [10^{-12}\ \text{A} \,.\, \text{s} / 10^{-8}\ \text{cm}^2]\ [100 \,.10^{-6}\ \text{C} / \text{cm}^2]\ [100\ \mu\text{C/cm}^2]$$

Suponhamos que se queira realizar uma linha com espessura de 100 nm. A estrutura mais simples de se realizar com o gerador de padrões é a linha de passo único

em uma das direções, ou X ou Y. A FIGURA 4.9 mostra um esquema de como é gerada essa linha. Note que o diâmetro gerado por cada ponto é igual ao diâmetro da linha, ou seja, 100 nm e um erro de 10% neste diâmetro implica em aumento de 10 nm na espessura da linha, o que corresponde a 10% da espessura da linha.

Se quisermos dar mais precisão na construção de uma linha, devemos realizá-la com passos múltiplos. Assim, podemos diminuir a dosagem por ponto e construirmos a linha em cinco passos. A FIGURA 4.10 mostra como é realizado este padrão. Note que o diâmetro gerado por cada ponto deve ser de aproximadamente 1/5 da espessura da linha ou seja de 20 nm e um erro de 10% no diâmetro da linha implicará em um aumento na espessura da linha da ordem de 2 nm, o que corresponde a 2% da espessura da linha.

Desta forma, quanto mais passos forem realizados para a construção de uma linha, menores serão os erros finais. No entanto, deverá ser utilizada uma dosagem menor por ponto e um maior número de pontos, o que implica em um tempo maior para a realização de um padrão com o mesmo tamanho.

Como exemplo, observe que os tempos necessários para gerar o padrão da FIGURA 4.11 utilizando passos de 1 μm e 5 μm, são respectivamente de 55 min e 13 min.

Um outro parâmetro importante na transferência de padrões é a escolha do tempo de permanência do feixe, em cada ponto, para que a dosagem possa ser modificada, utilizando-se a mesma corrente. Quando se deseja manter a corrente do feixe e aumentar a dosagem, devemos aumentar o tempo t de permanência do feixe em cada ponto.

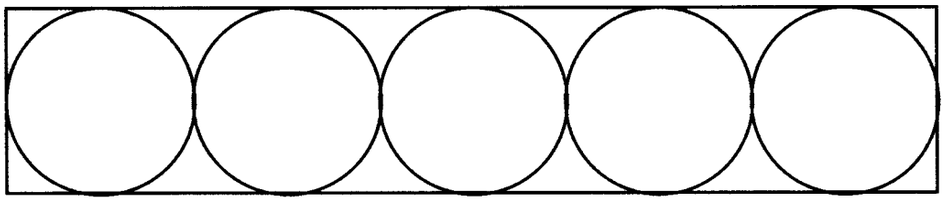


FIGURA 4.9 Ilustração de uma linha de 100 nm gerada com um padrão de passo único de 100 nm.

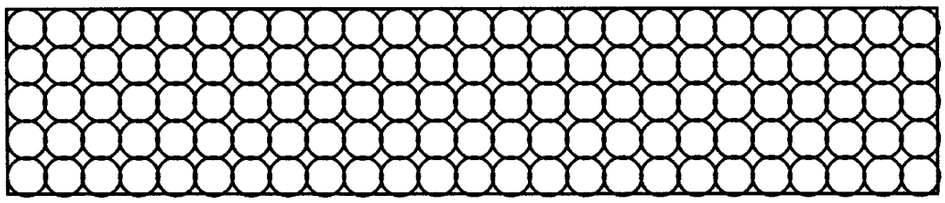


FIGURA 4.10 Ilustração de uma linha de 100 nm gerada com um padrão de cinco passos de 20 nm.

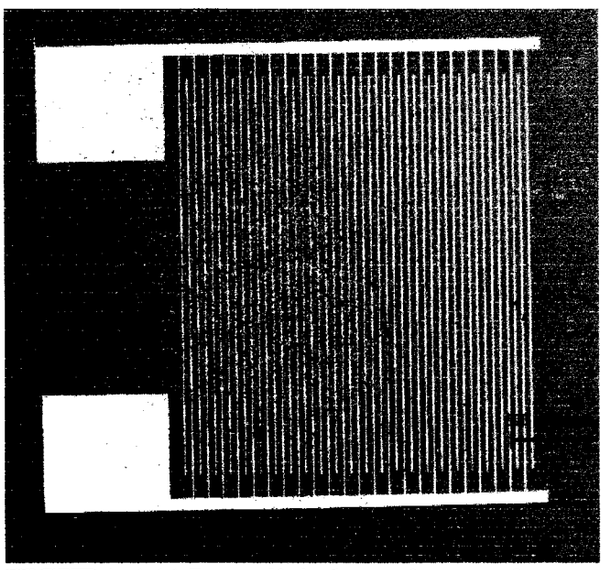


FIGURA 4.11 Inter digital gerada em substrato cerâmico.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

De outra forma, o software de geração dos padrões permite alterar a dosagem através da mudança de porcentagens do tempo *t*. Assim, se desejamos aumentar a dosagem em 10% para uma parte do padrão, basta fornecer esta informação ao software, que este aumentará em 10% o tempo de permanência do feixe sobre cada ponto.

A FIGURA 4.12 apresenta o resultado da litografia em um quadrado com diversas dosagens eletrônicas diferentes.

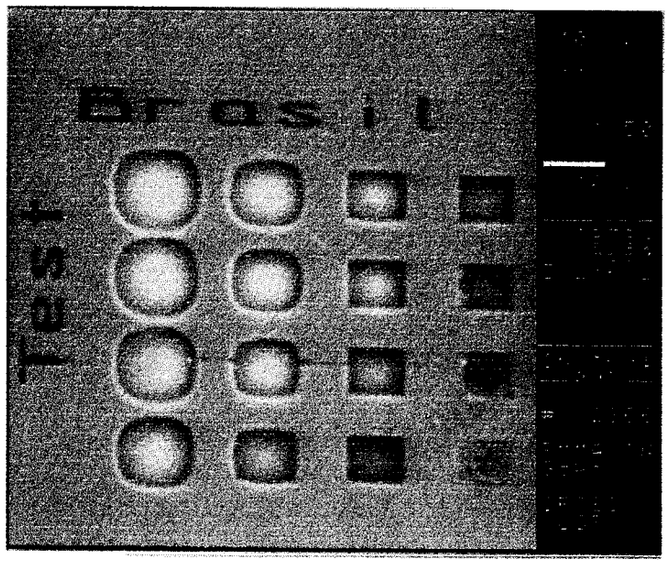


FIGURA 4.12 Teste realizado com o sistema PROXY da RAITH [6] mostrando a possibilidade de geração de padrões de letras e quadrados com diversas dosagens eletrônicas.

4.7 Procedimentos para transferência de padrões

A amostra com o filme de elétron-resiste foi colocada dentro da câmara de vácuo do microscópio eletrônico de varredura marca ZEISS modelo DSM 960, mostrado nas FIGURAS 4.13 e 4.14e a câmara de vácuo evacuada, até um vácuo de 10^{-4} Torr. Neste vácuo, pode-se ligar a voltagem de aceleração do feixe de elétrons e a corrente do filamento. Nesta fase inicial, tomou-se o cuidado de não deixar o feixe sobre a amostra para que a mesma não iniciasse o processo de exposição ao feixe, e quando foi necessário visualizar a amostra para alinhamento dos padrões a serem transferidos utilizou-se um feixe com uma corrente baixa da ordem de 5 pA .

Medida da corrente do feixe de elétrons. A corrente do feixe foi medida com uma gaiola de Faraday colocada na mesa do microscópio e ligada a um dispositivo de medição da corrente que passa pela mesa do microscópio. Com o aprisionamento da corrente do feixe na gaiola de Faraday, toda a corrente do feixe é direcionada para o medidor e tem-se então o valor da corrente do feixe.

Alinhamento do feixe no centro da Hall Barr. Usando-se uma corrente baixa (5 pA) faz-se a aproximação da amostra até uma posição na extremidade da amostra que não faça parte da região onde se deseja fazer a exposição.

Nesta posição, muda-se a corrente para a corrente de exposição e faz-se a focalização da superfície para garantir que o diâmetro do feixe usado seja o mínimo possível para aquela corrente que está sendo utilizada.

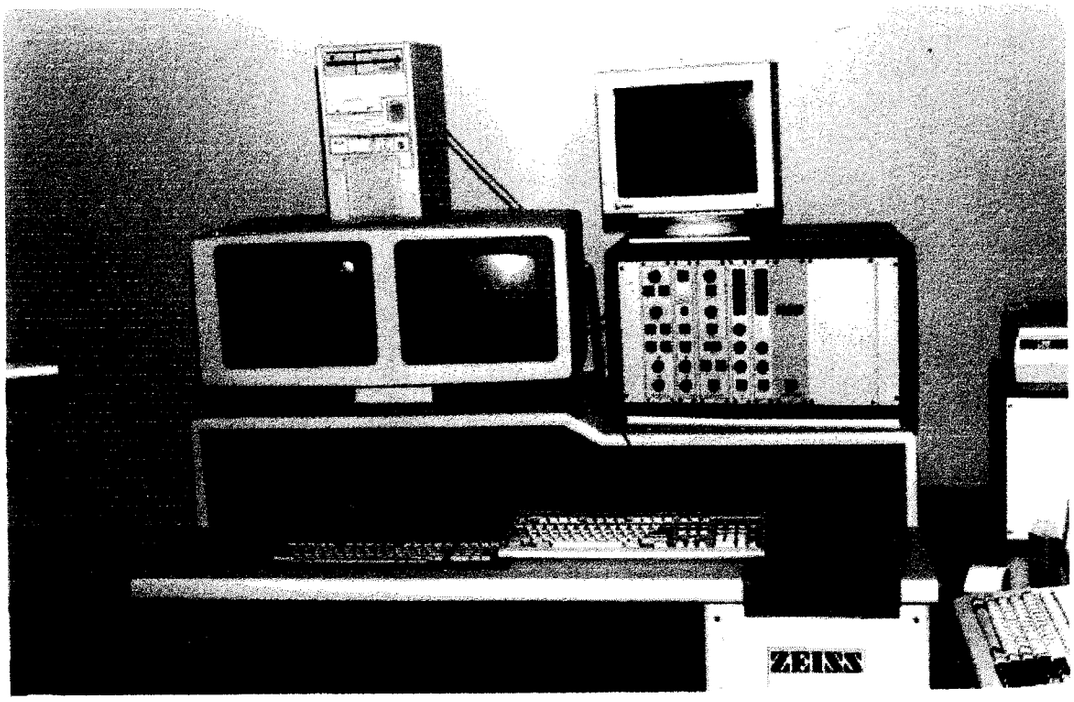


FIGURA 4.13 Gabinete de comando do microscópio eletrônico de varredura.

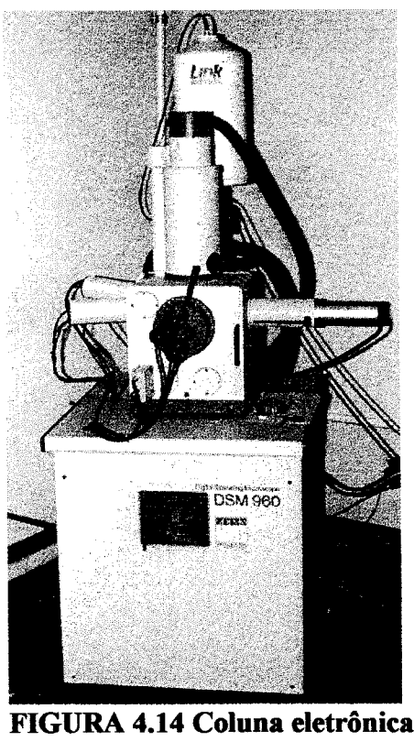


FIGURA 4.14 Coluna eletrônica do microscópio eletrônico de varredura.

A corrente do feixe é diminuída para que seja feito o posicionamento da amostra até o local onde vai ser feita a exposição ao feixe, ou seja, o centro da Hall Barr. A corrente é aumentada para o valor da corrente de exposição e expomos o local desejado. Desligamos a corrente do filamento, desligamos a voltagem de aceleração do feixe e quebramos o vácuo da câmara para retirada da amostra.

4.8 Revelação do Filme de PMMA

A revelação foi feita, mergulhando-se a amostra em uma solução de revelação durante um certo tempo e retirando-se dali e mergulhando-se em outra solução para interromper o processo de revelação. Fizemos a revelação do filme de resiste em diversas soluções de metil isobutil cetona (MIK) / álcool isopropilico (IA) usando desde a MIK pura até soluções de MIK 1:20 IA de acordo com o exposto no CAPÍTULO 2.

Para o caso dos filmes de espessuras maiores, as soluções mais concentradas de MIK se mostraram mais apropriadas por removerem toda a área exposta, sem deixar resíduos, já as soluções menos concentradas de MIK, quando usadas em filmes de espessura elevada (mais de 1.000 nm) não removeram a totalidade da área exposta. No entanto, em filmes mais finos as soluções mais concentradas de MIK alargaram as áreas expostas, aumentando a área revelada. Para estes casos de filmes finos as soluções menos concentradas de MIK se mostraram mais eficientes e precisas.

Em combinação com este processo de escolha da concentração da solução, fizemos várias tentativas com tempos de revelação diferentes deste 5 s até 5 min. A combinação entre tempo de revelação e concentração da solução que se mostrou melhor

para os experimentos que nós fizemos, foi a solução de MIK 1:8 IA e o tempo de revelação de 30 s. O processo de revelação é interrompido mergulhando-se a amostra em IA puro durante 30 s.

Os fatores tempo e concentração são muito importantes e se deve encontrar, para cada grupo de amostras, a combinação ideal para eles, através de pequenas variações em ambos.

4.9 Ataque Químico (etching)

Após ter sido transferido o padrão para o filme de resiste e este ter sido revelado, o substrato apresentou regiões protegidas pelo resiste e regiões descobertas. Nestas regiões descobertas realizamos a modificação do substrato através de ataque químico com substâncias que reagem com o substrato e não com o filme de resiste.

Nos experimentos realizados, o substrato mais usado para transferência de padrões, através de ataque químico, foi a heteroestrutura de GaAs/AlGaAs descrita no CAPÍTULO 3.

Para este substrato, são usadas diversas soluções de H_2SO_4 (ácido sulfúrico), H_2O_2 (água oxigenada) e H_2O que ataca o substrato de GaAs/AlGaAs preferencialmente na direção [100]. A proporção utilizada depende da amostra a ser processada. Como exemplo típico, temos a solução 1 : 8 : 8 respectivamente de H_2SO_4 , H_2O_2 e H_2O . O ataque químico foi realizado a uma temperatura de 0°C onde a taxa de ataque é de 3 μm/min. A FIGURA 4.15 mostra o resultado desse ataque químico sobre uma amostra de heteroestrutura AlGaAs/GaAs.

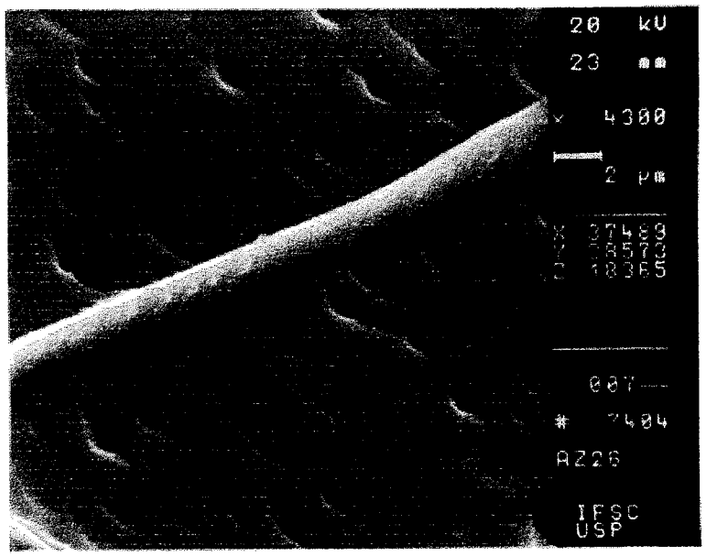


FIGURA 4.15.a Resultado do ataque químico realizado em heteroestrutura de GaAs/AlGaAs mostrando um fio com largura 0,5 µm e altura 2 µm.

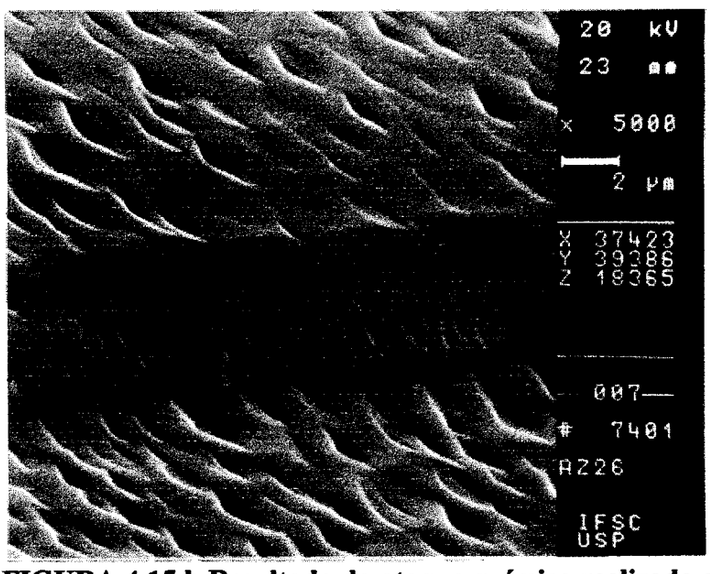


FIGURA 4.15.b Resultado do ataque químico realizado em heteroestrutura GaAs/AlGaAs mostrando um fio com largura 4 µm e altura 4 µm.

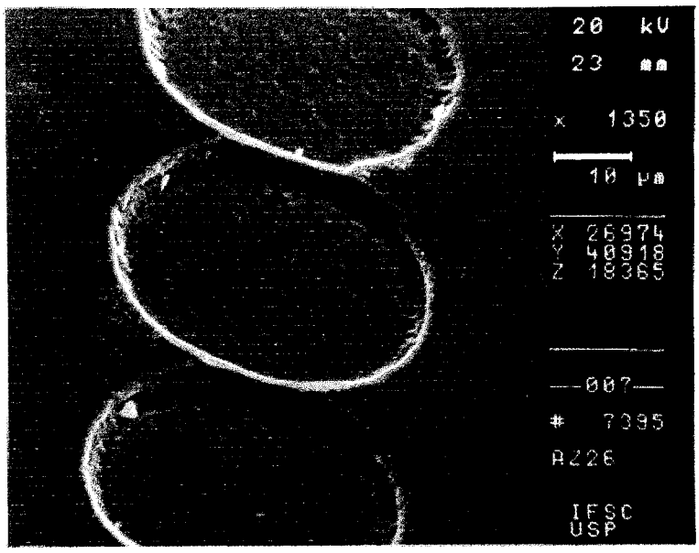


FIGURA 4.15.c Resultado do ataque químico realizado em heteroestrutura GaAs/AlGaAs mostrando o formato trapezoidal da estrutura entre os círculos.
FIGURA 4.15 Resultado do ataque químico na região ativa (central) do Hall barr de uma amostra de AlGaAs/GaAs.

4.10 "Lift Off"

O processo de "lift off" foi realizado em diversas etapas para que a retirada do PMMA não prejudicasse as trilhas que se desejava ficarem sobre o substrato. Como o solvente do PMMA utilizado foi a acetona, usou-se soluções de acetona em álcool etílico nas proporções de 20%, 40%,60%,80% e 100% deixando-se a amostra em cada etapa destas, durante 30 min. Em algumas amostras, onde as estruturas eram muito pequenas, houve a necessidade de uma etapa suplementar. Essa etapa suplementar foi realizada em acetona em ebulição (cerca de 65°C) durante alguns segundos. Se ainda assim o PMMA não se desprendesse da amostra, colocava-se a amostra num banho de acetona num equipamento de ultra som. Este procedimento foi suficiente para realizar todos os "lift off" necessários durante os experimentos.

BIBLIOGRAFIA 4

[1] DECKMAN, H. W.; DUNSMUIR, J. H., PMMA electron resists with narrow molecular weight distribution, *J. Vac. Sci. Technol. B,* v. 1(4), p. 1166, 1983

[2] ZELINSKI, B. J. J.; FABES, B.D..; WEISENBACH, L.; ZAUGG, T. C., In: Sol-gel processing of passive components for integrated optics, ed. HENCH, L. L.; WEST, J. K., Chemical Processing of Advanced Material, John Wiley and Sons, 1992.

[3] LI, X.; KING, T. A .; PALLIKARI-VIRAS, F., Caracteristics of composites based PMMA modified gel silica glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids,* v. 170, p.243, 1994.

[4] LANDRY, C. J. T.; COLTRAIN, B. K.; BRADY, B. K., In situ polymerization of tetraethoxysilane in poly(methyl methacrylate): morphology and dynamic mechanical properties, *Polymer,* v. 33, n. 7, p. 1486, 1992.

[5] LANDRY, C. J. T.; COLTRAIN, B. K.; WESSON, J. A .; LIPPERT, J. L., In situ polymerization of tetraethoxysilane in polymers: chemical nature of the interactions, *Polymer,* v. 33, n. 7, 1992

[6] RAITH GMBH, Proxy Writer, E-Beam lithography system, catálogo do fornecedor.

[7] NASTAUSHEV, Y. N, Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia, comunicação verbal.

CAPÍTULO 5

ESTRUTURAS DE INTERESSE PREPARADAS ATRAVÉS DA LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS

INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os diversos estudos realizados, utilizando-se a litografia por feixe de elétrons [1] em diversos substratos tais como VIDRO, ALUMINA, PRATA, GaAs assim como sobre heteroestruturas de GaAs/AlGaAs. Serão apresentados os estudos feitos com o elétron-resiste de PMMA e com o elétron-resiste híbrido de PMMA/SiO_2.

5.1 Estudo sobre a influência da espessura do filme na sensibilidade e resolução do elétron-resiste de PMMA depositado em substrato de GaAs.

Investigamos a sensibilidade e a resolução do elétron-resiste de PMMA para a preparação de "antidots" no filme polimérico depositado sobre substrato de GaAs. Preparamos a amostra usando a solução de elétron-resiste e o "spin coating" conforme CAPÍTULO 4.

O filme depositado, logo após a solução ficar pronta, resultou em uma espessura de 50 nm. Deixamos a solução à temperatura ambiente (20 a 25 °C) durante 24 horas para verificar a modificação da viscosidade. O resultado foi um aumento na viscosidade, da solução devido a evaporação dos solventes. O filme depositado após esse aumento de viscosidade resultou em uma espessura de 500 nm. As espessuras foram medidas através do medidor de espessuras da marca TALISTEP. A espessura do filme pode também ser controlada visualmente pela coloração vermelha, verde, amarela ou violeta, devido ao efeito de interferência da luz.

A exposição do filme foi realizada no microscópio eletrônico, usando-se uma corrente do feixe desde 1pA até 100pA. Foi exposta um matriz de 512x512 pontos em diferentes campos, variando entre 1728 μm e 8,64 μm o que corresponde a amplificações de 50 a 10.000 vezes respectivamente e implica que o período entre os pontos variou entre 3.375nm e 16nm. O tempo de exposição variou de 4μs até 400μs. A revelação foi feita conforme capitulo 4.

Na amostra com filme de elétron-resiste de espessura 500nm, a melhor resolução encontrada foi de 100nm usando-se um período de 200nm conforme pode ser observado na FIGURA 5.1.

Na amostra com filme de elétron-resiste de espessura 50nm, a melhor resolução encontrada foi de 28 nm usando-se um período de 120nm mostrado na FIGURA 5.2.

Este estudo mostrou a possibilidade de se obter resolução de até 28 nm usando-se um microscópio eletrônico de varredura de uso geral. Mostrou ainda a dependência entre a espessura e a resolução uma vez que no filme de menor espessura conseguiu-se diâmetros de pontos ("anti dot" ou furo) menores do que no filme mais espesso.

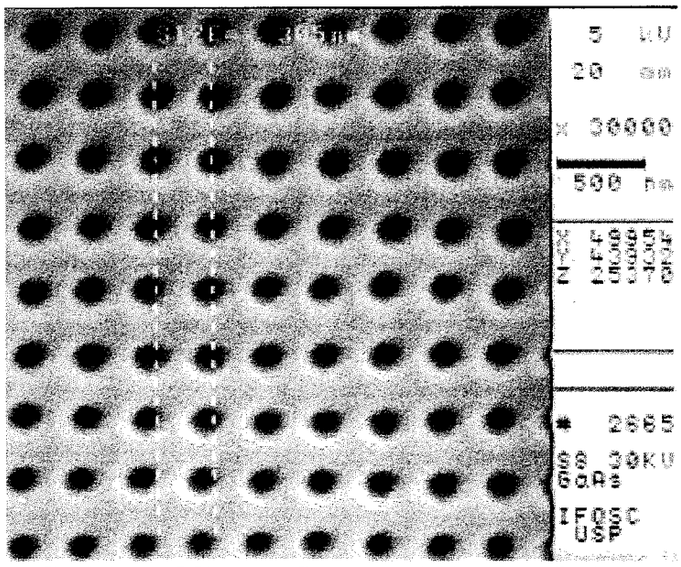


FIGURA 5.1 Micrografia de PMMA sobre GaAs mostrando pontos com diâmetro 100 nm e período 305 nm; D = 33,6 fC.

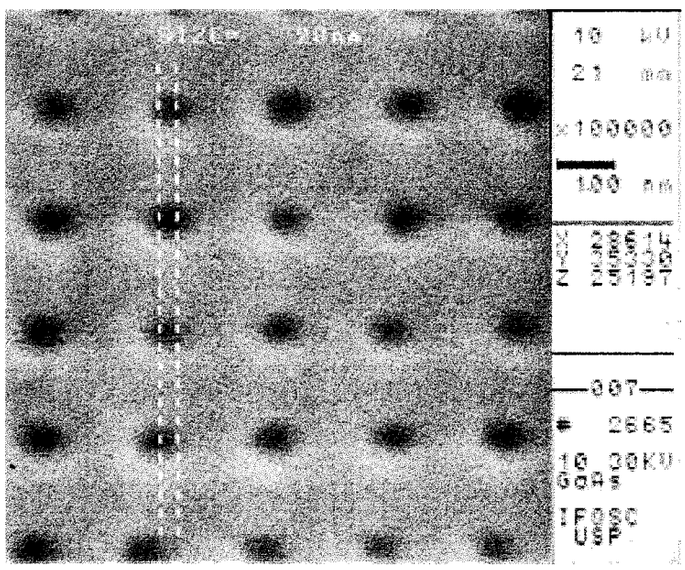


FIGURA 5.2 Micrografia de PMMA sobre GaAs mostrando pontos com diâmetro 28 nm e período 120 nm; D = 6 fC.

Outra dependência mostrada é que o filme mais fino tem maior sensibilidade, uma vez que é necessária uma dosagem muito menor para gerar furos com diâmetros semelhantes.

5.2 Estudo do efeito de proximidade externo no elétron-resiste de PMMA sobre GaAs. [2]

Foram realizados alguns experimentos para mostrar a influência do efeito de proximidade. Para mostrar a influência do efeito de proximidade externo e o que ele ocasiona na amostra, construímos uma matriz de pontos próximos como aparece na FIGURA 5.3. Nota-se que os pontos da parte central desta figura são maiores do que os da periferia. Este fenômeno é explicado pelo efeito de proximidade externo uma vez que os elétrons retro-espalhados pelo substrato ajudam na degradação do PMMA das regiões vizinhas a cada ponto. Como os pontos da periferia têm menos pontos vizinhos, estes estarão menos sujeitos ao efeito de proximidade externo.

A FIGURA 5.4 mostra um caso extremo do efeito de proximidade externo onde o excesso de dosagem leva à revelação total da parte central da matriz de pontos. Este efeito pode ser útil quando se quer gerar formas quadradas ou seja, quando se deseja que os pontos aumentem até se juntarem formando um padrão de forma quadrada ou retangular.

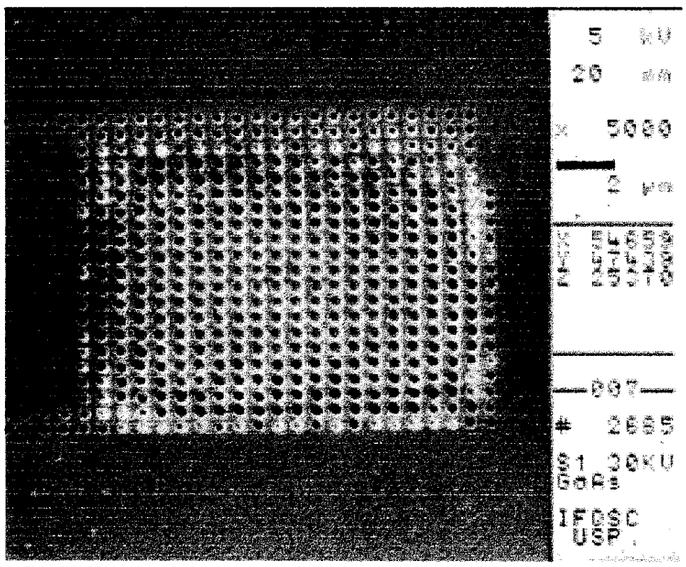


FIGURA 5.3 Micrografia de PMMA sobre GaAs mostrando um caso do efeito de proximidade externo entre os pontos.

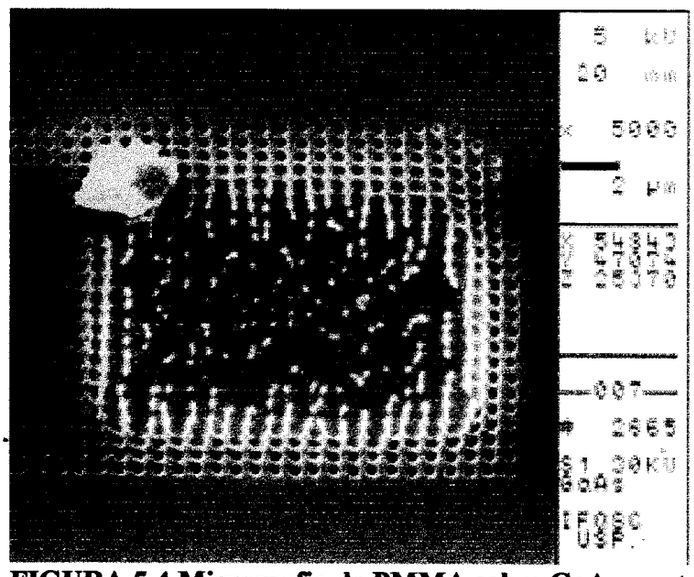


FIGURA 5.4 Micrografia de PMMA sobre GaAs mostrando um caso extremo do efeito de proximidade externo entre os pontos.

5.3 Estudo do efeito de proximidade interno em elétron-resiste de PMMA sobre GaAs

Para este estudo, foram feitas várias matrizes de furos com período de 4000nm. Para as condições do ensaio o fabricante do MEV especifica um diâmetro de 20nm para o feixe focado na superfície da amostra. No entanto, observamos que o diâmetro do furo da FIGURA 5.5 é de 500nm, o que mostra que houve um espalhamento do feixe ao longo da espessura do elétron-resiste. Na FIGURA 5.6 usou-se uma dosagem maior e obteve-se um diâmetro de 1000nm. Observe que não houve influência de um ponto sobre os demais da mesma matriz uma vez que todos eles têm o mesmo diâmetro independente da sua posição na matriz, de pontos. Eles permanecem uniformes tanto na FIGURA 5.5 como na FIGURA 5.6. Isto ocorre, porque a distância entre eles é muito grande e não existe influência do efeito de proximidade externo. Apenas o efeito de proximidade interno influencia o aumento do diâmetro dos furos.

A FIGURA 5.7 mostra uma transição entre anti pontos e área totalmente revelada para pontos, devido ao aumento da dosagem provocado pelo efeito de proximidade externo, que aumenta o diâmetro dos anti pontos até isolar ilhas de elétron-resiste que perdem a adesividade na direção do centro da matriz , da mesma forma que na FIGURA 5.4.

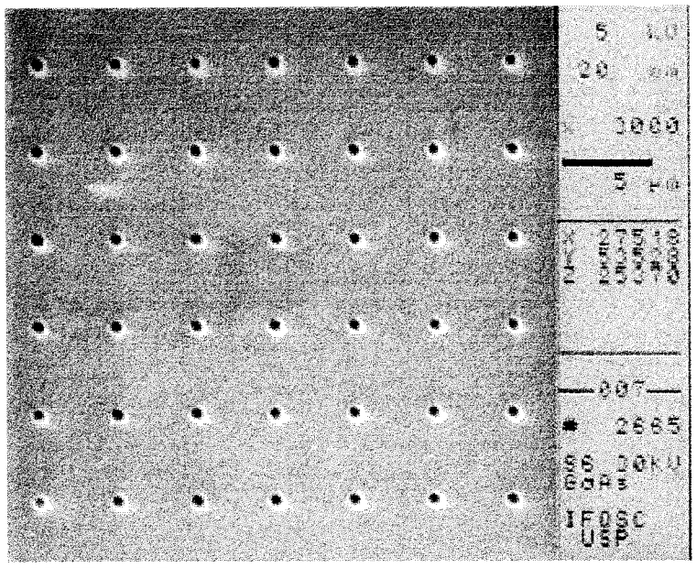


FIGURA 5.5 Micrografia de PMMA sobre GaAs mostrando pontos com diâmetro 500 nm e período 4000 nm.

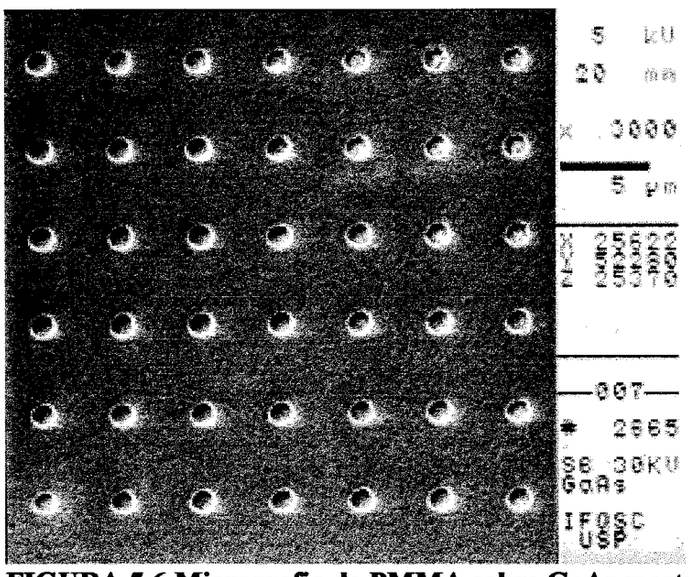


FIGURA 5.6 Micrografia de PMMA sobre GaAs mostrando pontos com diâmetro 1000 nm e período 4000 nm.

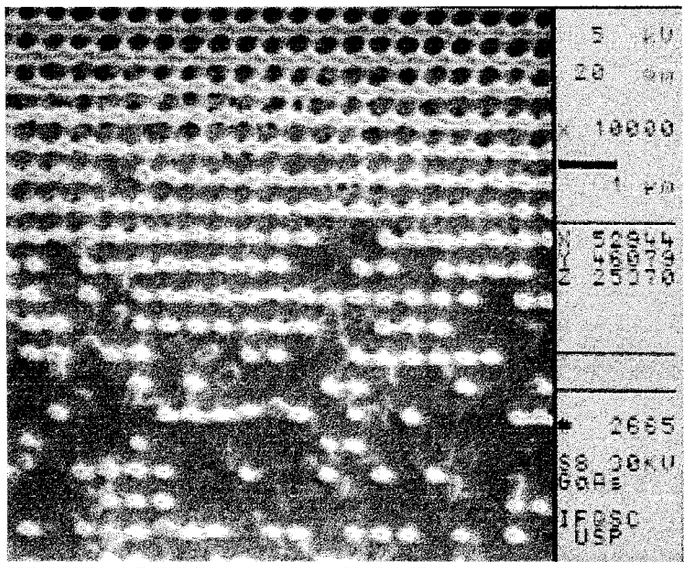


FIGURA 5.7 Micrografia de PMMA sobre GaAs mostrando a transição entre furos e área totalmente revelada devido a influência diferencial do efeito de proximidade.

5.4 Estudo sobre a correção de formas e fabricação de inter-conecções metálicas usando resiste de PMMA sobre GaAs e o processo de lift off de Au. [3] [4]

O principal problema para a microeletrônica moderna é a correção dos defeitos e a modificação da topologia. A técnica de litografia por feixe de elétrons focados nos dá a possibilidade única de efetuarmos essas correções em escala nanométrica e micrométrica. A proposta deste trabalho foi encontrar a corrente do feixe ótima e a dosagem para promover correções em substratos de GaAs. A largura mínima de linha que fizemos foi de 200 nm. Esta técnica não danifica o substrato e é suficiente para a exposição do elétron-resiste.

O microscópio eletrônico de varredura nos dá a oportunidade de observar a superfície dos substratos recoberta com polímero sem ocasionar a sua exposição, desde que usemos uma pequena corrente e voltagem no feixe de elétrons. Este fato muitas vezes é importante para o posicionamento do carro porta amostra, o que nos permite encontrar alguns defeitos na superfície de substratos tais como linhas metálicas quebradas e furos. Assim, podemos localizar qual a área exata onde é necessária a correção. Escolhemos então, a forma da correção (linha, ponto, área retangular, etc.) que necessitamos, e o local exato onde ela deve ser aplicada. Essa área será submetida ao processo de litografia eletrônica e "lift off". Da mesma forma, podemos realizar interconecções metálicas adicionais para modificar a forma de operação dos dispositivos eletrônicos.

O microscópio utilizado e o método de preparação e recobrimento do substrato de GaAs foram os mesmos procedimentos apresentados no CAPÍTULO 4. Os padrões podem ser gerados diretamente na tela do microscópio eletrônico digital ou através de um gerador de padrões. Neste trabalho, investigamos as condições para produção de correções em forma de linhas, usando os recursos de um programa para a geração do padrão de varredura das linhas. O padrão consistiu de pontos, cujo período no eixo Y é muito pequeno (50nm) e no eixo X, mais distante (700nm ou mais). A área é escolhida, utilizando-se uma dosagem eletrônica pequena (dosagem = tempo por ponto X corrente do feixe, D = t i) o que é conseguido, usando-se uma varredura rápida (tempo por ponto t=0,0038ms) e uma vez localizado o defeito, submetemos aquela área à exposição com um tempo por ponto maior (0,38 a 1,3ms para o microscópio e de 4 ou 8 ms para o microcomputador para comando externo). Após a

revelado conforme descrito no CAPÍTULO 4. A amostra foi então metalizada com uma camada de ouro de 20nm de espessura. O polímero é então removido deixando-se a amostra em repouso em acetona durante 15min. O resultado são as linhas de ouro colocadas nos locais desejados.

As FIGURAS 5.8, 5.9 e 5.10 mostram o resultado da litografia realizada com o padrão gerado através de uma interface de comando de varredura externo ao microscópio. As linhas podem ser produzidas com períodos e larguras variados. A FIGURA 5.11 mostra o resultado do processo de lift off.

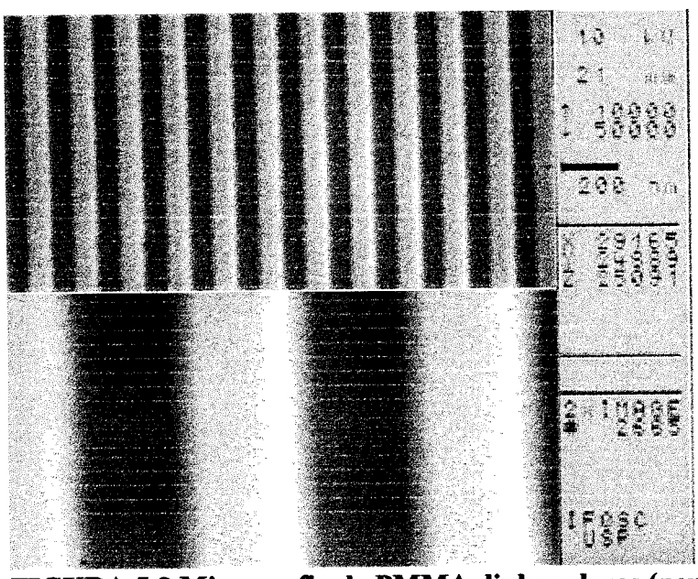


FIGURA 5.8 Micrografia de PMMA, linhas claras (período 776 nm) sobre GaAs, linhas escuras (largura 331 nm); t = 8 ms; I =2,5 pA; D = 20 fC.

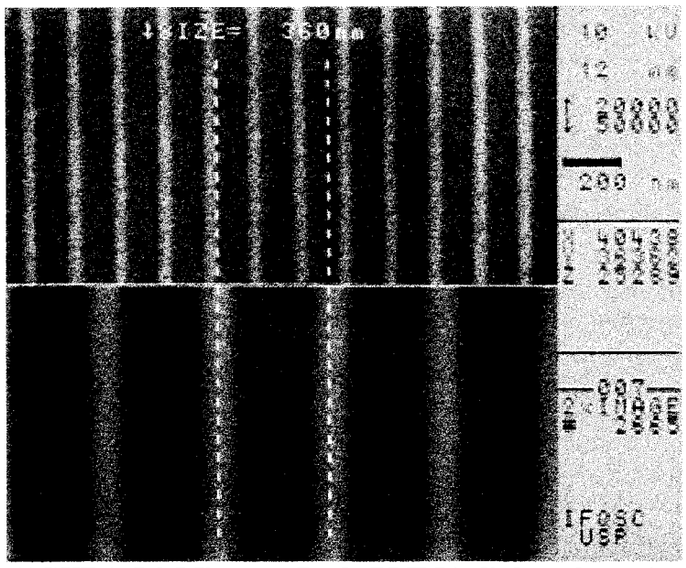


FIGURA 5.9 Micrografia de PMMA, linhas claras (período 360 nm) sobre GaAs, linhas escuras (largura 250 nm); t = 8 ms; I = 1 pA; D = 8 fC.

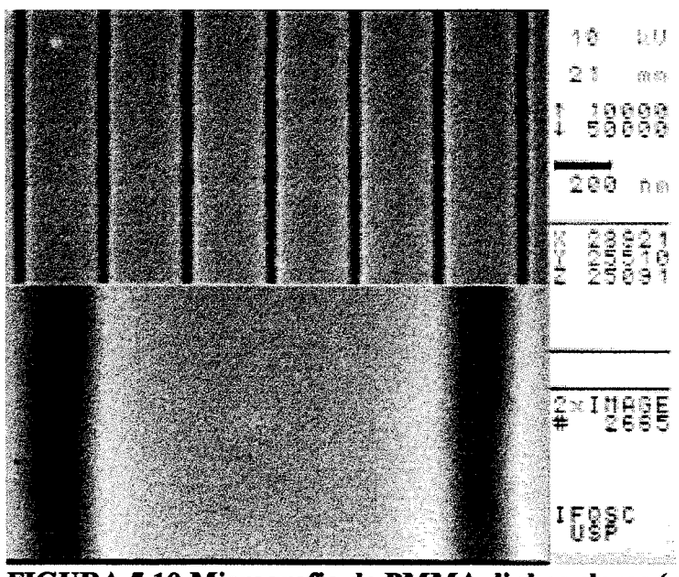


FIGURA 5.10 Micrografia de PMMA, linhas claras (período 1410 nm) sobre GaAs, linhas escuras (largura 180 nm); t = 8 ms; I =2,5 pA; D = 20 fC.

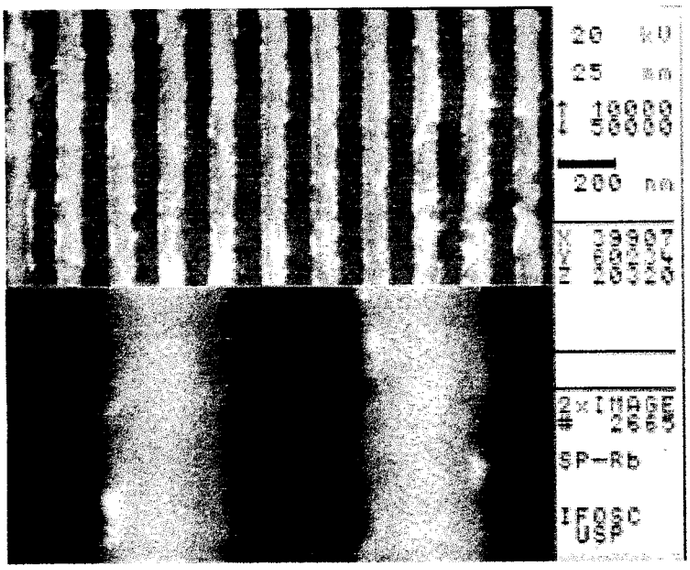


FIGURA 5.11 Micrografia de ouro, linhas claras (período 776 nm) sobre GaAs, linhas escuras (largura 450 nm); t = 8 ms; I =2,5 pA; D = 20 fC.

5.5 Estudo de litografia eletrônica em elétron-resiste de PMMA sobre substrato de VIDRO [5]

As amostras foram preparadas de acordo com os procedimentos descritos no capítulo 4, porém, utilizando-se substrato de vidro. As FIGURAS 5.12, 5.13 e 5.14 mostram as imagens de MEV de furos com período de 640 nm desenvolvidos usando-se uma corrente de I = 300 pA. A sequência mostra a variação do diâmetro dos furos de acordo com a variação do tempo de exposição. Observando-se as FIGURAS 5.12, 5.13 e 5.14 notamos que o aumento do tempo de exposição exerce uma influência no diâmetro final dos furos devido a modificação da dosagem por furo.

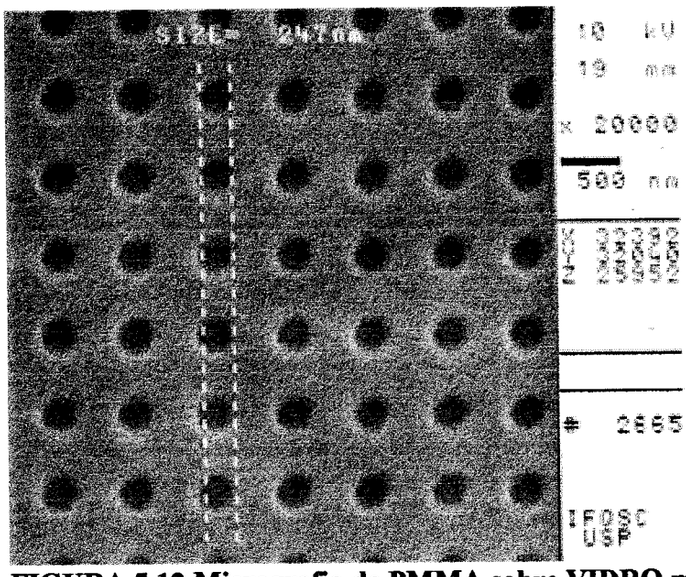


FIGURA 5.12 Micrografia de PMMA sobre VIDRO mostrando pontos com diâmetro 247 nm e período 640 nm; t = 0,38 ms; I = 300 pA; D = 114 fC.

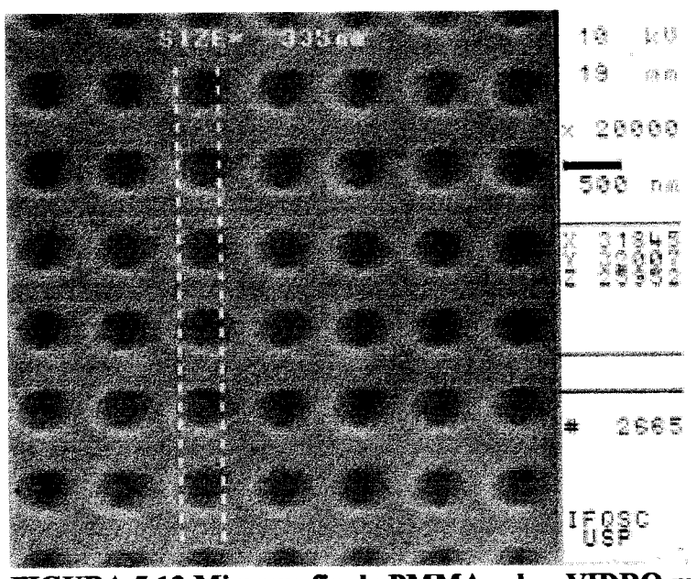


FIGURA 5.13 Micrografia de PMMA sobre VIDRO mostrando pontos com diâmetro 335 nm e período 640 nm; t = 0,67 ms; I = 300 pA; D = 201 fC.

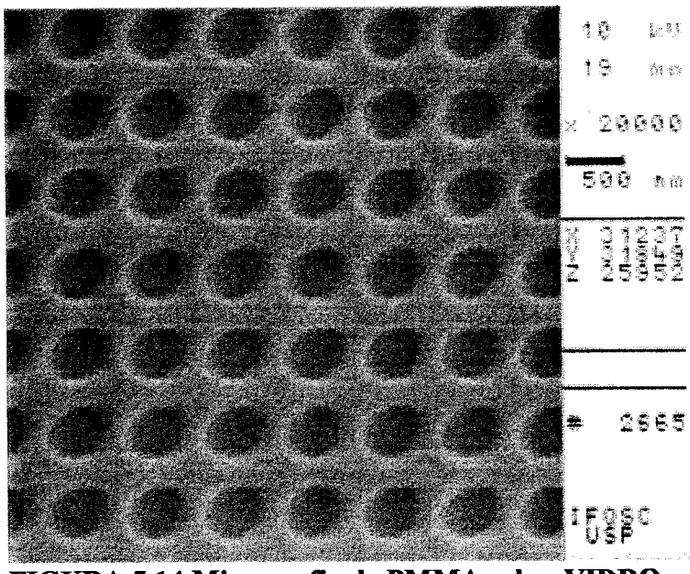


FIGURA 5.14 Micrografia de PMMA sobre VIDRO mostrando pontos com diâmetro 500 nm e período 640 nm; t = 1,23; I = 300 pA; D = 369 fC.

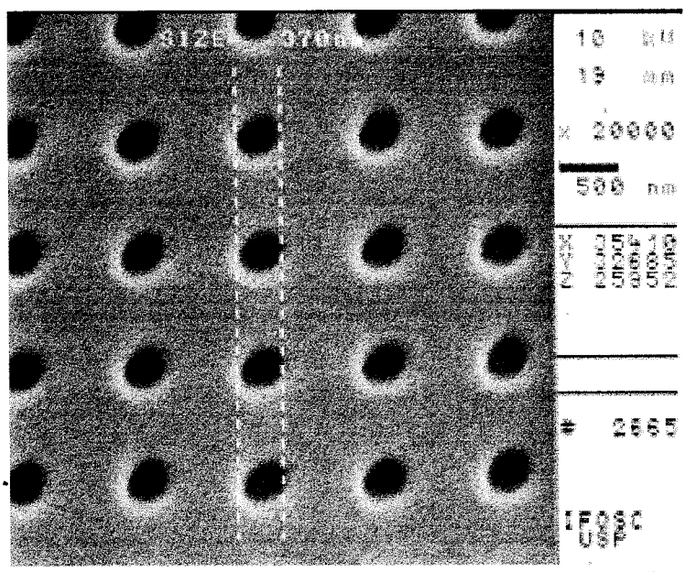


FIGURA 5.15 Micrografia de PMMA sobre VIDRO mostrando pontos com diâmetro 370 nm e período 888 nm; t = 1,23 ms; I = 300 pA; D = 369 fC.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Para os três experimentos foi usada a mesma corrente de 300 pA e a mesma amplificação. Nota-se o aumento do diâmetro dos antipontos com o aumento do tempo de exposição.

As FIGURAS 5.15, 5.16 e 5.17 mostram as imagens de MEV de antipontos desenvolvidos em elétron-resiste de PMMA sobre vidro. Na FIGURA 5.15 podemos notar a influência do efeito de proximidade externo, quando se utiliza a mesma corrente e o mesmo tempo de exposição daquele utilizado na FIGURAS 5.14 observamos uma diminuição do diâmetro do

antiponto de 500 nm para 370 nm devido ao aumento do período entre os antipontos de 640 nm para 888 nm, diminuindo assim a influência do efeito de proximidade externo. Na FIGURA 5.16 podemos notar a influência da corrente do feixe, quando, utilizando-se o mesmo período daquele utilizado na FIGURA 5.14 observamos uma diminuição do diâmetro do antiponto de 500 nm para 194 nm devido a diminuição da corrente de 300 pA para 100 pA. As FIGURAS 5.17 e 5.18 mostram a tendência de formação de linhas na direção da varredura do feixe de elétrons devido a ausência de um interruptor magnético (beam blanker) capaz de evitar a exposição do elétron-resiste entre dois pontos consecutivos.

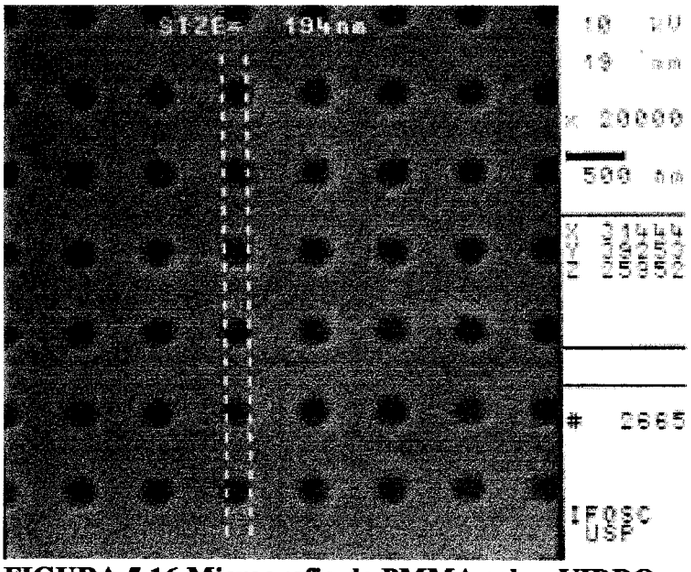


FIGURA 5.16 Micrografia de PMMA sobre VIDRO mostrando pontos com diâmetro 370 nm e período 640 nm; t = 1,23 ms; I = 100 pA; D = 123 fC.

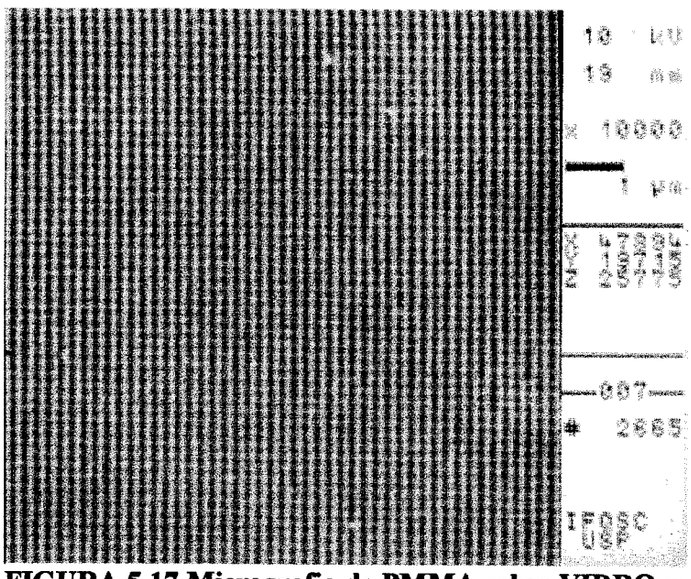


FIGURA 5.17 Micrografia de PMMA sobre VIDRO mostrando a tendência de formação de linhas na direção de varredura.

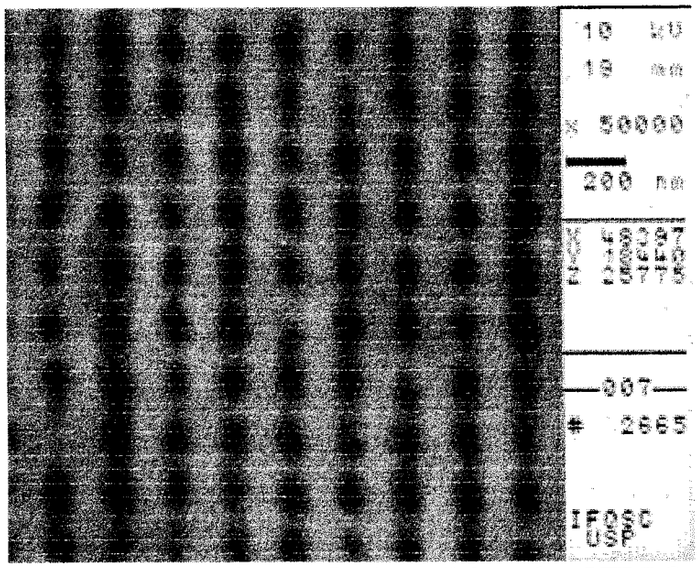


FIGURA 5.18 Micrografia de PMMA sobre VIDRO mostrando a tendência de formação de linhas na direção de varredura.

5.6 Estudo de litografia eletrônica em elétron-resiste de filmes híbridos de PMMA-SiO_2 sobre substrato de vidro [6]

Este trabalho descreve a preparação de filmes finos híbridos PMMA-Silica depositados sobre um substrato de vidro e mostra a possibilidade de uso desses filmes para obtenção de litografia por feixe de elétrons (EBL). A utilização de um filme fino híbrido polímero/sílica na geração de padrões para litografia sobre vidro é uma tentativa de possibilitar a geração de padrões e delimitar regiões isolantes de SiO_2 , em dispositivos eletrônicos sem processos intermediários de ataque químico.

Investigamos a preparação de filmes com porcentagens diferentes de sílica para verificar a concentração que poderia ser usada na geração dos padrões.

Usando-se a solução descrita no capítulo 4 recobrimos o substrato de vidro através de centrifugação (spin coating) a 10.000 rpm por 30 segundos. O filme híbrido sobre o vidro foi então colocado em uma estufa a 70°C durante 24 horas para secar o solvente do PMMA e para completar o processo de gelificação da sílica.

Submetemos então o filme ao processo de litografia eletrônica para estudar as condições ideais de dosagem eletrônica para produção de uma matriz de antipontos (antidots).

As FIGURAS 5.19, 5.20 E 5.21 mostram que nos filmes híbridos com concentração de SiO_2 variando entre 30 e 50% em peso, aparece uma rede de SiO_2 nos pontos revelados pela litografia eletrônica. Assim, a estrutura formada pelo gel de SiO_2 não é removida durante o processo de revelação do elétron-resiste híbrido.

Os filmes com 70% não apresentam pontos, sendo que o PMMA é totalmente removido e é deixado à mostra a rede de SiO_2.

Já os filmes híbridos com 10% de concentração de SiO_2 apresentam um contorno regular dos pontos como pode ser notado na FIGURA 5.22. Houve uma remoção total do filme híbrido no local de incidência do feixe eletrônico.

As figuras FIGURAS 5.23 a 5.25 mostram o resultado da litografia em filmes híbridos variando entre 2 e 8% em peso do precursor de SiO_2. Os contornos se apresentam regulares embora apresente partículas residuais de sílica, provavelmente devido a lavagem insuficiente, após a revelação ou devido a inomogeneidade do filme.

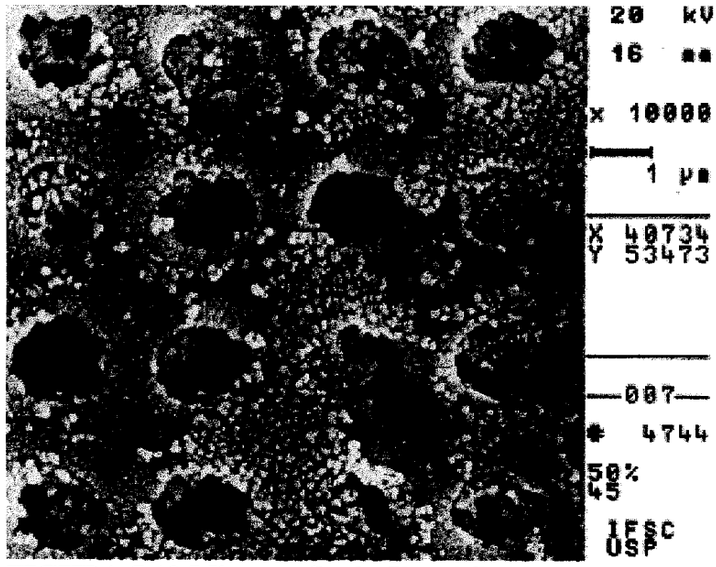


FIGURA 5.19 Micrografia de filme híbrido PMMA-SiO_2 sobre VIDRO a 50% do precursor TEOS mostrando furos irregulares de 1,5 µm de diâmetro numa rede com período de 2,5 µm.

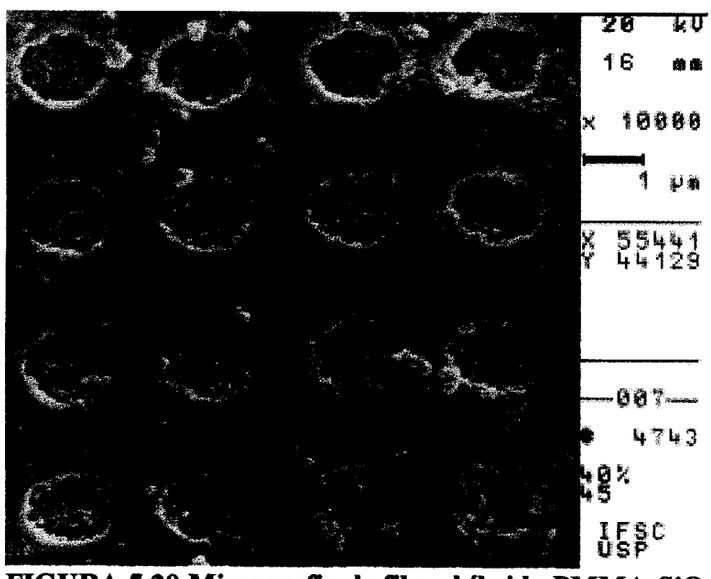


FIGURA 5.20 Micrografia de filme híbrido PMMA-SiO_2 sobre VIDRO a 40% do precursor TEOS mostrando furos irregulares de 1,5 µm de diâmetro numa rede com período de 2,5 µm.

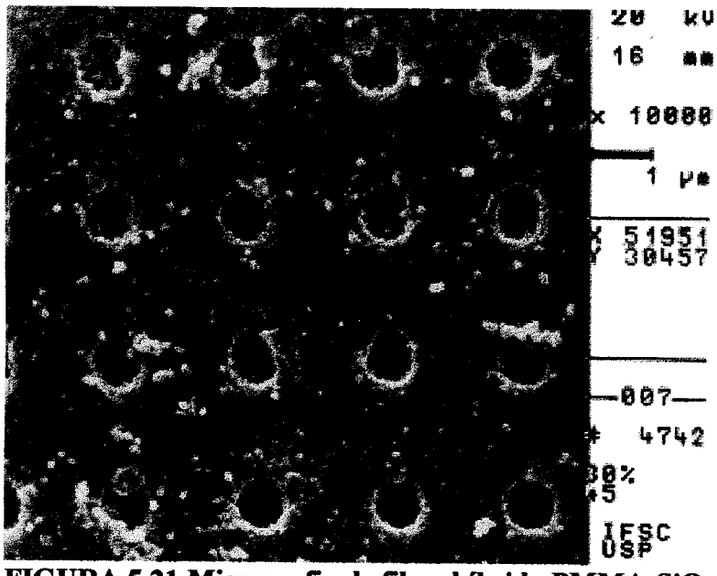


FIGURA 5.21 Micrografia de filme híbrido PMMA-SiO_2 sobre VIDRO a 30% do precursor TEOS mostrando furos irregulares de 0,8 μm de diâmetro numa rede com período de 2,5 μm.

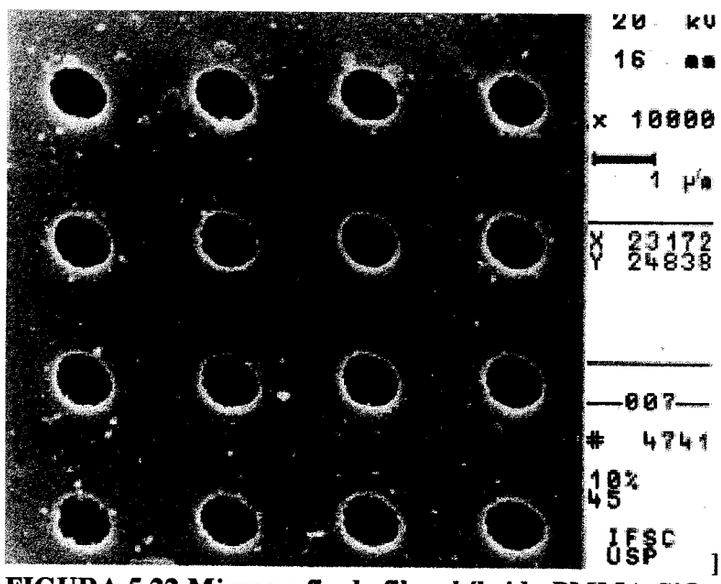


FIGURA 5.22 Micrografia de filme híbrido PMMA-SiO_2 sobre VIDRO a 10% do precursor TEOS mostrando furos de 0,8 μm de diâmetro numa rede com período de 2,5 μm.

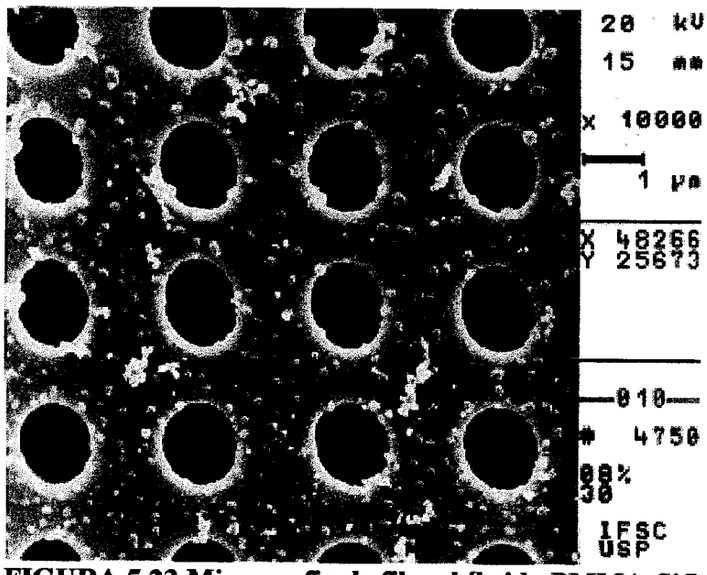


FIGURA 5.23 Micrografia de filme híbrido PMMA-SiO_2 sobre VIDRO a 8% do precursor TEOS mostrando furos de 1,0 μm numa rede com período de 2,5 μm.

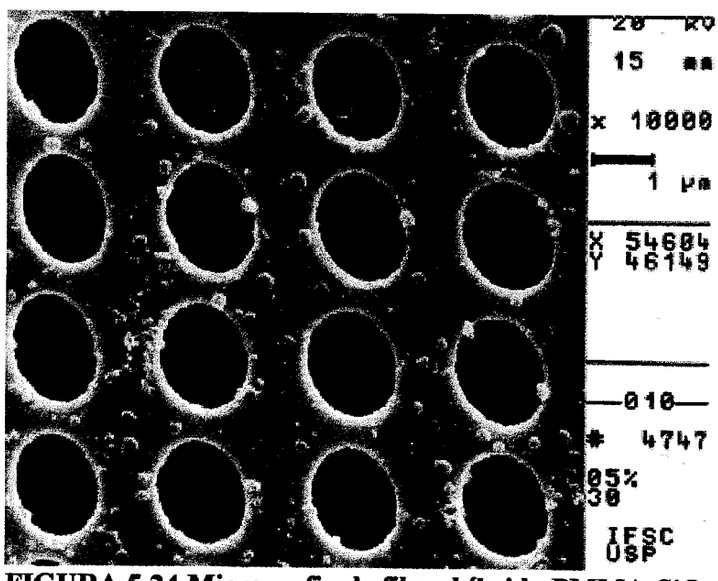


FIGURA 5.24 Micrografia de filme híbrido PMMA-SiO_2 sobre VIDRO a 5% do precursor TEOS mostrando furos de 1,3 μm numa rede com período de 2,5 μm.

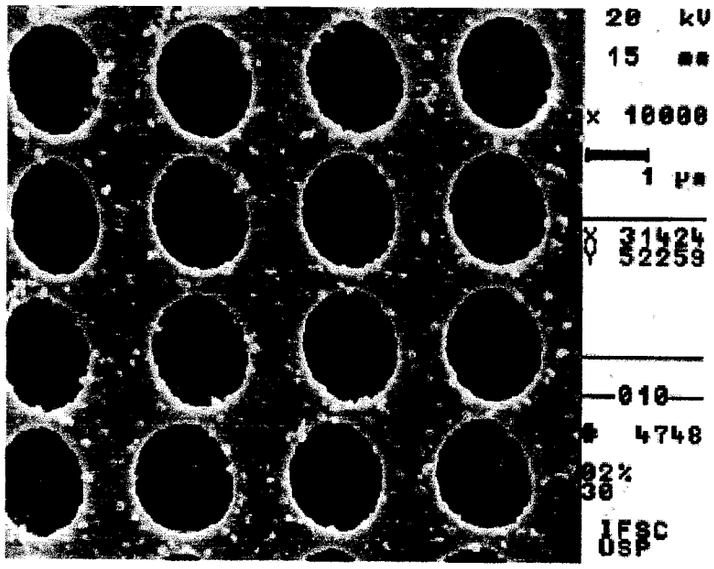


FIGURA 5.25 Micrografia de filme híbrido PMMA-SiO_2 sobre VIDRO a 2% do precursor TEOS mostrando furos de 1,5 μm numa rede com período de 2,5 μm.

Nosso estudo mostrou a possibilidade de se obter litografia eletrônica em filmes híbridos PMMA Sílica. O principal problema está relacionado com a inomogeneidade dos filmes a qual é responsável pela presença de partículas residuais de sílica ao redor dos pontos.

5.7 Estudo de litografia eletrônica em elétron-resiste de PMMA sobre substrato de ALUMINA

A alumina é muitas vezes usada como suporte para filmes utilizados em detetores de diversos como por exemplo o de gases como o butano que foi o objeto deste estudo de configuração da estrutura usada como padrão. Nos casos destas aplicações existe a necessidade de se produzir sobre o substrato de alumina uma interconecção metálica com o

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

maior comprimento útil possível. Esta interconecção foi usada como contato elétrico para medir a variação da capacitancia do filme com a adsorção de butano. Geramos então um padrão que atendesse, da melhor forma possível, os requisitos de utilização para o detetor. Preparamos a amostra de ALUMINA depositando o elétron-resiste de PMMA de acordo com os procedimentos do CAPÍTULO 4.

Utilizamos um gerador de padrões conectado ao microscópio eletrônico por meio de uma interface para transferir o padrão sobre a amostra. A dosagem que se revelou ser a mais adequada para este substrato foi a de 235 $\mu C/cm^2$ e com uma corrente de 6 nA. Fizemos a revelação conforme apresentado no capitulo 4.

Depositamos uma camada de ouro de 80 nm usando um "sputter coater" à distância de 50 mm com uma corrente de 30 mA e voltagem de 450 V e a seguir, aplicamos o processo de "lift off" conforme descrito no capítulo 4. A estrutura resultante está mostrada nas FIGURAS 5.26 e 5.27.

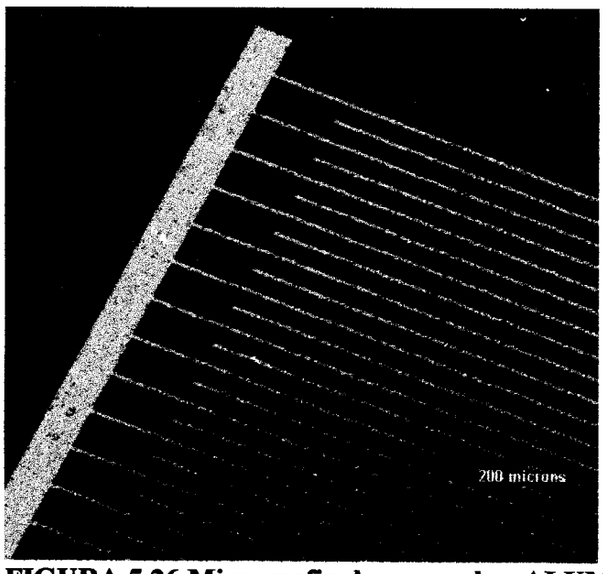


FIGURA 5.26 Micrografia de ouro sobre ALUMINA mostrando uma inter digital resultante do processo de litografia eletrônica seguida de lift off.

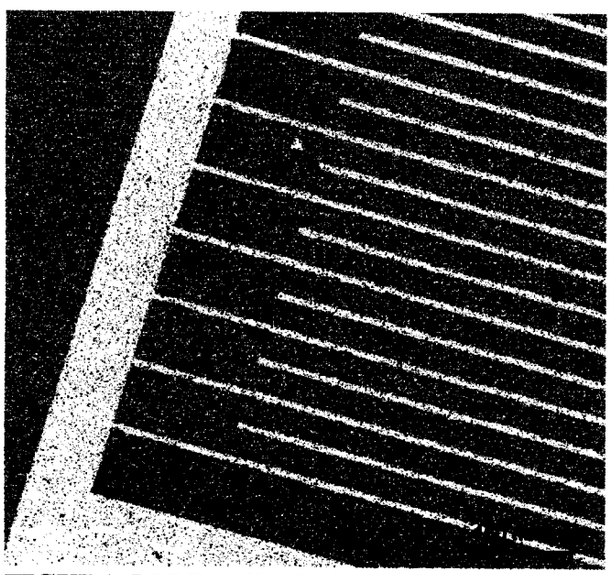


FIGURA 5.27 Detalhe da inter digital da FIGURA 5.26 mostrando linhas de 10 μm de espessura com período de 50 μm.

5.8 Estudo de litografia eletrônica em elétron-resiste de PMMA sobre substrato de PRATA

A prata é utilizada como substrato para testes em supercondutores cerâmicos. A microestrutura de alguns destes supercondutores é formada de pequenas partículas com tamanhos variando entre 0,5 μm e 3 μm. Estas partículas possuem um arranjo aleatório sobre o substrato de prata, pois o depósito realizado através de pintura não garante um ordenamento entre elas. O objetivo deste trabalho foi então gerar sobre o substrato de prata uma microestrutura ordenada para estudar o comportamento das partículas de cerâmica quando depositadas sobre um substrato que possua um ordenamento microetrutural e depois avaliar-se este ordenamento acarreta alguma influência no comportamento do filme supercondutor. A preparação da amostra foi realizada conforme CAPITULO 4.

Foi gerado um padrão de linhas usando-se uma corrente de 10 nA. A FIGURA 5.28 mostra a estrutura resultante da litografia eletrônica.

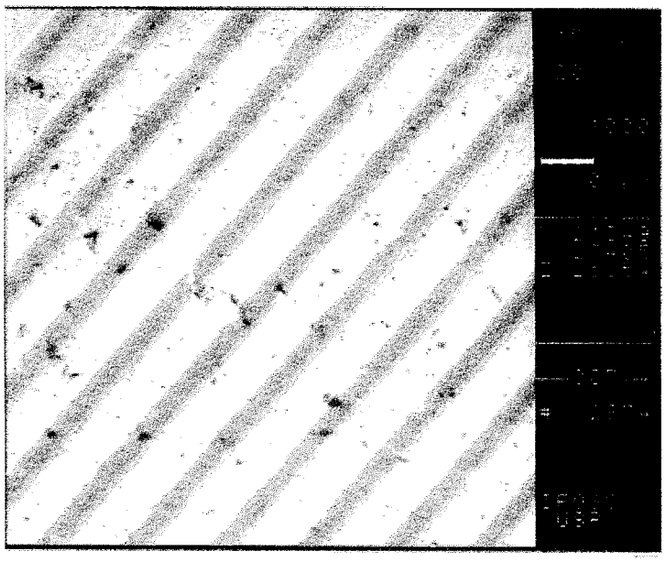


FIGURA 5.28 Linhas de PMMA (escuras) com largura de 3 μm e período de 12 μm sobre substrato de PRATA.

5.9 Geração e transferência de uma rede de linhas paralelas em substrato composto de filme fino de SiO_2 sobre GaAs.

Foi usado um substrato de GaAs sobre o qual se depositou um filme fino de SiO_2. O PMMA foi depositado por centrifugação, de acordo com o CAPÍTULO 4. A geração e a transferência do padrão foram feitas através de um equipamento apropriado acoplado a um computador do tipo PC. Foi transferido para o elétron-resiste de PMMA um padrão composto de uma rede de linhas com período de 2 μm..

Utilizando-se este padrão realizou-se um ataque ácido seletivo capaz de atacar o filme de SiO_2 nas regiões onde o PMMA foi descoberto. Depois deste ataque foi removido o PMMA restante e observou-se que o padrão gerado sobre o PMMA havia sido transferido

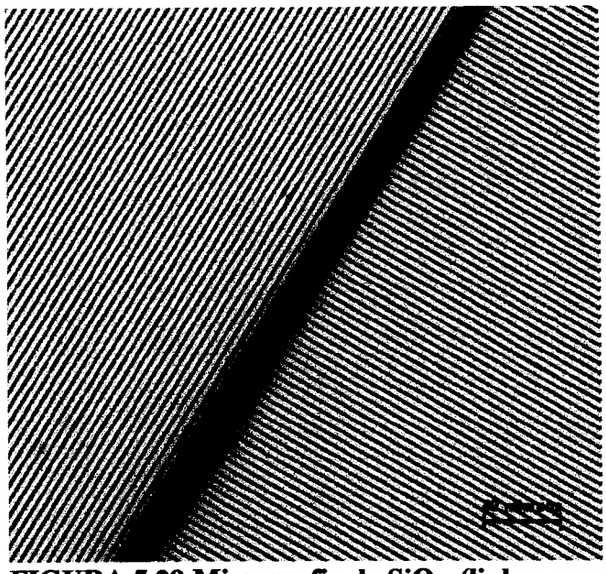


FIGURA 5.29 Micrografia de SiO_2 (linhas escuras) sobre GaAs (linhas claras).

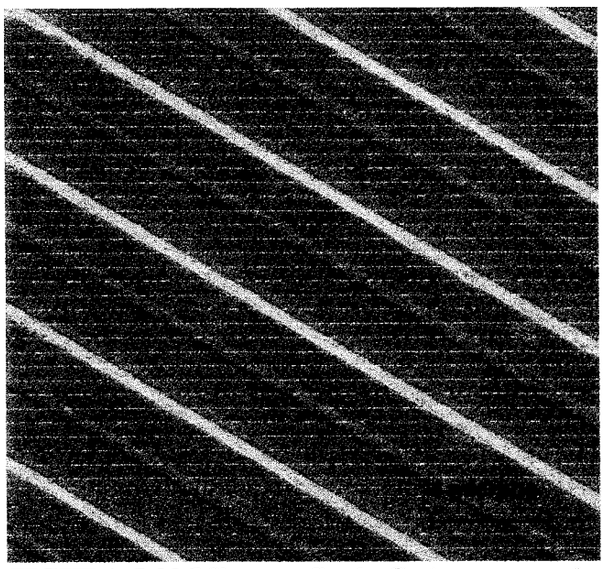


FIGURA 5.30 Micrografia de GaAs mostrando o resultado do ataque químico.

para o filme de SiO_2. Realizamos mais um ataque ácido seletivo capaz de atacar agora apenas o substrato de GaAs sem atacar o filme de SiO_2. O resultado foi a transferência do padrão gerado sobre o filme fino de SiO_2 para o substrato de GaAs. A amostra foi novamente atacada seletivamente para retirar o filme fino de SiO_2 restante revelando assim a rede de linhas paralelas geradas sobre o substrato de GaAs.

Este resultado foi muito importante pois mostrou a possibilidade de realizar a transferência de padrões em substrato de GaAs utilizando-se de um filme intermediário de SiO_2.

A vantagem deste filme é que a adesão do SiO_2 sobre o substrato de GaAs é muito maior do que a adesão do PMMA sobre o substrato de GaAs e esta adesão maior pode ser imprescindível quando se deseja transferir padrões com dimensões abaixo de 100 nm.

A FIGURA 5.29 mostra o padrão gerado sobre o filme fino de SiO_2 e a FIGURA 5.30 mostra o resultado do ataque químico sobre o substrato de GaAs.

5.10 Preparação de nanoestruturas semicondutoras. (a partir de litografia por feixe de elétrons)

5.10.1 Geração e transferência de padrões sobre uma "Hall bar"

Estes padrões foram preparados usando-se os resultados dos experimentos desenvolvidos nos CAPÍTULO 5.1 até 5.4 e CAPÍTULO 5.9. Usou-se como elétron-resiste o PMMA. Os substratos consistem de heteroestruturas de GaAs/AlGaAs preparadas com 2DEG de acordo com CAPÍTULO 3, sobre as quais foram geradas "Hall bar" usando-se litografia óptica devido às dimensões da "Hall bar". A FIGURA 5.31 ilustra as partes da "Hall bar".

A "Hall bar" tem a finalidade de delimitar a região ativa do dispositivo construído sobre o 2DEG. Além disso a "Hall bar" permite a colocação de contatos elétricos para a realização de medidas de transporte elétrico na nanoestrutura.

A região ativa da "Hall bar" sobre o substrato que delimita o 2DEG, é obtida através de ataque químico. A FIGURA 5.32 mostra uma "Hall bar" típica sobre um substrato HEMT.

Após a produção da "Hall bar" a nanoestrutura efetivamente ativa é transferida para a "Hall bar" através da litografia eletrônica.

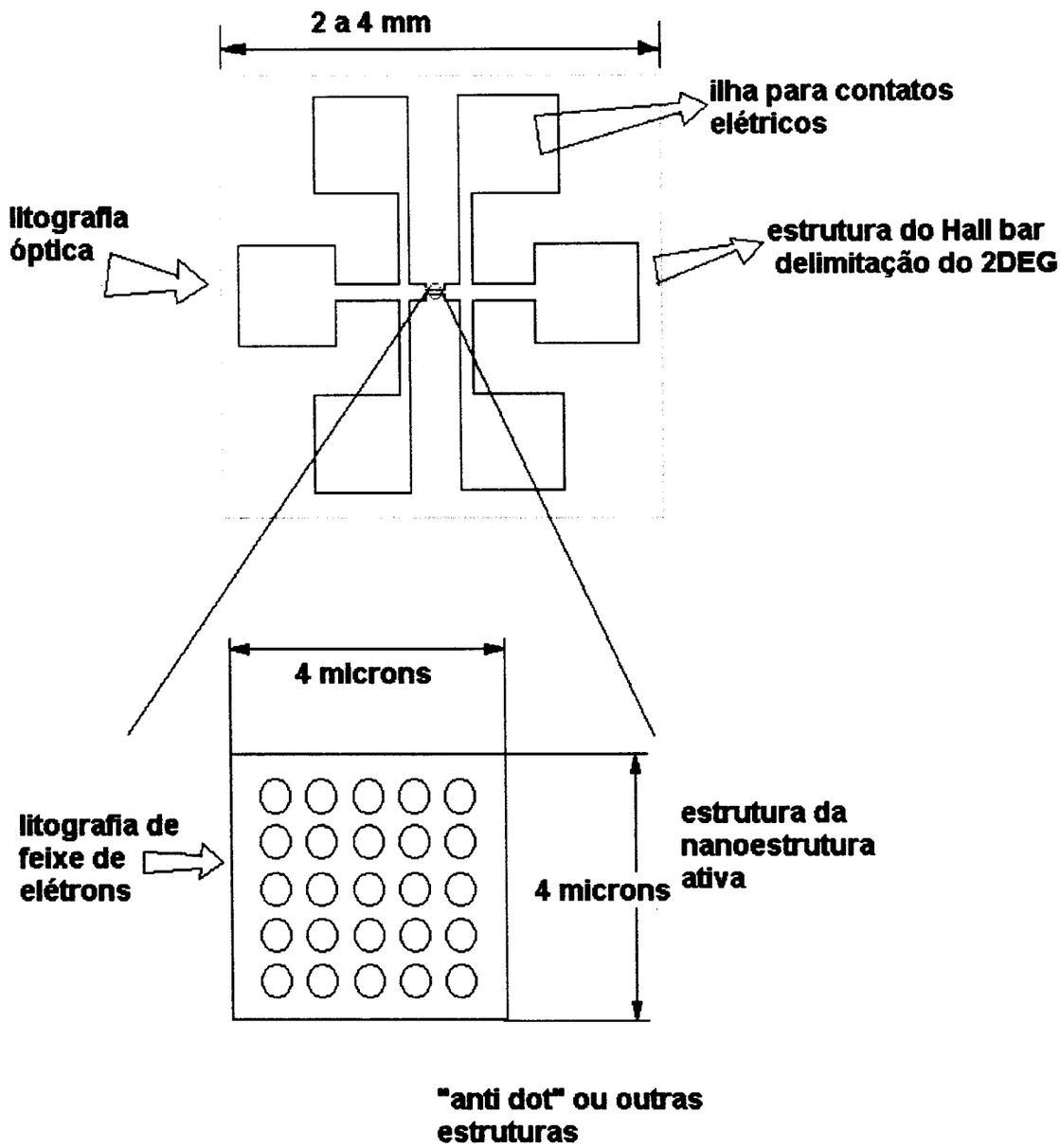
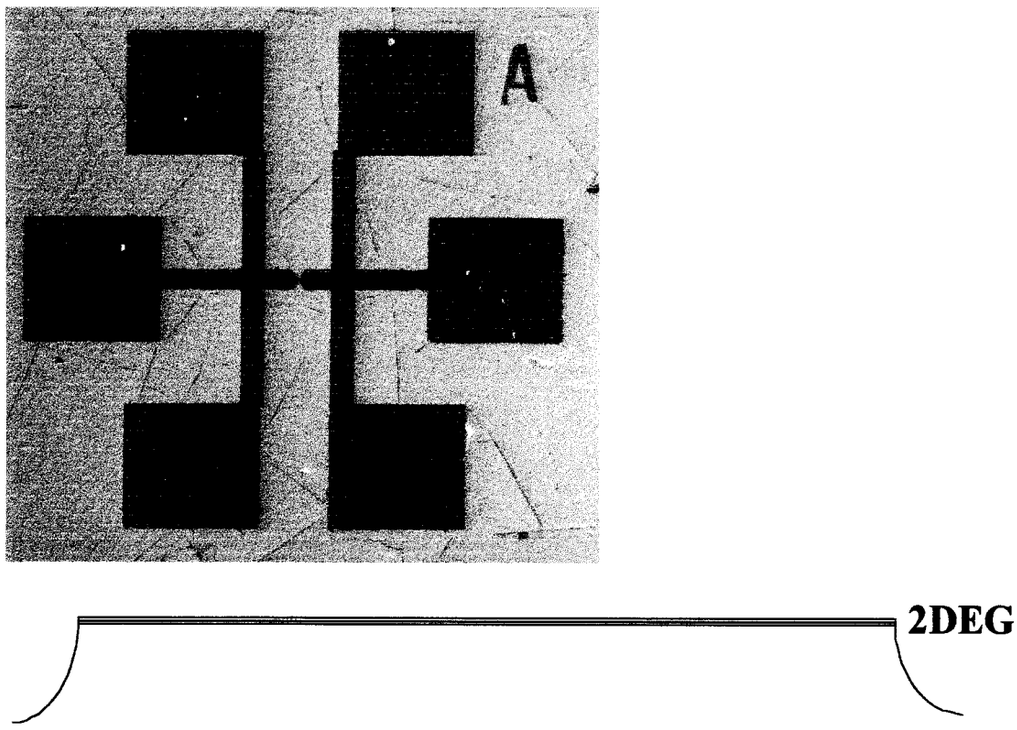


FIGURA 5.31 Ilustração dos detalhes de uma "Hall bar" mostrando a região ativa na parte central da amostra onde são gerados os padrões por litografia de feixe de elétrons.



Crescimento por M BE → Litografia Óptica → Ataque Químico

FIGURA 5.32 Configuração típica de uma "Hall bar", em cuja parte central foram geradas diversas estruturas de teste.

Na litografia por feixe de elétrons é importante posicionar o feixe de elétrons no local exato onde se deseja transferir os padrões da estrutura ativa. Desta forma o alinhamento entre a nanoestrutura e a "Hall bar" é muito importante.

Para realizar este alinhamento é necessária a visualização da "Hall bar" no microscópio eletrônico e esta visualização implica em irradiar o elétron-resiste com elétrons para a obtenção da imagem da "Hall bar".

Para que o processo de localização não degrade totalmente o elétron-resiste o recurso é a utilização de correntes do feixe muito baixas, da ordem de 3 pA e uma velocidade de varredura elevada (3,8 μs por ponto) para que o feixe não permaneça por um tempo muito longo sobre um único ponto causando a sua degradação total.

Para a transferência de algumas estruturas diferentes, foi utilizado uma interface de comunicação entre o microscópio eletrônico e um computador tipo PC. Este gerador de padrões permite o controle de alguns parâmetros que possibilitam a confecção de estruturas especiais.

Uma característica do gerador de padrões é que o feixe degrada apenas as regiões internas dos desenhos gerados. Permite também, controlar o tempo de permanência do feixe sobre um ponto a partir de 1μs, a distancia entre uma linha e a seguinte, dentro do mesmo desenho, tanto no sentido X como Y. Assim foi possível gerar as estruturas dos citadas nos CAPÍTULOS 5.11 a 5.14 descritas a seguir.

5.10.2 Geração e transferência de furos elípticas sobre substrato de GaAs/AlGaAs [7]

Esta amostra foi preparada para medir a magnetoresistência de uma heteroestrutura de GaAs/AlGaAs com um gás de elétrons bidimensional e uma rede lateral contendo um número macroscópico de furos de forma oval. A intenção foi a de verificar as oscilações do tempo de espalhamento no 2DEG com furos ovais.

A amostra usada foi uma "Hall bar" definida sobre uma heteroestrutura GaAs/AlGaAs sobre a qual foi depositado o filme de PMMA conforme CAPÍTULO 4.

Foram gerados dois padrões diferentes de ovais conforme mostrado nas FIGURAS 5.33 e 5.34.

A geração foi realizada por um software apropriado construindo-se a célula unitária e repetindo-a com diversos ângulos diferentes em relação à posição horizontal, porém com o mesmo período. O resultado é uma rede de "antidots" com períodos 0,8 e 2,0 μm.

A transferência do padrão foi realizada, usando-se uma placa de interface conforme descrito no capítulo 4 e corrente do feixe de 28 pA e 12 pA para as redes com períodos 0,8 e 2,0 μm respectivamente.

Após a transferência do padrão para o filme de elétron-resiste e a revelação do mesmo as amostras foram atacadas para transferir o padrão para o substrato de GaAs.

5.10.3 Geração e transferência de uma rede desordenada de furos em substrato de GaAs/AlGaAs [8]

Esta amostra foi preparada para medir as características de I x V (corrente x voltagem) em várias temperaturas, quais sejam 4,2 K, 77 K e 300 K, e verificar a captura de cargas em uma heteroestrutura de GaAs/AlGaAs com uma rede desordenada de furos.

O padrão foi gerado sobre uma "Hall bar" definida sobre a heteroestrutura de GaAs/AlGaAs. O padrão gerado consiste de uma rede de furos com período de 200 nm e diâmetro de 50 nm. O desordenamento da rede foi gerado utilizando-se um gerador de números

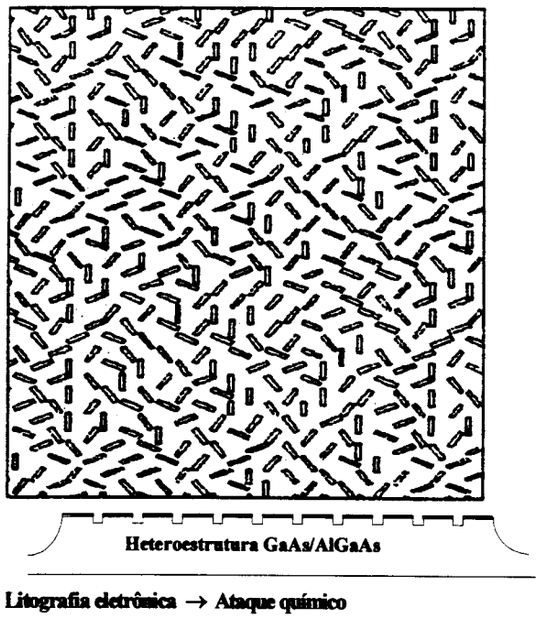


FIGURA 5.33 Ovais com período 0,8 μm

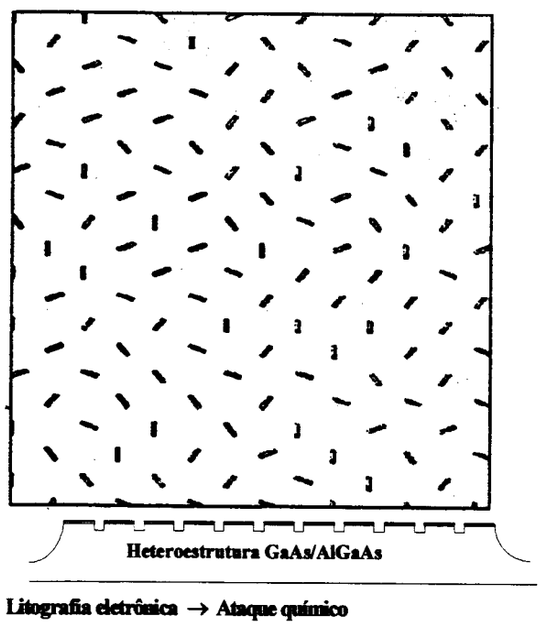


FIGURA 5.34 Ovais com período 2,0 μm

aleatórios. Assim foi determinado o deslocamento de cada furo em relação a posição na rede ordenada. O desvio padrão destes deslocamentos foi de 25 nm.

Para encontrar a corrente adequada de realização da litografia fizemos um padrão experimental que consistia de dezesseis estruturas iguais àquelas desejadas e experimentamos dezesseis valores de corrente do feixe variando desde 0,5 pA até 3 pA. O padrão que apresentou o resultado mais adequado foi aquele onde se utilizou uma corrente de 1,3 pA. Usamos então este valor de corrente para transferir os padrões para as amostras utilizadas nos experimentos. Após a revelação as amostras foram atacadas para que o padrão transferido ao PMMA fosse transferido ao substrato de GaAs/AlGaAs.

A FIGURA 5.35 mostra o resultado da transferência do padrão sobre o elétron-resiste de PMMA.

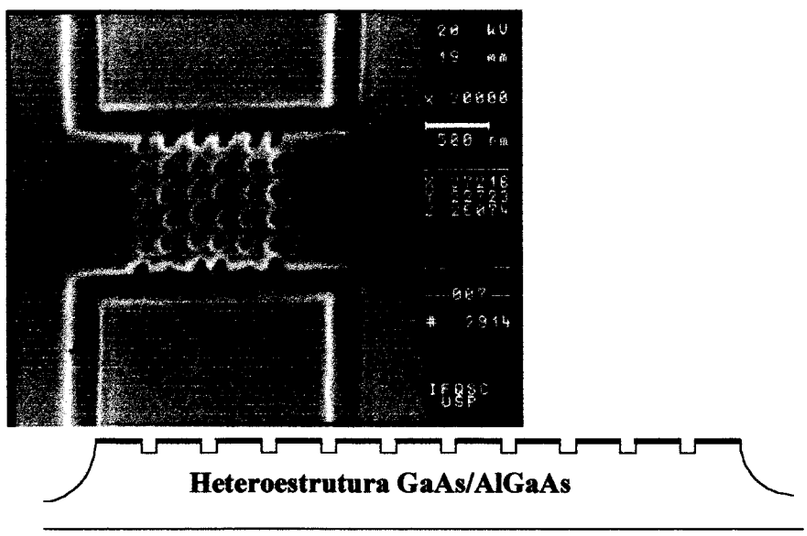


FIGURA 5.35 Micrografia de uma rede desordenada de pontos.

5.10.4 Obtenção de uma rede de pontos circulares com efeito de "gate" sobre substrato de GaAs/AlGaAs [9]

Esta amostra foi preparada para estudar efeito Hall quântico para variar a concentração de elétrons no 2DEG quântico usando-se uma rede de furos periódicos como "gate" e verificar a ausência de estados deslocalizados em um gás bidimensional de elétrons sob um campo magnético.

Sobre o substrato de GaAs/AlGaAs foi preparada uma "Hall bar" utilizando processo de litografia óptica convencional e ataque químico. Sobre esta amostra foi depositado o PMMA para a realização de litografia eletrônica.

O experimento consistiu em preparar uma rede lateral de pontos com período de 0,4 e 0,5 μm contendo um número macroscópico de pontos (cerca de 250.000 pontos) sobre o centro da "Hall bar" através de litografia por feixe de elétrons usando-se correntes de 5 e 10 pA respectivamente.

Sobre a rede obtida por litografia eletrônica foi evaporada uma camada de ouro de 100 nm .que recobre toda a região de antidots e serve como elemento de controle eletrostático ("gate") no 2DEG.

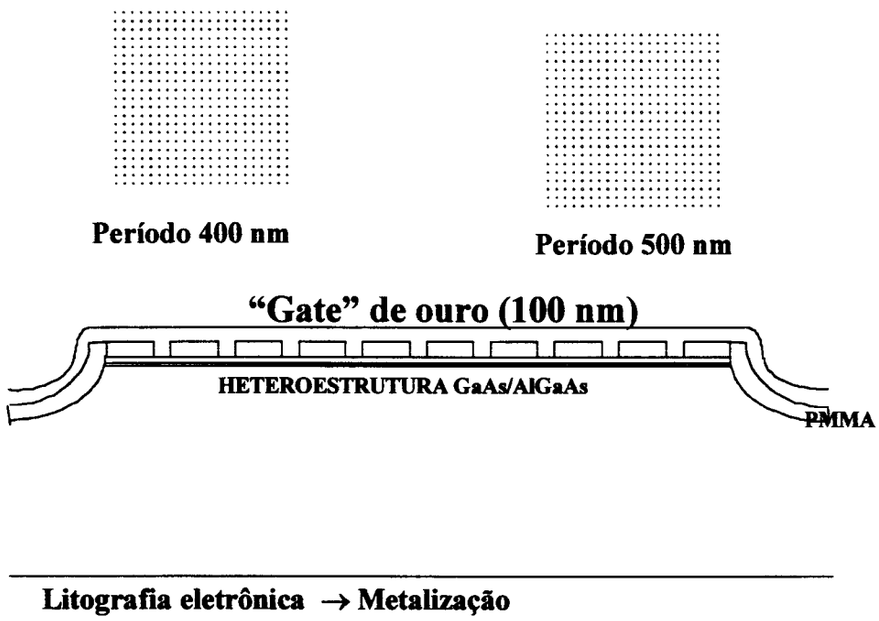


Figura 5.36 Esquema de uma rede de pontos com efeito de "gate"

5.10.5 Preparação de uma nanoestrutura com "over grow"

O objetivo inicial destra estrutura é o estudo das flutuações de condutância universal (UCF) [10] em um gás bidimensional 2DEG.

Foram gerados padrões sobre o filme de PMMA compostos de uma rede de furos cilíndricos com período 0,3 e 1 μm e diâmetros 0,1 e 0,3 μm respectivamente e usando-se corrente do feixe de 3 pA e 16 pA respectivamente.

Após a transferência dos padrões para o elétron-resiste de PMMA foi realizado ataque químico no substrato.

Após este procedimento a amostra foi novamente introduzida na máquina de M B E (CAPÍTULO 3) e crescida uma nova camada semicondutora. Esta amostra então foi utilizada para a realização de medidas de magneto transporte [11] [12].

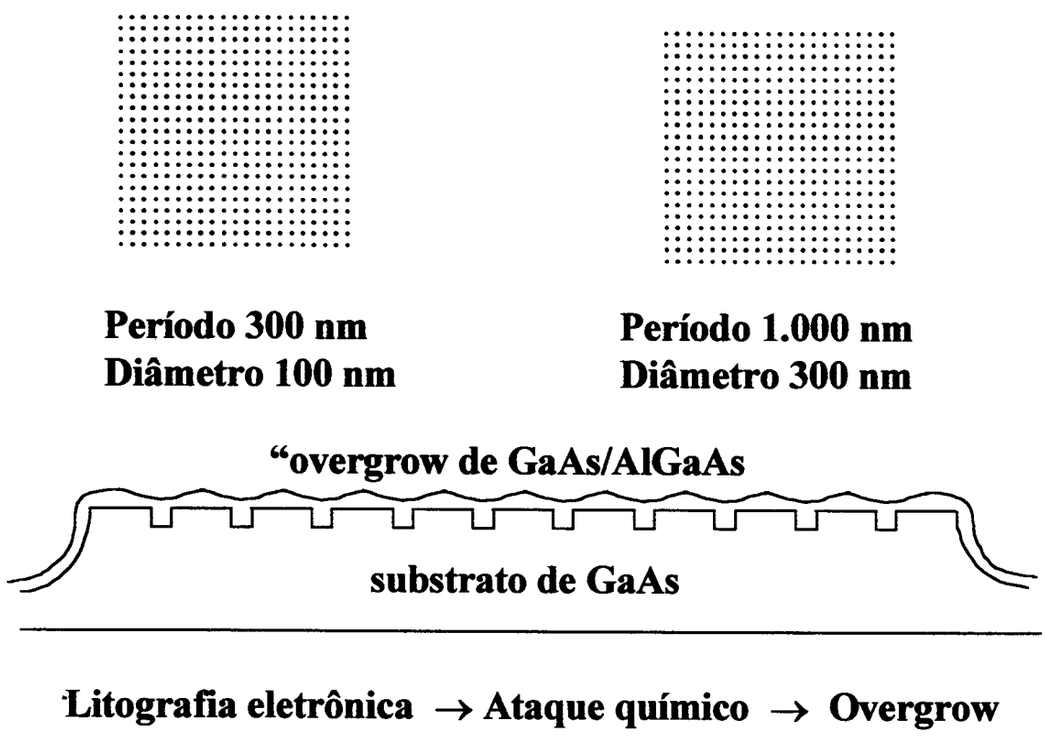


Figura 5.37 Esquema de uma rede de pontos com "overgrow"

BIBLIOGRAFIA 5

[1] **SILVA, M. DE A . P. DA;** BASMAJI, P.; ROSSI, J. V.; AEGERTER, M. A ; GUSEV, G.M., Obtenção de microgravuras no MEV utilizando o processo de litografia por feixe de elétrons. In: XIV COLÓQUIO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA, Caxambú, 1993, *Anais,* Caxambu, Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica, 1993, p. 241.

[2] **SILVA, M. DE A . P. DA**; ROSSI, J. C.; BASMAJI, P; AEGERTER, M. A . ;NASTAUSHEV, Y. V; GUSEV, G. M. Internal and External Proximity Effects in a Focused Electron Beam Nanolithography. In: XVII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, Caxambu, 1994, *Resumos,* São Paulo, Sociedade Brasileira de Física, 1994, p.316.

[3] **SILVA, M. DE A . P. DA;** NASTAUSHEV, Y. V.; ROSSI, J. C.; BASMAJI, P.; GUSEV, G. M.; AERETER, M. A .Correção de Formas e Fabricação de Interconecções Metálicas em Escala Nanométricas através da Litografia por Feixe de Elétrons.In: IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNIC E TÉCNICAS ASSOCIADAS À PESQUISA DE MATERIAIS, MICROMAT 94, São Carlos, 1994, *Anais,* São Paulo, Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica, 1994, p.559-562.

[4] **SILVA, M. DE A . P. DA;** NASTAUSHEV, Y. V.; BASMAJI, P.; ROSSI, J. V.; AEGERTER, M. A ..Geração de Máscaras em Escala Nano e Micrométrica por Litografia Eletrônica, . In: 38° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Blumenal, 1994, *Anais,* São Paulo, Sociedade Brasileira de Cerâmica, 1994, v.1, p.144-148

[5] **SILVA, M. DE A . P. DA;** BASMAJI, P.; AEGERTER, M. A .; NASTAUSHEV, Y. V.; GUSEV, G. M.; ROSSI, J. C. Nanolitografia por Feixe de Elétrons com MEV em Polimetilmetacrilato Depositado sobre Substrato de Vidro. In: 11° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CBECIMAT 94, Águas de São Pedro, 1994, *Anais,* São Paulo, Escola Politécnica da USP, 1994, v.1, p.753-756

[6] **SILVA, M. DE A . P. DA;** DAHMOUCHE, K.; CANTO, L. B. ; AEGERTER, M. A ., PMMA-SiO_2 thim film deposited on glass substrate: na application to electron beam lithography, *Acta Microscópica,* v. 4, supplement B, 1995.

[7] GUSEV, G. M.; KLEBER, X.; GENNSER, U.; MAUDE., D. K.; PORTAL, J.C.; LUBYSHEV, D. I.; BASMAJI, P.; **SILVA, M. DE A . P. DA**; ROSSI, J. C.; NASTAUSHEV, YU. V.; BAKLANOV, M. R., Oscillation of the scattering time in a 2D electron system with oval antidots, *Solid-State Electronics,* v. 40, n.1-8, p. 441, 1996.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

[8] BASMAJI, P.; GUSEV, G. M.; LUBYSHEV, D. I.; **SILVA, M. DE A . P. DA**; ROSSI, J. C.; NASTAUSHEV, YU. V.; BAKLANOV, M. R., Charge capture in AlGaAs/GaAs heterostrutures with disordered antidot lattice, *Materials Sciense and Engineering B,* v. 35, p.322, 1995.

[9] GUSEV, G. M.; KLEBER, X.; GENNSER, U.; MAUDE., D. K.; PORTAL, J.C.; LUBYSHEV, D. I.; BASMAJI, P.; **SILVA, M. DE A . P. DA**; ROSSI, J. C.; NASTAUSHEV, YU. V., Absence of delocalised states in a 2D electron gas in a magnetic field below $w_c\tau = 1$, *Solid State Communications,* v. 100, n. 4, p. 269, 1996.

[10] GUSEV, G. M.; KLEBER, X.; GENNSER, U.; MAUDE., D. K.; PORTAL, J.C.; LUBYSHEV, D. I.; BASMAJI, P.; **SILVA, M. DE A . P. DA**; ROSSI, J. C.; NASTAUSHEV, YU. V., Quantum interference effects in a strongly fluctuating magnetic field, *Physical Review B,* v. 53, n. 20, p. 13641, 1996.

[11] GUSEV, G. M.; KLEBER, X.; GENNSER, U.; MAUDE., D. K.; PORTAL, J.C.; LUBYSHEV, D. I.; BASMAJI, P.; **SILVA, M. DE A . P. DA**; ROSSI, J. C.; NASTAUSHEV, YU. V., Random magnetic field and weak localization effects in a dimpled 2D electron gas, *Superlattices and Microstructures,* v.18, n. 1, p.67, 1995.

[12] GUSEV, G. M.; KLEBER, X.; GENNSER, U.; MAUDE., D. K.; PORTAL, J.C.; LUBYSHEV, D. I.; BASMAJI, P.; **SILVA, M. DE A . P. DA**; ROSSI, J. C.; NASTAUSHEV, YU. V., Magnetoresistance oscillations in a dimpled two-dimensional electron gas, *Surface Science,* v.361/362, p.855, 1996.

CAPITULO 6

CONCLUSÃO

A proposta inicial deste trabalho foi a de utilizar litografia eletrônica com microscópio eletrônico de varredura de média energia (20 a 30 KeV), para aplicação em materiais semicondutores. Os trabalhos preliminares foram apresentados no XIV Colóquio da SBME.

As vantagens e limitações da litografia de feixe de elétrons frente às outras técnicas de litografia disponíveis ficaram evidenciadas.

Para o entendimento da litografia eletrônica estudou-se o funcionamento de um sistema de litografia, os fenômenos de espalhamento do feixe de elétrons no resiste e no substrato, os problemas relacionados com a resolução da técnica, os requisitos para os elétron-resistes (sensibilidade, contraste, peso molecular, revelação, etc.) e os tipos de processamentos ("lift off", "etching", etc).

Evidenciou-se algumas características dos substratos semicondutores formados por heteroestruturas simples com gás bidimensional de AlGaAS/GaAS (2DEG) tais como a influência da espessura da camada espaçadora (spacer), a dependência da mobilidade com a temperatura e com a concentração de portadores no 2DEG, além da

técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (M B E) utilizado para a produção das heteroestruturas de elevado grau de pureza, uniformidae e espessuras tão pequenas quanto algumas camadas monoatômicas.

Na sequência dos trabalhos práticos foram estudados materiais para elétron-resiste e os procedimentos experimentais para sua aplicação. Efeitos muito importantes tais como os efeitos de proximidade interna e externa foram estudados com muito empenho, devido a sua importância primordial para a fabricação de estruturas submicrométricas . Os resultados foram apresentados no XVII ENFMC.

Um estudo mais completo se seguiu com o processamento total de estruturas; desde a preparação do resiste até o processo de "lift off", o que nos permitiu estudar a utilização da litografia por feixe de elétrons como ferramenta para a correção de defeitos micrométricos em interconecções metálicas de dispositivos para teste em microeletrônica resultando na publicação de trabalhos no IV MICROMAT e no 38° CBC.

Estudamos as condições experimentais, tais como dosagem eletrônica e energia do feixe para a obtenção de litografia eletrônica sobre substrato de vidro (11° CBECMAT), alumina , prata e do filme hibrido de PMMA-silica (Acta Microscópica).

Os trabalhos realizados foram fundamentais para formar uma base de conhecimentos acumulados na técnica de litografia eletrônica. Dentre eles, se destacam a influência da corrente do feixe, o tempo por ponto, a influência da distância entre as estruturas e os efeitos de proximidade, a geração de padrões, a transferência do padrão, a influência do substrato, as técnicas de limpeza do substrato, as técnicas de deposição do

resiste, influência da composição da solução reveladora e do tempo de revelação no resultado da litografia, o recobrimento metálico, a técnica de "lift off".

Esta base de conhecimentos na possibilitou a produção através da litografia por feixe de elétrons de padrões em escala nanométrica sobre substratos de heteroestruturas semicondutoras simples para o estudo de propriedades elétricas do gás bidimensional de elétrons.

Uma das estruturas geradas é composta de furos ovais de período 800 nm onde foi estudada a magnetoresistência e as oscilações no 2DEG (**Solid-State Electronics).** Foi gerada uma rede desordenada de furos circulares com período médio de 200 nm para medir características de I x V em várias temperaturas (**Materials Science & Engineering B)**. Uma outra estrutura compõe-se de uma rede de pontos circulares de ouro que funcionam como "gate" para estudar efeito Hall quântico (**Solid State Communications)**. Outra estrutura gerada é uma rede de furos circulares com período 300 nm para verificar efeitos de interferência quântica (**Physical Revew B)**, estudar a magnetoresistência negativa (**Superlattices and Microstructures),** e a magnetoresistência (**Surface Science).**

Com esta visão geral do trabalho realizado concluímos que a litografia por feixe de elétrons é uma versátil ferramenta para a produção de nanoestruturas para pesquisa e desenvolvimento.

Outros trabalhos poderão ser realizados na medida em que surgirem necessidades de confecção de padrões sobre substratos de novos materiais avançados. Como exemplo, pode-se citar os filmes finos cerâmicos usados como elementos ativos em detetores

diversos. A síntese e caracterização de novos elétron resistes orgânicos e inorgânicos que ofereçam maior sensibilidade e melhor resolução é um campo muito vasto a ser pesquisado. A combinação de resistes em multicamadas que forneçam perfiz subcortados com maior resolução e facilitem o processo de "lift off" é um exemplo que pode ser citado. A geração de padrões em escala nanométricas para estudos das propriedades elétricas de novas heteroestruturas semicondutoras crescidas por M B E têm grande aplicação na área de ciência básica. No campo industrial pode-se estudar a confecção de máscaras para litografia óptica que têm grande aplicação na fabricação de dispositivos. Também no campo de integração entre óptica e eletrônica, a litografia por feixe de elétrons pode gerar estruturas diversas para a confecção de dispositivos.

ANEXOS

Chaotic electron dynamics around a single elliptically shaped antidot

X. Kleber
High Magnetic Field Laboratory CNRS, Boite Postale 166, F-38042 Grenoble, France and INSA-Toulouse, F-31077 Toulouse, France

G. M. Gusev
High Magnetic Field Laboratory CNRS, Boite Postale 166, F-38042 Grenoble, France and Instituto de Fìsica de São Carlos, 13560-970, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

U. Gennser
Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen-PSI, Switzerland

D. K. Maude
High Magnetic Field Laboratory CNRS, Boite Postale 166, F-38042 Grenoble, France

J. C. Portal
High Magnetic Field Laboratory CNRS, Boite Postale 166, F-38042 Grenoble, France and INSA-Toulouse, F-31077 Toulouse, France

D. I. Lubyshev, P. Basmaji, and M. de P.A. Silva
Instituto de Fìsica de São Carlos, 13560-970, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

J. C. Rossi
Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brazil

Yu. V. Nastaushev
Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia
(Received 30 April 1996)

The classical dynamics of a charged particle colliding ballistically around a single antidot in the presence of a magnetic field is studied numerically. This convex billiard allows for the investigation of the stability of the possible orbits, and to test experimentally for the existence of stable orbits. With an elliptically shaped antidot, chaotic and regular trajectories can develop and contribute to the conductivity. By calculating the Poincaré sections and Lyapunov exponents, the dynamics of such a system, and the role played by the regular orbits, is analyzed. A comparison with the experimental result is made, confirming the importance of the geometric shape of the antidots for the transport in an array of artificial scatterers. [S0163-1829(96)04743-1]

I. INTRODUCTION

Magnetotransport in small devices has been intensively investigated over the last decade.[1] Progress in submicrometer lithography has made it possible to study transport in the ballistic regime, where it is mainly governed by the shape of the boundary of the sample. On the other hand, the dynamics of magnetic billiards has been employed to understand classical chaos and its link with quantum chaos.[2] In such systems, the particles are confined in a region of space defined by the boundary, and are free to execute ballistic collision. For certain regular shapes of the billiards (e.g., circular) the system is integrable and the motion is completely predictable. If we deform the circular shape to an elliptical one, the billiard loses its integrability in a magnetic field, and chaos develops in the phase space. Only recently have experiments confirmed the different behavior of regular (circle) and nonregular (stadium) cavities,[3] where a linear and a Lorentzian shape, respectively, have been observed for the weak-localization effect. Magnetotransport studies of arrays of periodic antidots created in a two-dimensional electron gas (2 DEG) have revealed anomalous peaks. To explain such phenomena, the importance of pinned orbit[4,5] and runaway orbits[6,7] has been postulated. The appearance of pinned orbits results in an increase in the longitudinal resistivity, whereas runaway orbits contribute to an increased conductivity. Both have been used to explain the transport anomalies in periodic lattices of circular antidots. Gusev *et al.*[8] have shown that, in a Penrose lattice of antidots, where runaway trajectories cannot exist, the peaks in the resistivity can only be explained by pinned orbits. On the other hand, recent theoretical[7] and experimental work[9] has stressed the importance of runaway trajectories in antidot lattices. However, in our samples and regions of the magnetic field investigated, runaway orbits cannot exist, and therefore play no role in any anomalous magnetoresistance peaks. We will therefore follow the theory for pinned orbits. By calculating Poincaré sections and the velocity correlation function averaged over

0163-1829/96/54(19)/13859(9)/$10.00 © 1996 The American Physical Society

Quantum interference effects in a strongly fluctuating magnetic field

G. M. Gusev,* U. Gennser,† X. Kleber, D. K. Maude, and J. C. Portal
High Magnetic Field Laboratory–CNRS, Boîte Postale 166, F-38042 Grenoble, France and Institut National des Sciences Appliquees–Toulouse, F-31077 Toulouse, France

D. I. Lubyshev, P. Basmaji, and M. de P. A. Silva
Instituto de Fisica de São Carlos, 13560-970, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

J. C Rossi
Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brazil

Yu. V. Nastaushev
Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia
(Received 6 November 1995)

We have studied the negative magnetoresistance and universal conductance fluctuations (UCF's) in a two-dimensional electron gas (2DEG) grown on substrates with prepatterned, submicrometer dimples. Since the 2DEG is sensitive only to the normal component of B, electrons move in a spatially inhomogeneous (B perpendicular to the substrate: $B_\perp$) or sign-alternating random magnetic field (B parallel to the substrate: $B_\parallel$). Quantum interference effects in a random magnetic field due to the magnetic flux appear only due to second-order effects. The UCF's are found to be 1.5–2 times smaller for $B_\parallel$ than for $B_\perp$. [S0163-1829(96)09419-2]

The localization problem for a two-dimensional electron gas (2DEG) experiencing a random magnetic field has recently attracted considerable interest, in large part due to its relevance for the fractional quantum Hall effect.[1] It is generally accepted that a 2DEG is localized at zero magnetic field.[2] Corrections to the conductivity due to the quantum interference effects are responsible for the weak localization.[3] A magnetic field can suppress these quantum corrections,[4] but a further criterion for the creation of extended states is that the classical Hall conductivity must approach the value of the quantum conductance,[5,6] e^2/h. On the other hand, in the case of a static, random magnetic field these theories predict that a magnetic field cannot suppress the localization at all.[7] First of all, since the average magnetic field is equal to zero, weak localization corrections are not suppressed, and all states are localized as in zero magnetic field. Second, a zero average magnetic field leads to zero Hall conductivity, and hence to the absence of the topological term which is responsible for the delocalized properties of the electron wave functions. These conclusions are contradicted by numerical calculations[8] that have been used to argue that the Hall conductance for each electron eigenstate can be nonzero for a specific random flux configuration because of the breaking of time reversal symmetry, even if the total Hall conductance is zero on average. This unclear theoretical situation has yet to be elucidated by experiments. Only very recently has it been possible to realize an inhomogeneous magnetic field for 2DEG systems.[9]

Here experimental evidence is shown that, in a magnetic field, electrons confined to a nonplanar GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$ heterojunction experience a random magnetic field B, and hence, this can be used as a model system to study the delocalization problem with random magnetic flux. Previously, we have presented high magnetic-field results demonstrating that electrons in such a system move in an effective inhomogeneous field.[10] Here we study the effect of a weak magnetic field. The results suggest that a random value of the magnetic flux is enclosed by the loops formed by the electron paths due to impurity scattering. These paths can be considered as a random walk through a periodic, sign-alternating magnetic field, giving second-order corrections to the total enclosed flux, and leading to the observed negative magnetoresistance. In small structures (2×2 μm^2), universal conductance fluctuations (UCF's) at the scale of e^2/h, due to quantum interference, were measured. We find that the correlation properties of these fluctuations in a random field are governed by the second-order corrections to the flux through the closed loops. However, the amplitude of the fluctuations is 1.5–2 times smaller than in a uniform (or slightly inhomogeneous) magnetic field.

Samples were fabricated employing overgrowth of GaAs and $Al_xGa_{1-x}As$ materials by molecular beam epitaxy (MBE) on prepatterned (100) GaAs substrates. The prepatterning consisted of lattices (periodicity $d=0.3$ and 1 μm) of holes (depth 1 μm, diameter 0.1–0.3 μm), made by electron beam lithography and wet etching. A thick (1 μm) GaAs buffer layer was grown to smooth out any steps in the crystal planes, and a rapid planarization of the initial surface is indeed seen in scanning electron micrograph of the structure surface. A "dimpled" surface is obtained with a modulation of the surface of $\simeq0.1$ μm. This agrees with studies of MBE overgrowth on corrugated (100) GaAs substrates.[11] The region of etched holes is nonplanar and has a smooth slope on all edges. A scanning electron microscope (SEM) picture of this "dimpled" surface is shown in Fig. 1. It consists of unetched planes surrounding nonplanar valleys with planes

 © 1996 The American Physical Society

Pergamon

Solid State Communications, Vol. 100, No. 4, pp. 269–273, 1996
Copyright © 1996 Published by Elsevier Science Ltd
Printed in Great Britain. All rights reserved
0038–1098/96 $12.00+.00

PII: S0038–1098(96)00384-5

ABSENCE OF DELOCALISED STATES IN A 2D ELECTRON GAS IN A MAGNETIC FIELD BELOW $\omega_c\tau = 1$

G.M. Gusev,[a,c†] U. Gennser,[a‡] X. Kleber,[d,b] D.K. Maude,[a] J.C. Portal,[a,b] D.I. Lubyshev,[c] P. Basmaji,[c] M. De P.A. Silva,[c] J.C. Rossi[d] and Yu.V. Nastaushev[e]

[a]CNRS-LCMI, F-38042, Grenoble, France
[b]INSA-Toulouse, 31077, France
[c]Instituto de Fìsica de São Carlos, 13560-970, Universidade de São Paulo, SP, Brazil
[d]Universidade Federal de São Carlos, Brazil
[e]Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia

(*Received* 18 *May* 1996 *by P. Burlet*)

The quantum Hall liquid–Hall insulator transition has been studied using a gate-controlled periodical lattice of antidots. This system allows us to probe deep into the phase-space of the transition at both low and high magnetic fields. It is shown, that the transition occurs when the longitudinal and Hall conductivities are equal to each other. Thus, contrary to the scaling delocalisation model, renormalisation occurs only when $\omega_c\tau = 1$. The Hall resistivity at the transition point is close to its classical value, as predicted by the Chern–Simons–Landau–Ginzburg theory of the quantum Hall effect. Copyright © 1996 Published by Elsevier Science Ltd

Keywords: A. heterojunctions, D. electronic states, D. quantum localization.

New theoretical work [1], and recent experimental investigations [2–4] have re-focused attention on the magnetic-field induced insulator-metal transition of a two-dimensional electron gas (2DEG). From the scaling theory of localisation, it has been predicted, that all states are localised below a critical finite magnetic field. Laughlin and Khmelnitskii suggested, that delocalised electron states associated with each Landau level "float" up to higher energies as $B \to 0$, and that the critical field is determined by the crossing-point between the lowest of these floating states and the Fermi level E_F [5]. There is a one-to-one correspondence between the floating states and the Landau levels at high magnetic field, and the crossing-points occur for the same values of Hall conductivity σ_{xy}, as when the Landau levels cross E_F at the high magnetic field side, i.e. when $\sigma_{xy} = (e^2/h)(n + \frac{1}{2})$. For a given σ_{xy} the number of floating states N for $\omega_c\tau < 1$ is the same as the number of Landau levels n for $\omega_c\tau > 1$ (ω_c is cyclotron frequency, τ is the elastic scattering time), and is determined from the value of σ_0, the Drude conductivity at $B = 0$ without weak localisation corrections ($T \neq 0$), connected to the quantum conductance through Thouless' relationship [6]. The maximum Hall conductivity, $\sigma_{xy} = (2e^2/h)(N/2)$ occurs at $\omega_c\tau = 1$. A recently developed Chern–Simons–Landau–Ginzburg theory (CSLG) of the quantum Hall effect predicts, that below the critical field, as well as for a strong magnetic field, for which the last Landau level has crossed the Fermi level, the 2DEG can be considered as a Hall insulator; i.e. the diagonal resistivity $\rho_{xx} = \infty$, but ρ_{xy} approaches a constant value of order of the classical Hall resistivity [1]. Recent investigations [2, 3] have been able to confirm many of the predictions from scaling and CSLG theories. The samples were either covered by a gate to decrease the electron density and to bring the system into the regime of strong localisation, or were in the weak localisation regime where scaling theory is valid. It was demonstrated, that the Hall insulator–Hall liquid and Hall liquid–Hall liquid transitions belong to the same universal class, as predicted in

† Permanent address: Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia.
‡ Present address: Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland.

Pergamon

0038-1101(95)00307-X

Solid-State Electronics Vol. 40, Nos 1–8, pp. 441–446, 1996
Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd
Printed in Great Britain. All rights reserved
0038-1101/96 $15.00 + 0.00

OSCILLATION OF THE SCATTERING TIME IN A 2D ELECTRON SYSTEM WITH OVAL ANTIDOTS

G. M. GUSEV[1], X. KLEBER[1,2], U. GENNSER[1], D. K. MAUDE[1], J. C. PORTAL[1,2], D. I. LUBYSHEV[3], P. BASMAJI[3], M. de P. A. SILVA[3], J. C. ROSSI[4], YU. V. NASTAUSHEV[5] and M. R. BAKLANOV[5]

[1]Laboratoire des Champs Magnetiques Intenses, CNRS, F-38042, Grenoble, France
[2]INSA-Toulouse, 31077, France
[3]Instituto de Fisica de Sao Carlos, Universidade de Sao Paulo, SP, Brazil
[4]Universidade Federal de Sao Carlos, Brazil
[5]Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia

Abstract—Electron scattering by a single barrier is predicted to reveal singularities as the magnetic field is changed, because the number of electron collisions with the barrier dramatically increases as chaotic orbits around the barrier are changed into periodic orbits. To test this experimentally we have measured the magnetoresistance of AlGaAs/GaAs heterostructures with a two-dimensional electron gas and a lateral lattice containing a macroscopic number of oval-shaped antidots fabricated using electron lithography. Reproducible fluctuations in the magnetoresistance are observed at low field, which are due to the oscillations of the number of electron collisions with the antidots. The number of collisions N before the electron escapes from the antidot has been calculated as a function of B in an electric field. The position of the maxima in $N(B)$ obtained from calculations and experiment are in reasonable agreement.

1. INTRODUCTION

Many open questions remain pertaining to the potential scattering in a two-dimensional electron gas (2DEG) in a magnetic field. For example, the breakdown of the quantum Hall effect (QHE), nonlinearities of the I–V characteristic, and finite frequency and temperature effects require a full understanding of the scattering mechanism. However, the exact dynamics of the electron orbits, even in the classical regime, is not yet fully understood. Theoretical calculations of collisions around an artificial scatter have demonstrated a large sensitivity of the skipping orbit around an impurity to the initial conditions[1,2]. For example, electron scattering by a single barrier of zero thickness is predicted to reveal singularities as the magnetic field is changed, because the number of electron collisions with the barrier dramatically increases, as chaotic orbits around the barrier are changed into periodical orbits[1]. Experimental studies[3,4] have mainly focused on the scattering of electrons, in a lattice of artificial scatterers, or antidots. Strong magnetoresistance oscillations in the classical regime have been found that can be explained through the commensurability between the lattice parameter and the cyclotron orbits. However, the trapping of the electron orbit around a single antidot has not yet been observed.

In this work, we investigate both theoretically and experimentally the scattering around an elliptical antidot with a hard wall potential. The computation of the number of collisions as a function of the magnetic field reflects an interesting behaviour. Under certain magnetic field conditions, relatively stable quasi-periodical trajectories exist, whereas for other magnetic fields the trajectories are chaotic, and the electrons quickly escape from the antidot. To test this experimentally, we have measured the magnetoresistance of an AlGaAs/GaAs heterostructure with a two-dimensional electron gas and a lateral lattice containing a macroscopic number of oval-shaped antidots fabricated using electron beam lithography. In order to avoid any commensurability oscillations due to the superlattice itself, the axes of the antidots have been randomly oriented. A good agreement between calculations and experiment indicates that the considered simple picture of scattering at low magnetic field is quite realistic.

The rest of this paper is organized as follows: in the next section, we present the results of the calculations for two different orientations of the electric field with respect to the oval axes. In the following section the experimental result for two different antidot lattices are presented and the comparison between experiment and calculation is discussed.

2. NUMERICAL CALCULATION

To simulate the effect of scattering in a low magnetic field, we consider the classical motion of an electron, and elastic collisions with a hard-wall potential. The oscillations of the magnetoresistance has been found in the periodical lattice of antidots[3,4]. This can easily be understood by the existence of

ELSEVIER

Materials Science and Engineering B35 (1995) 322–324

MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING B

Charge capture in AlGaAs/GaAs heterostructures with disordered antidot lattice

P. Basmaji[a], G.M. Gusev[a,b], D.I. Lubyshev[a], [redacted][a], J.C. Rossi[c], Yu. V. Nastaushev[d], M.R. Baklanov[d]

[a]*Instituto de Fisica de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil*
[b]*Laboratoire des Champs Magnetiques Intenses, Centre National de la Recherche Scientifique, F-38042, Grenoble, France*
[c]*Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brazil*
[d]*Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia*

Abstract

We have observed hot electron trapping by DX centers in a mesoscopic sample with disordered antidot lattice. Depending on the maximum applied electric field the potential barriers for trajectories along the sample will increase. The maximum total captured charge is approximately equal to 50 electron.

Keywords: Heterostructures

Trapping centers in AlGaAs/GaAs field effect transistors play a very important part, because they are responsible for instabilities of the device characteristics. Most of these instabilities are observed at high source-drain voltages. It is believed that the charge trapping is caused by the deep donor or DX center in AlGaAs barrier, owing to the capture being thermally activated, even at very low temperature. However instabilities at high voltages are associated with hot electron capture by DX center, rather than thermal capture [1–3]. It is expected from the model where electron states are coupled strongly with the lattice [4]. Experimentally hot electron trapping was studied in short channel modulation doped field effect transistors [1]. Trapping of carrier by DX centers reduces electron density in the channels and, consequently, channels conductivity. Recently in the samples with high mobility 2DEG the lattice of antidots has been fabricated by using electron beam lithography and plasma etching [5]. In this system it is possible to reduce the feature size to below the mean free path, and the short range as a long range scatter potential can therefore be controlled. Moreover, small deviations of the antidots from the regular lattice positions will give rise to a random, strongly disordered potential, as long as the diameter of the antidots (including the width of the depletion region around them) is comparable with the periodicity of the lattice. So this system opens the possibility of studying the electron characteristics by changing the scatter potential in the controllable way. In samples with small area (mesoscopic sample) only few conductive channels can traverse the sample. When the electron is captured by DX center, this local change in charge may alter significantly the landscape of the disordered potential and charging effect may be seen in the percolation trajectories through the sample. Thus, from the measurement of the hot electron trapping in these devices it is possible to see the local charge trapping, and probably, single electron capture by DX center.

The samples consist of hall bridges on standard AlGaAs heterostructures with a two-dimensional (2D) electron gas with a carrier density $5\ 10^{11}\ cm^{-2}$ and electron mobility $200\ 10^{3}\ cm^{2}\ Vs^{-1}$. A lattice of antidots was patterned in the bridge of size $1 \times 1\ \mu m^2$ using electron beam lithography with a Proxy Writer system. The lattice period is 0.2 μm, and the lithography size 50 nm (see Fig. 1). The disordering of the antidot lattice was accomplished using a random number generator to

0921-5107/95/$09.50 © 1995 — Elsevier Science S.A. All rights reserved
SSDI 0921-5107(95)01351-2

Superlattices and Microstructures, Vol. 18, No. 1, 1995

Random magnetic field and weak localization effects in a dimpled 2D electron gas

G. M. GUSEV,*‡ U. GENNSER,*§ X. KLEBER,*† D. K. MAUDE,* J. C. PORTAL*†
**CNRS-LCMI, F-38042, Grenoble, France*
†INSA-Toulouse, 31077, France

D. I. LUBYSHEV, P. BASMAJI, M. DE P. A. SILVA
Instituto de Fisica de São Carlos, 13560-970, Universidade de São Paulo, SP, Brazil

J. C. ROSSI
Universidade Federal de São Carlos, Brazil

YU V. NASTAUSHEV
Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia

(Received 20 August 1995)

We have studied negative magnetoresistance due to the weak localization effects in a 2D electron gas (2DEG) grown on dimpled substrates. Since the 2DEG is sensitive only to the normal component of B, depending on the orientation of the external magnetic field, electrons will move in a spatially inhomogeneous (B perpendicular to the substrate-$B_\perp$) or sign alternating, random magnetic field (B parallel to the substrate $B_{\parallel}$). A difference in the magnetoresistance at $B_{\parallel}$ and $B_\perp$ is seen for the sample with a coherence length larger than the spatial periodicity of magnetic field. We believe that the difference in the magnetic flux through the closed electron trajectories at $B_{\parallel}$ and $B_\perp$, taken into account random character of $B_{\parallel}$, is responsible for this behaviour. Features connected with Aharonov Bohm flux through the different areas on the dimpled surface were observed.
© 1995 Academic Press Limited

Much theoretical work has focused on transport studies in a random magnetic field [1,2]. Within the framework for the composite fermion-theory of the fractional Quantum Hall effect, the quasi-particles move in a static non-uniform or random magnetic field B. Here we present experimental evidence that electrons in an external magnetic field, and confined to a non-planar GaAs/AlGaAs heterojunction, experience a weak, random magnetic field B, and hence, this can be used as a model system. We find quantum corrections to the conductivity due to weak localization effects when the carriers move coherently through regions with alternating signs of B.

Samples were fabricated employing overgrowth of GaAs and AlGaAs materials by molecular

‡Permanent address: Institute of Semiconductor Physics, Novosibirsk, Russia.
§Present address: Paul Scherre Institute, Villigen, Switzerland.

0749–6036/95/050067+07 $12.00/0
© 1995 Academic Press Limited

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

ELSEVIER

Surface Science 361/362 (1996) 855–859

surface science

Magnetoresistance oscillations in a dimpled two-dimensional electron gas

G.M. Gusev [a,*,1], U. Gennser [a,2], X. Kleber [a,b], D.K. Maude [a], J.C. Portal [a,b], D.I. Lubyshev [c], P. Basmaji [c], M. de P.A. Silva [c], J.C. Rossi [d], Yu.V. Nastaushev [e]

[a] *CNRS-LCMI, F-38042, Grenoble, France*
[b] *INSA-Toulouse 31077, France*
[c] *Instituto de Fisica de São Carlos, 13560-970, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil*
[d] *Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brazil*
[e] *Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia*

Received 20 June 1995; accepted for publication 2 September 1995

Abstract

We report on magnetoresistance measurements of a two-dimensional electron gas (2DEG) grown on dimpled substrates. As the 2DEG is sensitive only to the normal component of B, electrons will experience an inhomogeneous (B perpendicular to the substrate) or a sign-alternating "tiled" magnetic field (when B is parallel to the substrate). In a titled magnetic field, Shubnikov–de Haas oscillations change the phase at high field because the introduction to the system of "magnetic barriers" i.e. regions with a large normal component of B. In a "tiled" magnetic field, magnetoresistance oscillations are found which may be due to snake-states traversing the sample, when the cyclotron radius is commensurable with the spatial periodicity of the magnetic field.

Keywords: Magnetic measurements; Magnetotransport – dimpled, 2DEG

1. Introduction

The problem of electrons moving in a two-dimensional static random magnetic field has recently attracted considerable interest. The most important physical system where this model can be employed is the fractional quantum Hall effect. Within the framework of the composite fermion theory, the quasi-particles move in a random or non-uniform magnetic field near an electron filling factor of 1/2 [1]. Novel electron states have been predicted for two-dimensional systems in magnetic fields that change sign [2]. These so-called "snake states" traverse the sample along lines of zero magnetic field. Experimentally, non-uniform and weakly periodically modulated magnetic fields have been achieved by depositing patterned ferromagnetic or superconducting films on top of samples containing a two-dimensional electron gas [3]. However, these methods allow for only a limited magnetic field modulation, and cannot produce a system with alternating sign of magnetic field. Here we demonstrate a novel experimental

* Corresponding author. E-mail: gusev@labs.polycnrs-gre.fr.

[1] Permanent address: Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia.

[2] Present address: Paul Scherre Institute, Villigen, Switzerland.

0039-6028/96/$15.00 Copyright © 1996 Elsevier Science B.V. All rights reserved
PII S0039-6028(96)00550-X

ACTA MICROSCÓPICA Sept 1995

Vol. 4 Supplement B

PMMA-SiO_2 HYBRID THIN FILM DEPOSITED ON GLASS SUBSTRATE: AN APPLICATION TO ELECTRON BEAM LITHOGRAPHY

Marcelo de A. P. da Silva, Karin Dahmouche, Leonardo B. Canto and Michel A. Aegerter

Instituto de Fisica de São Carlos - USP - Caixa Postal 369 - 13560-250 São Carlos-SP, Brasil

We have investigated the technological conditions to obtain Electron Beam Lithography (EBL) in hybrid thin films Polimetilmethacrylate-Silica (PMMA-SiO_2) deposited on glass substrate. The use of an hybrid material is a new attempt to have films with better mechanical properties. We have prepared hybrid films with different concentrations of silica. The preparation consists in dissolving PMMA in acetone during 30 min. Then Tetraethoxysilane (TEOS) is added and the solution is agitated during 5 min. At last water is added in order to begin the hydrolysis and condensation reactions of the TEOS under acid conditions (HCl) following the well-known sol-gel method. From this solution spin-coated films (10000 t/min during 30s) are deposited under a glass substrate. The samples are dried at 70°C during 24h before to be submitted to the EBL process. To carry out the EBL we have used a Scanning Electron Microscope (SEM) from ZEISS model DSM-960 with maximum electron energy of 30 KeV. The films were submitted to the EBL process in order to find the optimal electronic dosage "D" (D = I . t were I is the beam current and t is the exposure time for each point) to produce a matrix of points, here called anti-dots (AD). We have studied the AD form and size in function of the dosage by changing the beam current (between 125 and 3770 pA) for different silica concentrations (between 10% and 50% in weight). After the exposure the resist was developed in isobutilmetilcetona for 30s. In all the figures bellow was used dosage 45$\mu Cs/cm^2$. Figures 1 and 2 are SEM micrographs of the samples containing respectively 30% and 50% of silica (in weight). They show the presence of a silica network inside the AD revealed by EBL. The silica gel structure inside the hybrid film is not completely removed during the developing of the resist. Figure 3 shows the SEM micrography of an hybrid film containing 10% of silica in weight after EBL process. The outlines of the AD are more regular than those of the previous more concentrated samples and than those of pure PMMA resist. On the other hand, there was a total removing of the hybrid film in the incidence of localisation of the electron beam. Figures 4, 5 and 6 (silica concentration <10%) show also regular AD outlines, although the presence of residual silica around the AD, probably due to the films inhomogeneity.

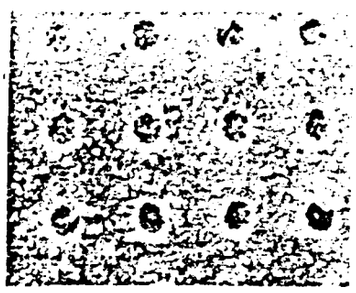


Fig. 1: Silica 30% weight

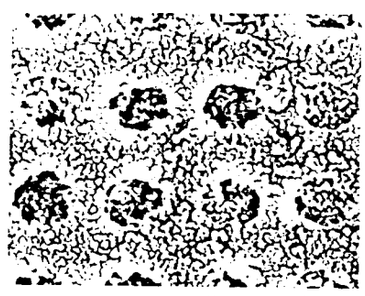


Fig. 2: Silica 50% weight

Fig. 3: Silica 10% weight

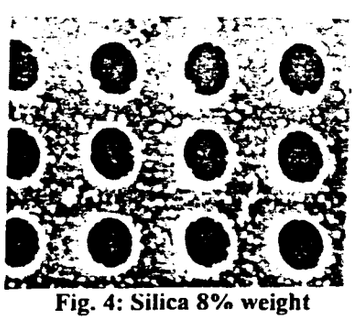


Fig. 4: Silica 8% weight

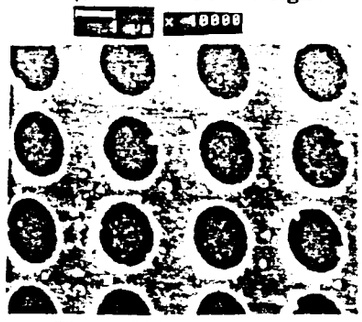


Fig. 5: Silica 5% weight

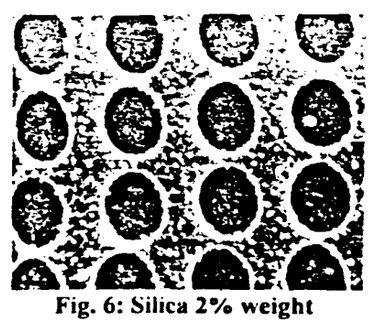


Fig. 6: Silica 2% weight

(ddp aplicado no gate). Através do tunelamento ressonante entre os poços, o qual é controlado pela voltagem aplicada no *gate*, é possível encontrarmos resistência negativa. Este efeito indica uma aplicação em potencial da estrutura proposta para *switching devices* onde a condutividade transversal pode ser controlada pelo acoplamento entre os estados dos poços. Os parâmetros posição e largura dos poços e posição são ajustados até se obter um máximo efeito de resistência negativa.

INTERNAL AND EXTERNAL PROXIMITY EFFECTS IN A FOCUSED ELECTRON-BEAM NANOLITHOGRAPHY

SILVA, M. DE A. P. DA; ROSSI, J. C.; BASMAJI, P.; AEGERTER, M. A.
INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE S AO CARLOS - USP
NASTAUSHEV, Y. V.; GUSEV, G. M.
INSTITUTE OF SEMICONDUCTOR PHYSICS, RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCE, SIBERIAN DIVISION

The main problem of electron-beam nanolithography is the "proximity effect". There is a fundamental physical reason for this effect: the scattering of electrons in the resist and the backscattering of electrons from the substrate during the resist exposure. The integration of microdevices, prepared by means of the electron-beam lithography is limited by the external proximity effect, caused by the additional exposure of the gaps between neighbor elements of topology by the scattered electrons. The exposure of the resist is made by scattered in the resist secondary "warm" electrons with an energy enough for the solid state defects preparation. Because of it the removing of the thick substrate and evaluation of the electron-beam energy can not improve the resolution of resist. In this work we have investigated the proximity effects in the process of quantum anti dots preparation on GaAs layer grown by MBE. We have used the electron beam lithography system with a minimum beam diameter 7nm, beam energy 30kV. It was changed the thickness of PMMA-resist in the region 100-500nm. It was investigated the resolution (minimum diameter of dots) and integration scale (the minimum period of dots). We have prepared a single isolated dot with the minimum diameter near 54nm on the resist with a thickness 500nm at dosage per point 18.7fC. In the scanning direction can be changed the circular shape of anti dots to ellipsoidal shape. We began to find the parameters, that modify the sensitivity waves in the resist such as beam current, period of antidots. This work was supported by FAPESP and CNPQ.

GANHOS DE MOBILIDADE DE PORTADORES DE CARGA PELA DIMINUIÇÃO DE DESORDEM DE LIGA.

MOREIRA, M. V. B.; OLIVEIRA, A. G. DE
Depto. Física, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais
PY, M. A.
Institut for Micro- and Optoelectronics, Swiss Federal Institute of Technology, CH-1015, Lausanne, Switzerland.

Neste trabalho, apresentamos resultados experimentais para estruturas do tipo MODFET utilisando canal de SPS de $(InAs)_m(GaAs)_n$. Estes resultados são comparados com os resultados de estruturas utilisando a liga para formar o canal. As amostras foram crescidas por MBE sobre substratos de GaAs (001) em condições de crescimento otimizadas. As variáveis de crescimento foram a concentração de índio e a espessura do canal. A dependência da mobilidade em função da concentração de portadores no canal foi obtida a 77 K fazendo a concentração de portadores variar pela utilização de um LED (emitindo no vermelho) para iluminar as amostras. Os portadores são fotogerados a partir de uma camada de AlGaAs dopada com silício e localizada próxima do canal de condução. Nossos resultados indicam que para concentrações de índio de 8-9%, as propriedades elétricas para estruturas com canal de SPS ou de liga são equivalentes. Para maiores concentrações de In (25-26%) as propriedades elétricas para as estruturas com canal de SPS são diferentes. Para uma mesma concentração de portadores, obtivemos um aumento de 35% na mobilidade eletrônica para a amostra com canal de SPS se comparada com a amostra com canal feito com a liga. Os resultados indicam que, na faixa de concentração de In utilizada em nossas amostras, o espalhamento associado à desordem da liga cresce com a concentração do índio. A conclusão foi de que a mobilidade pode ser melhorada quando efeitos de desordem de ligas é eliminado o que pode ser conseguido substituindo a liga por uma superrede de componentes básicos : GaAs, InAs.

Correções Quânticas na Magnetocondutividade de GaAs com Dopagem Planar de Si

MEDEIROS, S. M.; GUIMARÃES, P. S. S.; SAMPAIO, J. F.; OLIVEIRA, A. G. DE
Departamento de Física, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais

No estudo dos processos de condução elétrica em sistemas semicondutores desordenados em baixa temperatura é essencial considerar correções quânticas devido à fenômenos tais como localização fraca e interação elétron-elétron. A localização fraca é um fenômeno puramente quântico originado pela interferência entre as funções de onda eletrônicas espalhadas pelas impurezas presentes no sistema. A interação elétron-elétron depende fundamentalmente da concentração de

cbecimat

11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais

Águas de São Pedro - SP

NANOLITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS COM MEV EM POLIMETILMETACRILATO DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE VIDRO

Marcelo de A. P. da Silva, Pierre Basmaji, Michel A. Aegerter
Instituto de Fisica de São Carlos - USP
Yuri V. Nastaushev, Gennadii M. Gusev
Institute of Semiconductor Physics - Novosibirsk - Russia
José C. Rossi
Departamento de Física - UFSCAR

RESUMO

A litografia por feixe de elétrons (LFE) é uma técnica já muito popular na preparação de materiais com microscópio eletrônico de varredura (MEV) . O objetivo principal deste artigo é mostrar as condições tecnológicas para obtenção da litografia eletrônica em PMMA depositado sobre um substrato de vidro.

INTRODUÇÃO

A fabricação de padrões sobre uma superfície sólida com uma resolução de 100 nm ou inferior [1] é hoje um processo imprescindível no desenvolvimento de dispositivos de alta tecnologia com aplicações em diversas áreas tais como a produção de memória de semicondutores, circuitos eletrônicos de ultra alta frequencia, filtros biológicos, pequenos sensores em medicina, matrizes para dispositivos micro mecânicos e dispositivos fotônicos. Várias técnicas tem sido usadas tais como a litografia por raios X e litografia por luz ultra violeta, porém com um limite máximo de resolução de 300 nm. A litografia por feixe de elétrons (LFE) permite obter resolução de 10 nm [2] o que nos motivou utilizar esta técnica para construção de nanoestruturas em polimetil metacrilato (PMMA) sobre um substrato de vidro [3] [4].

FATORES QUE INFLUENCIAM A LFE

Espalhamento de Elétrons. O espalhamento dos elétrons no resiste causa uma distribuição espacial Gaussiana da energia no filme polimérico [5] dada por

$$\sigma = (9{,}64 \,.\, z \,/\, V)\, 1.75 \quad [\mu m] \qquad (1)$$

sendo z a espessura do filme polimérico em μm e V a energia do feixe de elétrons em KeV.

Efeito de Revelação. Experimentos empiricos [6] mostraram que a razão de dissolução R (nm/s) do polímero é proporcional ao peso molecular e à taxa de irradiação, assim

$$R = R_0 \,(M_i / M_f)^{\alpha} \qquad (2)$$

sendo R_0 a razão de dissolução do polimero não irradiado, M_i o peso molecular do polimero não irradiado, M_f o peso molecular do polimero irradiado e α é um indice empirico (α = 2 para o PMMA revelado em uma mistura de metilisobutilcetona:alcool isopropilico 1:1 em volume)

Efeito de Retrocarregamento. Pode ser entendido como sendo o deslocamento dos antipontos durante o processo de exposição quando se trata de posicionamento muito preciso, pois a carga acumulada no resiste durante o processo de exposição pode desviar o feixe [7] [8].

Aquecimento do Substrato pelo Feixe de Elétrons. Aproximadamente 5% da potência incidente do feixe é dissipada no resiste, 85% é dissipado como calor no substrato, 4% é dissipado no resiste pelos elétrons que foram retroespalhados pelo substrato e 6% deixam a amostra como energia emergente. O aquecimento do resiste pelo substrato pode causar ondas de sensibilidade quando se trata de elevadas densidades de pontos [9].

Efeito de Proximidade Interno. Existe uma dependência da dosagem com o tamanho dos elementos devido à distribuição da exposição [10] ao redor dos pequenos elementos por causa do largo diâmetro de distribuição causado pelos elétrons retroespalhados pelo substrato. Esta dependência é conhecida como efeito de proximidade interno. Essa distribuição é descrita como

$$f(r)=1/\pi(1+\eta)[1/\alpha^2\exp(-r/\alpha^2)+\eta/\beta^2\exp(-r^2/\beta^2)] \qquad (3)$$

onde α avalia o espalhamento direto, β o espalhamento devido aos elétrons retroespalhados, e η é a razão entre α e β.

Efeito de Proximidade Externo. Se a distancia entre os antipontos for muito pequena existirá uma exposição adicional entre os antipontos conhecido como efeito de proximidade externo [11], [12], [13]. Este efeito dá a possibilidade de usar dosagem menor por ponto quando os pontos forem muito adensados.

Baixa Produtividade do PMMA. Em geral, a LFE não pode ser utilizada para produção de areas grandes devido ao elevado tempo de exposição. Para isso é usada a técnica de mistura e composição que minimiza a área onde se usa a LFE, realizando com litografia ótica as grandes areas que demandam baixa resolução [6].

EXPERIMENTO

Investigamos a sensibilidade e a resolução do PMMA depositado sobre substrato de vidro (usado comumente como elétron resiste) para a preparação de antipontos. Foi usado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS DSM 960 no qual o feixe pode atingir um diâmetro minimo de 7 nm e uma energia máxima de 30 KeV. Uma solução liquida de PMMA foi centrifugada sobre um substrato de vidro a 7.000 rpm durante 30 s. O filme foi em seguida recozido a 90°C durante 30 min. A corrente do feixe foi medida com uma armadilha de Faraday num intervalo de 56 a 300 pA. Foi exposta uma matriz de 512 x 512 pontos em diferentes amplificações e com diferentes tempos de exposição (0,38 a 1.23 ms). O controle do tempo de exposição e da corrente do feixe permitiu variar a dosagem eletrônica por antiponto D = I t , e testar alguns fatores que influenciam a LFE. Após a exposição o resiste foi revelado numa mistura de metilisobutilcetona:alcool isopropilico (1:3 em volume) durante 30 s e lavado em alcool isopropilico puro durante 30 s.

GERAÇÃO DE MÁSCARAS EM ESCALA NANO E MICROMÉTRICA POR LITOGRAFIA ELETRÔNICA

MARCELO DE A. P. DA SILVA, Y. NASTAUSHEV*, P. BASMAJI, J.C. ROSSI, M. A. AEGERTER

DEPARTAMENTO DE FISICA E CIENCIA DOS MATERIAIS
INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
*INSTITUTE OF SEMICONDUCTOR PHYSIOS - SIBERIAN DIVISION
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCE - NOVOSIBIRSK

CAIXA POSTAL 369 - 13560-970 - SÃO CARLOS - SP - BRASIL

RESUMO

A litografia por feixe de eletrons permite gerar máscaras em escala nano e micrométrica usando filme de polímero depositado sobre um substrato. O filme é degradado pelo feixe de eletrons nas regiões desejadas e depois revelado em uma solução apropriada. A máscara de polímero resultante pode ser usada para gerar no substrato uma região com a mesma forma geométrica através de deposição metálica ou ataque químico. Posteriormente o filme de polímero é removido deixando a estrutura superficial desejada sobre o substrato. Neste trabalho aproveitamos o feixe de eletrons de um microscópio eletrônico de varredura ZEISS DSM 960 para obter uma máscara consistindo numa matriz de pontos com espaçamento submicrométrico da ordem de 300 nm sobre uma superfície de GaAs e otimizar os parâmetros experimentais para sua obtenção.

ABSTRACT

MASK GENERATION OF NANO AND MICROMETRIC SCALE BY ELECTRON LITOGRAPHY

• The electron beam lithography has been used to generate masks at nano and micrometric scale using polymeric films deposited on a substrate. The film is degraded by the electron beam at the desired regions and developed in a suitable solution. The result is a polymeric mask which can be used to generate on the substrate a region with the same geometric shape using metalic deposition or chemical etching. The polymeric film is then removed leaving the desired surface structure on the substrate. In this work we used the electronic beam of a Scanning Electron Microscope ZEISS DSM 960 to obtain a mask consisting of a matrix of spots with submicrometric period of 300 nm on GaAs surface and to optimize the experimental parameters for its realization.

GERAÇÃO DE MÁSCARAS EM ESCALA NANO E MICROMÉTRICA POR LITOGRAFIA ELETRÔNICA

MARCELO DE A. P. DA SILVA, Y. NASTAUSHEV*, P. BASMAJI, J.C. ROSSI, M. A. AEGERTER

DEPARTAMENTO DE FISICA E CIENCIA DOS MATERIAIS
INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
*INSTITUTE OF SEMICONDUCTOR PHYSICS - SIBERIAN DIVISION
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCE - NOVOSIBIRSK

CAIXA POSTAL 369 - 13560-970 - SÃO CARLOS - SP - BRASIL

RESUMO

A litografia por feixe de eletrons permite gerar máscaras em escala nano e micrométrica usando filme de polímero depositado sobre um substrato. O filme é degradado pelo feixe de eletrons nas regiões desejadas e depois revelado em uma solução apropriada. A máscara de polímero resultante pode ser usada para gerar no substrato uma região com a mesma forma geométrica através de deposição metálica ou ataque químico. Posteriormente o filme de polímero é removido deixando a estrutura superficial desejada sobre o substrato. Neste trabalho aproveitamos o feixe de eletrons de um microscópio eletrônico de varredura ZEISS DSM 960 para obter uma máscara consistindo numa matriz de pontos com espaçamento submicrométrico da ordem de 300 nm sobre uma superfície de GaAs e otimizar os parâmetros experimentais para sua obtenção.

ABSTRACT

MASK GENERATION OF NANO AND MICROMETRIC SCALE BY ELECTRON LITOGRAPHY

The electron beam lithography has been used to generate masks at nano and micrometric scale using polymeric films deposited on a substrate. The film is degraded by the electron beam at the desired regions and developed in a suitable solution. The result is a polymeric mask which can be used to generate on the substrate a region with the same geometric shape using metalic deposition or chemical etching. The polymeric film is then removed leaving the desired surface structure on the substrate. In this work we used the electronic beam of a Scanning Electron Microscope ZEISS DSM 960 to obtain a mask consisting of a matrix of spots with submicrometric period of 300 nm on GaAs surface and to optimize the experimental parameters for its realization.

OBTENÇÃO DE MICROGRAVURAS NO MEV UTILIZANDO O PROCESSO DE LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS

MARCELO DE A. P. DA SILVA, J. C. ROSSI, P. BASMAJI, MICHEL A. AEGERTER, G. GUSEV
DFCM/IFQSC/USP C. P. 369 - 13569-970 - São Carlos- SP

A tecnologia de litografia por feixe de elétrons encontra atualmente uma série de aplicações nas áreas de micro eletrônica e também para a fabricação de novas estruturas, tais como "quantum dots" para investigações em ciência básica.

A litografia por feixe de elétrons não usa máscaras para definição dos padrões desejados. Estes podem ser gravados diretamente sobre a amostra pelo feixe de elétrons de um microscópio eletrônico. Alguns padrões especiais foram realizados usando um equipamento Zeiss 960 acoplado a um microanalisador de EDX que permite controlar a posição (x, y) do feixe.

Como "elétron-resiste" usamos o polímero PMMA (Polimetilmetacrilato) depositado por centrifugação (spin coating) sobre um substrato. O material apresenta alta rigidez mecânica para películas de dimensões reduzidas e vulcaniza-se sob o efeito de irradiação eletrônica permitindo a revelação das regiões marcadas pelo feixe.

A taxa de irradiação eletrônica sobre o PMMA, assim como o processo de revelação posterior são importantes, pois os elétrons espalhados na camada superficial é maior que a região exposta. Vários parâmetros devem ser controlados, sendo necessária a calibração deles para cada tipo de estrutura a ser desenhada.

Após expor o filme à radiação eletrônica, este é revelado para eliminar as regiões do polímero vulcanizadas pelo feixe deixando exposta a superfície do substrato. Esta revelação é feita por imersão em metilisobutil cetona/álcool isopropílico. As figuras 1 e 2 mostram uma matriz de pontos com diâmetro de 2.5 μm gravada em um substrato de vidro. Após o ataque quimico do substrato isobutilmetilcetona o "eletron-resiste" é removido com clorofórmio a quente e pode-se observar a formação de buracos na superfície do substrato.

Agradecimento: FAPESP, CNPq, FINEP, CAPES.

CORREÇÃO DE FORMAS E FABRICAÇÃO DE INTERCONECÇÕES METÁLICAS EM ESCALA NANOMÉTRICA ATRAVÉS DA LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS

Marcelo de A. P. da Silva, Yuri V. Nastaushev[1], J.C. Rossi[2], P. Basmaji, G. M. Gusev[1], M. A. Aegerter
DFCM - IFSC - USP
Caixa Postal 369, 13560-250, São Carlos, SP, Brasil

O MEV dá a oportunidade unica de observar a superfície de "wafers" recobertas com polímero (PMMA - elétron resiste) sem ocasionar a exposição do semicondutor nem do polímero desde que a corrente do feixe de elétrons seja pequena. Este fato permite encontrar defeitos na superfície "wafers" tais como linhas metálicas quebradas e furos e localizar a area exata onde seria necessária uma correção. O conserto é realizado por processo de litografia eletrônica e "lift off". Neste trabalho investigamos as condições experimentais para efetuar correções em forma de linhas usando os recursos de um microanalisador EDS onde foi armazenado um programa para a geração de padrão de varredura de linhas geradas diretamente na tela do microscópio eletrônico ou através de um gerador de padrões.

Usamos um MEV Zeiss DSM 960 onde o feixe pode ter um diâmetro mínimo de 7 nm e uma energia máxima de 30 KeV. Uma solução liquida de PMMA foi centrifugada sobre o substrato de GaAs a 10.000 rpm durante 30 s e recozida a 90°C durante 30 min. A corrente do feixe foi medida em uma armadilha de Faraday. O padrão gerado foi um conjunto de pontos cujo período num sentido foi muito próximo (50nm) e no outro mais distante (700nm).

(1)End. permanente-Inst.Semic.Physics - Novosibirsk - Russia
(2)End. permanente-Dep. Fisica UFSCar