

ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO FOTOQUÍMICA POR EXPOSIÇÃO À LUZ UV DE FOTORRESINAS POSITIVAS

Bruno Gabriel Alves Leite Borges* e Maria Luiza Miranda Rocco

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, 21941-909 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Roberto Rosas Pinho e Carlos Raimundo Lima

Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, 36036-330 Juiz de Fora - MG, Brasil

Recebido em 25/3/11; aceito em 5/8/11; publicado na web em 30/9/11

PHOTODECOMPOSITION BY ULTRAVIOLET EXPOSURE OF POSITIVE PHOTORESISTS. Positive photoresists are widely used in lithographic process in microelectronics and in optics for the fabrication of relief components. With the aim of identifying molecular modifications among positive photoresists unexposed and previously exposed to ultraviolet light the electron stimulated ion desorption technique coupled to time-of-flight mass spectrometry was employed in the study of the AZ-1518 photoresist. Mass spectra were obtained as a function of the electron beam energy, showing specific changes related to the photochemical decomposition of the photoresist. This reinforces the applicability of the technique to investigate and characterize structural changes in photosensitive materials.

Keywords: AZ-1518 photoresist; photolysis; time-of-flight mass spectrometry.

INTRODUÇÃO

A necessidade de componentes eletrônicos cada vez menores exige um profundo conhecimento dos processos físicos e químicos de materiais fotossensíveis. A fotorresina AZ-1518 é uma fotorresina positiva, material fotossensível utilizado em muitos processos industriais e em microeletrônica, como fotolitografia e fotogravura, para formar um padrão de revestimento em uma superfície. Durante a exposição à luz UV, a fotorresina sofre uma reação química, modificando suas propriedades químicas e físicas. Dependendo da energia absorvida, podem-se observar mudanças através da medição do índice de refração do material.¹ As fotorresinas positivas reagem de tal maneira que regiões expostas à luz se dissolvem mais rapidamente durante o processo de revelação. Teoricamente, regiões não expostas permanecem inalteradas. As negativas respondem de forma oposta, mas pelo fato das positivas tenderem a ter uma melhor resolução, estas se tornaram mais populares para a fabricação de circuitos integrados.²

As fotorresinas positivas apresentam usualmente três constituintes principais: um composto fotoativo denominado de diazonoftoquinona (DNQ), que atua também como um inibidor de dissolução, mostrado na Figura 1a, uma base de resina fenólica (novolak), mostrada na Figura 1b, que fornece suporte mecânico para a fotorresina, e um solvente de revestimento (xileno, acetato de n-butila, etc.). Durante a exposição da fotorresina à luz, ocorrem processos químicos, onde o composto fotoativo passa de inibidor a sensibilizador, aumentando a dissolução da fotorresina. A coloração vermelha da fotorresina pode ser atribuída a uma reação entre o novolak e o DNQ, formando um azocomposto. O novolak é um polímero de peso molecular moderado, cujos monômeros são anéis aromáticos contendo grupos metil e OH, que se dissolve de forma rápida em solução aquosa.

O nitrogênio da molécula de DNQ está fracamente ligado e, durante a exposição à radiação na faixa do UV, desprende-se do anel aromático, gerando um carbeno, que é altamente reativo. A partir daí, um rearranjo de Wolff ocorre e um ceteno é formado. Em presença de água, um ácido carboxílico é gerado através de uma adição nucleo-

fílica à ligação dupla do átomo de carbono da molécula de ceteno, como mostrado na Figura 2. Em ambientes com pouca umidade, a fotorresina pode degradar e promover a formação de ligações

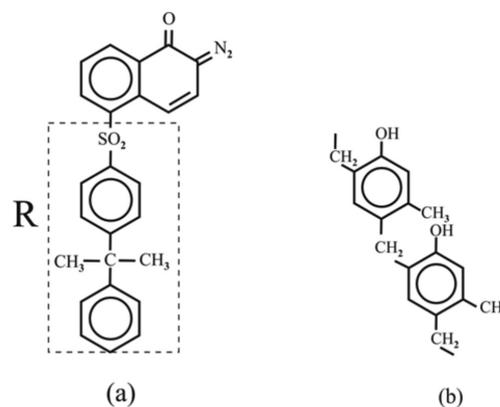


Figura 1. Fórmulas estruturais dos dois principais componentes presentes na fotorresina AZ-1518: (a) diazonoftoquinona (DNQ), o composto fotoativo e (b) meta-cresol novolak, a resina polimérica presente na formulação

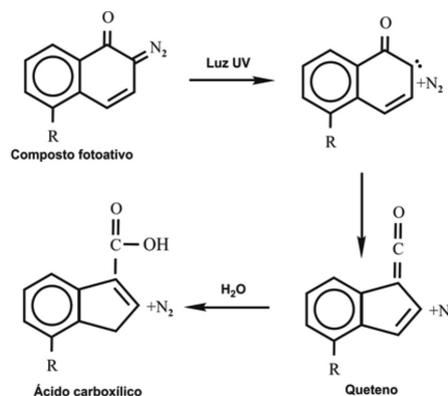


Figura 2. Desintegração luminosa do composto fotoativo e reações subsequentes

*e-mail: brunogabriel@iq.ufrj.br

cruzadas do ceteno com o novolak. Alguns grupos como, por exemplo, aminas, podem ser adicionados à fotorresina para reduzir esse efeito indesejável da ausência de umidade.

Fotorresinas novolak-diazonaftoquinona podem ser consideradas como os materiais mais importantes de imagem da atualidade. Na indústria de impressão, quase todos os processos litográficos são baseados nesse tipo de fotorresina. Ao mesmo tempo, a indústria de semicondutores usa a fotorresina novolak-diazonaftoquinona na fabricação de 95% de seus circuitos integrados. Embora usadas extensivamente para aplicações tecnológicas, detalhes do processo de dissolução em filmes de novolak-DNQ são pouco conhecidos, bem como as mudanças que ocorrem em suas propriedades físicas e químicas.

Com o objetivo de identificar modificações moleculares em fotorresinas, devido à exposição por luz ultravioleta, a técnica de dessorção iônica induzida por elétrons³ (ESID – *Electron Stimulated Ion Desorption*) acoplada à espectrometria de massa por tempo de voo foi empregada no estudo da fotorresina positiva AZ-1518. A técnica de dessorção induzida por feixe de elétrons baseia-se na produção de fragmentos (íons positivos e negativos) e espécies neutras, devido ao impacto de elétrons de energia conhecida. Pode-se mostrar por cinemática clássica que o processo responsável pela formação dos íons é a transferência de energia eletrônica, ou seja, a transferência de momento não é suficiente para explicar nem mesmo a presença marcante dos íons H⁺.³ Através do impacto de elétrons, pode-se induzir transições eletrônicas em elétrons de valência e camada interna, através de processos de excitação e ionização, tendo-se como resposta do sistema a formação das espécies iônicas e neutras.³ A dessorção de íons positivos por excitação de camada interna pode ser, em geral, explicada mediante a localização de dois ou mais buracos positivos em orbitais de valência, que são gerados pela sequência do decaimento Auger, e discutida em detalhe através do modelo de Knotek-Feibelman (modelo KF).⁴ O decaimento Auger enfraquece então a ligação química, de tal forma que a fragmentação iônica pode ocorrer. Estudos de ESID em polímeros podem ser encontrados na literatura, por exemplo, para o PMMA e o poli(3-hexiltiofeno), entre outros.^{5,6}

Esta técnica pode também ser empregada com fótons (PSID – *Photon Stimulated Ion Desorption*), através do uso da radiação síncrotron, com a vantagem de se poder explorar o fato dessa fonte ser sintonizável, levando à possibilidade de se estudar a dessorção de forma seletiva, através da escolha de determinado comprimento de onda. Diversos exemplos são encontrados na literatura para polímeros e filmes moleculares, explorando diferentes bordas de absorção e a seletividade.⁷⁻¹⁰ Estudos de PSID também podem ser encontrados para a fotorresina AZ-1518.^{11,12}

Neste trabalho, espectros de ESID de ambas as fotorresinas (não exposta e exposta) foram adquiridos em função da energia do feixe de elétrons, os quais apresentaram diferenças marcantes, com fragmentos característicos de cada amostra e rendimentos iônicos relativos maiores para a fotorresina exposta. Fragmentos relacionados à decomposição fotoquímica da fotorresina foram claramente identificados. Estes resultados mostram a potencialidade da técnica de ESID no estudo de modificações estruturais em nível molecular em materiais fotossensíveis.

PARTE EXPERIMENTAL

Os estudos de dessorção iônica induzida por elétrons da fotorresina AZ-1518 foram realizados no Laboratório de Química de Superfícies do IQ-UFRJ, que possui um sistema de ultra-alto vácuo (UHV) mantido sob pressão da ordem de 10⁻⁹ Torr. Esse sistema contém um manipulador de amostras X-Y-Z comercial, um canhão de elétrons de energia variável, um espectrômetro de massa do tipo tempo-de-voos (TOF-MS), projetado e construído em nosso laboratório,¹³ para

análise de íons positivos e negativos e um espectrômetro de massa do tipo quadrupolar comercial para estudo de espécies neutras e análise dos gases residuais presentes na câmara de UHV. O espectrômetro de tempo-de-voos consiste basicamente de um sistema eletrostático de extração de íons, uma lente colimadora, um tubo de voo livre de campo de 25 cm e um detector de íons composto por um par de placas de microcanais (MCP – *microchannel plates*), dispostos na configuração *chevron*. O sinal de inicialização da experiência (*start*) é fornecido pelo gerador de pulsos (largura de pulso de 20 ns, frequência de 80 kHz) que controla o canhão de elétrons e o sinal de parada (*stop*) corresponde ao sinal de saída do detector, que é processado mediante o uso de um sistema padrão de contagem de pulsos, constituído por um pré-amplificador e um discriminador. Esses sinais são enviados a um conversor tempo-digital (TDC – *time to digital converter*) para serem acumulados, com uma resolução temporal de 1 ns/canal. Para cada pulso de elétrons enviado pelo canhão de elétrons para o alvo, um sinal lógico (*start*) é enviado do gerador de pulsos para a placa TDC. Esta mede o intervalo de tempo entre o sinal de *start* e os correspondentes sinais de *stop*, sendo processados por um computador na forma de um espectro de tempo-de-voos, que apresenta o número de contagens de cada íon detectado em função do seu tempo de voo, desde a sua formação até a sua detecção.

As amostras da fotorresina AZ-1518 foram preparadas no DF da UFJF, através da técnica de *spin-coating*, onde uma gota da fotorresina (comercial) foi depositada sobre um substrato metálico preso a um dispositivo giratório (tempo aproximado de giro 60 s), obtendo-se um filme de aproximadamente 1000 nm de espessura. Em seguida, realizou-se um *pré-baking* (chamado de *softbake*), onde a amostra permaneceu em um forno convencional por 40 min a 80 °C. O *pré-baking* é um processo rápido, necessário para a evaporação de solventes e a confecção do filme, e tem pouca influência na sensibilização do mesmo. A etapa seguinte constituiu na exposição de metade das amostras à radiação ultravioleta através de uma lâmpada de mercúrio, cujos comprimentos de onda principais são 365, 405 e 436 nm. As amostras foram expostas por 50 min a uma intensidade de 30 mW/cm².

Posteriormente, as fotorresinas AZ-1518 não exposta e exposta foram irradiadas com feixe de elétrons pulsado, de energias nominais entre 150 e 1000 eV, e potenciais de extração que variaram de +500 a +2000 V. A faixa de energia incidente corresponde à energia nominal do canhão de elétrons mais a diferença de potencial aplicado entre o catodo do canhão de elétrons e o suporte da amostra. O feixe de elétrons incide sobre a amostra a 30° em relação à superfície, estando a amostra posicionada a aproximadamente 10 mm da entrada do espectrômetro de massa do tipo tempo-de-voos. Os parâmetros da experiência bem como a atribuição das massas do espectro de tempo-de-voos foram obtidos através de simulações usando o programa Simion 3D 6.0.¹⁴ Todas as simulações foram realizadas considerando que as espécies dessorvem da amostra em ângulos de 0 a ±90° e com energia cinética de 0 a 10 eV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de massa obtidos apresentaram diferenças significativas entre as formas exposta e não exposta, cuja análise foi feita com feixe de elétrons de diferentes energias. A discussão que se segue apresenta os espectros obtidos para potenciais de extração de +1200 e +2000 V, normalizados pelo número de *starts* da experiência, cobrindo um intervalo de m/q até 300 u.m.a.. As atribuições prováveis obtidas com o programa Simion para os fragmentos medidos serão também apresentadas.

As Figuras 1S e 2S, material suplementar, apresentam os espectros de massa das amostras exposta e não exposta submetidas ao potencial de extração de +1200 V, cobrindo o intervalo de m/q até

150 u.m.a.. Nestas figuras, podem-se observar os seguintes pontos importantes: a) a fotorresina exposta apresenta maior padrão de fragmentação; b) os espectros são diferentes e apresentam fragmentos característicos das formas exposta e não exposta; c) os espectros mostram claramente que a técnica é extremamente sensível a íons de hidrogênio, o que é mais uma vantagem dessa técnica, já que a detecção de hidrogênio não é uma medida comum em técnicas de análise superficial; d) é marcante a presença do fragmento $C_3H_2O_2^+$, relativo à formação do ácido carboxílico após rearranjo de Wolff e, e) no espectro da amostra não irradiada, é possível detectar a presença de nitrogênio. A presença da m/q 28 nas amostras não expostas, mais acentuada para a extração em +1200 V, caracteriza a presença do composto fotoativo (DNQ), anterior à fotólise no UV. Além disso, para m/q maiores, no espectro da amostra exposta são observados novos fragmentos, principalmente relacionados ao radical R e à resina novolak. Acima de m/q 150, não são observados fragmentos para as amostras analisadas com esse potencial de extração.

As Figuras 3 e 4 mostram espectros completos das amostras exposta e não exposta, submetidas a um potencial de extração de +2000 V, cobrindo inicialmente até $m/q = 150$ e posteriormente até 300 u.m.a., respectivamente. Novamente, é possível verificar claramente nos espectros de massa fragmentos relativos à amostra exposta e não exposta. A amostra não exposta se deixa caracterizar principalmente pelos íons CH_3^+ , e as séries $C_mH_n^+$, cujas intensidades diminuem drasticamente após exposição à luz UV (Figuras 2S, material suplementar, e 3). Outro fato importante é a presença das $m/q = 31$ e 48, atribuídas aos íons CH_3O^+ e SO^+ , respectivamente, e associadas à presença da resina fenólica e do radical sulfonado. O primeiro tem a sua intensidade reduzida quase à metade e o segundo não está presente na amostra exposta. Como mencionado, para m/q menores que 50 u.m.a., são observados basicamente os mesmos fragmentos, com algumas diferenças principalmente nas intensidades relativas. Entretanto, acima de 50 u.m.a., é possível acompanhar claramente a diferença entre os dois espectros, com o surgimento de diversos fragmentos que não aparecem ou são pouco intensos na amostra não exposta, relativos ao ácido carboxílico, ao radical R e ao novolak. Esse resultado realça a enorme diferença entre o padrão de fragmentação das amostras exposta e não exposta.

O espectro da amostra exposta é rico em estruturas, como pode ser observado nas Figuras 3 e 4. Dentre elas, a estrutura que se refere ao fragmento em $m/q = 71$, muito intenso, é especialmente importante por estar relacionado à presença de ácido carboxílico. Ele é atribuído

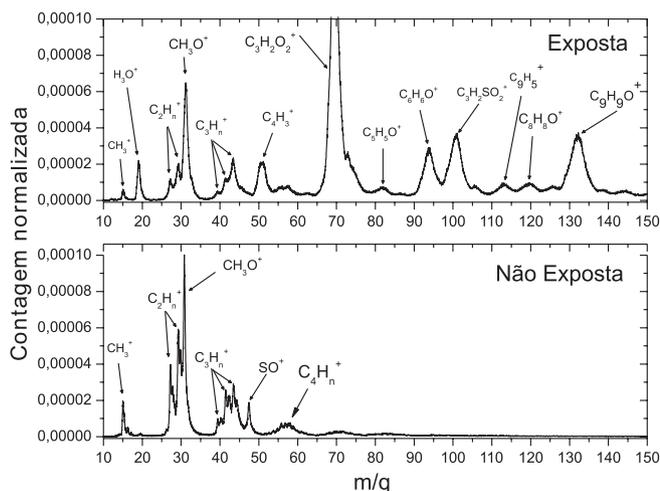


Figura 3. Espectros das amostras exposta e não exposta submetidas ao potencial de extração de +2000 V, varrendo-se de $m/q = 10$ a 150 u.m.a., com suas atribuições mais prováveis

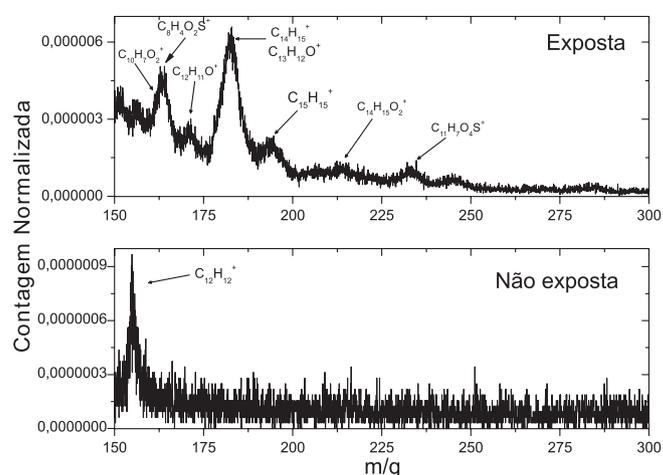


Figura 4. Espectros das amostras expostas e não expostas, cobrindo-se $m/q = 150$ até 300 u.m.a., sob potencial de extração de +2000 V

ao íon $C_3H_3O_2^+$, referente ao ácido carboxílico do anel contraído resultante do rearranjo de Wolff. A presença do íon de $m/q = 71$ no espectro da amostra exposta é um forte indício do processo de desintegração fotoquímica atribuído à presença de ácido carboxílico, e que pode ser usado para acompanhar processos fotoquímicos a partir de diferentes doses de radiação, com consequente avaliação das propriedades óticas da fotorresina. Além da $m/q = 113$, que é atribuída à formação do ceteno, observa-se a presença de um pico largo na região de m/q 160 (Figura 4), sugerindo a presença do íon $m/q = 159$ ($C_{10}H_7O_2^+$), referente ao radical do íon molecular do ácido carboxílico sem o radical R sulfonado. Este íon surge de forma acentuada nos estudos de PSID da fotorresina exposta, caracterizando a formação do ácido carboxílico.^{11,12}

É possível acompanhar ainda uma diferença no pico em $m/q = 19$, o que pode indicar possível aumento de H_3O^+ na amostra exposta, provavelmente devido à presença de ácido carboxílico. A contribuição de flúor para essa massa, devido à cola prata não pode ser descartada, principalmente pela observação do íon F^{2+} presente no espectro da Figura 2S, material suplementar. Acima de $m/q = 300$, não foram detectados fragmentos da fotorresina em ambas as formas exposta e não exposta.

A Tabela 1 apresenta as prováveis atribuições dos íons presentes nos espectros das amostras expostas e não expostas, submetidas aos

Tabela 1. Relações de m/q e suas prováveis atribuições

Comum a todos os componentes		DNQ exposto (Ácido carboxílico)		Novolak	
m/q	Atribuição	m/q	Atribuição	m/q	Atribuição
1	H^+	19	H_3O^+	31	CH_3O^+
2	H_2^+	71	$C_3H_3O_2^+$	81	$C_5H_5O^+$
12	C^+	113	$C_9H_5^+$	94	$C_6H_6O^+$
15	CH_3^+	159	$C_{10}H_7O_2^+$	120	$C_8H_8O^+$
27	$C_2H_3^+$			133	$C_9H_9O^+$
29	$C_2H_5^+$	Cola Prata		171	$C_{12}H_{11}O^+$
39	$C_3H_3^+$	m/q	Atribuição	183	$C_{13}H_{12}O^+$
41	$C_3H_5^+$	9,5	F^{2+}	215	$C_{14}H_{15}O_2^+$
43	$C_3H_7^+$	19	F^+		
51	$C_4H_3^+$	DNQ não exposto ou radical R sulfonado			
		m/q	Atribuição	m/q	Atribuição
		28	N_2^+	101	$C_3H_2SO_2^+$
		32	S^+	156	$C_{12}H_{12}^+$
		48	SO^+	164	$C_8H_4O_2S^+$
				235	$C_{11}H_2O_4S^+$

diferentes potenciais de extração, considerando as contribuições do composto fotoativo, do radical sulfonado e do novolak. Os íons sugeridos são monocarregados, já que os processos de neutralização em superfície são muito rápidos e eficientes.

CONCLUSÃO

O estudo da fragmentação da fotorresina positiva AZ-1518 foi realizado utilizando a técnica de dessorção iônica induzida por feixe de elétrons, acoplada à espectrometria de massa por tempo de voo. A fotorresina (exposta e não exposta) foi submetida a processos de dessorção estimulada por elétrons de alta energia (1000 eV) e a potenciais de extração distintos (+500, +1200 e +2000 V). Para todos os potenciais de extração empregados, os espectros da amostra exposta apresentam um padrão de fragmentação mais rico, com fragmentos característicos do composto fotoativo degradado, do radical e da resina novolak. Já a fotorresina não exposta apresenta poucos fragmentos, limitando-se apenas a massas menores.

A presença do íon de $m/q = 71$ no espectro da amostra exposta é um forte indício do processo de desintegração fotoquímica atribuído à presença de ácido carboxílico. Além disso, podem-se verificar dois outros fragmentos de $m/q = 113$ e 159 que, apesar de menos intensos, também são indícios do rearranjo de Wolff. A presença da $m/q = 28$ nas amostras não expostas, mais acentuada para a extração em +1200 V, caracteriza a presença do composto fotoativo (DNQ), anterior à fotólise no UV.

A decomposição fotoquímica da fotorresina AZ-1518, mesmo sendo um material bastante complexo, pôde assim ser acompanhada e identificada, reforçando a possibilidade de utilização da técnica de ESID para caracterizar e investigar modificações estruturais em fotorresinas positivas.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O Material Suplementar (Figuras 1S e 2S) contém espectros de dessorção da fotorresina AZ-1518 (exposta e não exposta) irradiada

por feixe de elétrons de 1000 eV, submetidas ao potencial de extração de +1200 V. Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo pdf, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da FAPERJ, CNPq, Instituto do Milênio de Materiais Complexos (IM²C), CAPES e FAPEMIG.

REFERÊNCIAS

1. Lima, C. R. A.; Soares, L. L.; Gobbi, A. L.; Cescato, L.; *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 203.
2. Campbell, S. A.; *The science and engineering of microelectronic fabrication*, 2nd ed., Oxford University Press: New York, 2001.
3. Ramsier, R. D.; Yates, J. T.; *Surf. Sci. Rep.* **1991**, *12*, 246.
4. Knotek, M. L.; Feilbelman, P. J.; *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 964.
5. Rocco, M. L. M.; Weibel, D. E.; Pontes, F. C.; Pinho, R. R. F.; Faraudo, G. S.; Souza, G. G. B.; *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80*, 263.
6. Ahn, H.; Oblas, D. W.; Whitten, J. E.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 3381.
7. Tinone, M. C. K.; Tanaka, K.; Maruyama, J.; Ueno, N.; Imamura, M.; Matsubayashi, N. J.; *Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5988.
8. Tanaka, K.; Kizaki, H.; Sumii, R.; Matsumoto, Y.; Wada, S.; *Radiat. Phys. Chem.* **2006**, *75*, 2076.
9. Rocco, M. L. M.; Faraudo, G. S.; Pontes, F. C.; Pinho, R. R.; Ferreira, M.; Souza, G. G. B.; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 213.
10. Baba, Y.; *Low Temp. Phys.* **2003**, *29*, 228.
11. Mendes, L. A. V.; Pinho, R. R.; Ávila, L. F.; Lima, C. R. A.; Rocco, M. L. M.; *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 933.
12. Mendes, L. A. V.; Ávila, L. F.; Menezes, J. W.; Pinho, R. R.; Lima, C. R. A.; Cescato, L.; Rocco, M. L. M.; *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3347.
13. Mendes, L. A. V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
14. Dahl, D. A.; *Simion 3D 6.0; Program for TOF simulation*; Idaho National Engineering Laboratory, Estados Unidos, 1995.