

Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física



JEFFERSON DA SILVA MARTINS

**Cinética Química em Fotorresinas usando
Espectrometria de Massa LDI-ToF
de Alta Resolução**

Juiz de Fora
Julho de 2013

JEFFERSON DA SILVA MARTINS

Cinética Química em Fotorresinas usando Espectrometria de Massa LDI-ToF de Alta Resolução

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Raimundo Andrade Lima

Coorientador: Prof. Dr. Roberto Rosas Pinho

Juiz de Fora
Julho de 2013

“O homem não é nada além daquilo que a educação faz dele”.

Immanuel Kant.

Agradecimentos

- Agradeço a Deus pelas oportunidades que me foram dadas na vida, por ter conhecido pessoas e lugares interessantes, e também por ter vivido fases difíceis que foram essenciais para o meu amadurecimento e aprendizado.
- Aos meus pais e irmãos, que sempre me apoiaram e incentivaram.
- Ao Carlos Raimundo Andrade Lima, pela dedicação incondicional, pelos ensinamentos, além de toda a paciência e pelo caro exemplo. Sinto-me honrado por ter um orientador tão presente e disponível em todos os momentos.
- Ao Roberto Rosas Pinho, pela paciência, dedicação durante as atividades experimentais e pelos momentos de reflexões.
- Ao professor Fabio Zappa, pela ajuda e sugestões durante a realização deste trabalho.
- A professora Maria Luiza Rocco, pelas críticas construtivas.
- Ao professor José Roberto Tagliati, por acreditar e apoiar os trabalhos em Ensino de Física.
- À Maria José, Luiz Antônio e todos seus familiares, por todo carinho, incentivo e apoio.
- Ao amigo Leonarde, pela boa convivência e paciência.
- Ao Danilo Toscano, pela ajuda inicial com o Latex.
- Ao Domingos, pela dedicação e pelo caro exemplo.
- Aos eternos amigos da UFRRJ, pelas verdadeiras amizades, que não citarei nomes para não cometer injustiças ao esquecer algum de vocês. Meu eterno carinho!
- Aos órgãos financiadores, CAPES, CNPq e FAPEMIG.
- A todos que contribuíram direta ou indiretamente para que esse trabalho fosse realizado, recebam meu eterno AGRADECIMENTO!

Resumo

Fotorresinas são exemplos de materiais fotossensíveis largamente empregadas em processos litográficos em microeletrônica e em óptica para a fabricação de componentes de relevo. As fotorresinas são usadas como máscaras para transferência de padrões geométricos para fabricação de mais de 95% dos circuitos integrados utilizados em microeletrônica. Em óptica, as fotorresinas são usadas na construção de estruturas periódicas com propriedades ópticas difrativas. Uma importante técnica de caracterização dessas fotorresinas é a espectrometria de massa. Essa ferramenta espectrométrica é muito poderosa no estudo de superfícies, processos de controle de crescimento de filmes em microeletrônica e em outras ramificações da ciência. Nesse contexto, nesta dissertação de mestrado são apresentados os resultados dos processos de degradação da fotorresina AZ-1518, devido a exposição à radiação ultravioleta. Os produtos da degradação ocasionados pela ação da radiação ultravioleta é avaliada por espectrometria de massa por tempo de voo usando ionização e dessorção a laser (LDI). A cinética química das fotorresinas, de acordo com o método proposto por Dill, mostra que a taxa de variação temporal da concentração do composto fotoativo é proporcional à intensidade da luz incidente. Este parâmetro é medido usando o processo de exposição com o espectro típico de uma lâmpada de vapor de mercúrio (comprimentos de onda de 365, 405 e 436 nm). Em virtude dos resultados apresentados, mostra-se que a técnica de ionização e dessorção a laser é capaz de identificar as modificações moleculares na fotorresina, devido à exposição de luz ultravioleta apresentando diferenças nas intensidades relativas dos espectros de massa das amostras expostas e não expostas à radiação ultravioleta. Devido às variações nas intensidades relativas dos espectros de massa das amostras que receberam diferentes energia de exposição, foi possível caracterizar a cinética química da fotorresina AZ-1518. Esse resultado mostra que a técnica de ionização e dessorção a laser é adequada para estudar a cinética química de materiais fotossensíveis e obter o parâmetro de Dill das fotorresinas positivas.

Palavras-chave: Fotorresinas. Materiais fotossensíveis. Cinética química. Espectrometria de massa.

Abstract

Positive photoresists are photosensitive materials widely used in lithographic processes in microelectronics and optic for component relief manufacturing. The photoresists are used as masks for transferring of geometric patterns to produce more than 95% of the integrated circuits employed in microelectronics. In optics, the photoresists are used in the fabrication of periodic structures with diffractive optical properties. An important technique of the characterization of such photoresists is the mass spectrometry. This spectrometry tool is very powerful in the study of surfaces, control processes of film growth in microelectronics and other branching of science. In this context, this work presents results of the degradation processes of the AZ-1518 photoresist due to exposure to ultraviolet radiation. The degradation products occasioned by the action of ultraviolet radiation is analyzed by time-of-flight mass spectrometry using laser desorption ionization (LDI). The chemical kinetics of photoresist, according to the method proposed by Dill, shows that the rate of temporal variation of the concentration of photoactive compound is proportional to the intensity of incident light. This parameter is measured using the exposure to a typical mercury arc lamp spectrum (365, 405 and 436 nm wavelengths). In view of the results presented, takes us up to believe that the technique of laser desorption ionization is able to identify the molecular modifications in the photoresist due to exposure to ultraviolet light showing differences in the relative intensities of the mass spectra of the samples unexposed and exposed to ultraviolet radiation. Because of the variations in the relative intensities of the mass spectra of the samples that received different exposure energies, it was possible to characterize the chemical kinetics of the AZ-1518 photoresist. This result shows that the technique of laser desorption ionization is appropriate for the study of chemical kinetics of photosensitive materials and to obtain the Dill parameter of positive photoresists.

Keywords: Photoresists. Photosensitive materials. Chemical kinetics. Mass spectrometry.

Lista de Figuras

Figura 1 -	Etapas de exposição e revelação para fotorresinas positivas.	10
Figura 2 -	Estrutura molecular: (a) 1-naftoquinona 2-diazo 5-sulfonato ou diazonaftoquinona e (b) Estrutura molecular do novolak. Figura adaptada da referência [6].	13
Figura 3 -	Fotopolimerização de uma fotorresina positiva e reações subsequentes. Figura adaptada da referência [7].	14
Figura 4 -	Estrutura química do bisfenol A novolak epóxi contida na SU-8. Figura adaptada da referência [24].	22
Figura 5 -	(a) Geração do ácido durante a exposição UV como resultado da protólise do triarylsulfônio hexafluorantimônio (foto-iniciador catiônico). (b) Início da polimerização, por meio da abertura dos grupos epóxis. (c) Propagação em cadeia do processo de reticulação. Figuras adaptada da referencia [24].	23
Figura 6 -	Feixe de luz incidente, refletido, e transmitido nas interfaces ar - substrato e ar - filme - substrato.	24
Figura 7 -	Gráfico teórico da reflectância da luz R_{12p} somente do substrato e da reflectância R_p do conjunto filme - substrato.	26
Figura 8 -	Montagem experimental do método Abelès utilizada para as medições dos índices de refração dos filmes fotossensíveis.	27
Figura 9 -	Esquema experimental de um Elipsometro. Figura adaptada da referência [27].	28
Figura 10 -	Estrutura básica de um espectrômetro de massa.	30
Figura 11 -	Esquema representativo do processo de dessorção.	32
Figura 12 -	Esquema de um instrumento ToF linear.	38
Figura 13 -	Esquema de um instrumento TOF refletor.	40
Figura 14 -	Espectro de massa do C_{60} . a) modo linear; b) modo refletor.	40
Figura 15 -	Detector de placa de microcanais. Figura adaptada da referência [62].	41

Figura 16 - Aparato experimental do MALDI-ToF-MS.	43
Figura 17 - Gráfico experimental da espessura da fotorresina positiva AZ-1518 diluída 1:1 em <i>AZ thinner</i> , sobre substrato de vidro, em função da rotação do <i>spinner</i>	45
Figura 18 - Gráfico experimental da refletância da radiação eletromagnética sobre o substrato de vidro e da refletância do conjunto filme - substrato, para o filme não exposto e para os filmes expostos.	46
Figura 19 - Espectros de absorção óptica da fotorresina AZ-1518 na região do visível e ultravioleta.	48
Figura 20 - Degradação da fotorresina devido a interação do laser de N ₂ . a) imagem sem zoom, b) imagem com zoom de 10x e c) imagem com zoom de 100x.	49
Figura 21 - Picos característicos em LDI de: (a) Ag; (b) Ag ₂ ; (c) Ag ₃ ; e (d) C ₆₀	51
Figura 22 - Intensidade relativa do pico em 431,12 <i>versus</i> sua concentração.	52
Figura 23 - Espectro LDI-ToF da fotorresina AZ-1518. Em (a), amostra da fotorresina não exposta à radiação UV. Em (b), amostra da fotorresina que foi previamente exposta.	53
Figura 24 - Fragmento LDI-ToF-MS observado para o ceteno.	55
Figura 25 - Fragmentos LDI-ToF-MS observados para o novolak.	56
Figura 26 - Fragmentos LDI-ToF-MS observados para o DNQ.	56
Figura 27 - Variações nas intensidades relativas em função da energia de exposição por unidade de área. (a) fragmento do DNQ <i>m/z</i> 431,12 e (b) fragmento do ceteno <i>m/z</i> 205,00.	58
Figura 28 - Tela dos espectros.	62
Figura 29 - Tela de calibração dos espectros.	63
Figura 30 - Identificando e selecionando o pico de Ag para calibração.	63

Sumário

1	Introdução	9
2	Materiais Fotossensíveis	12
2.1	Fotorresinas positivas	12
2.1.1	Reação fotoquímica	13
2.1.2	Modelo de Dill para fotorresinas positivas	14
2.2	Cinética das constantes ópticas	17
2.3	Fotorresinas negativas	21
2.3.1	Fotorresina negativa SU-8	21
2.3.2	Características químicas da SU-8	21
2.3.3	Generalização do modelo de Dill para SU-8	23
2.4	Preparação dos filmes da fotorresina AZ-1518 para a análise com o método de Abelès	23
2.5	Medida do índice de refração	24
2.5.1	Método de Abelès	24
2.5.2	Método de Abelès-Hackscaylo	27
2.5.3	Método da elipsometria	27
3	Espectrometria de Massas	29
3.1	Introdução	29
3.2	Método de ionização	30
3.2.1	Princípio de ionização e dessorção a laser (LDI)	31
3.2.2	Ionização e dessorção a laser assistida por matriz - MALDI	34

3.3	Analísadores de massa	36
3.3.1	Espectrômetro de massa por tempo de voo (ToF-MS)	37
3.3.1.1	Espectrômetro de massa por tempo de voo linear (LToF-MS)	38
3.3.1.2	Espectrômetro de massa por tempo de voo refletor (RToF-MS)	39
3.4	Detector de placa de microcanais (MCP)	40
3.5	Aparato experimental do equipamento MALDI-ToF-MS	42
4	Resultados e discussão	44
4.1	Introdução	44
4.2	Controle da espessura dos filmes de fotorresina AZ-1518	45
4.3	Medidas dos índices de refração de materiais fotossensíveis utilizando o método de Abelès	46
4.4	Espectro de absorção óptica da fotorresina AZ-1518	47
4.5	Calibração do espectrômetro de massa LDI-ToF	50
4.6	Intensidade do pico <i>versus</i> concentração	50
4.7	Espectro LDI-ToF-MS da fotorresina AZ-1518	52
4.8	Atribuições sugeridas para os fragmentos de massa observados nos espectros LDI-ToF-MS da fotorresina AZ-1518	55
4.9	Cinética Química da Fotorresina AZ-1518	57
5	Conclusões	60
5.1	Considerações Finais	60
5.2	Perspectivas futuras	61
	Apêndice A – Calibração dos espectros e configuração do software	62
	Apêndice B – Produção bibliográfica	65
	Referências	67

1 *Introdução*

Materiais fotossensíveis são materiais que sofrem alterações físico-químicas quando expostos à radiação de comprimento de onda apropriado. Um material fotossensível pode ser caracterizado pela sua espessura geométrica, pelo seu coeficiente de absorção e pelo seu índice de refração. Quando ao menos um desses parâmetros varia sob a ação da luz, pode-se dizer que o material é fotossensível [1].

A necessidade de componentes eletrônicos ou optoeletrônicos cada vez menores exige um profundo conhecimento dos processos físicos e químicos de materiais fotossensíveis. O interesse na fotoquímica de polímeros tem crescido nas últimas décadas devido não somente ao grande número de novas aplicações, como também à repercussão do ponto de vista econômico, tecnológico e ecológico [2].

Para avaliar o potencial de um material fotossensível para um dado tipo de aplicação, é necessário entender os mecanismos fotossensíveis envolvidos assim como caracterizar suas propriedades, tais como: sensibilidade espectral, modulação óptica máxima, reversibilidade, estabilidade térmica e resolução espacial [1]. Uma forma simples de realizar esta caracterização é medir a mudança das propriedades ópticas tais como índice de refração e coeficiente de absorção após exposições homogêneas a determinadas doses de radiação de comprimentos de onda conhecidos.

O perfil resultante em relevo na fotorresina depende de diversos parâmetros, tais como: energia de exposição, tempo de revelação, concentração do revelador e espessura inicial da fotorresina. O passo da revelação resume-se na submersão do filme de fotorresina em um revelador apropriado.

Em geral, emprega-se este revelador diluído em água deionizada, na proporção (1:3). Imediatamente após a imersão no revelador mede-se o tempo de revelação, pois para cada espessura há um tempo correspondente que o filme necessita ficar imerso no revelador. Por fim, o conjunto filme mais substrato é retirado do revelador e lavado em água deionizada para remoção de resíduos do revelador. Após a exposição e revelação dos filmes, Figura 1,

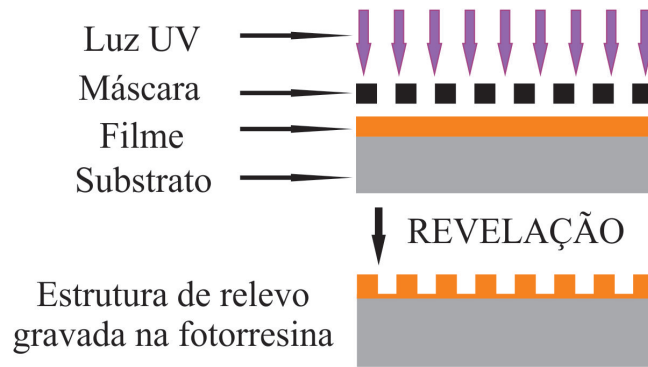


Figura 1 – Etapas de exposição e revelação para fotorresinas positivas.

obtém-se a estrutura de relevo gravada no substrato [3].

A espectrometria de massa é uma técnica de detecção e análise muito poderosa em vários domínios da Física e da Química bem como na análise de superfícies, e processos de controle de crescimento de filmes em microeletrônica. O requisito básico para essa metodologia é a formação de íons livres em fase gasosa. As fotorresinas podem, por exemplo, ser ionizadas por laser (LDI), produzindo íons, positivos ou negativos, que são acelerados em direção ao analisador de massa que os separa de acordo com sua relação massa-carga. O analisador por tempo de voo (ToF) mede o tempo gasto pelos íons para viajarem da fonte ao detector. Esse último transforma a corrente de íons em sinais elétricos, que posteriormente são processados e analisados pelos computadores operados por usuários.

Neste trabalho, é demonstrado que a técnica de ionização e dessorção a laser é capaz de identificar as modificações moleculares na fotorresina AZ-1518, devido à exposição de luz ultravioleta apresentando diferenças nas intensidades relativas dos espectros de massa das amostras expostas e não expostas à radiação UV. Devido às variações nas intensidades relativas dos espectros de massa das amostras que receberam diferentes energias de exposição, pode-se caracterizar a cinética química da fotorresina AZ-1518.

Durante os processos de exposição à luz, o composto fotoativo (PAC) da fotorresina se decompõe numa taxa que depende da intensidade local. A exposição que induz a modificação na concentração do PAC resulta num perfil não homogêneo de índice de refração dentro da fotorresina, ou numa modulação deste índice. A partir da modulação do índice de refração, é possível obter a taxa de decaimento fracional do inibidor por unidade de intensidade. Essa taxa é denominada parâmetro de Dill [4] e fornece indicações microscópicas importantes da cinética química desses materiais fotossensíveis.

Em particular, a cinética química da fotorresina positiva AZ-1518 é estudada pela

primeira vez por espectrometria de massa. Esta mesma fotorresina é caracterizada neste trabalho pelo método de Abelès.¹ Essa caracterização tem a finalidade de verificar as modulações após a exposição UV e posterior comprovação da viabilidade do uso da técnica de ionização e dessorção a laser aplicada aos estudos das variações estruturais e moleculares desses materiais fotossensíveis.

¹ Artigo aceito para publicação: Martins, J. S.; P. S. René; Pinho, R. R.; Lima, C. R. A.. **Medidas dos índices de refração de materiais fotossensíveis utilizando o método de Abelès.** Revista Brasileira de Ensino de Física.

2 *Materiais Fotossensíveis*

2.1 Fotorresinas positivas

As fotorresinas positivas são materiais comercializados na forma líquida e depositados sobre substratos formando filmes que, após a exposição à luz de comprimento de onda apropriado, sofrem reações químicas que aumentam sua solubilidade em soluções alcalinas. Dessa forma, após a exposição de um padrão espacial luminoso, este padrão é convertido num relevo através de um processo de revelação, onde as regiões expostas serão removidas muito mais rapidamente que as regiões não expostas [1].

As fotorresinas positivas possuem três componentes: a matriz ou resina de base, que é responsável pelas propriedades mecânicas da fotorresina, o sensibilizador, que é o composto fotoativo (PAC), e o solvente que ajusta a viscosidade e regula as propriedades físicas da fotorresina. Nas fotorresinas positivas, o PAC atua como um inibidor antes da exposição, retardando a taxa de dissolução da resina em soluções alcalinas. Após a exposição à luz, ocorrem processos químicos que transformam o inibidor aumentando a taxa de dissolução da resina nas mesmas soluções alcalinas [5].

As fotorresinas positivas mais populares são conhecidas (caso da fotorresina AZ-1518) como diazonoftoquinona (DNQ), correspondendo ao material sensibilizador (DNQ) (Figura 2 a) e a matriz polimérica novolak (N) (Figura 2 b). O novolak é uma resina, isto é, um polímero cujo o monômero é um fenol (C_6H_5OH) com dois grupos metil (CH_3) [5]. A principal diferença entre os modelos comerciais de fotorresinas do tipo DNQ está no radical (R) constituinte do composto fotoativo.

Fotorresinas positivas baseadas nesta composição representam o principal material fotossensível utilizado na indústria de microeletrônica, respondendo pela fabricação de aproximadamente 95% dos circuitos integrados [6].

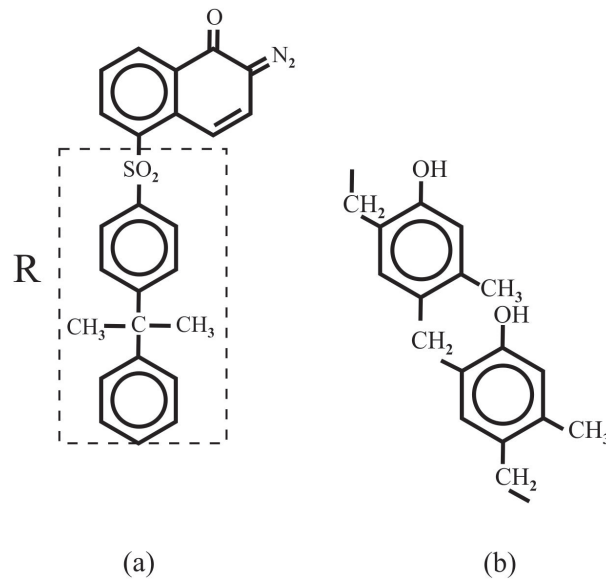


Figura 2 – Estrutura molecular: (a) 1-naftoquinona 2-diazo 5-sulfonato ou diazonaftoquinona e (b) Estrutura molecular do novolak. Figura adaptada da referência [6].

2.1.1 Reação fotoquímica

Quando o DNQ é exposto à radiação ultravioleta, a molécula de nitrogênio (N_2), que é fracamente ligada ao DNQ, é liberada, tornando o local do anel de carbono muito reativo. Para estabilizar a estrutura, um dos átomos de carbono se move para fora do anel e o átomo de oxigênio faz uma ligação covalente com este átomo de carbono externo. Esse processo é conhecido como rearranjo de *Wolff*. A molécula resultante é chamada de ceteno. Na presença de água, ocorre um rearranjo final na qual uma dupla ligação do átomo de carbono externo é trocada por uma ligação simples com um grupo (OH), resultando em um ácido carboxílico (AC) [5]. Essa transformação do DNQ em ácido carboxílico pode ser visualizada na Figura 3.

Supõe-se que as duas últimas reações (rearranjo de *Wolff* e hidratação) ocorram mais rapidamente que a reação fotossensível [6]. Pode-se descrever a cinética da reação fotossensível considerando, em primeira aproximação, um modelo de uma única reação, proposto por Dill [4] em 1975. O modelo de Dill convencional é apropriado para descrever o processo de exposição das fotorresinas finas ($< 5 \mu m$). Entretanto, em sistema microeletromecânicos (MEMS), onde as fotorresinas tem aplicações com espessuras significativamente maiores ($10 \mu m$), o modelo de Dill tem sido estendido até os dias atuais [7, 8, 9].

Uma das vantagens deste tipo de fotorresina é que as áreas não expostas permanecem indiferentes ao revelador e, como o novolak é um polímero de cadeia longa, é muito resistente a ataques ácidos. Dessa maneira, regiões não expostas da fotorresina são

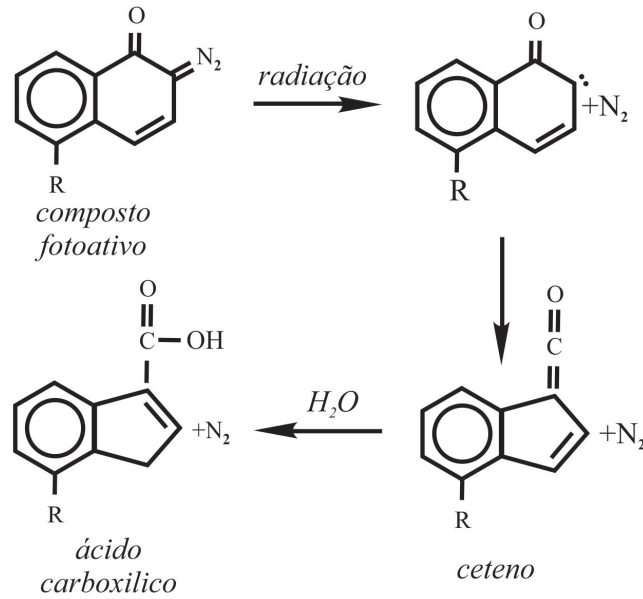


Figura 3 – Fotopolimerização de uma fotorresina positiva e reações subsequentes. Figura adaptada da referência [7].

também utilizadas como máscaras para ataques químicos [10].

2.1.2 Modelo de Dill para fotorresinas positivas

Segundo o modelo de Dill [4] durante a exposição à radiação pode-se supor que o filme de fotorresina seja formado por uma mistura de três componentes: diazonoftoquinona (M), novolak (R) e ceteno e/ou ácido carboxílico (P). Cada um destes três componentes contribui para o valor instantâneo das constantes ópticas (índice de refração e coeficiente de absorção) da fotorresina durante a exposição luminosa. Sejam as concentrações instantâneas de cada um destes três componentes:

$M(t)$ → diazonoftoquinona (componente fotoativo)

$P(t)$ → Ceteno e/ou ácido carboxílico

R → Novolak

A intensidade total (I) da luz policromática sobre a fotorresina, resultante da exposição com a lâmpada de arco de mercúrio, é:

$$I = \int_0^{\infty} J(\lambda) d\lambda \quad (2.1)$$

Em que $J(\lambda)$ é a densidade espectral da luz policromática [11].

A experiência mostra que a reação química provocada pela exposição luminosa é a transformação da diazonaftoquinona em ceteno, e na presença de água em ácido carboxílico:



Segundo o modelo de Dill, a taxa de variação temporal da concentração do componente fotoativo (M) é diretamente proporcional à intensidade luminosa (I), e à sua própria concentração (M), isto é:

$$\frac{dM}{dt} = -KM(z, t)I(z, t) \quad (2.3)$$

Em que z é a profundidade na fotorresina e K é denominado parâmetro de Dill ou a constante cinética da reação fotossensível. Ela determina a taxa de decaimento do inibidor por unidade de intensidade. O sinal negativo na Equação (2.3) mostra que a concentração do composto fotoativo (PAC) decresce com o tempo [11]. Como as medidas são realizadas logo abaixo da superfície do filme de fotorresina e a modulação do índice de refração é suficientemente pequena, então a intensidade da luz pode ser considerada como uma constante, ou seja, sem a dependência temporal. Neste caso, a Equação (2.3) pode ser integrada resultando em:

$$M(t) = M_0 e^{-KI(z)t} \quad (2.4)$$

Em que M_0 é a quantidade do composto fotoativo (PAC) em $t = 0$. Como a quantidade total dos componentes diazonaftoquinona e ácido carboxílico devem se conservar, logo:

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{dP}{dt} \quad (2.5)$$

Utilizando as Equações (2.4) e (2.5), obtemos uma expressão para a concentração instantânea do ceteno ou ácido carboxílico durante a exposição luminosa a uma intensidade $I(z)$ dada por:

$$P(t) = M_0(1 - e^{-KI(z)t}) \quad (2.6)$$

A dependência da intensidade com a profundidade no interior do material fotosensível pode ser obtida a partir da relação de Lambert-Beer [4], pois tem como base o fato de que o decréscimo da intensidade luminosa ao percorrer uma certa distância dz é proporcional à intensidade incidente, isto é:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha I(z) \quad (2.7)$$

Em que α é o coeficiente de absorção linear. Considerando o coeficiente de absorção aproximadamente constante ao longo do material fotosensível, a Equação (2.7) pode ser integrada resultando em:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.8)$$

Em que I_0 é a intensidade da luz na superfície do filme em $z = 0$.

O índice de refração (n) do filme de fotorresina é ponderado por cada um dos seus componentes, isto é:

$$n(t) = \frac{M(t)n_M + P(t)n_P + Rn_R}{M_0 + R} \quad (2.9)$$

Em que M é a concentração do componente fotoativo, P a concentração do ceteno ou ácido carboxílico, R concentração da resina novolak e S solvente.

Substituindo as Equações (2.4) e (2.6) na Equação (2.9), obtém-se:

$$n(t) = n_1 e^{-kIt} + n_0 \quad (2.10)$$

Em que os índices n_M , n_P , n_R e n_S correspondem aos índices de refração do composto fotoativo, ceteno e/ou ácido carboxílico, novolak e solventes. Os índices de refração constantes n_0 e n_1 são dados por:

$$n_0 = \frac{M_0 n_P + R n_R + S n_S}{M_0 + R + S} \quad e \quad n_1 = \frac{M_0 (n_M - n_P)}{M_0 + R + S} \quad (2.11)$$

De acordo com a Equação (2.10), a variação $\Delta n = n(t) - n(0)$ do índice de refração

da fotorresina entre os instantes de tempo final t e inicial $t_0 = 0$ é:

$$\Delta n = -n_1(1 - e^{-k\frac{E}{A}}) \quad (2.12)$$

Considerando-se que a intensidade da luz que é medida com a exposição de energia E por uma área A , tem-se $It = E/A$ [12]. A Equação (2.12) mostra que a variação do índice de refração da fotorresina segue uma lei de decaimento exponencial. No caso da fotorresina positiva do tipo DNQ, a variação do índice de refração na fotorresina resulta da redução na quantidade da molécula DNQ e consequente aumento na quantidade da molécula de ácido carboxílico, durante o processo de exposição à luz ultravioleta.

2.2 Cinética das constantes ópticas

As constantes ópticas dos materiais podem ser representadas pelo seu índice de refração complexo:

$$n = n_0 - ik \quad (2.13)$$

A parte real é chamada de índice de refração, enquanto que a parte imaginária é chamada de coeficiente de extinção. O coeficiente de extinção k está relacionado com o coeficiente de absorção, por:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.14)$$

Para uma mistura homogênea, o coeficiente de absorção é proporcional à concentração das espécies absorvedoras na solução [11]:

$$\alpha_T = \sum_{j=1}^N \alpha_j c_j \quad (2.15)$$

Em que N é o número de componentes que absorvem luz, α_j é a absorvidade molar de cada espécie que compõe a mistura e c_j é a concentração molar de cada componente.

Como os filmes de fotorresina positiva são compostos basicamente de três componentes principais (uma base de resina R, um composto fotoativo M e produtos P gerados

pela exposição de M à luz), seu coeficiente de absorção pode ser representado por:

$$\alpha(t) = \alpha_M M(t) + \alpha_P P(t) + \alpha_R R \quad (2.16)$$

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

$$P(t) = M_0 - M(t) \quad (2.17)$$

Substituindo a Equação (2.17) na Equação (2.16), obtém-se:

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

Definindo $A = (\alpha_M - \alpha_P) M_0$; $B = \alpha_R R + \alpha_P M_0$ e $m(t) = M(t)/M_0$, tem-se:

$$\alpha(t) = A m(t) + B \quad (2.18)$$

As quantidades A e B podem ser experimentalmente medidas a partir das curvas de absorção das fotorresinas, utilizando-se um espectrômetro na região do UV. Quando a fotorresina é totalmente exposta, ou seja, $M = 0$, tem-se:

$$\alpha_{exposto} = B \quad (2.19)$$

Quando a fotorresina não está exposta $P = 0$, ou $M = M_0$ e, portanto, $m = 1$, tem-se:

$$\alpha_{n\tilde{a}o\ exposto} = A + B \quad (2.20)$$

A quantidade A pode ser obtida por:

$$\alpha_{max} = \alpha_{n\tilde{a}o\ exposto} - \alpha_{exposto} = A \quad (2.21)$$

Assim A e B podem ser determinados experimentalmente a partir das curvas de absorbância das amostras de fotorresinas não-expostas e completamente expostas (saturada).

Assim, pode-se escrever a Equação (2.4) da seguinte maneira:

$$m(t) = \frac{M(t)}{M_0} = e^{-K\bar{I}t} \quad (2.22)$$

Substituindo a Equação (2.22) na Equação (2.18), tem-se:

$$\alpha(t) = Ae^{-K\bar{I}t} + B \quad (2.23)$$

Utilizando-se a Equação (2.20), obtém-se:

$$\begin{aligned} \Delta\alpha(t) &= \alpha_{\text{n\~{a}o exposto}} - \alpha(t) \\ &= A + B - (Ae^{-K\bar{I}t} + B) \\ &= A - (Ae^{-K\bar{I}t}) \\ \Delta\alpha(t) &= A(1 - e^{-K\bar{I}t}) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Com \bar{E} sendo a dose média de energia de exposição

Fazendo $\bar{I}t = \bar{E}$ e substituindo a Equação (2.21) na Equação (2.24), onde $A = \alpha_{\text{max}}$, tem-se:

$$\Delta\alpha(\bar{E}) = \alpha_{\text{max}}(1 - e^{-K\bar{E}}) \quad (2.25)$$

Com \bar{E} e \bar{I} sendo respectivamente a dose média de energia de exposição e intensidade média da luz. A Equação (2.24) fornece a evolução da modulação do coeficiente de absorção em função da dose de energia de exposição. A constante K é denominada parâmetro de Dill ou a constante cinética da reação fotossensível. Ela determina a taxa de decaimento do inibidor por unidade de intensidade [1].

Por outro lado, o índice de refração da fotorresina pode ser escrito como [13]:

$$\begin{aligned} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} \sum_j^N \rho_j c_j \\ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} (\rho_M M + \rho_P P + \rho_R R) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Com, ρ_M , ρ_P e ρ_R sendo as polarizabilidades molares do composto fotoativo, do produto e da resina, respectivamente.

Substituindo a Equação (2.17) na Equação (2.26), obtêm-se:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} [(\rho_M - \rho_P)M + \rho_P M_0 + \rho_R R] \quad (2.27)$$

Derivando a Equação (2.27) em relação a t e usando a Equação (2.3), encontra-se:

$$\beta dn = -(\rho_M - \rho_P)KM\bar{I}dt \quad (2.28)$$

Com

$$\beta = \frac{9n}{2\pi(n^2 + 2)^2} \quad (2.29)$$

Supondo que $\Delta n/n \ll 1$, pode-se considerar $\beta \cong cte$. Assim, usando a Eq. (2.4) na Eq. (2.28), encontra-se:

$$\begin{aligned} \beta dn &= -(\rho_M - \rho_P)KM_0 e^{-K\bar{E}} d\bar{E} \\ &= (\rho_P - \rho_M)KM_0 e^{-K\bar{E}} d\bar{E} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Integrando (2.30) em ambos os lados, obtêm-se:

$$\Delta n(\bar{E}) = n_1(1 - e^{-K\bar{E}}) \quad (2.31)$$

Em que,

$$n_1 = \frac{(\rho_M - \rho_P)M_0}{\beta} = \Delta n_{max} \quad (2.32)$$

$\Delta n(\bar{E}) = n(0) - n(\bar{E})$ e $\bar{E} = \bar{I}t$ é a dose média de energia de exposição. Assim, o índice de refração também varia exponencialmente com a dose média de energia de exposição [13].

2.3 Fotorresinas negativas

As fotorresinas negativas são materiais que, após sofrerem exposição à luz UV, tornam-se insolúveis em determinadas soluções. Esta propriedade faz com que estes materiais sejam muito úteis como máscaras em dispositivos semicondutores. No entanto, seu uso ficou limitado na indústria de semicondutores por dificuldades de atingir padrões de alta resolução [14]. Porém, estas dificuldades foram superadas com o aparecimento das fotorresinas quimicamente amplificadas [1]. As fotorresinas amplificadas quimicamente são baseadas na adição de um sal “ônio” que se transforma num ácido forte através da fotólise. Este fotoácido catalisa a polimerização que ocorre somente após um tratamento térmico.

2.3.1 Fotorresina negativa SU-8

Entre as fotorresinas negativas quimicamente amplificadas, a fotorresina negativa SU-8 tem maior resolução espacial e foi especialmente desenvolvida e patenteada pela IBM em 1989 [15] para apresentar também alta razão de aspecto (razão entre altura e largura de linha). Atualmente, a SU-8 é a fotorresina mais empregada em aplicações de micromecânica [16] e sistemas microeletromecânicos (MEMS) [17]. Devido a sua alta resolução, a SU-8 também tem sido utilizado em processos de litografia submicrométrica 3D [18], fabricação de biossensores com maior sensibilidade e rendimento com elevada área de superfície [19, 20], fabricação de matrizes de microagulhas para administração de medicamentos transdérmico [21], cristais fotônicos [22], guias de onda e componentes ópticos difrativos [23].

2.3.2 Características químicas da SU-8

A principal composição da SU-8 é uma resina bisfenol A novolak epóxi (EPON[®] Resina SU-8), um sal gerador de fotoácido triarilsulfônio hexafluorantimônio (TH) e solvente orgânico gama-butirolactona (GBL) [18]. A resina é misturada com cerca de 10% em peso de sal (TH) que tem picos de absorção em 310 e 230 nm. A Figura 4 representa a estrutura química do bisfenol A novolak epóxi contida no SU-8 composta por oito anéis epóxis para cada monômero. O termo epóxi é utilizado quando um átomo de oxigênio forma uma ponte e se une a dois átomos de carbono [24].

Esta estrutura do monômero mostra uma alta funcionalidade do epóxi, isto é, cada

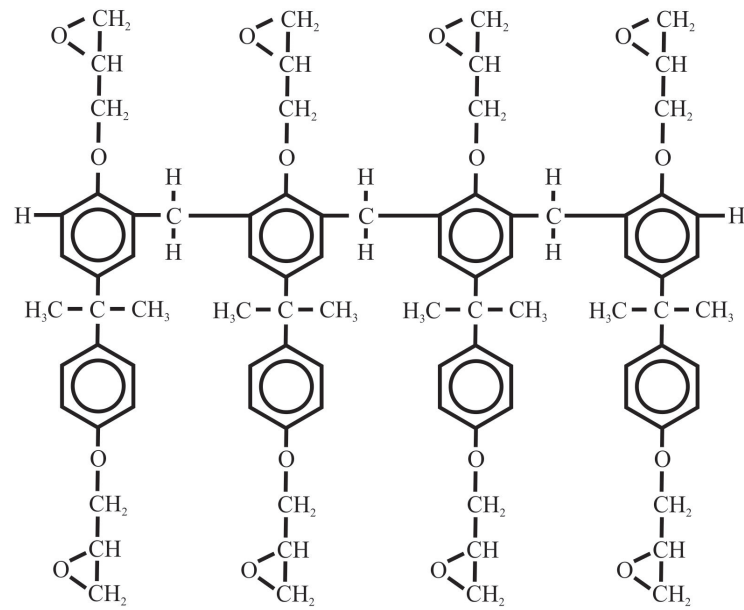


Figura 4 – Estrutura química do bisfenol A novolak epóxi contida na SU-8. Figura adaptada da referência [24].

monômero permitirá um alto grau de reticulação (processo químico que permite a união de uma ou mais moléculas por meio de uma ligação covalente). Esta alta funcionalidade permite uma ligação densa entre os monômeros do SU-8, o que lhe dá uma grande resistência térmica e química. A temperatura de transição vítrea para um estado totalmente polimerizado é $T_g > 200^\circ\text{C}$ e temperatura de degradação $T_D \sim 380^\circ\text{C}$ [24, 18].

O processo de polimerização do SU-8 acontece em três etapas. A primeira, Figura 5 (a), corresponde à geração do foto-ácido durante a exposição UV. Este processo acontece quando a radiação UV ativa o sal TH (fotoiniciador catiônico), produzindo uma transferência de prótons (protólise) e gerando o foto-ácido (H^+SbF_6^-), chamado ácido de *Lewis*. A segunda reação química, Figura 5 (b), é ativada termicamente, à uma temperatura de 95°C , e é realizada após a exposição. Esta é uma reação catiônica, onde o cátion H^+ do foto-ácido inicia a polimerização abrindo um anel de um grupo epóxi. Este monômero com o grupo epóxi aberto gera outro cátion H^+ , e assim sucessivamente até que todos os oito anéis epóxidos fiquem abertos. A terceira reação, acontece também durante este processo de pós-aquecimento (*post exposure bake* - PEB), e a reticulação dos monômeros através dos anéis epóxidos abertos, Figura 5 (c). Este processo resulta em uma rede densa e estável, em que cada monômero epóxi está ligado a outros sete.

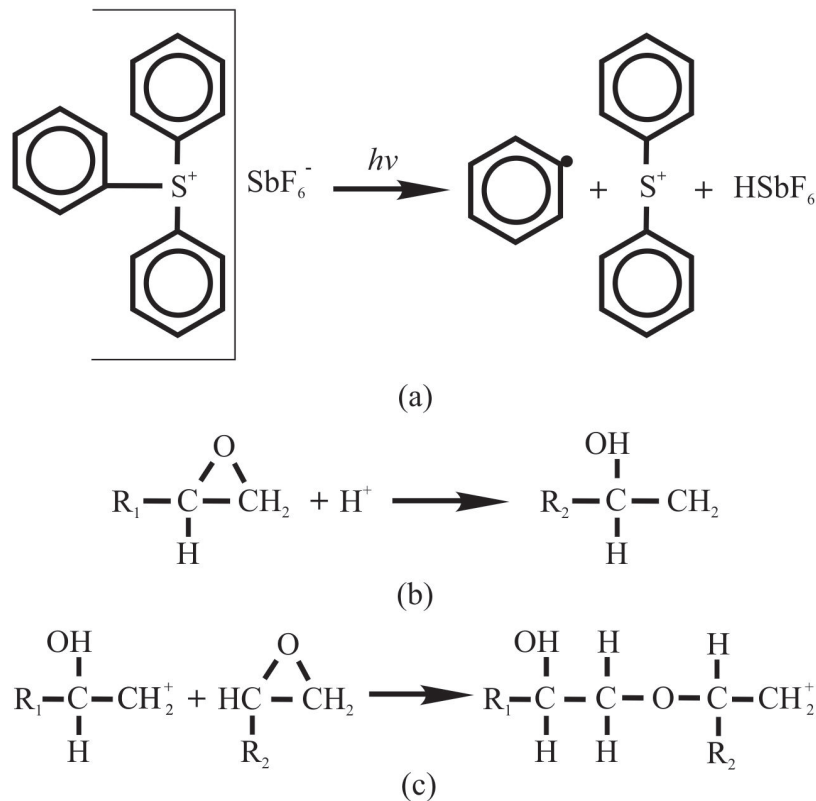


Figura 5 – (a) Geração do ácido durante a exposição UV como resultado da protólise do triarylsulfônio hexafluorantimônio (foto-iniciador catiônico). (b) Início da polimerização, por meio da abertura dos grupos epóxidos. (c) Propagação em cadeia do processo de reticulação. Figuras adaptada da referencia [24].

2.3.3 Generalização do modelo de Dill para SU-8

O modelo de Dill convencional é apropriado para descrever o processo de exposição de fotorresinas positivas finas ($5 \mu\text{m}$), onde os efeitos não lineares podem ser ignorados. No entanto, para fotorresinas negativas espessas ($10 \mu\text{m}$), existem muitos efeitos causados pelos fatores não lineares após o processo de exposição, tais como a difração, a variação do índice de refração, que está relacionado com a concentração das substâncias e a absorvância. Assim, o modelo de Dill original precisa ser modificado para lidar com o problema das características não lineares das fotorresinas negativas espessas [7, 8, 9].

2.4 Preparação dos filmes da fotorresina AZ-1518 para a análise com o método de Abelès

Após os substratos serem limpos com sabão e acetona, sem contato manual, os filmes são depositados sobre esses substratos por meio da técnica de *spin coating*. O processo de deposição é por centrifugação (*spinner*), onde o substrato é fixado (por vácuo) a um

suporte que gira com velocidade de rotação, aceleração e tempo previamente determinados pelo operador e controlados automaticamente. A fotorresina líquida é depositada em quantidade pré-determinada sobre o substrato e a aceleração centrífuga faz o fluido se espalhar para as bordas do substrato, deixando um filme fino na superfície. A espessura do filme depende da viscosidade da fotorresina líquida, da velocidade de centrifugação e do tempo de rotação. Após está etapa de formação de filmes sobre o substrato, os filmes são levados a uma estufa a uma temperatura de 70°C por 30 minutos para evaporação do solvente e adesão da fotorresina ao substrato, esta etapa é chamada de *pré-bake*.

Entre as vantagens apresentadas pela técnica de *spin coating* pode-se citar a facilidade na implementação, utilização, e a possibilidade da deposição de materiais poliméricos ou de materiais que não possam ser aquecidos. Como desvantagem, pode-se citar: a perda de material durante a preparação dos filmes, a dificuldade de cobrir áreas pequenas e a dificuldade de se depositar diversas camadas (multicamadas).

2.5 Medida do índice de refração

2.5.1 Método de Abelès

O método de Abelès [25] é usado para a medida do índice de refração de filmes finos homogêneos e transparentes. O método se baseia na medida das refletâncias totais de um feixe de luz *p*-polarizada das interfaces ar - substrato e ar - filme - substrato. A Figura 6 mostra a representação dos feixes incidente (\vec{E}), refletido (\vec{R}) e transmitido (\vec{T}) nas interfaces.

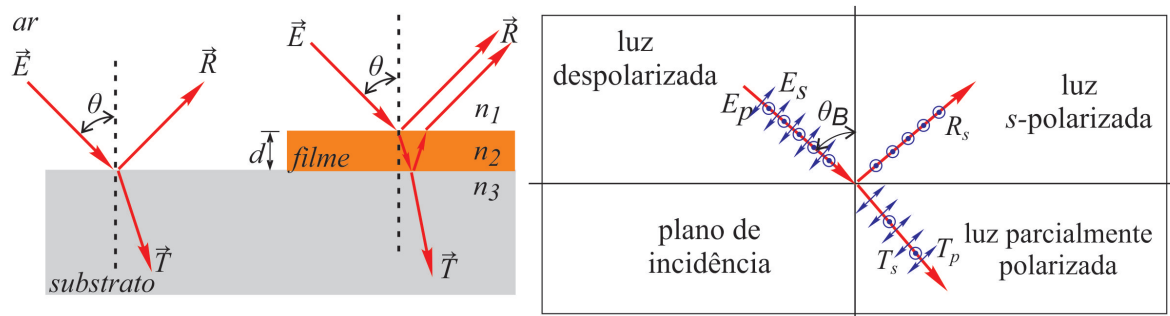


Figura 6 – Feixe de luz incidente, refletido, e transmitido nas interfaces ar - substrato e ar - filme - substrato.

A luz é uma onda eletromagnética plana transversal, onde o campo elétrico incidente \vec{E} tem duas componentes de polarização, uma paralela ao plano de incidência E_p ou TM (*Transverse Magnetic*) e outra perpendicular a ele E_s ou TE (*Transverse Elec-*

tric). Analogamente, existem também componentes de polarizações para o campo elétrico refletido \vec{R} e transmitido \vec{T} . Os campos elétricos \vec{E} e \vec{R} podem ser representados por:

$$\vec{E} = E_p e^{i(\alpha_p - \omega t)} \hat{p} + E_s e^{i(\alpha_s - \omega t)} \hat{s} \quad (2.33)$$

$$\vec{R} = R_p e^{i(\gamma_p - \omega t)} \hat{p} + R_s e^{i(\gamma_s - \omega t)} \hat{s}$$

Em que os índices p e s indicam respectivamente as componentes paralela e perpendicular ao plano de incidência, α_s e α_p são as fases espaciais da onda incidente, γ_s e γ_p são as fases espaciais da onda refletida e ω é a frequência angular. De acordo com os cálculos [13], o coeficiente de reflexão de Fresnel $r_p(\theta)$ da luz p -polarizada que incide sobre o filme é:

$$r_p = \frac{R_p e^{i\gamma_p} e^{-i\omega t}}{E_p e^{i\alpha_p} e^{-i\omega t}} = \frac{r_{12p} + r_{23p} e^{2i\beta}}{1 + r_{12p} r_{23p} e^{2i\beta}} \quad (2.34)$$

Em que r_{12p} e r_{23p} representam os coeficientes de reflexão de Fresnel na interface ar-filme e na interface filme-substrato e são dados por:

$$r_{12p} = \frac{n_1 \cos \theta - n_2 \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2 \theta}}{n_1 \cos \theta + n_2 \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2 \theta}} \quad (2.35)$$

$$r_{23p} = \frac{n_2 \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2 \theta} - n_3 \sqrt{1 - (n_1/n_3)^2 \sin^2 \theta}}{n_2 \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2 \theta} + n_3 \sqrt{1 - (n_1/n_3)^2 \sin^2 \theta}}$$

Na Equação (2.36), β representa a fase associada à diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos na interface ar - filme e na interface filme - substrato, d é a espessura do filme, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética no vácuo e n_1, n_2, n_3 são os índices de refração do ar, filme e substrato, respectivamente.

$$\beta = \frac{2\pi n_2}{\lambda} d \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2 \theta} \quad (2.36)$$

A Figura 7 mostra gráficos teóricos da reflectância $R_{12p}(\theta) = |r_{12p}|^2$ do substrato somente e da refletância $R_p(\theta) = |r_p|^2$ do conjunto filme - substrato em função do ângulo de incidência θ , para valores típicos de n_1, n_2, n_3 e d de acordo com as Equações (2.34) e (2.35).

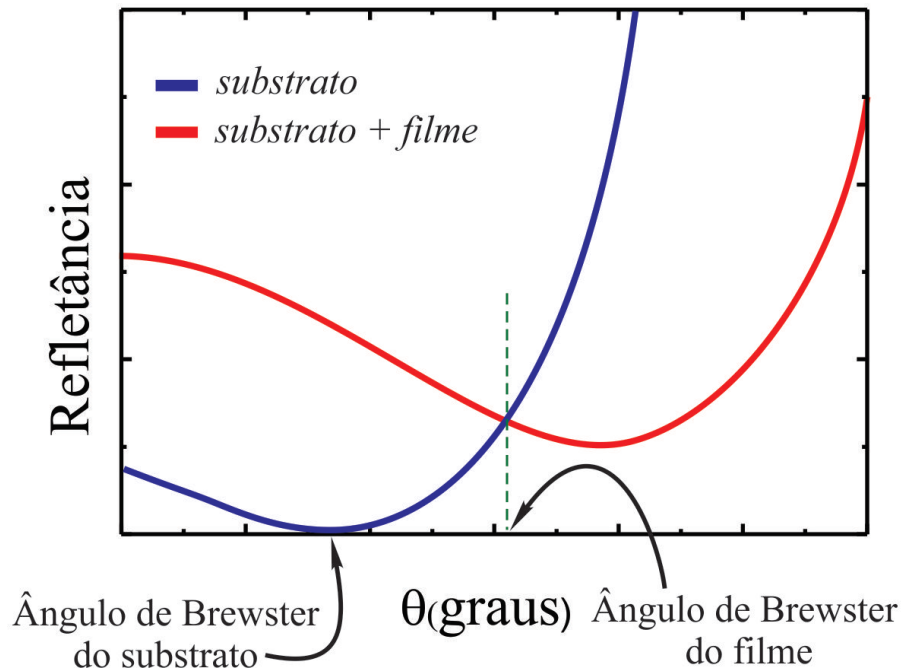


Figura 7 – Gráfico teórico da reflectância da luz R_{12p} somente do substrato e da reflectância R_p do conjunto filme - substrato.

O valor mínimo da curva da função $R_{12p}(\theta)$ ocorre exatamente no ângulo de Brewster θ_{B3} associado à interface ar - substrato, tal que $n_3 = \text{tg}\theta_{B3}$ deve fornecer o índice de refração do substrato. O método de Abelès se baseia na subtração da curva R_p em função de θ , associada à interface ar - filme - substrato, com a curva $R_{12p}(\theta)$ em função de θ , associada à interface ar - substrato. A subtração dessas curvas deve resultar na curva de reflectância associada à interface ar - filme, cujo valor mínimo (próximo de zero) corresponde à intersecção entre as duas curvas anteriores. Esse valor mínimo está associado ao ângulo de Brewster θ_{B2} do próprio filme, tal que $n_2 = \text{tg}\theta_{B2}$ deve fornecer o índice de refração do filme.

A Figura 8 mostra a montagem experimental utilizada para as medidas dos índices de refração das fotorresinas exposta e não exposta à radiação ultravioleta com o método de Abelès. O polarizador é utilizado para manter a luz de laser de hélio e neônio (He-Ne) de comprimento de onda $\lambda = 633 \text{ nm}$ na polarização- p . O feixe refletido no substrato ou no filme mais substrato é analisado por um fotodetector acoplado a um medidor óptico. Um goniômetro de precisão é usado para medir a variação do ângulo θ de incidência sobre a amostra.

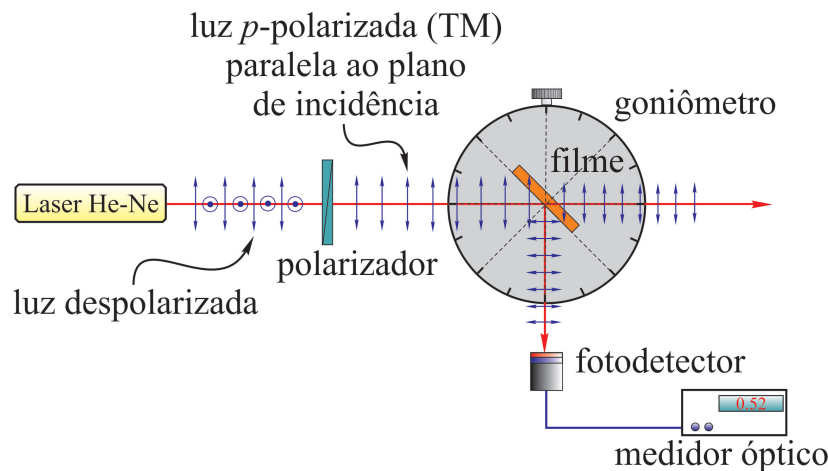


Figura 8 – Montagem experimental do método Abelès utilizada para as medições dos índices de refração dos filmes fotossensíveis.

2.5.2 Método de Abelès-Hackscaylo

A técnica Abelès pode determinar os índices de refração dos filmes com uma precisão de $\pm 0,02$. Em 1964, Hackscaylo propôs uma modificação no método de medida [26], melhorando a incerteza no valor do índice de refração obtido, podendo ser medida com uma precisão de $\pm 0,002$. Essa melhoria emprega um retardador de fase² para transformar o feixe de luz incidente linearmente polarizado em circularmente polarizado. Esse procedimento minimiza as flutuações da intensidade luminosa inerente à polarização natural do laser.

2.5.3 Método da elipsometria

Também chamada de polarimetria ou espectroscopia de polarização, a elipsometria é uma técnica óptica não destrutiva que permite determinar as constantes ópticas de materiais (índice de refração, coeficiente de extinção) e a espessura de filmes finos (da ordem de ângstrons até microns) depositados sobre um substrato de índice de refração conhecido. A principal característica da técnica é sua versatilidade, permitindo medidas de materiais na forma *bulk* e filmes finos, sejam eles isotrópicos, anisotrópicos, dielétricos, multicamadas, entre outros [27]. Na Figura 9, apresenta-se a representação esquemática de um elipsômetro. A configuração descrita é apenas uma dentre muitas utilizadas em elipsometria.

² Constituído de um cristal birrefringente que apresenta dois eixos de transmissão com índices de refração diferentes, e, portanto, a velocidade de propagação e os ângulos de reflexão são diferentes, o que cria uma defasagem entre as componentes p e s de uma onda eletromagnética decomposta neste eixo [27].

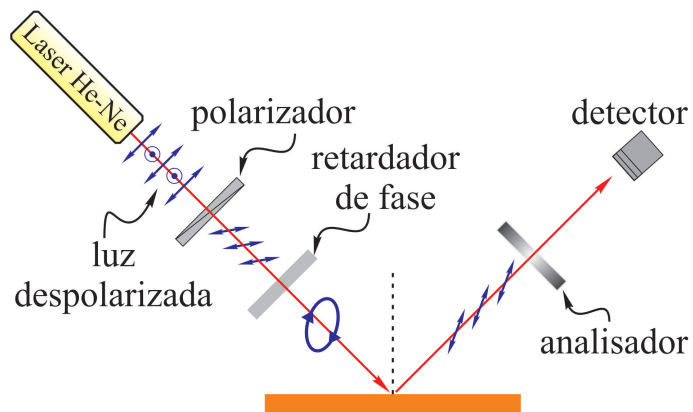


Figura 9 – Esquema experimental de um Elipsometro. Figura adaptada da referência [27].

Um laser de hélio e neônio gera luz monocromática de comprimento de onda 632,8 nm. Um polarizador cria um feixe linearmente polarizado e um retardado de fase (lâmina de 1/4 de onda) gera um atraso de fase que produz um feixe elipticamente polarizado na superfície da amostra. A medida consiste em fixar o compensador a 45° e ajustar os ângulos do polarizador e do analisador de forma que o sinal que chega ao detector seja nulo ou mínimo. A partir destes ângulos, é possível a determinação dos parâmetros elipsométricos que descrevem a mudança de amplitude e de fase da onda refletida pela amostra. A partir dos parâmetros elipsométricos, utilizando-se as Equações de Fresnel, determina-se então o índice de refração n , o coeficiente de extinção k e a espessura d de um filme fino.

3 *Espectrometria de Massas*

3.1 Introdução

A Espectrometria de Massa (*Mass Spectrometry* – MS) é uma técnica analítica empregada na identificação e quantificação de substâncias orgânicas ou inorgânicas presentes em sólidos, líquidos ou gases, e na definição da estrutura das moléculas. Há várias décadas, esse método vem-se consolidando como ferramenta insubstituível para a determinação de estruturas químicas, principalmente de compostos orgânicos pequenos e voláteis. Durante a década de 1980, foram desenvolvidos novos mecanismos de ionização em espectrômetros de massa para moléculas grandes e polares como peptídios e proteínas, até então impossíveis de serem analisada por essa técnica, o que permitiu que vários problemas bioquímicos pudessem ser resolvidos. O instrumento utilizado neste processo é o espectrômetro de massa, que separa íons positivos ou negativos produzidos a partir de átomos ou moléculas, quer sejam das mais simples às mais complexas, de acordo com a razão m/z ³ [28] (massa/carga iônica).

Um esquema da estrutura básica de um espectrômetro de massa pode ser representado na Figura 10. Em nível instrumental, três componentes são essenciais para a realização de experiências de espectrometria de massa: i) uma fonte de íons, na qual é produzido um feixe de partículas proveniente da amostra; ii) um analisador que separa os íons de acordo com a sua razão m/z ; e iii) um detector, o qual envia um sinal elétrico, correspondente ao íon detectado, a um sistema eletrônico de análise de sinais.

De acordo com o esquema apresentado (Figura 10), na fonte de íons parte dos átomos e moléculas de uma amostra são convertidos em íons positivos ou negativos que são imediatamente acelerados em direção ao analisador de massa. Quando produzidos em fase gasosa, os íons devem ser separados de acordo com a razão m/z . A propriedade física de íons que é medida por um analisador de massa é a sua razão massa-carga (m/z) em

³ A unidade de massa é dalton (Da), definida como 1/12 da massa de um átomo do isótopo ¹²C, cuja massa arbitrária é 12,0000... unidades de massa.

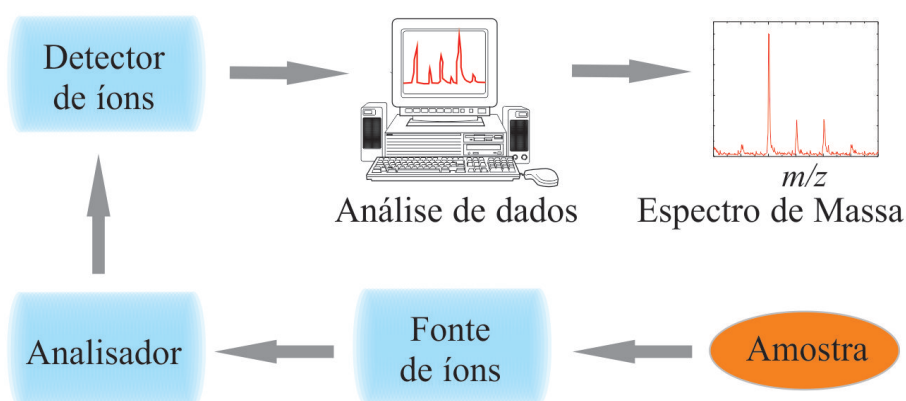


Figura 10 – Estrutura básica de um espectrômetro de massa.

vez da sua massa isoladamente [29]. Portanto, pode-se mencionar que para múltiplos íons carregados o valor aparente m/z são partes fracionais das suas massas reais. Finalmente, um detector recebe os íons separados, transformando a corrente de íons em sinais elétricos que são posteriormente processados, armazenados na memória de um computador e podem ser visualizados em um monitor [28].

3.2 Método de ionização

A fonte de íons é um instrumento que promove a ionização dos analitos⁴ da amostra antes da sua entrada no analisador. Existem diferentes técnicas de ionização, cuja escolha deve considerar as propriedades físico-químicas do analito e a energia transferida durante o processo [29].

Na ionização por elétrons (*electron ionization*), feixes de elétrons são acelerados a energias entre 10 e 1000 eV, a fim de remover um ou mais elétrons do átomo ou molécula em questão. Já na ionização química (*chemical ionization*), ocorre formação de um novo íon na fase gasosa pela reação de espécies neutras com um íon. O processo pode envolver a transferência de um elétron, próton ou outra espécie carregada entre os reagentes. Em ionização por laser (*laser ionization*), ocorre formação de íons em fase gasosa, a partir da interação de fótons de um laser com material sólido ou líquido, ou com átomos ou moléculas já em fase gasosa. Quando feixes de elétrons, átomos, íons ou fótons incidem na superfície de uma amostra provoca a dessorção de espécies neutras e ionizadas da amostra. Assim na dessorção ocorre a formação de íons na fase gasosa, a partir da superfície de uma amostra sólida ou líquida através da sua ativação por calor, campo elétrico forte, interação com partículas ou gotículas nebulizadas ou por bombardeamento

⁴ Analito é a parte da amostra que é o foco da análise química.

com fótons [29]. Na Tabela 1, são apresentadas algumas técnicas de ionização utilizadas em espectrometria de massa juntamente com algumas de suas características e aplicações.

Tabela 1 – Alguns métodos de geração de íons. Adaptada a partir da referência [30].

Método	Tipo de íon	Aplicação⁵
Ionização térmica (TI)	Íons atômicos	Amostra sólida
Ionização por elétron (EI)	Íon molecular volátil	Moléculas pequenas
Ionização química (CI)	Íon molecular volátil	GC-MS
Ionização por campo (FI)	Íon molecular volátil	Compostos moleculares
Dessorção de campo (FD)	Íon molecular não volátil	Moléculas grandes
Ionização por eletrospray (ESI)	Íon molecular não volátil	Moléculas grandes
Dessorção por plama (PD)	Íon molecular não volátil	Moléculas grandes
Ionização/dessorção por laser (LDI)	íon molecular e atômico não volátil	Razão isotópica
Ionização/dessorção a laser assistida por matriz (MALDI)	íon molecular não volátil	Moléculas grandes

3.2.1 Princípio de ionização e dessorção a laser (LDI)

Ionização e dessorção a laser (LDI) é um método eficiente para a produção de íons na fase gasosa. Neste método, o material é extraído de uma superfície usando um laser pulsado como, por exemplo, o de nitrogênio (N_2 , de comprimento de onda $\lambda = 337$ nm) e o de frequência triplicada Nd:YAG (neodímio dopado com ítrio-alumínio-granada de comprimento de onda $\lambda = 355$ nm), com larguras de pulso de 5 ns ou menos. Lasers⁶ pulsados proporcionam uma grande densidade de energia, da ordem de 10^6 a 10^8 W/cm² em um pequeno espaço, em torno de 10^{-3} até 10^{-4} cm² e num período de tempo muito curto [31, 29].

A densidade de energia é muito mais elevada do que pode ser alcançado com um laser contínuo e é suficiente para formação de espécies em fase gasosa, a partir da superfície de uma amostra sólida ou líquida após ativação por um feixe de fótons de um laser. A

⁵ O termo “aplicações” não abrange todas as aplicações, mas alguns exemplos.

⁶ Três parâmetros são necessários para descrever a dessorção a laser pulsada (LD): i) a energia do pulso do laser em Joule (J); ii) a duração do pulso, em segundos, (geralmente dado em ns), e iii) a área da superfície de irradiação, em m². Estes parâmetros podem ser combinados para dar origem a potência do laser = energia/duração (em J/s), a intensidade = potência/superfície (em W/m²), e o fluxo de energia = energia/superfície (em J/m²). A energia dos fótons é proporcional ao comprimento de onda de acordo com a relação $E = h\nu$. [31]

densidade⁷ da potência do laser, determina a taxa de dessorção e a deposição de energia nas espécies dessorvidas, afeta diretamente nas informações dos espectros. No entanto, exige um analisador de massa compatível com o método de ionização pulsada, neste caso o instrumento mais comum é o analisador de tempo de voo (ToF) [32]. A densidade da potência do laser, determina a taxa de dessorção e, a deposição de energia nas espécies dessorvidas, que afeta diretamente nas informações dos espectros. A interação de feixes energéticos de elétrons ou fótons com superfícies, com energias típicas variando entre 10 e 1000 eV como fonte de excitação eletrônica, pode causar a dessorção de íons (positivos e negativos) e de espécies neutras como mostrado na Figura 11.

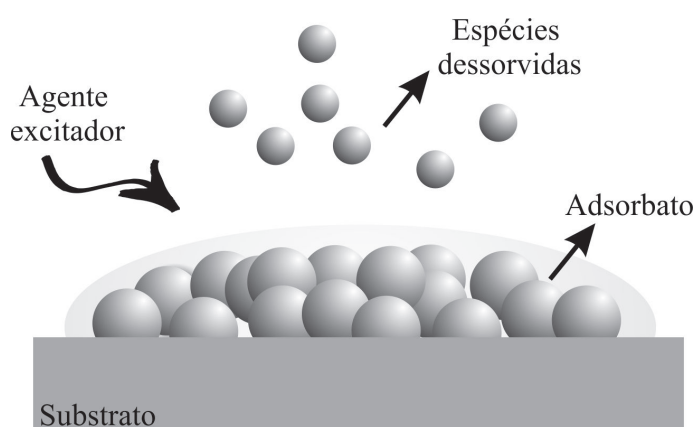


Figura 11 – Esquema representativo do processo de dessorção.

O mecanismo de ionização e dessorção a laser é complexo e envolve a interação de processos físicos e químicos. O pulso do laser tem geralmente duração da ordem de nano segundo. Entretanto, o tempo necessário para que o vapor se expanda a uma densidade livre de colisões, corresponde a vários micro segundos. A “dessorção” ocorre como uma evaporação suave a partir da superfície. Essa mudança de fase não é o causador principal da ejeção de material nos processos de LDI e MALDI. A taxa e a profundidade do aquecimento proporcionado pelo laser provoca a formação de bolhas de gás que, após expansão, resulta na ejeção de gás de aglomerados de gotículas de material condensado, que pode ou não vaporizar dependendo de sua energia. Esse material ejetado é denominado de “pluma” e sua composição gasosa contribui para a formação do espectro de massa da amostra analisada. Na ionização por luz ultravioleta, íons primários presentes na “pluma” podem reagir com moléculas neutras e formar novos íons, que também serão detectados. Esse processo é muito mais longo do que a ionização primária e é denominado de “período de ionização secundária” [33, 34].

⁷ Absorção de energia do fóton pelo analito é controlada durante as medidas por meio do ajuste do laser, mas é importante lembrar que a energia dos fótons permanece inalterada, pois é fixada pelo comprimento de onda do laser.

Uma característica interessante da dessorção iônica é produzir, simultaneamente, ionização branda e fragmentação intensa, o que implica na facilidade de se observar, em um mesmo espectro de massa o pico do íon molecular e os picos de íons fragmentos característicos da estrutura do composto analisado [35]. Na ionização e dessorção a laser, há um aquecimento muito rápido da amostra de forma a vaporizá-la tão rapidamente que não há tempo para as moléculas se decomporem. A ionização e dessorção a laser é mais apropriada para uso em compostos de baixo e médio peso molecular e análise de superfície [32]. A probabilidade de se obter um espectro de massa útil depende criticamente das propriedades físicas específicas da substância a analisar, como por exemplo, a fotoabsorção e a volatilidade [29].

Em ionização e dessorção a laser, um curto pulso de laser é utilizada para a formação de íons do analito. A relação entre os processos de ionização e dessorção é complexo e ainda não está completamente compreendido. A densidade de fótons do feixe de laser determina o tipo de interação entre o laser e o material em estudo. Com densidades de fótons inferiores ao limiar de dessorção, nenhum material é removido da superfície. Já a uma densidade de fótons acima do limiar de dessorção, mas abaixo do limiar de ablação, a volatilização e a fragmentação de moléculas podem ocorrer. Com densidades de fótons extremas, a ablação começa a ocorrer, conduzindo a uma combinação de atomização e a expulsão de elementos macroscópicos da superfície da amostra [36]. A transição da dessorção para o regime de ablação não está claramente definida e irá variar de amostra para amostra [37].

O pulso do laser atua como agente de ionização e dessorção. A fotoionização do analito combinada com a dessorção leva à formação de radicais cátions ($M^{\bullet+}$) ou radicais ânions ($M^{\bullet-}$). Existe um intenso esforço para compreender os mecanismos de LDI, com o objetivo geral de melhorar o sinal, precisão de massa medida e resolução do sinal de íons. O suporte da amostra tem um efeito direto sobre os espectros de massa em LDI e MALDI. Resultados, mostram que um suporte de amostra não-metálico aumenta o rendimento de íons positivos [38, 39, 40]. Os fotoelétrons podem ter origem a partir da superfície da placa de metal, ou a partir da ionização das moléculas dessorvidas [41].

A interação das amostras com a superfície da placa metálica versus não metálica, as diferenças de condutividade térmica do material, reações fotoquímicas, ou diferenças no rendimento de fotoelétrons pode afetar a produção de íons e a resolução dos espectros [39]. Uma explicação para as observações, baseia-se na presença ou ausência de fotoelétrons na pluma de ablação. Se a distribuição de íons na pluma MALDI é efetivamente influenciada

por fotoelétrons, a substituição de um porta-amostras metálico por um material não metálico deve aumentar o rendimento de íons positivos [39]. Materiais não metálicos não emitem fotoelétrons nos comprimentos de onda e densidades de energia do laser utilizadas em experimentos de LDI e MALDI.

A técnica LDI deu origem à técnica MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*). MALDI pode ser considerada como sendo uma versão mais sofisticada da técnica LDI. Em LDI nenhuma preparação especial da amostra é necessária ao contrário do MALDI, que necessita da matriz [30]. Embora o desempenho de MALDI seja superior a LDI, na análise de muitos grupos de compostos, LDI ainda é a escolha preferencial em algumas aplicações importantes, incluindo a análise de petróleo [42], a detecção de fulereno em rochas [43], a análise de aerossol atmosférico [44] e a análise da superfície de semicondutores [45]. Nos últimos anos, LDI-MS foi utilizada pela sua capacidade para caracterizar a composição química das espécies adsorvidas sobre as partículas de combustão [46, 47], partículas de motores diesel [48], e fração de partículas de tabaco de cigarros [49].

3.2.2 Ionização e dessorção a laser assistida por matriz - MALDI

A técnica de ionização e dessorção a laser assistida por matriz - MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*) foi introduzida em 1988 principalmente por Michael Karas e Franz Hillenkamp [50, 51, 52]. Desde então, tem-se um método difundido e poderoso para a formação de íons em fase gasosa, a partir de moléculas presentes em uma matriz sólida ou líquida, a qual é irradiada com um laser [29].

MALDI é considerada uma técnica de ionização “suave”, pois os íons formados possuem baixa energia interna. Isso permite a observação de espécies iônicas moleculares com pouca ou nenhuma fragmentação. A formação de íons a partir de compostos de alta massa molecular e não voláteis, como proteínas e polímeros sintéticos, estendeu a aplicação da espectrometria de massa a todos os tipos de moléculas [29, 33]

Os fundamentos da técnica MALDI são a dessorção/ionização de moléculas orgânicas intermediadas por uma matriz química. A dessorção/ionização ocorre pela incidência de um feixe de um laser operante em determinado comprimento de onda, sobre a mistura matriz/analito. A matriz absorve a energia da luz do laser, induzindo a vaporização de parte da amostra. Assim que a ionização e vaporização das moléculas ocorrem, elas são transferidas eletrostaticamente para o espectrômetro de massa, onde são individualmente detectadas [29].

O processo de preparação de amostra em MALDI é uma etapa altamente sensível. Cada escolha única durante a preparação da amostra pode afetar o resultado das medições. A escolha da matriz é considerado um dos parâmetros mais importantes na preparação das amostras. No entanto, outras opções, tais como o material do substrato, a purificação da amostra, e a cristalização da amostra são igualmente importantes [53].

A fim de funcionar como uma matriz satisfatória, um composto deve possuir as seguintes propriedades: isolar moléculas do analito por meio da diluição no interior da solução, a fim de evitar a agregação do analito; a matriz deve absorver a energia do laser via excitação eletrônica (ultravioleta UV-MALDI) ou vibracional (infravermelho IR-MALDI); deve-se garantir volatilidade suficientemente fraca para que pontos da amostra permaneçam no alvo, mas, ao mesmo tempo, ser suficientemente volátil para ser vaporizada com o laser. Por último, a matriz deve ionizar a amostra, em geral por meio de transferência de prótons, sem modificar a estrutura química da substância a ser analisada [53, 54].

A maioria das moléculas podem ser ionizadas com uma matriz apropriada. Uma quantidade considerável de trabalho foi realizado para a determinação das melhores matrizes para vários compostos. As matrizes mais populares existentes de trabalhos realizados anteriormente por outros autores estão listados na Tabela 2. Diferentes métodos de preparação de amostra foram descritos nas referências [55, 56]. Uma coleção desses protocolos podem ser consultados em [57].

Tabela 2 – Matrizes para a espectrometria de massa MALDI. Adaptada da referência [53]

Matriz	Peso molecular	Solvente	Analito
3-Amino-4-hidroxibenzóico	153,1	MeCN/H ₂ O	Açúcares
Ácido nicotínico	123,1	H ₂ O	Proteínas
Ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico	189,2	acetona, MeCN/H ₂ O	Peptídeos, lipídios
Ácido sinapínico 3,5-Dimetóxi-4-hidroxicinâmico	224,2	MeCN/H ₂ O	Proteínas, polímeros
Ácido 3 β -indoleacrylic	187,2	Acetona	Polímeros Sintéticos

3.3 Analisadores de massa

Após serem gerados na fonte de ionização, os íons são transferidos para uma região do equipamento, conhecida como analisador de massas, onde sua razão m/z é aferida. Como existe uma grande variedade de fontes de íons, diversos tipos de analisadores de massa foram desenvolvidos. De fato, a separação de íons de acordo com a sua razão m/z pode basear-se em princípios diferentes. A Tabela 3 mostra alguns tipos de analisadores utilizados em espectrometria de massa [29].

Tabela 3 – Tipos de analisadores utilizados em espectrometria de massa [29].

Tipo de analisador	Símbolo	Princípio de separação
Setor elétrico	E ou ESA	Energia cinética
Setor magnético	B	Momento
Quadrupolo	Q	m/z (estabilidade de trajetória)
Armadilha de íons	IT	m/z (frequência de ressonância)
Tempo de voo	ToF	Velocidade (tempo de voo)
Ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier	FTICR	m/z (frequência de ressonância)

As três principais características de um analisador de massa são: i) o limite superior de medida da razão m/z ; ii) a transmissão, que é a razão entre o número de íons que alcança o detector e o número de íons produzidos na fonte; e iii) o poder de resolução, que é a habilidade de produzir e separar em tempo, sinais distintos para dois íons com uma pequena diferença de massa [29].

O analisador de energia eletrostática ou setor elétrico (*electrostatic energy analyser*) é um dispositivo composto por um par de placas condutoras paralelas, cilindros concêntricos ou esferas concêntricas, capaz de separar partículas carregadas de acordo com a razão entre sua energia translacional e sua carga, por meio de uma diferença de potencial aplicada entre o par de elementos [58].

O analisador de setor magnético (*magnetic sector*) é um dispositivo que produz um campo magnético perpendicular a um feixe de partículas carregadas eletricamente. Este campo desvia o feixe de forma proporcional à relação entre o momento e a carga das partículas. Para um feixe de partículas de mesma energia, o desvio de trajetória é proporcional a m/z [58].

Os espectrômetro de massa com quadrupolo de transmissão (*transmission quadru-*

pole mass spectrometer) consistem de um arranjo de quatro eletrodos cilíndricos, cujos centros formam os cantos de um quadrado e cujos eletrodos opostos estão conectados. A tensão aplicada entre os pares de eletrodos conectados é uma sobreposição de um potencial estático e um de radiofrequência senoidal. O movimento de um íon nas dimensões x e y é descrito pela equação de Mathieu, cujas soluções mostram que íons de determinada faixa de m/z podem ser transmitidos ao longo do eixo z [58]. O quadrupolo funciona como um filtro. Isso permite que os íons de diferentes valores de m/z não cheguem ao detector. [29].

Os analisadores de armadilha de íons (*ion trap*) operam por princípio semelhante ao quadrupolo, porém os íons não descrevem uma trajetória através do ambiente quadrupolar, e sim são aprisionados dentro dele. Existe um campo elétrico no interior do *ion trap* que mantém os íons em uma órbita estável em seu interior. Um potencial RF (radio frequência) é aplicado e os íons são então desestabilizados e expelidos para fora do analisador, de acordo com seus valores de m/z [29]. O *ion trap* é um dispositivo capaz de confinar espacialmente íons pelo uso de campos elétricos ou magnéticos isolados ou em associação [58].

Descrições mais detalhadas das diferentes fontes de ionização, dos analisadores e dos sistemas de detecção de íons podem ser encontradas nas referências [29, 59].

3.3.1 Espectrômetro de massa por tempo de voo (ToF-MS)

O conceito de analisador de massa por tempo de voo (ToF), foi desenvolvido em 1946 por Sterphens. Wiley e McLaren, publicaram em 1955 o projeto de um espectrômetro de massa ToF, que mais tarde tornou-se o primeiro instrumento comercial [29]. O ToF é um instrumento que separa íons por m/z em uma região livre de campo elétrico e magnético. Íons com a mesma energia translacional inicial e diferente m/z levam tempos diferentes para atravessar uma dada distância em uma região livre de campo elétrico e magnético [58].

O analisador ToF pode operar em dois modos: linear e refletor. O modo linear é utilizado para moléculas de massa molecular elevada, como as proteínas, peptídeos e polímeros, já o modo refletor para moléculas de massa de até aproximadamente 5.000 Da.

3.3.1.1 Espectrômetro de massa por tempo de voo linear (LToF-MS)

Um instrumento ToF simples pode ser resumido como apresentado na Figura 12. Para o uso da dessorção a laser, os íons formados e dessorvidos durante o pulso do laser são continuamente extraídos e acelerados à medida que emergem a partir do alvo para a fase gasosa. Ao sair da região de aceleração S_0 , os íons devem possuir energias cinéticas iguais. Em seguida, eles entram em uma região livre de campo S , onde são separados de acordo com o tempo que levam para chegar ao detector posicionado na outra extremidade do tubo de voo [59].

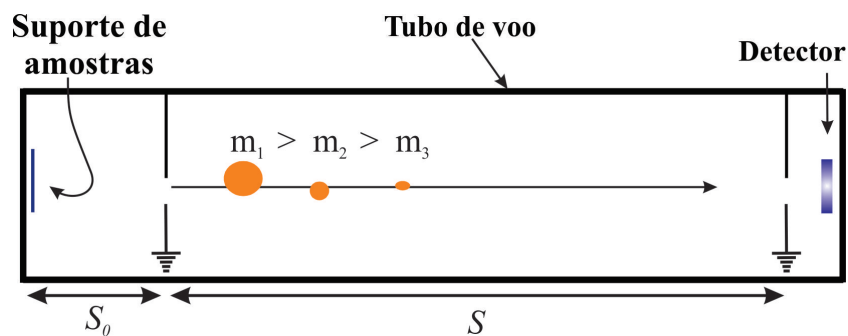


Figura 12 – Esquema de um instrumento ToF linear.

Todos os íons que penetram no ToF recebem um pulso de energia igual (pulso de extração), mas são acelerados de maneiras diferentes, devido a sua razão m/z e chegam ao detector em tempos diferentes. Os íons com menor m/z terão maior velocidade e chegarão primeiro ao detector, e assim por diante. Desta forma, pela medida de tempo do voo dos íons no tubo, pode-se deduzir sua razão m/z , analisando compostos de massa baixa até macromoléculas [29].

O cálculo de sua razão m/z é efetuado medindo-se o tempo de deslocamento (t) dos íons até o detector. O tempo de deslocamento é proporcional à raiz quadrada da razão m/z dos íons. De fato, antes de deixar a fonte, um íon de massa m e carga total $q = ze$ é acelerado por um potencial U . A energia potencial elétrica E_{el} é convertida em energia cinética E_K , portanto:

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = qU = zeU = E_{el} \quad (3.1)$$

Após a aceleração inicial, o íon percorre a região livre de campo em linha reta com velocidade constante até o detector. Desprezando-se o tempo gasto na aceleração (S_0) dos íons, pode-se considerar o tempo t necessário para voar pelo tubo de voo de comprimento

L é aproximadamente dado pela equação :

$$t = \frac{L}{v} \quad (3.2)$$

Isolando v na Equação (3.1) e substituindo em (3.2), obtém-se:

$$t^2 = \frac{m}{z} \left(\frac{L^2}{2eU} \right) \quad (3.3)$$

Portanto a relação m/z será proporcional ao quadrado do tempo de voo (t^2) desde que os termos dentro do parênteses sejam constantes [29].

Outra característica interessante do analisador ToF está na facilidade de calibração, sendo necessário apenas dois pontos de m/z como referência. Para o espectrômetro ToF, a propriedade física que é medida durante a análise é o tempo de voo dos íons.

3.3.1.2 Espectrômetro de massa por tempo de voo refletor (RToF-MS)

O refletor foi proposto pela primeira vez por Mamyrin para melhorar a resolução dos espectrômetros de massa por tempo de voo [29]. O refletor é um componente de um espectrômetro de massa por tempo de voo que usa um campo eletrostático para inverter o sentido da trajetória dos íons e aprimorar a resolução em massa, assegurando que os íons de mesma m/z , mas com energias cinéticas diferentes, cheguem ao detector ao mesmo tempo [58].

O refletor corrige a velocidade inicial de íons que saem da fonte com a mesma relação m/z . De fato, os íons com maior velocidade irão penetrar no refletor mais profundamente do que os íons com menor velocidade. Conseqüentemente, os íons mais rápidos irão passar mais tempo no refletor do que os íons mais lentos, mas chegarão no detector ao mesmo tempo, tendo todos a mesma razão m/z [58]. O resultado é um pacote mais apertado, em tempo de íons de mesma massa chegando ao detector aumentando a resolução. Na Figura 13, apresenta-se o esquema de um instrumento ToF refletor.

A capacidade do RToF de compensar a difusão inicial de velocidade dos íons aumenta amplamente o poder de resolução dos instrumentos TOF. Enquanto uma típica extração em modo LToF não pode resolver padrões isotópicos de analitos acima de aproximadamente m/z 500, ele o fará quando explorado em modo refletor (RToF). A Figura 14 (a) e (b) ilustra o sinal do íon molecular do fulereno (C_{60}), obtido com o instrumento ToF no modo linear (Figura 14 a) e no modo *reflector* (Figura 14 b). Todos os parâmetros

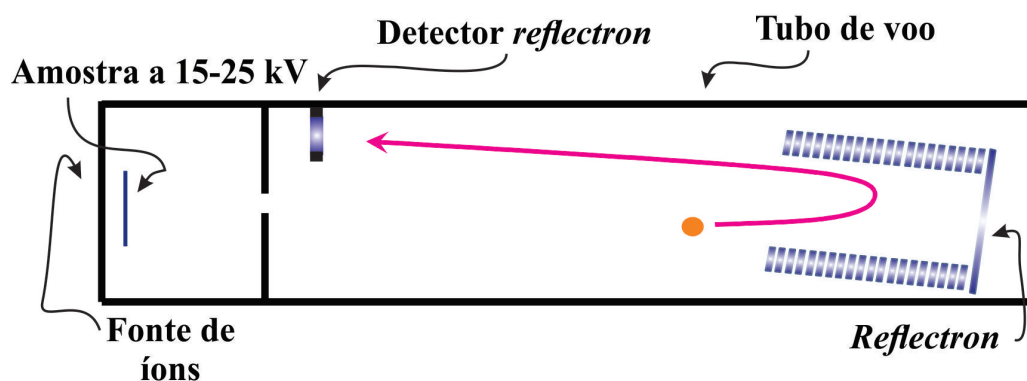


Figura 13 – Esquema de um instrumento TOF refletor.

experimentais permaneceram inalterados.

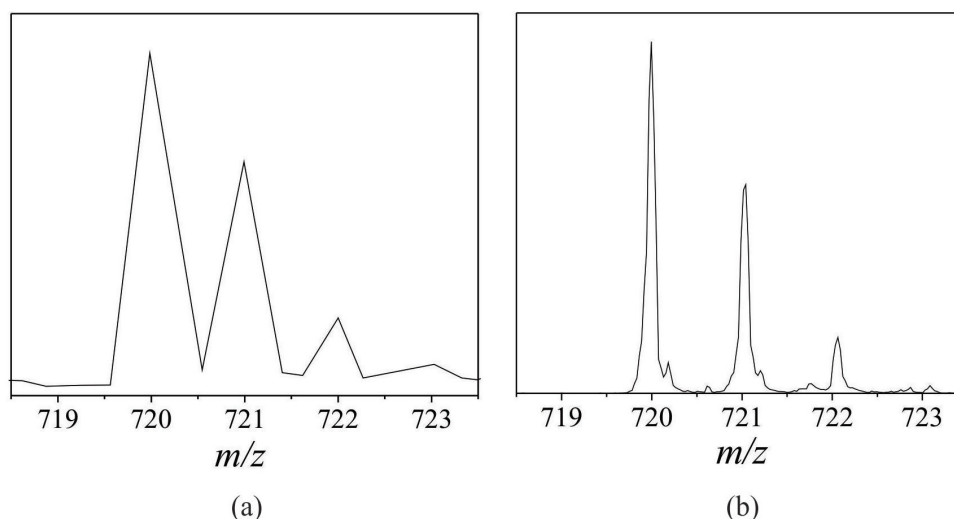


Figura 14 – Espectro de massa do C_{60} . a) modo linear; b) modo refletor.

3.4 Detector de placa de microcanais (MCP)

Os detectores compreendem a porção final dos espectrômetros de massa, sua função é detectar os íons que chegam até eles e enviar um sinal eletrônico para uso em medidas de tempo. Os detectores funcionam pela conversão dos feixes de íons em sinais elétricos, que podem ser armazenados, tratados e apresentados em seu conjunto na forma de um espectro.

Uma placa de microcanais (*Micro Channel Plate* – MCP), Figura 15, é uma placa fina de vidro que contém canais finos e paralelos. A principal utilização das placas de microcanais é para detectar partículas rápidas (em particular íons e elétrons), fótons e ra-

dição UV. Um MCP é um conjunto de 10^4 – 10^7 multiplicadores de elétrons em miniatura orientados em paralelo um relação ao outro [60]. Os eixos dos canais são normais com a superfície ou fazem um pequeno ângulo ($\sim 8^\circ$) com a superfície. O MCP são multiplicadores de elétrons e consistem de capilares de vidro fundidos e cortados em uma placa que contém canais finos e paralelos. O MCP apresenta uma elevada eficiência de detecção de elétrons e íons.

As faces das lâminas são polarizadas estabelecendo-se entre elas diferenças de tensões de aproximadamente 1 kV. A incidência de radiação ultra violeta, elétrons, átomos ou íons rápidos nas paredes dos canais geram elétrons secundários que são rapidamente multiplicados em seu interior. Como consequência, cerca de 1000 elétrons podem ser produzidos, em média, por cada partícula incidente na primeira lâmina. Esses elétrons, incidindo na segunda lâmina, gerarão de 10^5 a 10^6 elétrons que, recolhidos em cerca de um nanosegundo por um anodo, produzirão um pulso elétrico capaz de ser tratado por eletrônica convencional. Ressalte-se que este pulso é extremamente rápido, sendo adequado para acionar circuitos de alta resolução em tempo [35].

Quando um fóton ou partícula entra no canal, este produz um ou mais elétrons nas paredes do MCP. Uma diferença de potencial de aproximadamente 1000 V é aplicada entre as duas superfícies do MCP. Quando uma partícula rápida colide com a parede de um canal, elétrons são emitidos e acelerados ao longo do canal, colidem com ele e geram mais elétrons. Este processo se repete sequencialmente gerando um efeito em cascata e produzindo um sinal [61].

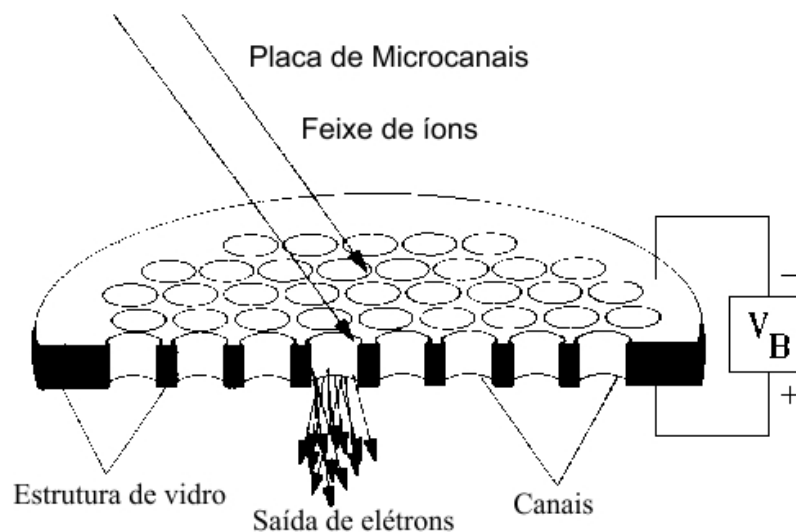


Figura 15 – Detector de placa de microcanais. Figura adaptada da referência [62].

3.5 Aparato experimental do equipamento MALDI-ToF-MS

O diagrama apresentado na Figura 16 representa o tubo de vácuo de tempo de voo (TOF) e seus componentes utilizados no equipamento AXIMA MALDI-ToF de fabricação da *Shimadzu Biotech*. Neste equipamento, os fragmentos iônicos foram produzidos por meio do impacto de fótons de comprimento de onda $\lambda = 337$ nm, gerados por um laser de nitrogênio pulsado. Os pontos numerados correspondem aos passos descritos na Figura 16.

1. Um feixe de laser pulsado é direcionado para a amostra.
2. A energia do feixe de laser ioniza e desorve a amostra.
3. As placas de extração fornecem campos elétricos utilizados para acelerar as partículas ionizadas em direção ao tubo de voo.
4. Uma lente iônica focaliza os íons extraídos em um dos detectores.
5. As placas defletoras orientam os íons em direção a um dos detectores.
6. Uma porta iônica permite:
 - i) desviar íons de baixa massa de um dos detectores (por exemplo, os proveniente da matriz) ou
 - ii) selecionar um intervalo de massas de íons da amostra, para um dos detectores.
7. No meio do caminho no tubo de voo está uma célula CID (dissociação induzida por colisão) que permite que os íons provenientes da amostra colidam com moléculas de gás (hélio), causando a fragmentação dos mesmos.
8. Outro conjunto de placas defletoras corrige a trajetória dos íons desviados do caminho e os conduz a um dos detectores.
9. No modo linear, o detector linear é utilizado.
10. No modo refletor, o campo elétrico e o espelho eletrostático (ligeiramente inclinado) desacelera os íons e os acelera de volta para o tubo de voo (fora do centro) em direção ao detector refletor.
11. O detector refletor detecta os íons. Os íons que atingem o detector produzem sinais elétricos que são gravados, e processados pelo software do MALDI-MS na forma de um espectro em função da intensidade da razão m/z .

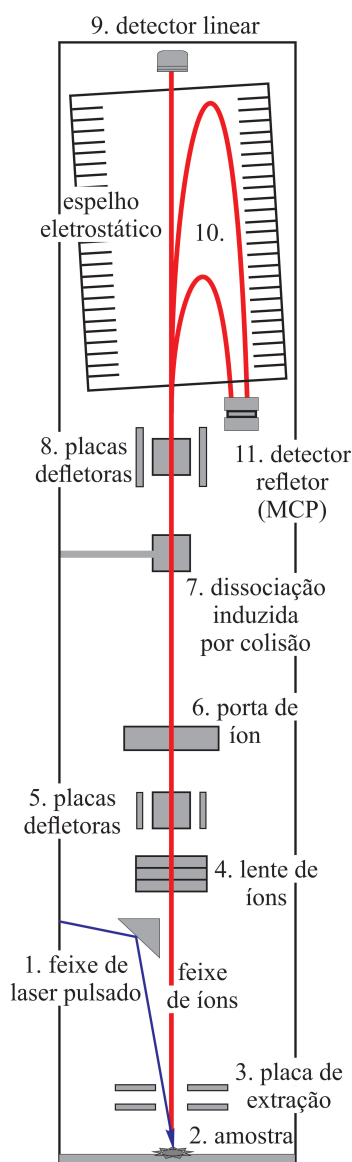


Figura 16 – Aparato experimental do MALDI-ToF-MS.

Na Tabela 4, apresenta-se algumas especificações disponíveis no manual do equipamento.

Tabela 4 – Especificações disponíveis do equipamento.

Faixa de massa	Resolução em massa	Precisão
linear: 1–500 kDa	linear: > 5.000 fwhm ⁸	linear: <30 ⁹ ppm ¹¹ ; <200 ¹⁰ ppm
refletor: 1–80 kDa	refletor: > 20.000 fwhm	refletor: <5 ⁹ ppm; <50 ¹⁰ ppm

⁸ full width at half-height maximum (fwhm) = largura a meia altura do pico.

⁹ Com calibração interna.

¹⁰ Com calibração externa mais próxima da amostra alvo.

¹¹ ppm = partes por milhão.

4 *Resultados e discussão*

4.1 *Introdução*

A identificação e modificação das estruturas moleculares da fotorresina AZ-1518 foram conduzidas utilizando um espectrômetro de massa de alta resolução LDI composto por um analisador de tempo de voo (ToF). O equipamento AXIMA MALDI-ToF de fabricação *Shimadzu Biotech* encontra-se no Laboratório de Colisões Atômicas e Superfícies (LCAS), no Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF. Neste equipamento, os fragmentos iônicos foram produzidos por meio do impacto de fótons de comprimento de onda $\lambda = 337$ nm, gerados por um laser de nitrogênio pulsado.

Os fragmentos moleculares de íons negativos foram observados durante os experimentos LDI. Um dos mecanismos que formam os íons negativos é chamado *electron attachment*. Neste mecanismo, os elétrons migram da superfície da placa de metal, onde as amostras foram preparadas, anexando-se na estrutura molecular durante o processo de dessorção. Assim, o instrumento foi operado em modo de refletor negativo.

Neste capítulo, desenvolvem-se os procedimentos de análise qualitativa e quantitativa da fotorresina positiva AZ-1518 por espectrometria de massa LDI-ToF. As análises efetuadas nesta fotorresina indicaram que a técnica LDI-ToF-MS apresenta boa seletividade para análises qualitativas rápidas das substâncias de DNQ, ceteno e novolak.

A partir dos fragmentos observados no espectro de massa para cada energia de exposição, é possível caracterizar a cinética química da fotorresina. Com os resultados apresentados neste trabalho, pode-se confirmar a potencialidade da técnica de LDI no estudo das modificações estruturais, em nível molecular, de materiais fotossensíveis.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos a partir da técnica de LDI-ToF-MS com técnicas ópticas convencionais, inicialmente apresenta-se um estudo da fotodegradação da fotorresina AZ-1518 utilizando o método de Àbeles. Esse método consiste na medida da modulação do índice de refração de filmes finos da fotorresina AZ-1518, para

diferentes exposições à radiação UV.

4.2 Controle da espessura dos filmes de fotorresina AZ-1518

A fotorresina AZ-1518 é comercializada concentrada e em estado líquido. Um filme de fotorresina pode ser preparado espalhando uma porção de fotorresina líquida sobre um determinado substrato, utilizando um *spinner*. A espessura do filme preparado deve depender da diluição da fotorresina, da rotação e do tempo de rotação do *spinner*.

Para se conseguir filmes suficientemente finos com a fotorresina, muitas vezes torna-se necessário diluir a fotorresina com um solvente apropriado denominado AZ tiner. A Figura 17 mostra o comportamento da espessura do filme de fotorresina sobre um substrato de vidro, em função da rotação do *spinner* utilizado em nosso laboratório. Para todas as amostras, utilizou-se uma diluição 1:1 da fotorresina em AZ tiner e o tempo de rotação do *spinner* foi de $\Delta t = 1$ min para todos os filmes.

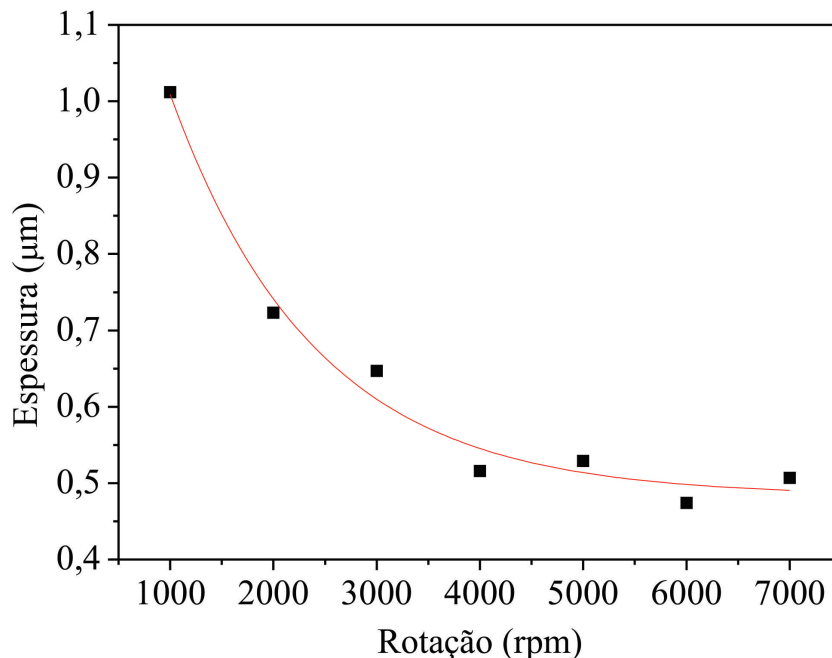


Figura 17 – Gráfico experimental da espessura da fotorresina positiva AZ-1518 diluída 1:1 em AZ thinner, sobre substrato de vidro, em função da rotação do *spinner*.

Nessa experiência, as espessuras dos filmes da fotorresina AZ-1518 foram medidas utilizando um perfilômetro pertencente ao Laboratório de Semicondutores do Departa-

mento de Engenharia Elétrica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, em colaboração com o doutorando Rudy Massami Sakamoto Kawabata.

4.3 Medidas dos índices de refração de materiais fotossensíveis utilizando o método de Abelès

As amostras foram preparadas com a fotorresina líquida uniformemente espalhada sobre substratos de vidro comum utilizando um *spinner*, com uma rotação de 8000 rpm durante 1,0 min. Os filmes passaram por um tratamento térmico (*pré-bake*) em uma estufa a uma temperatura de 90°C durante 30 min. As exposições dos filmes de fotorresina foram realizadas utilizando uma lâmpada de mercúrio de fabricação *Oriel*. Medidas das refletâncias para diferentes ângulos de incidência (θ) foram realizadas para o substrato de vidro e para um filme de fotorresina não exposto. Em seguida, o mesmo filme foi exposto durante 1,0 min e 5,0 min à radiação eletromagnética da lâmpada de mercúrio, com uma intensidade $I = 100 \text{ mW/cm}^2$. Com essas exposições, os filmes da fotorresina receberam dose de energia de $6,0 \text{ J/cm}^2$ e $30,0 \text{ J/cm}^2$, respectivamente.

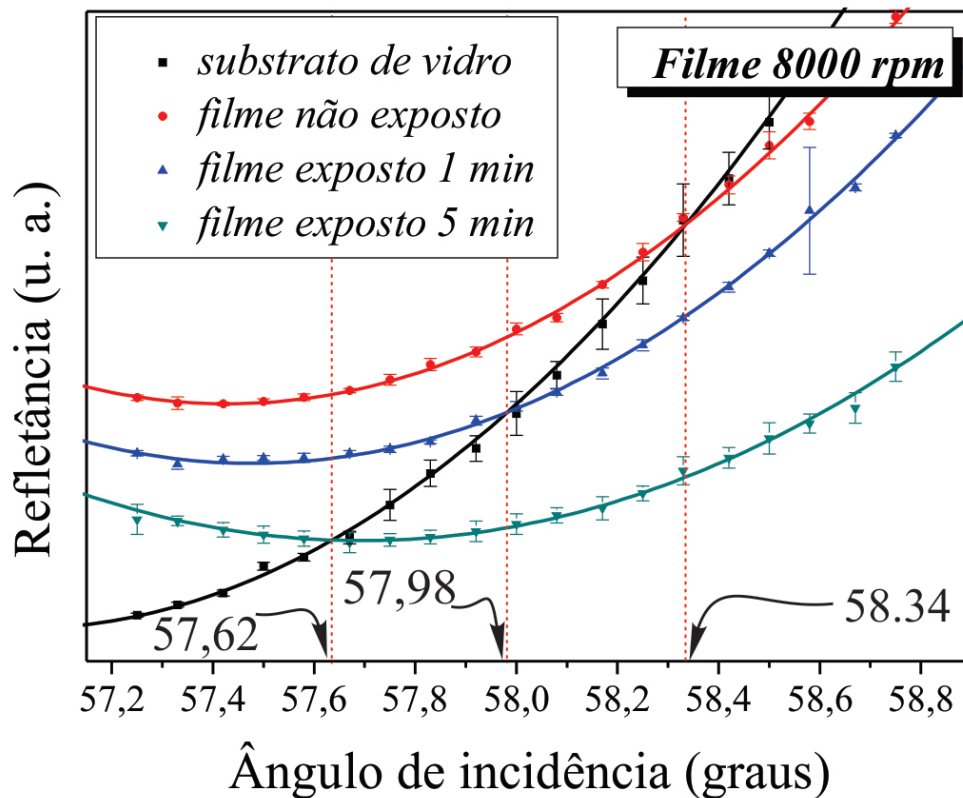


Figura 18 – Gráfico experimental da refletância da radiação eletromagnética sobre o substrato de vidro e da refletância do conjunto filme - substrato, para o filme não exposto e para os filmes expostos.

As curvas apresentadas na Figura 18 mostram os resultados experimentais das refletâncias da luz sobre o substrato de vidro e da refletância da luz do conjunto filme - substrato, em função dos ângulos de incidência, para os filmes expostos e não exposto. Os pontos de interseção das curvas dos filmes com a curva do substrato fornecem os ângulos de incidência $\theta_a = 58,34^\circ$, para o filme não exposto, $\theta_b = 57,98^\circ$ para o filme exposto por $1,0 \text{ min}$ e $\theta_c = 57,62^\circ$ para o filme exposto por $5,0 \text{ min}$. Dessa maneira, os valores dos índices de refração correspondentes são dados por: $n_{nexp} = \text{tg } 58,34^\circ = 1,62 \pm 0,01$, $n_{exp1} = \text{tg } 57,98^\circ = 1,60 \pm 0,01$ e $n_{exp5} = \text{tg } 57,62^\circ = 1,58 \pm 0,01$. As incertezas resultantes do processo de medida experimental garantem precisão na segunda casa decimal.

Como pode-se perceber dos resultados apresentado na Figura 18, o índice de refração dos filmes finos de fotorresina diminuem com a energia de exposição. Esse decréscimo do índice de refração com o aumento da dose de energia de exposição fornece uma função exponencial decrescente. Dessa maneira, o resultado da função exponencial procede na velocidade de fotossensibilização da fotorresina, ou seja, a constante cinética das reações fotossensíveis. Porém, o resultado da constante da cinética química por meio da técnica de Abelès não é o foco desta dissertação, e por isso, não obteve-se o parâmetro de Dill com essa técnica. A intenção dos resultados apresentados nesta sessão é proporcionar um estudo da fotodegradação da fotorresina utilizando o método de Abelès. Dessa forma, a finalidade desse trabalho é obter a constante da cinética das reações de fotodegradação por meio da técnica de espectrometria de massa.

4.4 Espectro de absorção óptica da fotorresina AZ-1518

Os espectros de absorção da fotorresina positiva AZ-1518 (Figura 19) foram adquiridos por meio de um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, em colaboração com o doutorando Rafael Carvalhaes.

Devido aos efeitos provocados pela exposição UV (lâmpada de mercúrio) e da proposta de aplicação da técnica de LDI para realizar as medidas de fotodegradação da fotorresina positiva AZ-1518, é importante distinguir os efeitos provocados pela exposição da lâmpada de mercúrio ($\lambda = 365, 405$ e 436 nm) dos feitos provocados pela técnica de LDI ($\lambda = 337 \text{ nm}$). Dessa forma, foram realizadas medidas de absorção para o filme não

exposto e para o filme exposto aos comprimentos de onda $\lambda = 365, 405$ e 436 nm de uma lâmpada de mercúrio com uma dose de energia de 120 mJ/cm^2 durante 5 minutos. A partir destas medidas foram obtidas as bandas de absorção para fotorresina não exposta e exposta à radiação UV. A Figura 19 mostra os espectros de absorção óptica dessas amostras de fotorresina para um intervalo de comprimento de onda entre 335 e 450 nm.

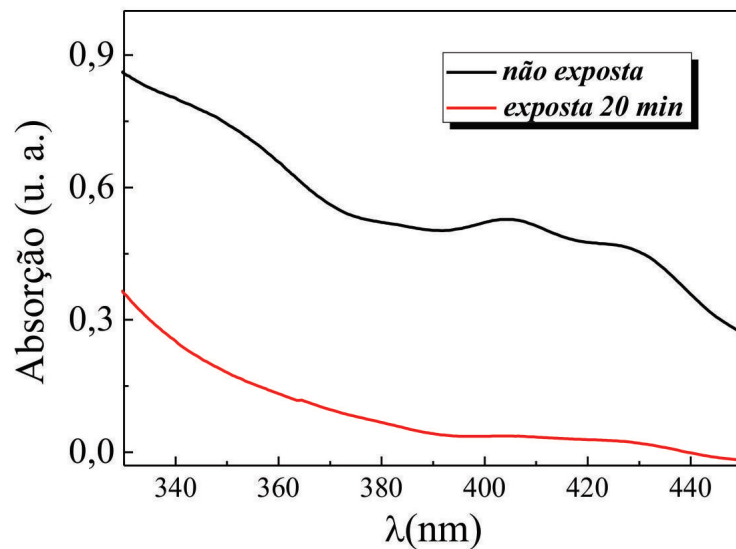


Figura 19 – Espectros de absorção óptica da fotorresina AZ-1518 na região do visível e ultravioleta.

Neste gráfico (Figura 19), os espectros mostram que a absorção de luz pelo material fotossensível no comprimento de onda $\lambda = 337$ nm, correspondente à interação do laser pulsado de nitrogênio é maior do que a absorção ($\lambda = 365, 405$ e 436 nm) correspondente ao espectro da lâmpada de mercúrio utilizada no processo de exposição.

Aliados a essa diferença de absorção óptica, existe o fato de que o laser é intenso e espacialmente localizado, enquanto que a luz de exposição da lâmpada de mercúrio é suave e se distribui em toda a superfície da amostra. A Figura 20 mostra a degradação da amostra devido à interação com o laser de nitrogênio.

A absorção fraca nos comprimentos de onda $\lambda = 365, 405$ e 436 nm da baixa intensidade da radiação da lâmpada de mercúrio induz apenas a reação fotoquímica na molécula do DNQ. Em contra partida, a absorção do comprimento de onda $\lambda = 337$ nm é forte e a intensidade da radiação do laser é alta, o que produz apenas dessorção iônica do material fotossensível. Neste aspecto, a luz do laser não deve interagir no processo de análise da fotorresina.

Uma observação importante é que vários picos de massa (Sessão 4.7) foram observados somente quando a amostra de fotorresina foi pré-exposta à luz da lâmpada de mercúrio, o que significa que as transições responsável pela absorção óptica $\lambda = 337$ nm,

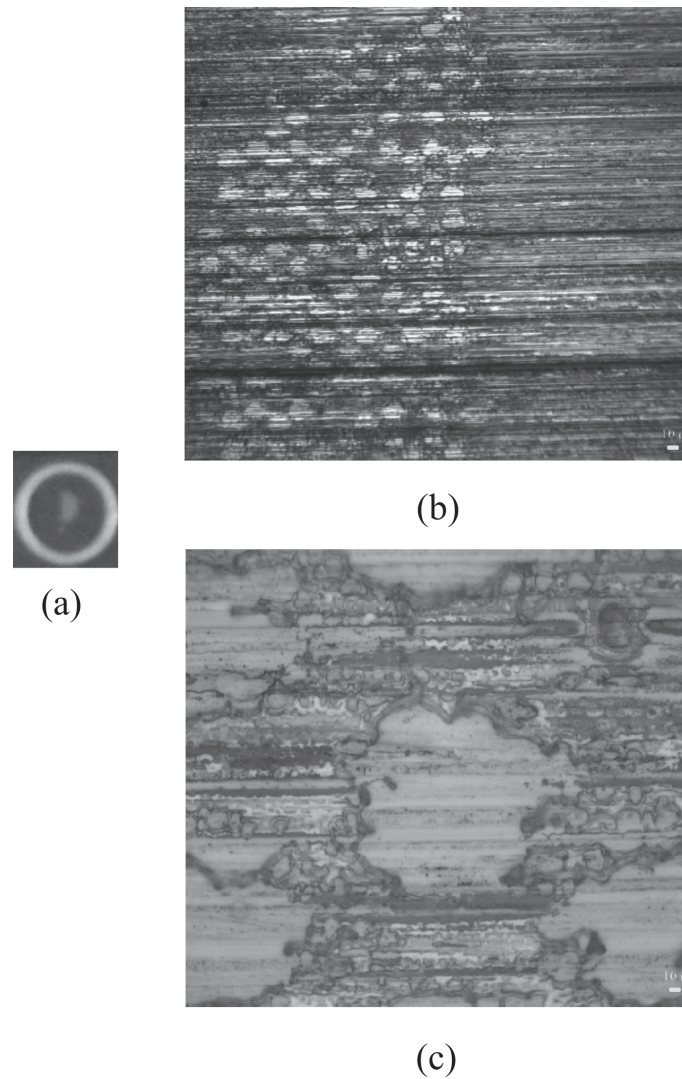


Figura 20 – Degradação da fotorresina devido a interação do laser de N_2 . a) imagem sem zoom, b) imagem com zoom de 10x e c) imagem com zoom de 100x.

não contribuem significativamente para a formação desses picos.

Na Figura 20 (a), tem-se a imagem da amostra de fotorresina AZ-1518 obtida com uma câmera digital. Nas Figuras 20 (b) e (c), as imagens têm um zoom de uma objetiva de 10x e 100x, respectivamente e foram adquiridas com um microscópio óptico Olympus BX41 no Laboratório de Espectroscopia de Materiais, em colaboração com o professor Virgílio dos Anjos. O objetivo das imagens apresentadas na Figura 20 foi apresentar que a amostra foi degradada com a absorção do comprimento de onda $\lambda = 337 \text{ nm}$ do laser de nitrogênio.

4.5 Calibração do espectrômetro de massa LDI-ToF

Devido à incerteza na determinação do tempo de voo e a um curto atraso na formação de íons após o pulso do laser, normalmente um espectro de calibração preliminar contendo íons conhecidos é gravado no início da análise dos analitos. Dessa forma, os espectros de calibração foram registrados e presume-se que essa região de calibração não varie. Este procedimento é chamado de ajuste "externo", já que os picos utilizados na calibração não pertencem ao espectro em análise.

Para calibração dos espectros da fotorresina AZ-1518, utilizou-se nitrato de prata (AgNO_3) e fulereno (C_{60}), ambos diluídos em acetonitrila de grau HPLC em tubos de ensaio distintos na proporção aproximadamente de 1:50. Dessa maneira, as amostras de calibração devem ser depositadas no mesmo *spot* com o auxílio de uma micropipeta. Para cada solução, deposita-se 0,5 μL de solução de AgNO_3 , e espera-se um intervalo de tempo de 1 min (máximo) para que a acetonitrila evapore. Em seguida, deposita-se por cima da solução de AgNO_3 (seca) a solução de C_{60} .

Como os espectros de calibração podem ser levemente deslocados em regiões distintas da placa de amostras, devem-se inserir amostras de calibração no início, meio e fim da placa de modo a garantir que a calibração não se altere de um ponto para outro. A solução de nitrato de prata possui três picos padrões no modo de alta resolução: i) Ag m/z 106,9051 e 108,9048; ii) Ag_2 m/z 214,8089 e 213,8102; e iii) Ag_3 m/z 320,7149 e 324,7146. O fulereno apresenta três picos m/z 720,0000 721,0034 e 722,0067. Para calibração utilizou-se os respectivos picos m/z 106,9051, 322,7149 e 720,0000. A Figura 21, mostra os picos característicos de LDI para Ag , Ag_2 , Ag_3 e C_{60} .

Considerando-se que os picos dos espectros possam ser utilizados como calibração o objetivo é identificar as massas dos principais componentes da fotorresina positiva AZ-1518, bem como suas modificações moleculares devido a exposição à radiação ultravioleta.

4.6 Intensidade do pico *versus* concentração

Nas primeiras análises de comparação entre os espectros das amostras da fotorresina não exposta e exposta à radiação UV, pode-se observar que o pico 431,12 sofreu variações significativas nos espectros das amostras não exposta e exposta. Dessa forma, as experiências foram repetidas por diversas vezes, sem controle de preparação, e em alguns casos, os espectros das amostras tinham poucos sinais, dificultando as análises compara-

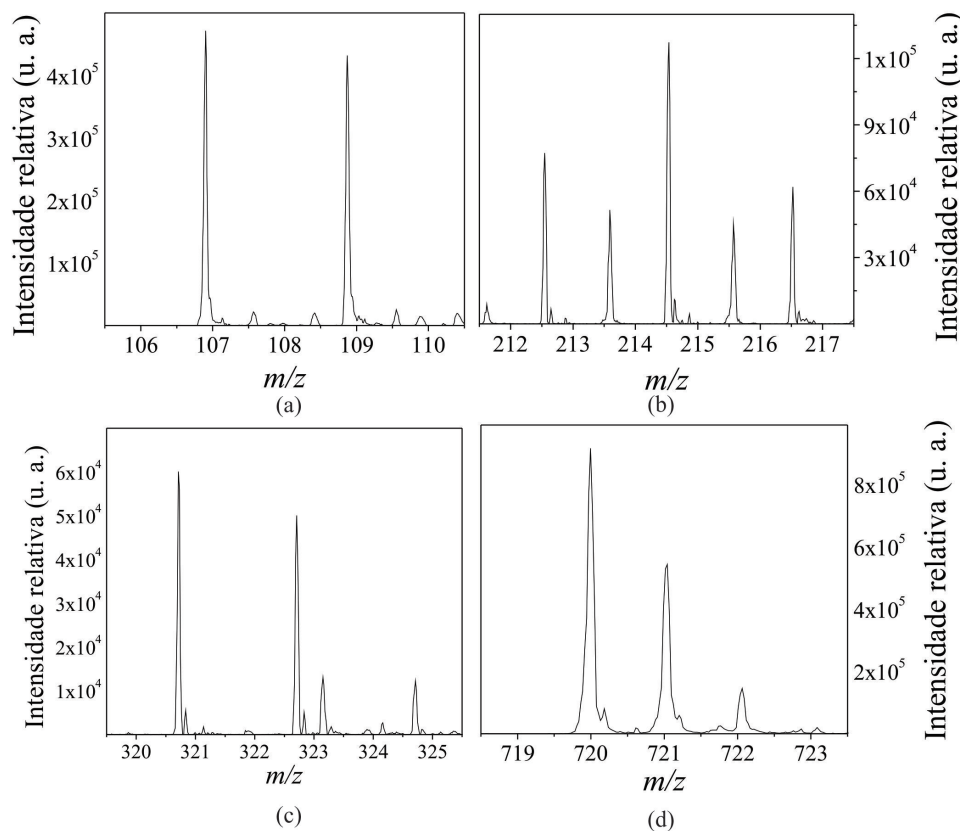


Figura 21 – Picos característicos em LDI de: (a) Ag; (b) Ag₂; (c) Ag₃; e (d) C₆₀.

tivas. Neste aspecto, torna-se necessário obter uma concentração de fotorresina para sua análise.

Após estabelecer uma configuração adequada do programa (Sessão 4.7), preparou-se amostras da fotorresina AZ-1518 com diferentes diluições em solvente apropriado. A seguir, analisa-se todos os *spots* com as mesmas configurações relacionadas ao *software* do equipamento, mas contendo as diferentes diluições. A Figura 22 mostra que quanto mais concentrada for a amostra de fotorresina, maior será a intensidade relativa do sinal m/z , apresentando uma linearidade de resposta da intensidade de um pico em função da concentração. As concentrações utilizadas neste gráfico foram de 1:5 até 1:60, ou seja, 1 μL da AZ-1518 para 5 μL de solvente.

O gráfico apresentado na Figura 22 foi adquirido por meio dos cálculos de rendimento relativo do pico 431,12. Para cada concentração divide-se a área do pico 431,12 pela área total do espectro de massa obtido e assim obtém-se um ponto que correspondente a uma diluição. Após o cálculo de rendimento relativo para cada concentração plota-se o gráfico intensidade relativa do pico *versus* sua concentração, que está apresentada na

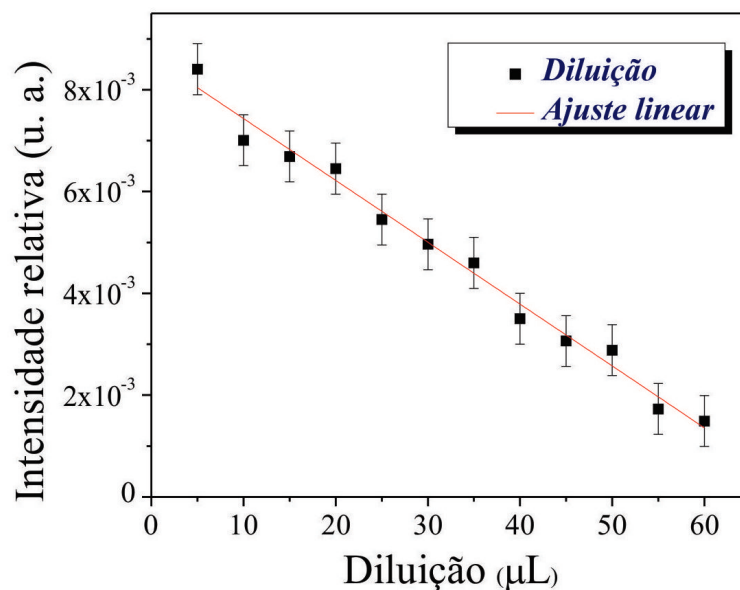


Figura 22 – Intensidade relativa do pico em 431,12 *versus* sua concentração.

Figura 22.

4.7 Espectro LDI-ToF-MS da fotorresina AZ-1518

A preparação de amostras é uma etapa crítica em todos os tipos de espectrometria de massa. Em LDI, as moléculas da amostra necessitam de uma distribuição homogênea, depositadas sobre a superfície da placa condutora do equipamento.

A fotorresina AZ-1518 líquida concentrada, foi diluída (1:25) com solvente tiner apropriado. Em seguida, depositam-se amostras sobre a placa metálica de forma que permaneçam homogêneas. Sobre a placa, as amostras recebem um tratamento térmico (*pré-bake*) numa estufa a uma temperatura de 90 °C durante 20 min. Em seguida, algumas amostras foram irradiadas com uma lâmpada de mercúrio ($\lambda = 365, 405$ e 436 nm) a uma intensidade $I = 50 \text{ mW/cm}^2$ durante um intervalo de tempo de 30,0 min. Com esse tempo de exposição, a fotorresina recebeu uma dose de energia de 90 mJ/cm².

A fonte de ionização e dessorção a laser - LDI foi operada no modo negativo refletor em alta resolução. A potência do laser pode ser nominada de 0 a foi ajustada para 118 mV, cada *spot* foi analisado por meio de uma varredura aleatória (modo *raster*) de 160 perfis, em que cada perfil contém dados de 20 disparos de laser. A extração dos pulsos foi configurada em 350 Da. A faixa de m/z analisada foi de 0–800 Da.

Os espectros exibidos na Figura 23 (a) são relativos à fotorresina não exposta. A

faixa de massa de 428 a 434 Da mostra um pico correspondente a um fragmento do DNQ, e a faixa de massa de 222 a 230 Da exibe pico pertencente a um fragmento do novolak. Nestes espectros, pode-se observar a presença dos fragmentos iônicos m/z 431,12 atribuído DNQ, e m/z 228,12 atribuído ao novolak. Já os espectros apresentados na Figura 23 (b) são relacionados à fotorresina exposta. A faixa de massa de 204 a 210 Da apresenta o pico correspondente a um fragmento do ceteno. Dessa maneira, pode-se observar no espectro o fragmento iônico m/z 205,00 atribuído a um fragmento do ceteno.

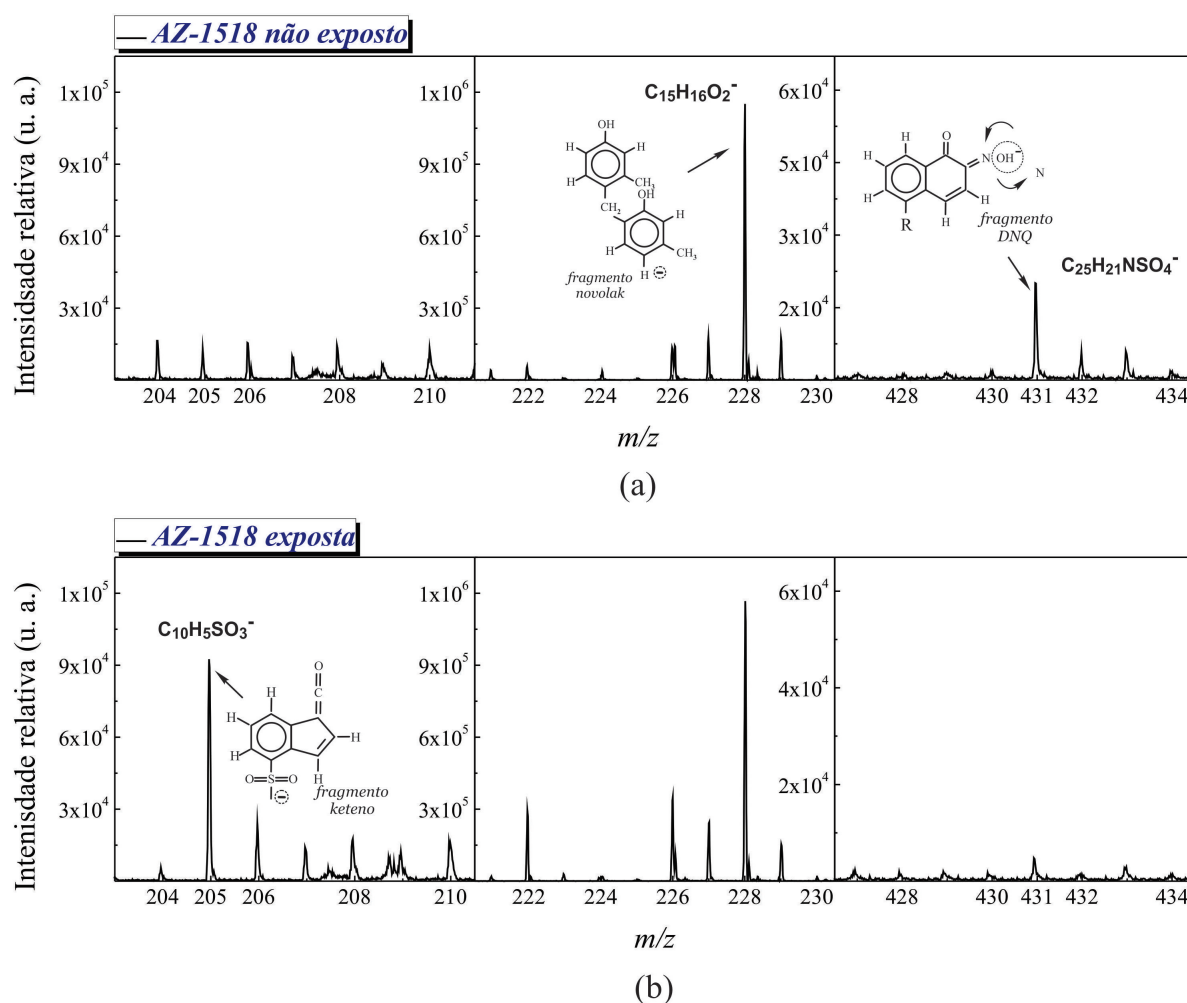


Figura 23 – Espectro LDI-ToF da fotorresina AZ-1518. Em (a), amostra da fotorresina não exposta à radiação UV. Em (b), amostra da fotorresina que foi previamente exposta.

Ao comparar os espectros de massa na Figura 23 do material fotossensível não exposto (Figura 23 a) com o exposto à radiação UV (Figura 23 b), observa-se diferentes comportamentos nas intensidades relativas dos picos. Para o pico m/z 205,00, relacionado a um fragmento do ceteno, observa-se que a intensidade relativa do pico é ampliada após a exposição. Já o pico m/z 228,12, pertencente ao novolak, as intensidades relativas são da mesma ordem de grandeza, indicando que não há modificações na intensidade relativa do pico após a exposição à luz UV. Por fim, o pico m/z 431,12, relacionado ao DNQ,

ocorre uma redução após a exposição na intensidade relativa deste fragmento.

As alterações nas intensidades relativas dos picos m/z 431,12 (fragmento do DNQ) e 205,00 (fragmento do ceteno) comprovam que a reação química promovida pela exposição UV é uma transformação do composto fotoativo (DNQ) em ceteno. Essas modificações mostram que após a exposição ocorre a redução na intensidade relativa do pico relacionado ao DNQ e aumento da intensidade relativa do pico relacionado ao ceteno. O processo de transformação do composto fotoativo em ceteno e ácido carboxílico encontra-se na Sessão 2.1.1, Figura 3.

Os resultados apresentados na Figura 23 são comprovados por meio dos cálculos dos rendimentos relativos de cada pico, onde divide-se a área de cada pico pela área total do espectro correspondente. Os rendimentos relativos dos respectivos picos m/z 205,00, 228,12 e 431,12 foram calculados a partir dos espectro da fotorresina não exposta e exposta. Dessa maneira, os cálculos dos rendimentos relativos podem ser visualizados na Tabela 5.

Tabela 5 – Rendimento relativo dos picos m/z da fotorresina não exposta e exposta.

Fotorresina	Rendimento relativo		
	m/z 205,00	m/z 228,12	m/z 431,12
Não exposta	0,0012 ± 0,0005	0,0762 ± 0,0005	0,0053 ± 0,0005
Exposta	0,0081 ± 0,0005	0,0772 ± 0,0005	0,0020 ± 0,0005

O erro padrão dos rendimentos relativos foram calculados a partir de diversas amostras inseridas nos diferentes *spots* e em mesma quantidade. Dessa forma para cada amostra repete-se a experiência com as mesmas configurações nos diversos locais, onde as amostras foram depositadas.

Embora o ceteno não seja a etapa final do rearranjo de Wolff, a busca de fragmentos desta molécula no espectro de massa é justificada, devido à baixa quantidade de água, pois a fotorresina foi analisada como uma amostra sólida, e, assim, todas as moléculas do ceteno não foram completamente transformadas em moléculas de ácido carboxílico.

4.8 Atribuições sugeridas para os fragmentos de massa observados nos espectros LDI-ToF-MS da fotorresina AZ-1518

Dessorção de íons em fotorresinas positivas pode ocorrer por dois processos distintos, direto ou indireto. Como um processo direto, os compostos moleculares, DNQ, ceteno e novolak, por conterem anéis aromáticos, podem ser dessorvidos por meio da técnica LDI diretamente com pulsos de fótons do laser. Por outro lado, um processo indireto de dessorção de íons, pode ocorrer por meio da técnica de MALDI. Neste caso, a dessorção dos compostos moleculares de fotorresina positiva é assistida por qualquer molécula que absorva a radiação ultravioleta do laser de N_2 .

Ao analisar os resultados apresentados na Figura 23 (b), pode-se atribuir o fragmento molecular iônico negativo do ceteno ($C_{10}H_6SO_3^-$) ao pico m/z 205,00. Este fragmento é formado com a remoção de um fragmento do radical **R**, Figura 24 (b). Comparando o cálculo do rendimento relativo para o pico m/z 205,00, Tabela 5, pode-se afirmar que após a exposição ocorre um aumento neste pico.

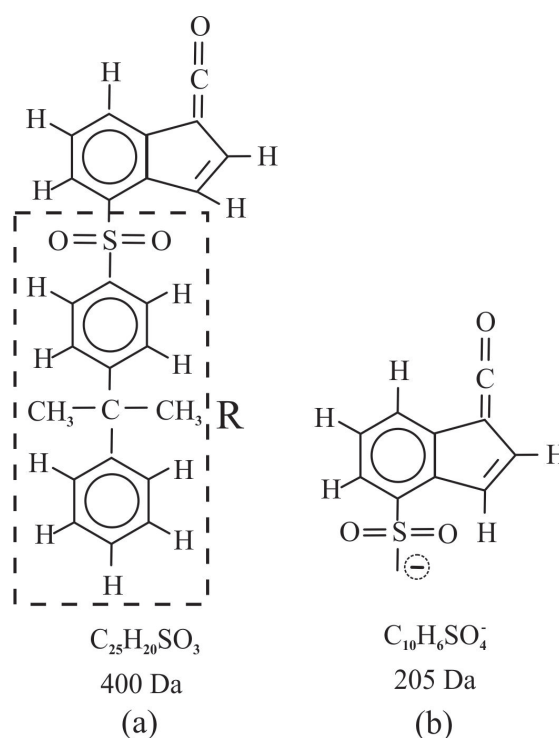


Figura 24 – Fragmento LDI-ToF-MS observado para o ceteno.

Na Figura 23 (a) ou (b), atribui-se o fragmento molecular iônico negativo ($C_{15}H_{16}O_2^-$) ao pico m/z 228,12. Este fragmento é formado a partir do dímero do novolak (Figura 25 a) sem o radical CH_2 e com dois átomos de hidrogênios ligados nas quebras locais (Figura

25 b), devido à ligação de elétrons. Comparando o rendimento relativo calculado para m/z 228,12, pode-se afirmar que após a exposição não houve mudanças significativas, indicando uma estabilidade fotoquímica para esse composto.

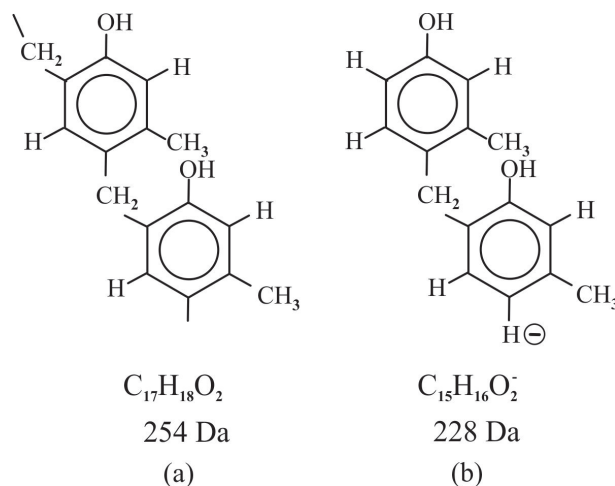


Figura 25 – Fragmentos LDI-ToF-MS observados para o novolak.

Na Figura 23 (a), pode-se atribuir o íon molecular negativo ($C_{25}H_{21}N SO_4^-$) para o pico m/z 431,12. Este íon molecular negativo é formado a partir da molécula DNQ com a substituição de um átomo de nitrogênio por um íon OH^- (26). A ligação entre o íon OH^- e o íon do composto molecular pode ocorrer na pluma quente. Comparando o rendimento relativo calculado para o pico m/z 431,12, pode-se afirmar que após a exposição ocorre uma redução neste pico.

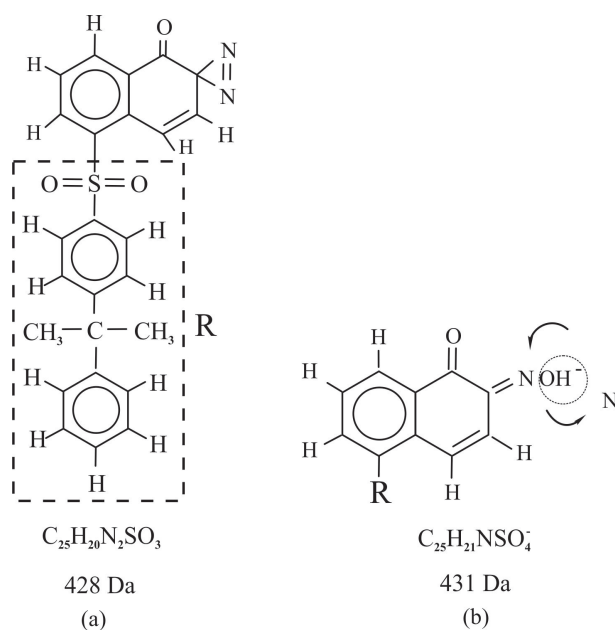


Figura 26 – Fragmentos LDI-ToF-MS observados para o DNQ.

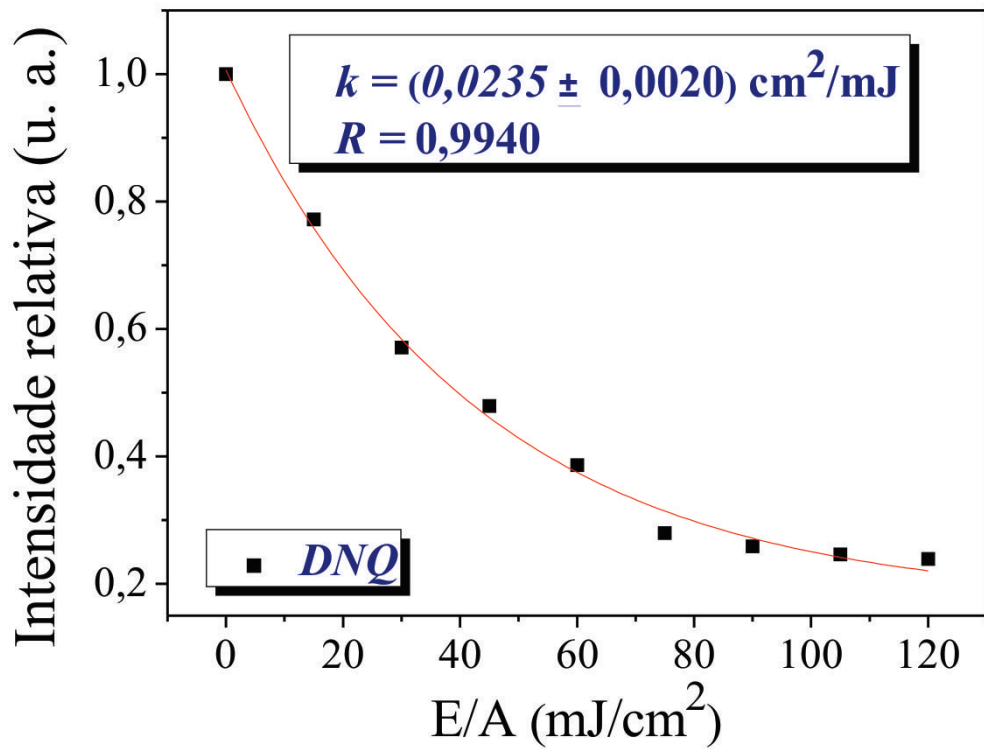
4.9 Cinética Química da Fotorresina AZ-1518

As medidas da cinética química em fotorresinas pelo método proposto por Dill mostram que a taxa de variação temporal da concentração do componente fotoativo é proporcional à intensidade da luz incidente. A consequência disso é uma modulação do índice de refração da fotorresina que diminui exponencialmente com a energia de exposição. A curvatura dessa função exponencial deve medir a velocidade de fotossensibilização da fotorresina, ou seja, a cinética química de transformação do componente fotoativo em ceteno, e, na presença de água ocorre uma transformação final do ceteno em ácido carboxílico.

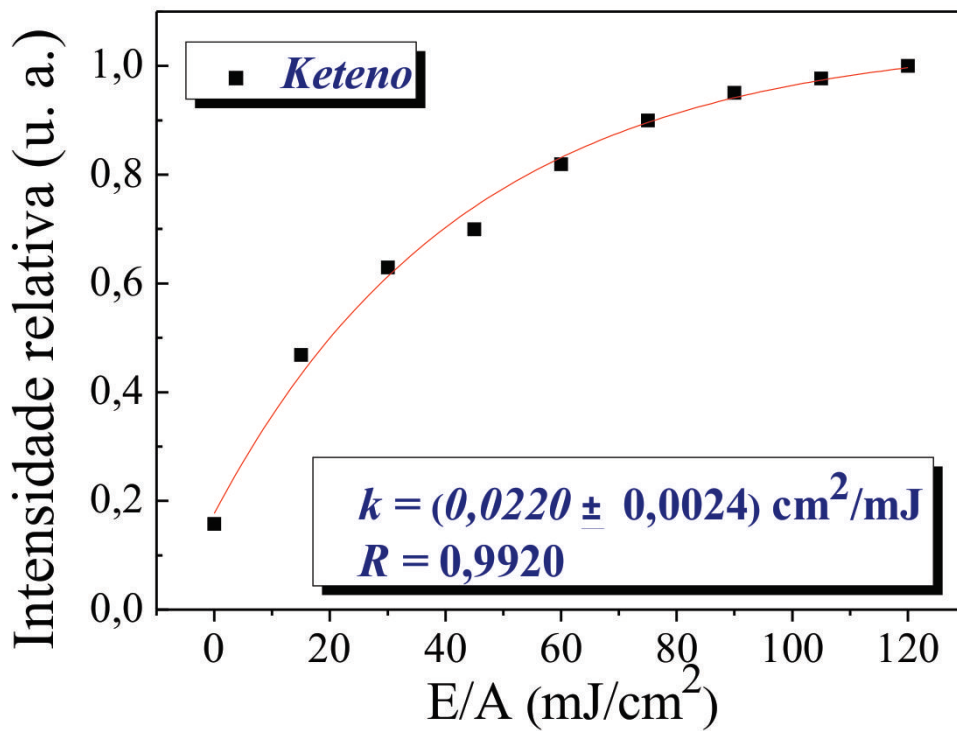
Com base na medida do parâmetro de Dill, propõe-se uma nova técnica de extração do modelo. A nova abordagem pode ser estudada experimentalmente por meio das medidas nas alterações das intensidades relativas dos picos dos fragmentos do DNQ e do ceteno identificados na sessão anterior. Nesse aspecto, pode-se obter o parâmetro de Dill usando espectrometria de massa por tempo de voo para as amostras da fotorresina AZ-1518 submetidas a diferentes doses de exposição.

A Figura 27 representa a cinética química da reação da fotorresina positiva AZ-1518, à medida que aumenta-se a dose de exposição. O valor zero no eixo da abscissa (E/A), está relacionado com a amostra não exposta à luz UV. Já as demais amostras, foram expostas com uma dose de energia crescente.

Comparando-se as Figuras 27 (a) e (b), pode-se afirmar que a medida que o composto fotoativo (DNQ) diminui exponencialmente com a dose de energia, tem-se o crescimento exponencial do ceteno. Esses resultados experimentais estão isentos de água e por isso não pode-se identificar fragmentos do ácido carboxílico e sua possível curva exponencial.



(a)



(b)

Figura 27 – Variações nas intensidades relativas em função da energia de exposição por unidade de área. (a) fragmento do DNQ m/z 431,12 e (b) fragmento do ceteno m/z 205,00.

Para a montagem destes gráficos, torna-se necessário o cálculo de rendimento relativo (Sessão 4.6) para cada ponto e normalização de todos os pontos em função de uma determinada amostra não exposta (DNQ) e com exposição a uma mais alta dose (ceteno). Os pontos representados correspondem a uma amostra não exposta e outras amostras expostas com o intervalo de tempo de exposição crescente. Todos os pontos foram plotados na forma do rendimento relativo normalizado versus dose de exposição.

Na Figura 27 (a), correspondente à curva de decaimento exponencial do fragmento dp DNQ, todos os pontos foram normalizados em função da amostra não exposta, ou seja, todos os pontos calculados pelo rendimento relativo foram divididos pelo valor encontrado para a amostra não exposta. Dessa maneira, tem-se um máximo em um e o decaimento da curva até um mínimo próximo de zero.

Na Figura 27 (b), correspondente à curva de crescimento exponencial do fragmento do ceteno, todos os pontos foram normalizados em função da amostra mais exposta (saturada), ou seja, todos os pontos calculados para o rendimento relativo foram divididos pelo valor encontrado para a amostra com o máximo de exposição. Dessa maneira, tem-se um mínimo próximo de zero e o crescimento da curva até um máximo próximo de um.

Na Figura 27 (a) o valor de k da fotorresina encontrado para a curva exponencial relacionada ao DNQ é $k = (0,0235 \text{ cm}^2/\text{mJ} \pm 0,0020)$. Já a Figura 27 (b) representa o resultado da constante k da curva exponencial relacionada ao ceteno, esse resultado foi de $k = (0,0220 \text{ cm}^2/\text{mJ} \pm 0,0024)$. Os resultados da constante k encontrados para cada curva exponencial nos gráficos apresentados nas Figuras 27 (a) e (b) encontram-se dentro da faixa de erro. Esses resultados estão próximos dos apresentados na literatura [11], onde o valor adquirido para filme fino de fotorresina positiva foi de $k = 0,0243 \text{ cm}^2/\text{mJ}$. Esses resultados comprovam o potencial da técnica LDI-ToF-MS para os estudos da cinética química de materiais fotossensíveis, em particular no estudo de fotorresinas positivas.

5 *Conclusões*

5.1 **Considerações Finais**

Com relação à caracterização óptica da fotorresina positiva AZ-1518 pelo método de Abelès para determinar os índices de refração de filmes finos, conclui-se que:

- Os resultados obtidos com a técnica de Abelès mostram que o processo de medida é suficientemente preciso para verificar as variações dos índices de refração da fotorresina AZ-1518 exposta e não exposta à radiação UV;
- As medições experimentais mostram que os filmes expostos têm um índice de refração menor do que o filme não exposto. Este resultado está associado à redução da concentração do composto fotoativo (PAC) da fotorresina após o processo de exposição com luz ultravioleta.

No que se refere à caracterização por meio da técnica de espectrometria de massa LDI-TOF de alta resolução, conclui-se que:

- As análises efetuadas na fotorresina positiva AZ-1518 indicaram que a técnica LDI-ToF-MS apresentou boa seletividade para análises qualitativas rápidas dos compostos de DNQ, novolak e ceteno, o que possibilitou a identificação das principais variações moleculares na fotorresina exposta e não exposta à radiação UV;
- Os espectros de massa de íons negativos dessas substâncias são inéditos e auxiliam na identificação dessas substâncias principalmente após a exposição UV;
- A partir das modulações das intensidades relativas dos principais componentes presentes na fotorresina antes e após a exposição, foi possível obter resultados para a cinética química da fotorresina positiva AZ-1518 bastante próximos dos valores encontrados na literatura;

- Os resultados apresentados comprovam o potencial da técnica LDI-ToF-MS para identificação da modificação das estruturas moleculares da fotorresina AZ-1518, e para estudos da cinética química de materiais fotossensíveis.

5.2 Perspectivas futuras

- Pretendemos dar continuidade em nossas medidas das modulações dos principais componentes presentes nas fotorresinas positivas e negativas, em especial para a fotorresina negativa SU-8.
- Obter as cinéticas de reações da fotorresina SU-8.
- Obter resultados com íons positivos.

APÊNDICE A – Calibração dos espectros e configuração do software

Nesta sessão, apresenta-se os procedimentos de calibração e configuração do software para aquisição dos espectros obtidos para a fotorresina positiva AZ-1518.

Calibração dos espectros

As etapas de calibração utilizando-se nitrato de prata (AgNO_3) e fulereno (C_{60}), ambos aplicados na calibração dos espectros da fotorresina AZ-1518, deu-se da seguinte maneira: ao inicializar o programa, Figura 28, clica-se com o botão esquerdo do *mouse* em *instrument*, *calibration* e, em seguida, vê-se a janela apresentada na Figura 29.

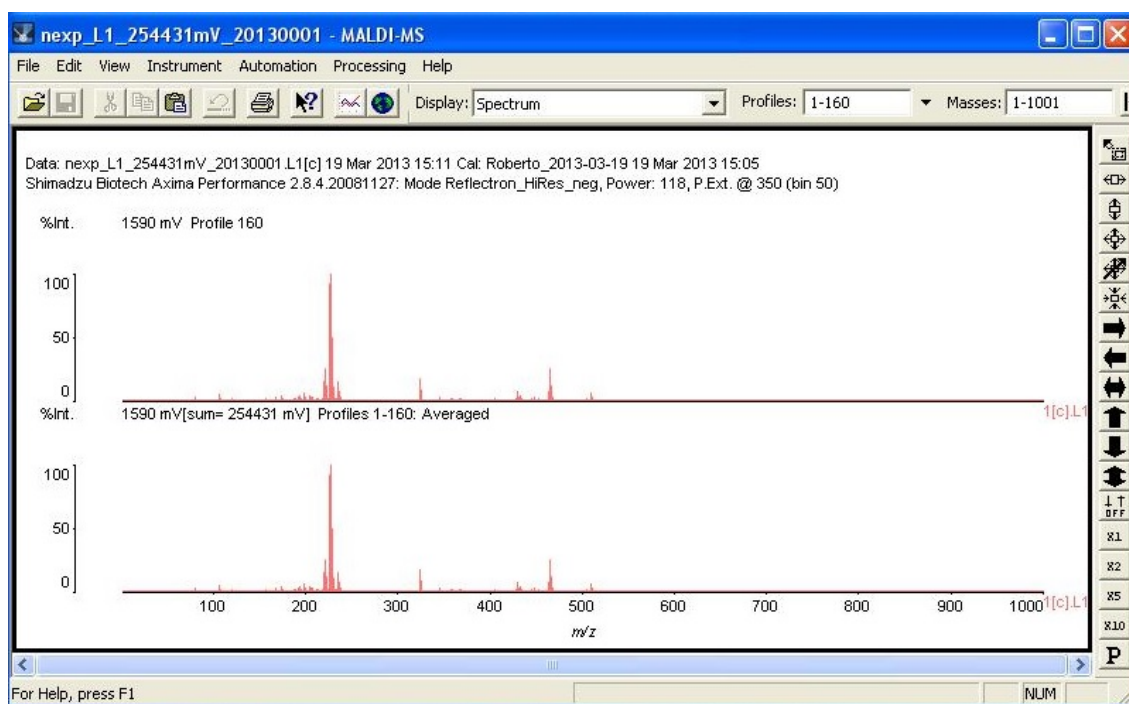


Figura 28 – Tela dos espectros.

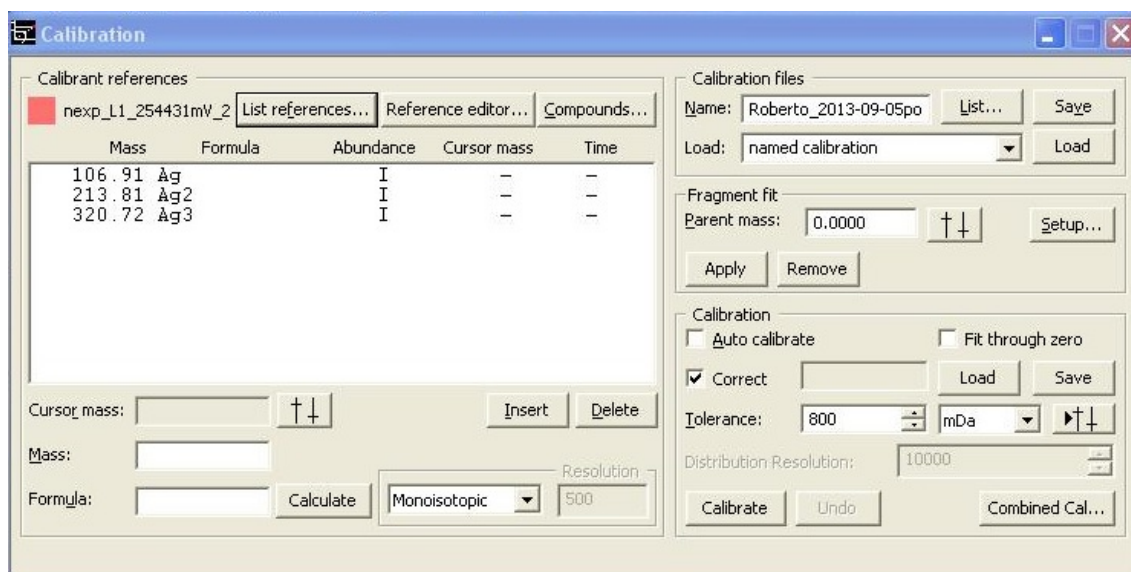


Figura 29 – Tela de calibração dos espectros.

A Figura 29 representa a tela de calibração, em que são inseridas as fórmulas dos calibrantes utilizados. Nos estudos apresentados nesta dissertação, utilizou-se como calibrante a prata (Ag) e o fulereno (C₆₀), ambos apresentados no Sessão 4.5. Na opção *formula*, deve-se inserir a fórmula do um dos calibrantes e, em seguida, deve-se clicar com o botão esquerdo do *mouse* em *calculete*. Dessa maneira, a massa da substância que foi inserida em *formula* será calculada e apresentada na opção *mass*. Em sequência, a massa e sua respectiva substância irão aparecer na parte superior desta tela de calibração (Figura 29), por exemplo nesta mesma tela têm-se as respectivas massas e substâncias: 106,91 Ag, 213,81 Ag₂ e 320,72 Ag₃. Após esta etapa, deve-se identificar no espectro cada massa de calibrante inserido. Neste caso, fez-se necessário abrir o espectro na Figura 28 para a região próxima da massa 106,91 correspondente a Ag. Após identificar o pico (Figura 30), deve-se clicar com a “roda de rolagem” do *mouse* na parte superior deste pico de calibração. Feito estes procedimentos, apresenta-se uma tela como demonstrado na Figura 30.

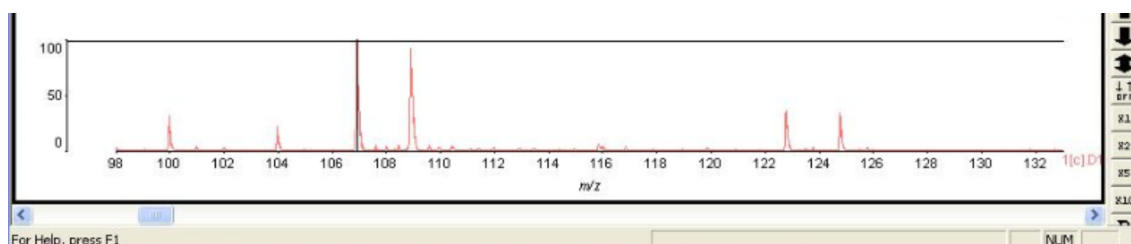


Figura 30 – Identificando e selecionando o pico de Ag para calibração.

Posteriormente ao reconhecimento do pico, o mesmo deve ser selecionado na parte superior da tela de calibração (Figura 28) e, em seguida, deve-se clicar com o botão esquerdo do *mouse* em *calibrate* para que o tempo de voo seja calculado e inserido nesta mesma tela (Figura 28). O usuário deve ficar atento, pois no item *time* na tela de calibração (Figura 28) será inserido um valor correspondente ao tempo de voo do íon inserido como calibrante.

Todo esse procedimento deve ser repetido para cada íon de calibração utilizado. Em sequência, após todo os íons serem identificados e calculados seus respectivos tempo de voo a calibração deve ser salva clicando com o botão esquerdo do *mouse* em *save*.

APÊNDICE B – Produção bibliográfica

Artigo aceito para publicação

1. **Martins, J. S., P. S. René., Pinho, R. R.; Lima, C. R. A. Medidas dos índices de refração de materiais fotossensíveis utilizando o método de Abelès.** Revista Brasileira de Ensino de Física 2013.

Artigo submetido

1. **J. S. Martins, B. G. A. L. Borges, F. Zappa, W. S. Melo, M. L. M. Rocco, R. R. Pinho, C. R. A. Lima Positive photoresist analysis using high resolution laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry,** European Polymer Journal, 2013.

Artigo a ser submetido

1. **Chemical kinetic measurements in photosensitive materials using high resolution LDI–TOF Mass Spectrometry.**

Resumos publicados em anais de congressos

1. **J. S. Martins, P. S. René, R. R. Pinho, C. R. A. Lima. Use of Abelès method to measure the refractive index of AZ-1518 photoresist exposed and unexposed,** XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2012.
2. **J. S. Martins, P. S. René, R. R. Pinho, C. R. A. Lima. AZ-1518 Photoresist**

Analysis Using High Resolution MALDI-TOF, XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2012.

3. **J. S. Martins**, P. S. René, R. R. Pinho, F. Zappa, C. R. A. Lima. **Characterization of the photoresist AZ-1518 for different exposures of ultraviolet light by mass spectrometry time of flight method and Abelès**, XI Meeting SBPMat, 2012.

4. **J. S. Martins**, L. H. C. Castro, B. G. A. L. Borges, R. R. Pinho, F. Zappa, M. L. M. Rocco and C. R. A. Lima. **Chemical kinetic measurements in photosensitive materials using high resolution LDI-TOF Mass Spectrometry**, XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2013.

5. **J. S. Martins**, L. H. C. Castro, B. G. A. L. Borges, R. R. Pinho, F. Zappa, M. L. M. Rocco and C. R. A. Lima. **Analysis of AZ-1518 photorresist molecular structure changes due to UV radiation exposure using high resolution LDI- TOF Mass Spectrometry**, XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2013.

Referências

- [1] AVILA, L. F. *Estudo de Materiais Fotossensíveis Utilizando Exposições Holográficas*. Tese de Doutorado, Departamento de Física — Universidade Estadual de Campinas, 2013.
- [2] RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: Princípios e métodos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 4, p. 276–286, 2003.
- [3] LIMA, C. R. A. *Estabilização Holográfica por reflexão e aplicações na fabricação de componentes ópticos*. Tese de Doutorado, Departamento de Física — Universidade Estadual de Campinas, 1994.
- [4] DILL, F. H. et al. Characterization of positive photoresist. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 22, n. 7, p. 445–452, 1975.
- [5] CAMPBELL, S. A. *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*. [S.l.]: Oxford University Press, 1996.
- [6] REISER, A. et al. The molecular mechanism of novolak–diazonaphthoquinone resists. *European Polymer Journal*, v. 38, n. 4, p. 619–629, 2002.
- [7] SOHN, D.-S. et al. Analysis of the relation between exposure parameters and critical dimension by response surface model. *Advances in Resist Technology and Processing XVIII*, v. 4345, p. 973–982, 2001.
- [8] LIU, S. et al. Enhanced dill exposure model for thick photoresist lithography. *Micro-electronic Engineering*, v. 78-79, n. 0, p. 490–495, 2005.
- [9] LIU, R. et al. A generalized dill exposure model for negative thick photoresist. In: *Information Acquisition, 2007. ICIA '07. International Conference on*. [S.l.: s.n.], 2007. p. 285–291.
- [10] LEVINSON, H. J. *Principles of Lithography*. [S.l.]: Hardcover, 2005.
- [11] MACK, C. A. Absorption and exposure in positive photoresist. *Applied Optics*, v. 27, n. 23, p. 4913–4919, 1988.
- [12] AVILA, L.; LIMA, C. R. Dill's parameter measure in liquid photosensitive materials via interferometric method. *European Polymer Journal*, v. 43, n. 5, p. 2041–2045, 2007.
- [13] BORN, M.; WOLF, E. *Principles of optics*. 6. ed. [S.l.]: Pergamon Press; The Macmillan Company, 1959.
- [14] SHAW, J. M. et al. Negative photoresists for optical lithography. *IBM Journal of Research and Development*, v. 41, n. 1–2, p. 81–94, 1997.

- [15] J. D. Gelorme, R. J. Cox e S. A. R. Gutierrez. International Business Machines Corporation (IBM), U.S. patent no. 4.882.245, 1989.
- [16] LEE, K. Y. et al. Micromachining applications of a high resolution ultrathick photoresist. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 13, n. 6, p. 3012–3016, 1995.
- [17] LORENZ, H. et al. SU-8: a low-cost negative resist for MEMS. *Journal of micromechanics and microengineering*, v. 7, n. 3, p. 121–124, 1997.
- [18] CAMPO, A. del; GREINER, C. SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3d submicron lithography. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 17, n. 6, p. 81–95, 2007.
- [19] KUWABARA, K. et al. Fluorescence measurements of nanopillars fabricated by high-aspect-ratio nanoprint technology. *Microelectronic Engineering*, v. 73–74, n. 0, p. 752–756, 2004.
- [20] DELAMARCHE, E.; JUNCKER, D.; SCHMID, H. Microfluidics for processing surfaces and miniaturizing biological assays. *Advanced Materials*, v. 17, n. 24, p. 2911–2933, 2005.
- [21] PÉRENNÈS, F. et al. Sharp beveled tip hollow microneedle arrays fabricated by liga and 3d soft lithography with polyvinyl alcohol. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 16, n. 3, p. 473–479, 2006.
- [22] YE, J.-Y. et al. Fabrication and optical characteristics of silicon-based two-dimensional photonic crystals with honeycomb lattice. *Optics Communications*, v. 211, n. 1–6, p. 205–213, 2002.
- [23] SCRIMGEOUR, J. et al. Three-dimensional optical lithography for photonic microstructures. *Advanced Materials*, v. 18, n. 12, p. 1557–1560, 2006.
- [24] TEH, W. H. et al. Effect of low numerical-aperture femtosecond two-photon absorption on (su-8) resist for ultrahigh-aspect-ratio microstereolithography. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 5, p. 054907–054907–11, 2005.
- [25] ABELÈS, F. La détermination de l'indice et de l'épaisseur des couches minces transparentes. *Progress in Polymer Science*, v. 11, n. 7, p. 310–314, 1950.
- [26] HACSKAYLO, M. Determination of the refractive index of thin dielectric films. *Journal of the Optical Society of America*, v. 54, n. 2, p. 189–203, 1964.
- [27] SOARES, P. A. *Estudo de filmes PC/PMMA voltado para aplicações em dispositivos termo-ópticos*. Tese de Doutorado em Microeletônica — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- [28] LAVAGNINI, I. et al. What instrumental approaches are available. In: _____. *Quantitative Applications of Mass Spectrometry*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. p. 1–36.
- [29] EDMOND, H.; VINCENT, S. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. 3. ed. [S.l.]: Wiley, 2007.

- [30] ANN, W. B.; GUNNAR, B. A mass spectrometer's building blocks. In: _____. *Mass Spectrometry*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2008. p. 15–87.
- [31] BERKENKAMP, S. et al. Performance of infrared matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry with lasers emitting in the 3 μm wavelength range. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 11, n. 13, p. 1399–1406, 1997.
- [32] HENDERSON, W.; MCINDOE, J. S. Ionisation techniques. In: _____. *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*. [S.l.]: John Wiley Sons, Ltd, 2005. p. 47–105.
- [33] KNOCHENMUSS, R. Ion formation mechanisms in UV-MALDI. *The Analyst*, v. 131, n. 6, p. 966–986, 2006.
- [34] GLÜCKMANN, M. et al. Mechanisms in MALDI analysis: surface interaction or incorporation of analytes? *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 210–211, n. 0, p. 121–132, 2001.
- [35] PONCIANO, C. R.
Desenvolvimento de Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo para PDMS e MALDI. Aplicação de PDMS em Compostos não Voláteis.
- [36] RUBAHN, H.-G. *Laser Applications in Surface Science and Technology*. [S.l.]: Wiley, 1999.
- [37] C., M. J. *Laser Ablation: Principles and Applications*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1994.
- [38] ASFANDIAROV, N. L. et al. Electron capture negative ion mass spectra of some typical matrix-assisted laser desorption/ionization matrices. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 16, n. 18, p. 1760–1765, 2002.
- [39] FRANKEVICH, V. E. et al. Role of electrons in laser desorption/ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 75, n. 22, p. 6063–6067, 2003.
- [40] SA, P.; NL, A. The role of free electrons in maldi: electron capture by molecules of alpha-cyano-4-hydroxycinnamic acid. *Eur. J. Mass Spectrom*, v. 10, n. 18, p. 477–486, 2004.
- [41] INGÓLFSSON, O.; WODTKE, A. M. Laser desorption electron attachment time-of-flight mass spectrometry: a new approach to detection of involatile compounds. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, v. 12, n. 12, p. 1339–1347, 2001.
- [42] DUTTA, T. K.; HARAYAMA, S. Time-of-flight mass spectrometric analysis of high-molecular-weight alkanes in crude oil by silver nitrate chemical ionization after laser desorption. *Analytical Chemistry*, v. 73, n. 5, p. 864–869, 2001.
- [43] BUSECK, P. R. Geological fullerenes: review and analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 203, n. 3–4, p. 781–792, 2002.
- [44] KALBERER, M. et al. Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science*, v. 303, n. 5664, p. 1659–1662, 2004.

- [45] GNASER, H. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue on nanocrystalline tio₂: Surface mass spectrometry of reaction intermediates. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 245, n. 1–3, p. 61–67, 2005.
- [46] DOBBINS, R. A. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel emissions. *Combustion and Flame*, v. 144, n. 4, p. 773–781, 2006.
- [47] MATHIEU, O. et al. Laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry for analyses of heavy hydrocarbons adsorbed on soot formed behind reflected shock waves. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 32, n. 1, p. 971–978, 2009.
- [48] BEZABEH, D. Z. et al. Negative ion laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, v. 8, n. 6, p. 630–636, 1997.
- [49] CARRÉ, V.; AUBRIET, F.; MULLER, J.-F. Analysis of cigarette smoke by laser desorption mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 540, n. 2, p. 257–268, 2005.
- [50] KARAS, M.; BACHMANN, D.; HILLENKAMP, F. Influence of the wavelength in high-irradiance ultraviolet laser desorption mass spectrometry of organic molecules. *Analytical Chemistry*, v. 57, n. 14, p. 2935–2939, 1985.
- [51] KARAS, M. et al. Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, v. 78, n. 0, p. 53–68, 1987.
- [52] KARAS, M.; HILLENKAMP, F. Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons. *Analytical Chemistry*, v. 60, n. 20, p. 2299–2301, 1988.
- [53] HARVEY, D. J. Matrix-assisted laser desorption/ionization. In: _____. *Mass Spectrometry*. [S.l.]: Elsevier, 2005. p. 386–397.
- [54] DREISEWERD, K. The desorption process in MALDI. *Chemical Reviews*, v. 103, n. 2, p. 395–426, 2003.
- [55] VORM, O.; ROEPSTORFF, P.; MANN, M. Improved resolution and very high sensitivity in MALDI TOF of matrix surfaces made by fast evaporation. *Analytical Chemistry*, v. 66, n. 19, p. 3281–3287, 1994.
- [56] XIANG, F.; BEAVIS, R. C.; ENS, W. A method to increase contaminant tolerance in protein matrix-assisted laser desorption/ionization by the fabrication of thin protein-doped polycrystalline films. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, Heyden & Son Limited, v. 8, n. 2, p. 199–204, 1994.
- [57] NIST – National Institute of Standards and Technology. Acesso em 18 março 2013. Disponível em: <<http://www.nist.gov/maldi>>.
- [58] VESSECCHI, R. et al. Nomenclaturas de espectrometria de massas em língua portuguesa. *Química Nova*, v. 34, n. 10, p. 1875–1887, 2011.
- [59] GROSS, J. H. *Mass Spectrometry A Textbook*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 2011.

- [60] GREEN, M.; KENEALY, P.; BEARD, G. Fast-timing measurements using a chevron microchannel plate electron multiplier. *Nuclear Instruments and Methods*, v. 126, n. 2, p. 175–179, 1975.
- [61] PINHO, R. R. *Estudo da dessorção iônica induzida pelo impacto de íons rápidos sobre fenilalanina*. Tese de Doutorado, Departamento de Física — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1993.
- [62] MCP - Microchannel Plate Principles of Operation. Disponível em: <<http://ihea-www.cfa.harvard.edu/HRC/mcp/mcp.html>>.