

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
Ciência e Tecnologia de Materiais

Fabricação e caracterização de Guia de Onda Polimérica à base de PMMA modificado por plasma de CHF_3

Autor: Virgínia Mansanares Giacon

Orientador: Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

Tese de Doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Dezembro 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

G346f Giacon, Virginia Mansanares
 Fabricação e caracterização de Guia de Onda
 Polimérica à base de PMMA modificado por plasma de
 CHF₃ / Virginia Mansanares Giacon. --Campinas, SP:
 [s.n.], 2007.

 Orientador: Julio Roberto Bartoli.
 Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Guias de ondas óticas. 2. Polimerização em
 plasma. 3. Fotolitografia. I. Bartoli, Julio Roberto. II.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Polymeric optical waveguides fabricated by plasma fluorination
process

Palavras-chave em Inglês: Polymeric waveguide, Plasma polymerization,
Photolithograph

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

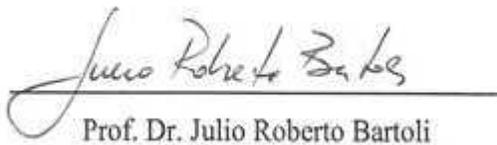
Titulação: Doutor em Engenharia Química

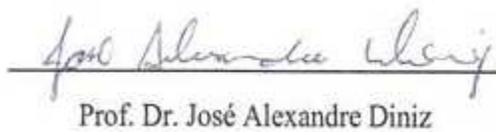
Banca examinadora: José Alexandre Diniz, Luiz Carlos Barbosa, Marcelo N. P.
Carreño, Marco Isaías Alayo Chavés

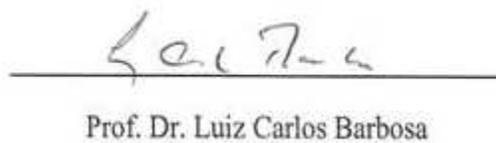
Data da defesa: 17/12/2007

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

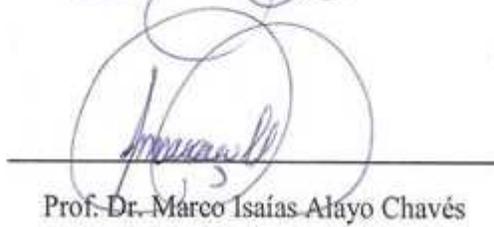
Tese de Doutorado defendida por Virginia Mansanares Giacon e aprovada em 17 de dezembro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:


Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

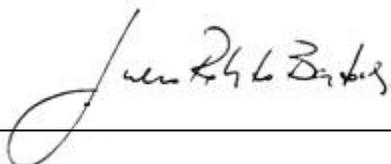

Prof. Dr. José Alexandre Diniz


Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa


Prof. Dr. Marcelo N. P. Carreño


Prof. Dr. Marco Isaias Alayo Chavés

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química

A handwritten signature in black ink, reading "Julio Roberto Bartoli". The signature is written in a cursive style with a large initial 'J'.

Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

À Júlia

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador Julio Roberto Bartoli pela orientação.

Aos laboratórios de Física de Polímeros (DTP/FEQ), de Microeletrônica (LME/PSI/EPUSP), Laboratório de Tensoativos e Polímeros (IQ/USP), Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (IQ/Unicamp) e ao Laboratório de Materiais Vítreos e Propriedades Ópticas (IFGW/Unicamp), ao Laboratório de Microeletrônica do Centro de Componentes Semicondutores (CCS/Unicamp) e ao Laboratório de Química Analítica do CPP da Rhodia Poliamida e Especialidades pela infra-estrutura fornecida.

Aos técnicos, Eudóxio, João, Márcia, Marco, Rita, Tereza, pelo auxílio dado para realização desse trabalho e também pela amizade.

Ao meu pai e irmão, Amadeu e Marco Aurélio.

Às minhas lindas sobrinhas Maria Julia e Maria Luísa

À grande amiga Ângela.

Ao amigo Enver, pela constante ajuda.

Aos amigos Alexandre Antunes, Allan, André Giraldi, André Jardim, Ângelo, Carol Cruz, Carol Mascaro, Cristiano Cordeiro, Denise, Denilton, Donizetti, Edmar, Eliana, Fabiano, Gian, Giovana, Héctor, José, Juliano, Leonardo Canto, Leonardo, Liliane, Rafael Ramos, Rafael Toboni, pela amizade.

“Omnia mea mecum porto”

Bias

RESUMO

Dispositivos ópticos poliméricos são utilizados em comunicações e interconexões ópticas devido à intrínseca versatilidade da estrutura molecular polimérica, que permite modelagem do índice de refração dos materiais utilizados para a produção de núcleo e casca, além da facilidade de processamento e capacidade de moldagem desses materiais. O PMMA (poli [metacrilato de metila]) por apresentar alta transparência, possui as melhores propriedades ópticas, quando comparado à outros polímeros, além de boas propriedades mecânicas, sendo o seu uso bastante comum como material de núcleo em dispositivos ópticos. Nos dispositivos ópticos, como guias de ondas, um baixo índice de refração é necessário para o material de casca e é usualmente obtido com polímeros fluorados. Neste trabalho, guias de ondas planares foram fabricados com filmes ópticos poliméricos em substrato de silício. A casca, um polímero parcialmente fluorado de aproximadamente 0,6 μm de espessura, foi obtida através da polimerização por plasma com CHF_3 , utilizando um reator de placas paralelas de 13,56 MHz. O núcleo de PMMA foi produzido por *spin coating*. O índice de refração do núcleo e casca é de 1,49 e 1,40 respectivamente, medidos por elipsometria e acoplamento por prisma. Os filmes ópticos fluorados por plasma foram caracterizados por FTIR-ATR e interferometria. Guias de ondas poliméricos com diferentes larguras, de 10 a 100 μm , foram moldados através de fotolitografia seguida por RIE usando uma máscara de fotolitografia de cromo. A caracterização óptica foi feita utilizando um laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) através de acoplamento fibra-guia. Atenuação do sinal da luz transmitida foi de 3,6 dB/cm para um guia de 100 μm de largura e aproximadamente 15 μm de espessura. Essa atenuação provavelmente possui uma significativa contribuição do acoplamento fibra-guia, com forte efeito nas perdas por inserção e espalhamento devido à rugosidade das superfícies laterais (horizontal e vertical). Ainda assim, este guia polimérico com casca de material fluorado, produzida pelo processo de polimerização por plasma, apresenta-se promissor.

Palavras-chave: guias de ondas poliméricos, polimerização por plasma, fotolitografia.

ABSTRACT

Polymeric optical devices have been studied in communication and interconnection optics due to the intrinsic versatility of polymers molecular structure, that allows advantageous refractive index modeling for core and cladding, and also to their easy fabrication process or patterning capability. PMMA, polymethylmetacrylate, shows the best optical properties among transparent polymers, being a very common core material for optical devices. Low refractive index is a requirement for cladding material and it is usually achieved with fluorinated polymers. Plasma of fluorocarbons are frequently used either for etching of substrates in microelectronic technologies or for deposition of plasma polymerised fluorinated monomers films. In this work, planar polymeric waveguides were fabricated on silicon substrate. The cladding was a fluorinated polymer (0.6 μm) produced by CHF_3 plasma polymerisation (parallel plate reactor, 13.56 MHz) and the core was a PMMA film prepared by spin coating. The refractive index of the PMMA film and fluorinated film were 1.49 and 1.40, respectively, characterized by ellipsometry and metricon prism coupler. The plasma fluorinated optical films were characterized by FTIR-ATR and interferometer. The polymeric waveguides with different widths (from 10 to 100 μm), using the chrome mask, were patterned by UV photolithography and O_2 plasma etching in Reactive Ion Etching process. The optical characterization was done coupling a laser beam ($\lambda=633\text{nm}$), fibre-to-fibre coupling method, using a multimode optical fibre. The propagation loss, is about 3.6 dB/cm at $\lambda=633\text{ nm}$. Lower losses could be achieved by a more careful control of the RIE process and cleavage process. Despite of high optical losses, this plasma fluorinated polymer presents a potential processing alternative for cladding of polymeric optical waveguides.

Key words: polymeric waveguide, plasma polymerization, photolithograph.

TRABALHOS APRESENTADOS

1. BARTOLI, J. R., GIACON, V.M., ALAYO, M. I., CARREÑO, M.N.P. Polymeric optical waveguides fabricated by plasma fluorination process. 6th Brazilian MRS Meeting – SBPmat, 28-01 Novembro 2007, Natal – RN, Brazil
2. BARTOLI, J. R., GIACON, V.M., ALAYO, M. I., CARREÑO, M.N.P. Polymeric Optical Waveguides Fabricated by Plasma Fluorination Process. Iberoamerican Conference on Optics (RIO), Latinamerican meeting on Optics, Lasers and Applications (OPTILAS). 21-25 Outubro 2007, Campinas – SP, Brazil
3. GIACON, V.M., BARTOLI, J.R., CARREÑO, M.N.P. Guia de onda polimérico a base de PMMA modificado com plasma. 17^o CBECIMAT, 15-19 Novembro 2006, Foz do Iguaçu – PR, Brasil.
4. BARTOLI, J.R., PADILHA, G. S., GIACON, V.M., CARREÑO, M.N.P. Plasma fluorinated PMMA films for polymeric optical devices. MACRO 2006 41st International Symposium on Macromolecules Proceedings, 16-21 July 2006, Rio de Janeiro – RJ, Brazil
5. PADILHA, G.S., MOURÃO, T., GIACON, V.M., CARREÑO, M.N.P., BARTOLI, J.R. Estudo das variáveis de fluoração via plasma no crescimento de polímero fluorado sobre filmes de PMMA. 8^o CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros, 6 a 10 Novembro 2005, Águas de Lindóia – SP, Brasil.
6. GIACON, V.M., PADILHA, G. S., CARREÑO, M.N.P., BARTOLI, J.R. Aspectos construtivos de uma guia de onda óptico a base de PMMA modificado por plasma. 8^o CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros, 6-10 Novembro 2005, Águas de Lindóia – SP, Brasil.
7. ROCHA, P.L., PADILHA, G.S., CORASOLLA, V.M., MOURÃO, T., GIACON, V.M., BARTOLI, J.R. CARREÑO, M.N.P. Surface modification of PMMA films by CHF₃ plasma processing. Polymer Processing Society-PPS-Americas Reg. Meeting, 7 a 10 Novembro 2004, Florianópolis – SC, Brazil.

8. CARREÑO, M.N.P., ARASHIRO, E., VATAVUK, J., SOARES, J.R., GIACON, V.M., BARTOLI, J.R. Plasma polymerisation of a fluorinated polymer for waveguide devices. SBPmat, 2004, Foz do Iguaçu. III Encontro da SBPmat. 2004. v.1
9. BARTOLI, J.R. GIACON, V.M CARREÑO, M.N.P. Surface Modification of PMMA films by CHF_3 Plasma Polymerization. In 3rdInt. IEEE Conf. Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, 2003, MONTREAUX
10. BARTOLI, J. R.; GIACON, V.M. CAMPOS, J.S.C. Factorial Analysis of Plasma Fluorination Process of PMMA spin-coated films. In: XVI – AIM, Cony Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole, 2003, PISA.

SUMÁRIO

NOMENCLATURA E ABREVIACÕES	14
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Guia de onda	21
2.2 Perdas na propagação da luz	26
2.3 Materiais utilizados para fabricação de guias de ondas	28
2.4 Técnicas para produção de guias de ondas poliméricos	31
2.4.1 Moldagem	31
2.4.2 Litografia por Laser UV - <i>UV laser lithography</i>	32
2.4.3 Implantação por feixe de íons - <i>Ion-beam implantation</i>	33
2.4.4 Litografia	34
2.4.5 Corrosão por íon reativo (<i>reactive ion etching</i> - RIE)	36
2.4.6 Processamento por plasma	38
2.4.6.1 Gases precursores fluorados	38
2.4.6.2 Estimativa teórica do índice de refração de polímeros	41
2.7 Técnicas de caracterização	42
2.7.1 Absorção no Infravermelho	42
2.7.2 Análise Gravimétrica	44
2.7.3 Interferometria	44
2.7.4 Elipsometria	45
2.7.5 Acoplamento por Prisma	46
2.7.6 Microscopia Óptica	47
2.7.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1 Materiais	52
3.1.1 Polímero	52
3.1.2 Solvente	53
3.1.3 Substrato	54
3.1.4 Gás	55
3.1.5 Alumínio	55
3.1.6 Fotorresiste	55
3.2 Métodos	57
3.2.1 Limpeza do substrato (lâminas de Si)	57
3.2.2 Processo de deposição do filme parcialmente fluorado	58
3.2.3 Secagem da resina polimérica (PMMA)	59
3.2.4 Preparação da Solução	60
3.2.5 Processo de deposição do filme de PMMA	61
3.2.6 Deposição do Alumínio	63
3.2.7 Fotolitografia	63
i. Aplicação do Fotorresiste	64

ii. Evaporação do solvente.	64
iii. Exposição do fotoresiste.	65
iv. Revelação	68
v. Corrosão úmida do Alumínio.	68
vi. Cura completa do fotoresiste (<i>postbake</i>)	69
3.2.8 Corrosão por íon reativo (RIE)	69
3.2.9 Processo de clivagem	71
3.3 Caracterizações dos filmes e guias de ondas poliméricos.	72
3.3.1 FTIR-ATR - espectroscopia no infravermelho	72
3.3.2 Gravimetria	72
3.3.3 Interferometria	73
3.3.4 Elipsometria	73
3.3.5 Acoplamento por prisma utilizando Metricon	73
3.3.6 Perfilometria	74
3.3.7 Microscopia Óptica	74
3.3.8 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	75
3.3.9 Caracterização óptica do guia de onda	75
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.1 Obtenção da camada fluorada através do processo de polimerização por plasma.	77
4.2 Análises por espectrometria FTIR-ATR	78
4.3 Caracterização dos filmes fluorados obtidos por plasma nas condições de 700 mtorr e 20 min	80
4.3.1 Espessura dos filmes fluorados	80
4.3.2 Índice de Refração dos filmes fluorados	81
4.3.2.1 Técnica de acoplamento por prisma - Metricon	81
4.3.2.2 Técnica de elipsometria	82
4.4 Caracterização dos filmes de PMMA obtidos por spin coating.	83
4.4.1 Caracterização morfológica dos filmes de PMMA utilizando microscopia óptica.	83
4.4.1 Espessura dos filmes de PMMA	85
4.4.2 Índice de refração dos filmes de PMMA	86
4.5 Caracterização das etapas de produção do guia de onda	87
4.5.1 Microscopia óptica das amostras após prebake	87
4.5.2 Microscopia óptica da máscara de fotolitografia utilizada para transferência do padrão	88
4.5.3 Microscopia óptica das etapas de produção do guia de onda	90
4.5.4. Microscopia óptica: clivagem das lâminas de silício.	93
4.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	95
4.6 Caracterização do sinal de atenuação	101
CONCLUSÕES	105
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

NOMENCLATURA E ABREVIações

Símbolo	Abreviações
Å	ângstron
N	índice de refração
λ	comprimento de onda
δ	parâmetro de solubilidade
σ	desvio padrão
A	ampère
AFM	microscopia de força atômica (<i>atomic force microscopy</i>)
ATR	reflectância total atenuada (<i>attenuated total reflectance</i>)
CHF ₃	trifluorometano
C ₂ H ₂ F ₄	tetrafluoroetano
C ₂ F ₄	tetrafluoroetileno
C ₃ F ₈	octafluoropropano
CMOS	<i>complimentary metal-oxide semiconductor</i>
EDS	espectrometria de energia dispersiva de raios-X (<i>energy dispersive x-ray detector</i>)
F-PI	poliimida fluorada (<i>fluorinated polyimide</i>)
FTIR	espectroscopia por transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio
ICP	plasma acoplado por indução (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)
InP	fosfeto de índio

LAN	redes locais (<i>local area networks</i>)
Laser	amplificação da luz por emissão estimulada de radiação (<i>light amplification by stimulated emission of radiation</i>)
LED	diodo emissor de luz (<i>light emitter diode</i>)
LiNbO ₃	niobato de lítio
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MIBK	metil isobutil cetona
NA	abertura numérica (<i>numerical aperture</i>)
NH ₄ OH	hidróxido de amônio
OFT	octafluorotolueno
OWG	guias de onda ópticos (<i>optical waveguides</i>)
PA	poliamida
PDMS	poli(dimetilsiloxano)
PEEK	poli(eter eter cetona)
PET	poli(tereftalato de etileno)
PFMA	poli(fluorometacrilato)
PI	poliimida
PMMA	poli(metacrilato de metila)
PMMI	poli(metacrilato de metilimida)
PPFM	monômeros fluorados polimerizados por plasma (<i>plasma polymerized fluorinated monomer</i>)
PS	poliestireno
PTFE	poli(tetrafluoro etileno)
PU	poliuretano

PVDF	poli(fluoreto de vinilideno)
RCA	radio corporation of america
RIE	corrosão por ion reativo (<i>reactive ion etching</i>)
rms	rugosidade média quadrática (<i>root mean square</i>)
SCCM	centímetro cúbico por minuto (<i>standard cubic centimeters per minute</i>)
SiO _x N _y	oxinitreto de silício
Tg	temperatura de transição vítrea (<i>glass transition temperature</i>)
UV	ultravioleta
UR	umidade relativa
XPS	espectroscopia de fotoelétron por raios-x (<i>x-ray photoelectron spectroscopy</i>)

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os materiais poliméricos, em contraste aos materiais inorgânicos, têm sido extensamente utilizados em telecomunicações ópticas, incluindo fibras ópticas, guias de ondas, conectores ópticos, entre outros dispositivos, devido às características como baixo custo, fácil processamento, baixa temperatura de processo e produção em massa. Materiais como o poli(metacrilato de metila) (PMMA), poliestireno (PS), poliimida (PI), polifluorometacrilato (PFMA), poli(dimetilsiloxano) (PDMS) têm exibido excelente estabilidade ambiental e demonstrado capacidades em várias aplicações [1] [2]. Dentre os polímeros transparentes, o PMMA apresenta as melhores propriedades ópticas, devido à sua alta transparência, que é uma característica da morfologia amorfa desse material, sendo seu uso bastante comum na produção de dispositivos ópticos [3].

No entanto, os materiais poliméricos possuem alta atenuação do sinal¹ na região do infravermelho (I.V.), especialmente na região de 1,0 a 1,6 μm , utilizada para telecomunicações. Essas perdas estão relacionadas à fenômenos intrínsecos ao material, como espalhamento *Rayleigh* (flutuações microscópicas de densidade do material) e vibrações da ligação C-H por absorção de energia no I.V. [4] [5]. Porém, devido às características intrínsecas da estrutura molecular dos polímeros, é possível variar significativamente suas propriedades físicas e ópticas, fazendo com que estas perdas sejam minimizadas através da substituição do hidrogênio, presente na estrutura desses materiais, por deutério ou então por halogênios [4]. Dentre os halogênios, o flúor é o átomo quimicamente preferido devido à alta estabilidade da ligação F-C [6] [13]. Com a incorporação desse átomo na estrutura, por exemplo, do PMMA, há um aumento do volume molar e uma diminuição na refração molar e, como consequência, o índice de refração (n) diminui [6]. Essa substituição também promove um deslocamento das absorções para comprimentos de ondas maiores, diminuindo assim, as perdas ópticas [7] [8] [9] [4]. Nesse sentido, várias técnicas podem ser utilizadas para modificar as propriedades ópticas superficiais dos polímeros. Dentre elas pode-se citar a técnica de modificação de superfície por plasma utilizando gases fluorados [10]. Essa técnica pode ser usada para produzir

¹ Diminuição da potência óptica por unidade de distância

filmes de baixa energia superficial e com espessuras variando de 500 Å a alguns micra sobre muitos materiais [11]. Esse filme pode ter a função de casca ou *cladding* em estruturas ópticas como guias de ondas ou fibras ópticas. Essas estruturas são compostas de um núcleo e casca capazes de confinar e guiar a luz através do núcleo. Para isso, é necessário que o n do núcleo seja maior que o n da casca, ou seja, que as propriedades ópticas dessas regiões (núcleo e casca) sejam diferentes [12]. Assim, através da deposição de filmes fluorados por plasma, denominados de revestimentos de PPFM (monômeros fluorados depositados por plasma) [13], é possível produzir camadas com baixo n que poderiam ser utilizadas como material de casca em dispositivos ópticos.

As vantagens de revestimentos de PPFM estão relacionadas com a boa adesão a muitos substratos orgânicos e inorgânicos, além de apresentar superfícies relativamente inertes devido às características hidrofóbicas desses filmes, semelhantes do poli (tetrafluoro etileno) (PTFE), uma marca comercialmente conhecida como Teflon[®] [14]. Quando comparados a outros métodos convencionais como *spin coating* [15], as cascas produzidas através do processo de polimerização por plasma apresentam melhor adesão interfacial casca/núcleo/casca, minimizando as perdas ópticas [13]. Todas essas características são importantes em um guia de onda, pois fazem com que haja uma diminuição da atenuação do sinal de luz transmitido ou das chamadas perdas ópticas.

Para a definição das características dos guias de ondas e do preciso controle do confinamento bidimensional, como geometria e dimensões dos canais ópticos, se faz necessária a transferência de um padrão que pode ser obtido por fotolitografia, ou por outros métodos de gravação ou usinagem como moldagem a quente, corrosão por plasma de O₂, ou ainda utilizando laser [16] [17]. Geralmente o número de etapas de fabricação de um guia varia de 4 a 6, de acordo com o método empregado.

Para a produção de filmes polimerizados por plasma podem ser utilizados alguns gases ou misturas de gases fluorados, como CHF₃ e CF₄+H₂, C₂F₄ [18], C₂H₂F₄ [19] ou ainda gases inócuos ao meio ambiente como C₃F₈ [20]. Em trabalho anterior, Bartoli e colaboradores [21], observaram a modificação do n de 1,49 do PMMA original para 1,42 e 1,43, após a polimerização por plasma de CF₄+H₂. Na seqüência desse trabalho [22] verificou-se a viabilidade de modificar superfícies de PMMA através da polimerização por

plasma utilizando o gás CHF₃. Análises de XPS confirmaram um alto teor de flúor na superfície do PMMA após os experimentos de fluoração e razões F/C=1,12 e F/C=0,99 foram verificadas nas condições de pressão do plasma de CHF₃ de 0,5 Torr e 1,5 Torr, respectivamente, na potência de 150 W. Espessuras em torno de 0,11 µm e com uma rugosidade de 8,37 nm medida por microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas. Essa camada poderia ser utilizada como casca em guias de onda com núcleos menores que 10 µm [23]. Os estudos com plasma de gás CHF₃ prosseguiram com o objetivo de encontrar condições de processo para pressão e tempo de plasma que fornecessem filmes ópticos fluorados mais espessos. Assim foram produzidos filmes ópticos poliméricos parcialmente fluorados de até 1,5 µm de espessuras [24] [25]. Filmes com essa ordem de espessura podem ser adequados como *cladding* ou casca de dispositivos ópticos poliméricos ou guias de ondas, com núcleo de até 100 µm de espessura.

O objetivo deste estudo é produzir guias de ondas planares em substrato de silício para aplicação em óptica integrada utilizando apenas materiais poliméricos. São investigadas as etapas de fluoração via polimerização por plasma de CHF₃ para formar a casca inferior (sobre substrato de Si) e superior sobre o núcleo de PMMA, produzido via *spin coating* com espessura de aproximadamente 14 µm. Os guias aqui produzidos terão alto contraste, ou seja, grande diferença entre os índices de refração do núcleo (1,49) e casca. Espera-se um índice de refração da casca menor que 1,43, que são típicos de polímeros fluorados. Alto contraste implica em maior atenuação, uma vez que há aumento de ondas evanescentes, ou seja, ondas que não se propagam. Por outro lado, estruturas mais complexas podem ser produzidas, uma vez que é possível produzi-las com maior raio de curvatura sem que a atenuação aumente. A moldagem da estrutura do guia é realizada utilizando radiação ultravioleta (UV) seguida de corrosão por íon reativo (RIE). Será também estudada a hipótese de prescindir do uso de uma máscara de alumínio nas etapas de construção do guia polimérico, sendo que o uso dessa máscara é uma etapa bastante comum na fabricação de guias de ondas inorgânicos. Na caracterização dos filmes poliméricos e dos dispositivos foram usadas as seguintes técnicas: infravermelho (FTIR/ATR), gravimetria, interferometria e perfilometria para a caracterização físico-química; elipsometria, acoplamento por prisma para a caracterização óptica; microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e perfilometria foram utilizadas para a

caracterização morfológica. Finalmente, a caracterização óptica do guia de onda polimérico foi realizada através de medidas de perdas por atenuação do sinal de luz transmitido no comprimento de onda de 632,8 nm, através do método *cut-back*.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um dos principais problemas tecnológicos deste início de novo milênio está relacionado com a transmissão de informações, sendo que o volume de dados a serem transportados cresce significativamente a cada dia. Assim surge a Óptica Integrada (OI), que é a tecnologia de desenvolvimento da integração, num único substrato, de vários dispositivos e componentes ópticos com o objetivo de gerar, focalizar, dividir, combinar, isolar, polarizar, acoplar, modular e detectar a luz. A OI tem como principal objetivo a miniaturização dos componentes ópticos do mesmo modo que os circuitos integrados miniaturizaram a eletrônica há cerca de 30 anos [26].

Guia óptico planar vem se destacando, devido à necessidade de miniaturização dos sistemas, transmissão de informações e amplificação de sinais cada vez mais rápida. Favorecem a integralização reunindo os requisitos necessários dos atuais sistemas de telecomunicações. A seguir é apresentada uma breve revisão sobre a teoria dos guias, o tipo de material utilizado para a produção desses dispositivos, bem como as técnicas usadas para produzi-los. É, também, apresentada uma revisão das técnicas utilizadas nesse trabalho para caracterização do material, dos filmes ópticos e do guia como produto final.

2.1 Guia de onda

Um sistema de transmissão óptica consiste de uma fonte de luz (diodo emissor de luz (LED) ou um Laser), um meio transmissor e um receptor foto-sensível (fotodiodo semiconductor) e está representado na Figura 2.1 [27]. O meio transmissor é composto por fibras ópticas ou guias de ondas, que são estruturas formadas por uma região central, núcleo (*core*), envolvida por uma casca (*cladding*) (Figura 2.2).



Figura 2.1 - Esboço de um sistema de transmissão óptica

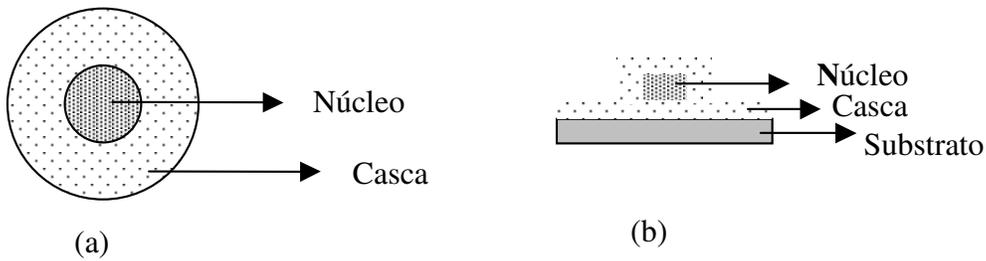


Figura 2.2 – Corte transversal de uma fibra óptica (a) e de um guia de onda planar (b)

Para que a luz seja confinada e guiada nessas estruturas é necessário que os materiais do núcleo e da casca possuam diferentes propriedades ópticas, ou seja, o índice de refração (n) do núcleo deve ser maior que o n da casca [12], [28]. O n de um determinado meio dielétrico é definido como sendo a relação entre a velocidade da luz no vácuo (c) e a velocidade da luz no meio em questão (c_{meio}), e é expresso pela equação 2.1:

$$n = \frac{c}{c_{\text{meio}}} \quad \text{equação 2.1}$$

Dessa forma, em meios dielétricos mais densos a velocidade de propagação da luz é menor, comparada aos meios menos densos correspondem a velocidades maiores. O n de um determinado material também é função do comprimento de onda.

A propagação da luz na interface de dielétricos com n diferentes experimenta os fenômenos de reflexão e refração (Figura 2.3). O raio incidente na interface, além de parcialmente refletido, é refratado segundo a lei de Snell (equação 2.2):

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\text{sen } \theta_1}{\text{sen } \theta_2} \quad \text{equação 2.2}$$

Onde:

θ_1 = ângulo do raio incidente com relação ao eixo normal à interface

θ_2 = ângulo do raio refratado

n_1 = índice de refração do meio 1 de incidência

n_2 = índice de refração do meio 2.

Quando a refração ocorre na passagem da luz de um meio dielétrico mais denso para um meio menos denso (Figura 2.3a), o ângulo do raio refratado é sempre maior que o ângulo do raio incidente. Há uma situação limite para a refração, onde um raio incidente com um determinado ângulo ($< 90^\circ$, conhecido como ângulo crítico) pode ser refratado paralelamente na interface entre os dois dielétricos (Figura 2.3b). Qualquer raio incidente com um ângulo superior ao ângulo crítico não será mais refratado, e sim refletido totalmente (Figura 2.3c) [28]. Esse efeito de reflexão interna total é o mecanismo básico de propagação da luz em fibras ópticas e guias de ondas (Figura 2.4). Essa estrutura é capaz de conduzir a luz injetada em um dos extremos, mediante sucessivas reflexões [29].

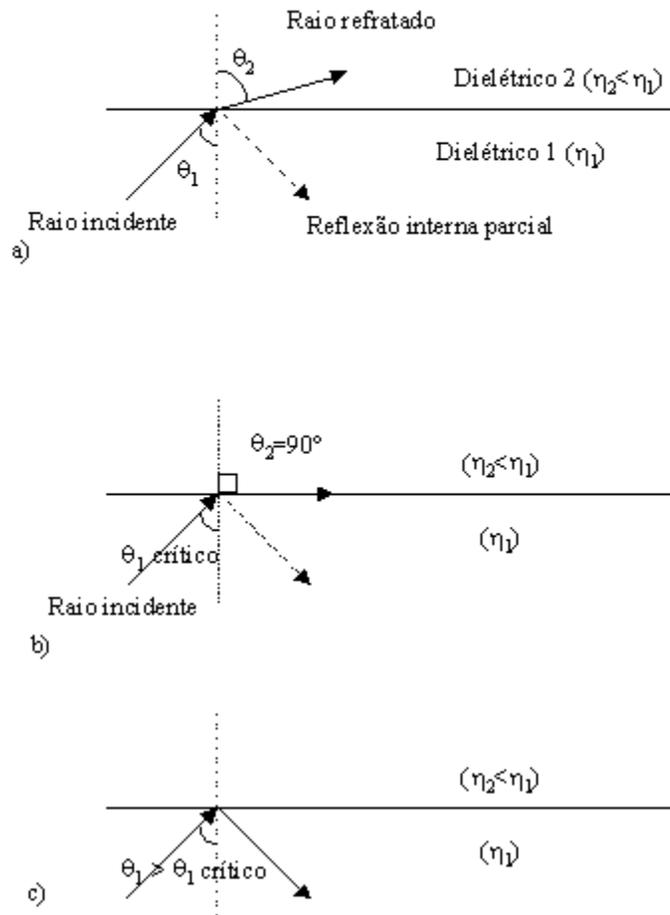


Figura 2.3 - Reflexão e refração na interface de dois meios com diferentes índices de refração: (a) refração; (b) ângulo crítico; (c) reflexão interna total [28].



Figura 2.4 - Representação esquemática da reflexão total em um guia de onda [30]

O ângulo crítico pode ser determinado fazendo $\theta_2=90^\circ$ na lei de refração, equação 2.2.

$$n_1 \operatorname{sen} \theta_1 = n_2 \operatorname{sen} \theta_2$$

$$n_1 \operatorname{sen} \theta_1 = n_2 \operatorname{sen} 90^\circ$$

Sendo $\operatorname{sen} 90^\circ = 1$, temos:

$$\operatorname{sen} \theta_1 = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{equação 2.3}$$

Conhecendo-se os valores dos índices de refração, pela equação 2.4, é possível calcular o ângulo limite para que ocorra a reflexão [30].

$$\theta_{\max} \cong \sqrt{(n_1^2 - n_2^2)} \quad \text{equação 2.4}$$

O θ_{\max} representa o ângulo máximo de aceitação de luz no guia de onda planar e é conhecido como abertura numérica (AN). A diferença relativa do índice de refração entre o núcleo (n_1) e a casca (n_2) é definida como equação 2.5

$$\Delta = \frac{(n_1^2 - n_2^2)}{2n_1^2} \cong \frac{(n_1 - n_2)}{n_1} \quad \text{equação 2.5}$$

Δ é comumente expresso em porcentagem. A abertura numérica é relacionada com a diferença de n pela equação 2.6

$$AN = \theta_{\max} \cong n_1 \sqrt{2\Delta} \quad \text{equação 2.6}$$

No caso dos guias curvos, o raio de curvatura torna-se menor e assim a direção do caminho óptico é mudada em uma curta distância de propagação. Sabe-se que as perdas ópticas nas curvas aumentam quando esse raio diminui e com isso há restrições quando estruturas complexas como AWG (*arrayed waveguide gratings*) são fabricadas. Porém, para os guias de ondas esse raio mínimo de curvatura é determinado pelo máximo contraste de índice de refração (Δ) (equação 2.5) [31]. Quando materiais inorgânicos são utilizados para a produção de guias de ondas a diferença relativa de índices de refração entre núcleo e casca pode variar, por exemplo, de 0,03 a 0,12 [32]. Portanto, uma vantagem de se produzir estruturas ópticas com grande diferença relativa de índices de refração entre o núcleo e casca, como no caso de materiais poliméricos, está relacionada com a capacidade de se produzir guias com raios de curvaturas menores [31].

2.2 Perdas na propagação da luz

Há diferentes tipos de perdas que podem ocorrer durante a propagação da luz em dispositivos ópticos. Estruturas produzidas utilizando materiais inorgânicos e poliméricos apresentam semelhança em relação aos mecanismos que causam as atenuações, como ilustrado na Figura 2.5, porém a diferença está em relação à intensidade com que esses fenômenos ocorrem [33]. A Figura 2.5a mostra o coeficiente de atenuação, dB/Km, de uma fibra óptica de Sílica em função do comprimento de onda, e a atenuação mínima de 0,58 dB/km ocorre no comprimento de 1300 nm. A Figura 2.5b mostra a atenuação espectral de uma fibra com núcleo de PMMA, cujo polímero apresenta atenuação mínima teórica de 84 dB/Km no comprimento de 514,5 nm.

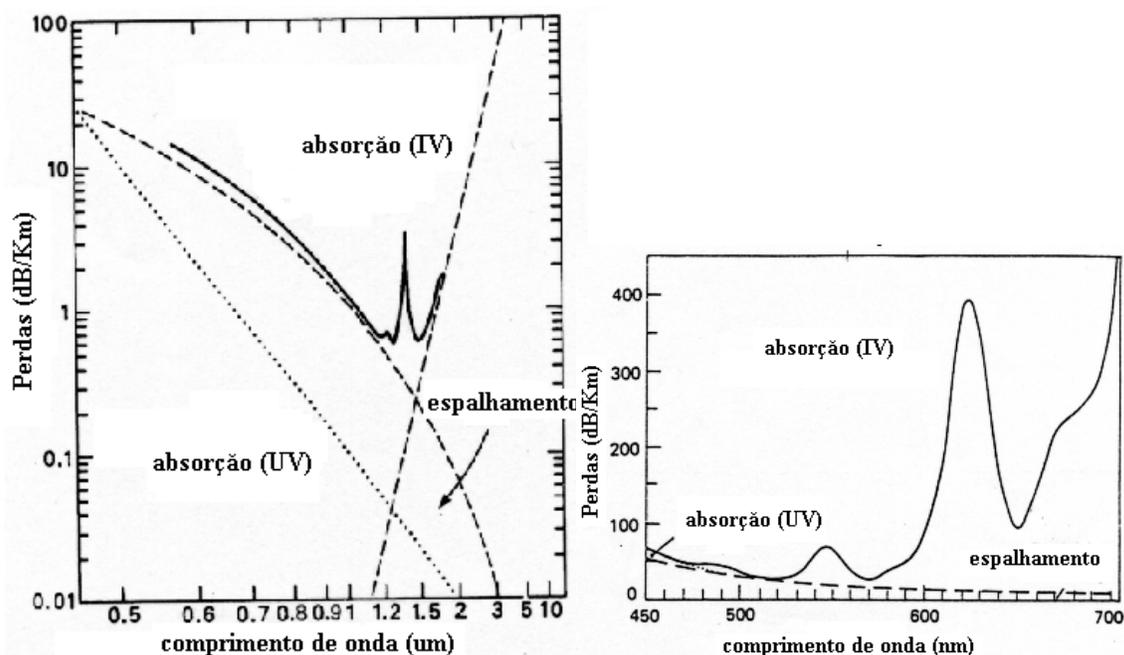


Figura 2.5: Espectro de perdas de fibra de Sílica (a) [33] e PMMA (b) [66], mostrando as várias contribuições.

Essas perdas estão associadas às características intrínsecas e extrínsecas do material. As perdas intrínsecas ocorrem devido à estrutura física e química do material e no caso dos materiais poliméricos, estão relacionadas às intensas perdas por absorção na região do infravermelho (vibrações da ligação C-H) e do ultravioleta (transições eletrônicas) [34]. Esse tipo de perda pode ser parcialmente evitado quando se inicia a obtenção do material, ou ainda através de substituição de átomos presentes nas estruturas poliméricas.

Já as perdas extrínsecas estão relacionadas ao surgimento de produtos de degradação, contaminação durante o processo ou ainda variações na estrutura e geometria que proporcionam as chamadas perdas por espalhamento, ou espalhamento *Rayleigh* (flutuações microscópicas de densidade do material) [6]. O espalhamento da luz ocorre quando alguns fótons do feixe de luz encontram essas imperfeições e há um desvio no ângulo de propagação, provocando uma diminuição na intensidade da luz propagada. O espalhamento também pode ser de superfície, ou seja, ser gerado por imperfeições na

superfície, como a rugosidade. Efeitos como estes interferem negativamente no confinamento da luz no guia.

Nos materiais poliméricos, as perdas causadas pelo espalhamento *Rayleigh* e pela absorção no ultravioleta diminuem com o aumento do comprimento de onda, enquanto a intensidade das bandas de absorção no infravermelho aumenta. Deste modo, as regiões de baixas-perdas no espectro ocorrem quando o efeito combinado desses mecanismos é minimizado. No caso dos materiais poliméricos, a sua estrutura molecular faz com que a absorção na região do infravermelho (0,7 a 100 μm) se estenda até a região da luz visível (0,4 a 0,7 μm). Conseqüentemente, as “janelas” de baixas-perdas ocorrem em bandas relativamente estreitas no espectro do visível, onde os efeitos do espalhamento *Rayleigh* e da absorção ultravioleta ainda são elevados [33].

2.3 Materiais utilizados para fabricação de guias de ondas

Para a produção de dispositivos ópticos como guias de ondas, sensores, entre outros, materiais inorgânicos como a Sílica, niobato de lítio (LiNbO_3), fosfeto de índio (InP), nitreto de silício (Si_3N_4), oxinetroto de silício (SiO_xN_y), dióxido de silício (SiO_2) e carbeto de silício (SiC) [35] são utilizados e apresentam boas propriedades térmicas, mecânicas e dielétricas [36]. Porém, atualmente os materiais poliméricos têm despertado grande interesse para a produção desses dispositivos devido às características como baixo custo, baixa temperatura de processo e facilidade de moldagem.

A alta atenuação que os materiais poliméricos apresentam na região do infravermelho, especialmente na região de 1,0 a 1,6 μm utilizada para telecomunicações, é provocada principalmente devido à presença de ligações C-H. Porém, devido às características intrínsecas da estrutura molecular dos polímeros é possível variar suas propriedades ópticas e físicas. Neste sentido, através da substituição de átomos de H por halogênios como o flúor, há um deslocamento na região de alta atenuação para comprimentos de onda maiores, devido à ligação C-F que tem baixa atenuação na região de interesse (1 a 1,5 μm), e como conseqüência essas perdas seriam minimizadas [6] [33].

Além do PMMA são também utilizados para a produção de guias de ondas materiais como a Poliimida (PI) [37], polímeros fluorados como poli (éter éter cetona) fluorado (F-PEEK) [38], poliimidias fluoradas [39], copolímeros fluorados [40] ou ainda polímeros à base de epóxi, como o SU-8 [41].

Uma das prioridades no desenvolvimento de guias e fibras poliméricas está relacionada com a alta estabilidade térmica desses materiais, necessária nos processos de fabricação de dispositivos eletrônicos [39]. No caso das fibras ópticas de policarbonato (PC), estas apresentam maior estabilidade térmica em relação às fibras constituídas por PMMA (120°C para o PC e 80°C para o PMMA). Porém, as fibras de PMMA têm melhor fidelidade na região visível da luz quando comparadas às fibras de PC, o que é importante em sistemas luminosos [42]. Já nas fibras ópticas de poliestireno (PS) as absorções alifáticas e aromáticas na região do visível são de baixa intensidade, proporcionando baixas perdas. No entanto, esses materiais possuem propriedades mecânicas inferiores às fibras de PMMA, sendo que este polímero pode resistir a deformações elásticas de até 13%, enquanto o PS de até 6% [33].

Baixa absorção de água é também um fator importante para diminuição das perdas ópticas de guias de ondas em condições de umidade, pois as perdas ópticas nos comprimentos de ondas de 1,3 a 1,55 μm aumentam quando a intensidade de absorção do pico de O-H (1,4 μm) aumenta, devido à absorção de água no guia de onda [39].

A seguir são citados alguns trabalhos nos quais guias poliméricos foram produzidos com perdas ópticas próximas àquelas obtidas utilizando materiais inorgânicos. Em geral, a atenuação de luz em guias de ondas para aplicação em telecomunicações é abaixo de 1 dB/cm, sendo que estes dispositivos apresentam freqüentemente comprimentos menores que 1 cm [43].

Imamura e colaboradores produziram guias a partir de monômeros de metacrilato deuterado ou halogenados, com perdas de 0,1 dB/cm medido no comprimento de onda de $\lambda=1.305$ nm [4]. O polímero foi sintetizado pela copolimerização de metacrilato deuterado e monômeros de fluoro metacrilato deuterado. Observou-se que o n do polímero diminui quando o conteúdo de flúor aumenta, variando em uma faixa de 1,48 a 1,36, medido para $\lambda=1.520$ nm.

White e colaboradores [44] produziram guias de ondas utilizando como material o PMMA. Esse trabalho teve como principal objetivo produzir o guia utilizando densificação óptica por raios-X e foi observado que as perdas ópticas passaram de 1,5 dB/cm para 0,5 dB/cm para $\lambda=632,8$ nm após a exposição aos raios-X. A diminuição da atenuação está relacionada, segundo o autor, com a densificação do material polimérico, que ocorre devido a transferência de energia ao material irradiado conduzindo a quebra de ligações químicas, proporcionando um aumento do n , e como consequência produzindo um guia de onda gradual.

Outro material polimérico que pode ser utilizado para a produção de guias é a poliimida fluorada (F-PI). Este é um polímero que apresenta boa resistência à umidade e ao calor além de alta transparência óptica. Maruno [45] produziu guias utilizando F-PI e foram observadas perdas ópticas de 0,3 dB/cm em 1.305 nm. Após a exposição dos guias a uma umidade relativa de 85% por 24 horas e o aquecimento de 85°C por 1 hora, o aumento nas perdas foi menor que 5%.

ZHAO e colaboradores [38] produziram um guia de onda utilizando (poli(éter éter cetona) fluorado), 3F-PEEK e 6F-PEEK. Estes polímeros foram sintetizados através de dois monômeros bisfenol, (3 trifluorometil) fenil hidroquinona (3F-PH) e (3,5-ditri-fluorometil)fenil hidroquinona) (6F-PH). O guia de onda foi construído com o 3F-PEEK para casca e com copolímero 3F-PEEK e 6F-PEEK para o núcleo. A variação de n entre núcleo e casca foi de 0,03, com espessura do núcleo de 3 μm e largura de 4 μm . A perda por propagação medida foi menor que 0,6 dB/cm para $\lambda=1.550$ nm.

É possível produzir guias utilizando materiais orgânicos e inorgânicos, ou seja, guias híbridos. Há muitos trabalhos na literatura utilizando esses dois materiais, aliando uma tecnologia bem conhecida na microeletrônica utilizando materiais inorgânicos e materiais orgânicos. Usando esses materiais Rosch e colaboradores [46] produziram guias com perdas de perdas de 0,25 dB/cm para $\lambda=1.305$ nm.

Guias de ondas inorgânicos foram produzidos por Daldosso e colaboradores com nitreto de silício como material de núcleo e óxido de silício para a casca. Mediu-se atenuação de 0,1 a 0,2 dB/cm [47].

Portanto, guias de ondas poliméricos podem ser produzidos apresentando baixas perdas, menores que 1 dB/cm, semelhante aos dispositivos produzidos com materiais inorgânicos.

2.4 Técnicas para produção de guias de ondas poliméricos

Várias técnicas ou combinações de técnicas podem ser empregadas para fabricação de guias de ondas poliméricos. Dentre essas técnicas as mais relevantes são moldagem, litografia por laser UV, implantação por feixe de íon, litografia seguida de RIE ou ICP, modificação por plasma, entre outras [48]. Elas se diferem quanto ao número de etapas envolvidas, ao custo e ao rendimento.

Estas técnicas e exemplos de aplicações são descritos, destacando-se as técnicas de Litografia, RIE e polimerização por plasma, por serem utilizadas neste trabalho. Em geral, na produção de um guia de onda, a técnica para a transferência de um padrão, seja por fotolitografia, moldagem ou outra, é utilizada juntamente com uma técnica de modificação de propriedade óptica, como irradiação por íon, radiação UV, polimerização por plasma ou outra.

2.4.1 Moldagem

A técnica de moldagem consiste na produção de um molde, por exemplo, de níquel, silício ou outro material, com a geometria desejada e em seguida a aplicação desse molde com determinada força, tempo de temperatura sobre o substrato que se deseja moldar.

A técnica de moldagem apresenta a vantagem de que após a produção de um molde, réplicas são produzidas facilmente e estas podem apresentar dimensões variando de nanômetros a milímetros. Quando núcleos de guias com grandes dimensões, superiores a 100 μm , são produzidos por essa técnica o processo de fabricação é relativamente mais rápido quando comparado à obtenção de guias com grandes dimensões pela técnica RIE

convencional. Pode ser aplicada na fabricação de estruturas para microfluidos ou ainda na fabricação de elementos ópticos [49].

Os moldes podem apresentar uma estrutura com cavidade para que após a moldagem, uma fibra óptica seja diretamente acoplada ao guia. Com esse tipo de processo, não é necessário o alinhamento da fibra e as perdas por inserção podem ser minimizadas, diminuindo-se assim as perdas por inserção dos guias de ondas.

Guias de ondas com perdas de 2 dB/cm em $\lambda=1.300$ nm foram produzidos utilizando a técnica de moldagem. O molde foi feito com Ni e apresentava uma cavidade que posteriormente foi utilizado para que uma fibra fosse moldada juntamente com o guia em apenas um passo [49].

Em outro trabalho utilizando a técnica de moldagem, porém com molde de Silício, guias de ondas de PMMA foram produzidos com as seguintes condições de processo: temperatura de moldagem 120°C; força 32.500 N; tempo de moldagem 270s e temperatura de desmoldagem 70°C [50].

Sugihara e colaboradores produziram guias de PMMA com núcleos de 500 e 1000 μm utilizando essa mesma técnica. Núcleos espessos possuem a vantagem de facilitar o alinhamento com a fibra óptica. Nesse trabalho, perdas de 0,21 a 0,23 dB/cm em 650 nm foram observadas [51].

2.4.2 Litografia por Laser UV - *UV laser lithography*

A radiação UV promove excitações eletrônicas de algumas ligações covalentes dos materiais iniciando reações fotoquímicas. Isto modifica a estrutura polimérica de um modo controlável promovendo propriedades funcionais específicas nas áreas irradiadas, ou seja, pode proporcionar mudanças nas propriedades ópticas dos materiais [52], ou até mesmo aumentar a aderência entre alguns materiais, como o PP (polipropileno) e adesivos [53].

Um amplo estudo foi realizado por Wochnowski e colaboradores [54] para verificar a modificação do n do PMMA através da irradiação UV, para posterior fabricação de guia de onda. Neste estudo observou-se que dependendo das condições experimentais, como comprimentos de onda (193, 248 e 308 nm) e o número de pulsos variando de 0 a

5000, uma variação do n na zona exposta pode ser verificada. Em baixas doses de irradiação e comprimento abaixo de 250 nm ocorre um processo de cura do PMMA, devido às reações de reticulação entre cadeias laterais, grupos éster, de duas moléculas de PMMA promovendo o aumento do n . Já em doses médias e comprimentos de onda de 248 e 193 nm há separação completa ou parcial das cadeias laterais da molécula de PMMA, provocando desestabilização ou não da cadeia principal. De acordo com Schmoldt (apud Wochnowski), isto implica na contração do volume por interações de Van der Waals conduzindo a um aumento local da densidade e conseqüentemente do n . Em alta dose de irradiação há quebra da cadeia principal resultando na desfragmentação da estrutura polimérica e nessa condição pode-se produzir microestruturas complexas em escalas micrométricas na superfície de substratos poliméricos. Nesse trabalho modificou-se o índice de refração do PMMA de 1,48 para 1,50 (PMMA irradiado – 248 nm). Um guia de onda foi construído com diâmetro de 10 μm e verificaram-se perdas de 3 dB/cm em 632,8 nm. Observou-se que essas perdas aumentavam para comprimentos da luz no infravermelho devido ao aumento das absorções das ligações C-C e C-H.

Koo e colaboradores [55] também produziram guias de ondas de PMMA utilizando o processo por laser-UV no comprimento de 244 nm e perdas de 1 dB/cm em 632,8 nm foram observadas.

A utilização dessa técnica em determinados comprimentos de onda para a produção de guias tem a vantagem de não utilizar fotolitografia, corrosão úmida ou seca. Também a utilização de laser-UV (KrF, 248nm) juntamente com um material líquido precursor como o 1,2,3,5-tetrafluorobenzeno, pode promover a fluoreção da superfície de materiais como o PMMA e ser utilizada na produção de guias de ondas sem vácuo [56]. Porém, os baixos comprimentos (193-308 nm) não são encontrados facilmente no Brasil nos dias atuais, salvo algumas exceções como a presença desse laser na área oftalmológica [57].

2.4.3 Implantação por feixe de íons - *Ion-beam implantation*

A técnica de implantação por feixe de íon de alta energia é uma técnica de modificação de superfície que pode ser aplicada para formação de estruturas de guias de

ondas. Essa técnica tornou-se comum para modificar superfícies de semicondutores, cristais e materiais ópticos para obter propriedades elétricas, mecânicas e ópticas. Além de ser aplicada na maioria dos materiais ópticos e apresentar baixa temperatura de processo, esta técnica possui a vantagem de produzir guias de ondas com uma profundidade controlada pela simples seleção do íon incidente. Isto é, desde que os íons tenham caminho e distância bem definidos até o material [58]. A determinação dos parâmetros ótimos como energia e fluxo do feixe é muito importante para evitar danos aos materiais poliméricos, como formação de bolhas e defeitos nas superfícies [59].

Utilizando a implantação por feixe de íons, Sum e colaboradores [59] produziram guias de onda utilizando o PMMA. Foram observadas mudanças na estrutura física e química que conduziram à compactação e densificação do PMMA, provocando um aumento do índice de refração após a irradiação.

Um outro estudo foi realizado por Brunner e colaboradores [60], para produção de guias de PMMA e também de PMMI, que tem T_g (temperatura de transição vítrea) de aproximadamente 160°C , mais alta que a do PMMA (104°C). Nesse estudo, após a utilização de técnicas como moldagem (Ni) ou máscara de fotolitografia de Si (*free-standing mask*) para transferência do padrão foi feita a irradiação por feixe de íons das amostras, gerando regiões com aumento de n . Medidas de atenuação de 1 dB/cm em 1.318 nm para os guias de PMMI foram obtidas. Com a máscara é possível obter uma alta taxa de produção, no entanto o desenvolvimento dessa máscara exige um alto conhecimento e os custos são elevados. Utilizando a ferramenta de moldagem, ou seja, um molde, o custo do processo pode tornar-se ainda maior.

2.4.4 Litografia

Essa técnica é amplamente utilizada na micro-eletrônica tendo como característica o baixo custo e alto rendimento. Geralmente a Litografia é utilizada juntamente com a técnica RIE.

É uma técnica através da qual padrões são aplicados a um substrato usando camadas auxiliares, por exemplo, materiais resistentes à corrosão. A mais utilizada é a fotolitografia convencional, ilustrada na Figura 2.6. Nesta, filmes fotossensíveis

(fotorresiste ou resiste) são espalhados sobre um substrato (por exemplo, lâmina de silício). Após um ciclo de aquecimento, a lâmina é colocada em contato com uma máscara de vidro possuindo uma camada não transparente ao UV com geometria desejada, alinhada ao substrato. O conjunto (máscara e substrato) é então exposto à luz UV. A luz passa através das “aberturas” da máscara (região não opaca) e produz mudanças químicas no fotorresiste que é freqüentemente um material polimérico. O resiste é então colocado em um banho químico que o remove ou na área exposta (resiste positivo) ou não exposta (resiste negativo). Deste modo o padrão é transferido da máscara para o filme resiste. Uma vez que o resiste com a geometria desejada é fabricado, o próximo passo é a cura deste por tratamento térmico. Após esse procedimento, o substrato é exposto à processos de corrosão para transferência da forma do padrão do resiste para filmes de SiO₂ ou outros materiais depositados sobre substrato. Após a etapa de corrosão, o fotorresiste é removido e o padrão está pronto [3].

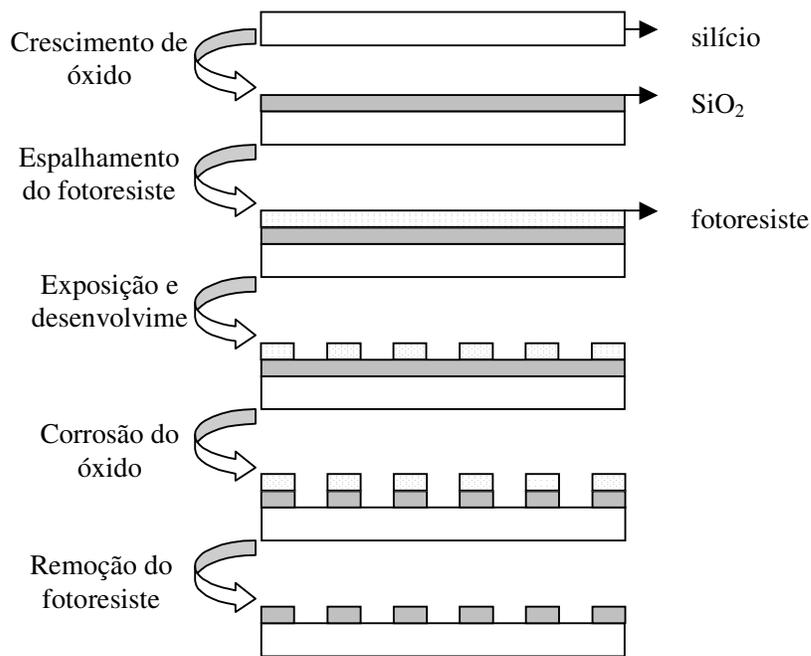


Figura 2.6 - Processo de fotolitografia em substrato de Silício [3]

2.4.5 Corrosão por íon reativo (*reactive ion etching* - RIE)

É um método muito usado para transferência de padrões, permitindo taxas de corrosão facilmente controlável, seletividade e superfície livre de resíduos. Porém, a formação de ondulações nas paredes laterais, do guia de onda, como resultado do bombardeamento de íons pode restringir essa técnica para a fabricação de dispositivos ópticos, devido ao aumento das perdas por espalhamento [61], [62], [63]. Apesar da taxa de corrosão aumentar com a potência, o aumento desta pode causar *sputtering* pela energia de íons na superfície da amostra, conduzindo a um aumento da rugosidade [37]. É possível utilizar o processo RIE fazendo com que haja uma diminuição da rugosidade de paredes de guias de onda através de um processo de cura, ou ainda por meio de um controle dos parâmetros de processo, como potência, pressão da câmara, fluxo do gás ou ainda adicionando um gás como o N_2 , formando uma mistura $O_2 + N_2$.

PANI e colaboradores [61] realizaram um estudo das condições de processo de RIE, como potência, pressão e adição de nitrogênio ao processo de corrosão com O_2 , para a produção de guias de poliéter fluorado. Nesse trabalho verificou-se que alta potência (300 W) produz perfis mais verticais e que a taxa de corrosão vertical aumenta com o aumento da pressão de 45 para 95 mTorr. Foi observado que paredes laterais pouco rugosas foram obtidas utilizando baixas pressões. A adição de nitrogênio, formando uma mistura $O_2 + N_2$, pode reduzir a rugosidade lateral e melhorar o perfil vertical dos guias de ondas.

Guias de ondas à base de PMMA foram produzidos por Zhao e colaboradores [63], utilizando o processo de corrosão RIE. A taxa de corrosão e a morfologia das paredes laterais no plasma de oxigênio foram investigadas como função da potência e fluxo de O_2 . O parâmetro ótimo (60 W e 20 sccm) foi encontrado para a mínima rugosidade das paredes laterais. Também foi utilizado um processo de cura e, por meio desse, observou-se uma diminuição da rugosidade por um fator 3, ou seja, a rugosidade obtida por AFM passou de 53,598 nm para 18,504 nm após o tratamento.

Musa e colaboradores [64] produziram 2 tipos de guias poliméricos utilizando as técnicas de *spin coating*, fotolitografia e RIE: um com baixa variação do n entre núcleo e casca, utilizando o PMMA como casca ($n = 1,49$ em 632,8 nm) e uma resina curável por UV como núcleo ($n = 1,51$ em 632,8 nm); um outro guia de onda híbrido foi produzido

com uma variação alta entre os índices de refração, sendo que poliuretano (PU) foi usado como núcleo ($n=1,56$ em 633 nm), SiO_2 como casca inferior ($n=1,45$ em 980 nm) e o material utilizado para a casca superior foi uma resina Mastersil[®] ($n=1,43$ em 633 nm). O processo RIE foi realizado com fluxo de O_2 de 20 sccm, pressão 10 mTorr, potência entre 50 e 100 W e taxa de corrosão de 0,3 a 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$. Para o guia com núcleo de resina curável por UV as perdas foram de 1,9 dB/cm em 632,8 nm, sendo a potência RIE mantida em 75 W. Já para o guia com núcleo de PU foram observadas baixas perdas em comprimentos menores que 1.000 nm, indicando que esse guia seria útil em aplicações em comprimento de onda entre 600 e 900 nm.

Os trabalhos acima utilizaram uma camada metálica obtida por *sputtering* juntamente com o processo de fotolitografia. Essa camada pode ser de Ti [61], Al [63], [64], Au [65] ou ainda de cromo. Esse tipo de deposição é bastante comum na microeletrônica para produção de dispositivos ópticos, uma vez que esses materiais são bons condutores de eletricidade. Por outro lado também pode ser usado como uma máscara no processo de fotolitografia, juntamente com o fotoresiste, para a produção de dispositivos, por exemplo, de óxido de nitreto. Como as condições de processo de corrosão desse material (óxido de nitreto) afetam o fotoresiste, é necessário o uso de uma camada mais resistente, como alumínio ou cromo, depositada abaixo do fotoresiste.

Porém é possível produzir guias de ondas sem a deposição dessa camada. Desse modo, Oliveri e colaboradores [66] produziram guias de ondas híbridos com núcleo de PMMA, casca inferior de SiO_2 e a casca superior formada pelo ar. Os processos utilizados foram fotolitografia seguida de RIE com pressão de 200 mTorr, potência de 40 W, fluxo de O_2 de 15 sccm. A rugosidade do filme de PMMA passou de 0,31 nm para 9,6 nm após 12 min de corrosão. As perdas por propagação foram de 1,7 dB/cm em 1.480 nm. Esse resultado é bastante satisfatório, indicando que é possível a produção desses guias sem a deposição dessa camada metálica diminuindo assim as etapas do processo e como consequência diminuindo os custos.

2.4.6 Processamento por plasma

A técnica de Plasma é provavelmente a mais versátil técnica de tratamento de superfície. Diferentes tipos de gases como argônio, oxigênio, nitrogênio, flúor, dióxido de carbono e água, podem produzir em uma mesma superfície propriedades requeridas para várias aplicações. Por exemplo, tratamento de plasma de oxigênio pode aumentar a energia livre de superfície de polímeros e, por outro lado, plasma de flúor pode diminuir essa energia [67].

Quando em contato com superfícies poliméricas, o plasma pode iniciar reações químicas e físicas, resultando em alterações nas propriedades e na morfologia dessas superfícies, que é o chamado tratamento por plasma. Igualmente, quando o plasma interage com moléculas orgânicas em vapor, polímeros são formados e os substratos, presentes na zona de plasma, são cobertos com polímeros, ocorrendo então a chamada polimerização por plasma [67].

As espécies formadas no plasma que conduzem ao processo de tratamento e polimerização por plasma são elétrons, íons e radicais, sendo os dois últimos são gerados por colisões entre elétrons e moléculas gasosas existentes na zona de plasma. As interações com elétrons, íons e radicais são reações de implantação de átomos, geração de radicais, e reações de formação de polímeros. Essas reações são dependentes da natureza do gás, do nível de energia do plasma e a natureza dos materiais poliméricos. Plasmas compostos de gases inorgânicos como argônio, hélio, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio conduzem a implantação de átomos, geração de radicais e reações de corrosão. Já plasmas compostos por gases orgânicos conduzem à reação de formação de polímeros [67].

2.4.6.1 Gases precursores fluorados

Plasmas de fluorcarbonos têm sido estudados por suas significativas propriedades como baixa energia de superfície, estabilidade térmica, resistência química e baixo coeficiente de fricção, entre 0,05 e 0,08, que está relacionado com a rugosidade superficial [68]. Essa tecnologia tem sido utilizada em microeletrônica, ou seja, na corrosão de uma variedade de substratos ou ainda na deposição de filmes a partir de monômeros fluorados polimerizados por plasma (PPFM) [69]. Em geral, filmes polimerizados por plasma aderem

bem ao substrato polimérico, dependendo dos parâmetros como a taxa de deposição, espessura dos filmes e a natureza do substrato. Assim, melhor adesão é conseguida com baixa taxa de deposição [14].

Nesse tipo de plasma, reações de superfície, corrosão e polimerização podem ocorrer simultaneamente. A reação predominante dependerá do gás utilizado, dos parâmetros de operação e da natureza química do substrato polimérico [14].

Plasmas em atmosfera de fluorcarbonos suprem a descarga com dois fragmentos reativos de vida longa: átomos de flúor (F) e radicais CF_x . Estas espécies ativas podem iniciar a corrosão de muitos substratos, formando fluoretos voláteis, ou então, iniciar a deposição de filmes de polímeros fluorados, dependendo da relação flúor/carbono (F/C) do gás de alimentação. Geralmente, quanto maior essa relação, a partir de $F/C > 3$, maior será a descarga para corrosão comparada à descarga para a polimerização [70].

Para uma mistura constituída de gás fluorado e O_2 , pode-se alterar o modo da descarga. No caso de adição de O_2 ao sistema, há a formação de espécies menos reativas de CO, CO_2 e COF_2 e como conseqüência os átomos de flúor (F) não se recombinam mais e sua densidade relativa aumenta. Assim, na ausência de monômeros polimerizantes (CF_x), os filmes de polímeros fluorados não podem ser formados e, caso esses monômeros estejam presentes, ocorrerá recombinação dos átomos de oxigênio e flúor [13]. Por outro lado, a adição de H_2 ao sistema, favorecerá a polimerização, pois átomos de hidrogênio reagem com átomos de flúor (F) formando HF não reativo. Assim, haverá diminuição da recombinação de $F + CF_x$ e, portanto, a densidade das espécies CF_x aumenta, aumentando o número de moléculas polimerizadas.

O consumo de flúor abaixo da relação estequiométrica de alimentação, pelo substrato ou pela presença de H_2 , reduz as atividades de corrosão da descarga. Porém, carbonos ativos podem ser convertidos pelo oxigênio a inativos (CO ou CO_2) reduzindo a atividade de polimerização da descarga.

Alterando as variáveis de processo é possível mudar, continuamente, a importância relativa das espécies ativas e, portanto, a capacidade de corrosão ou de deposição das descargas.

Acredita-se que o uso desta técnica para modificar a superfície de polímeros utilizando-se gases fluorados para produção de guias de onda seja vantajosa, pois no caso de se obter um guia de onda com n de refração gradual, poderia minimizar perdas por absorção de ligações C-H, que seriam substituídas por ligações C-F. E devido a maior massa reduzida do par atômico F-C, em relação ao H-C, há um deslocamento das frequências de absorção no espectro (i.v.próximo). Também através da técnica de polimerização por plasma, pode-se modificar propriedades ópticas, como índice de refração de substratos poliméricos.

A influência do tratamento por plasma utilizando gases fluorados já foi estudada para a produção de guias de ondas híbridos. Bêche e colaboradores [71] estudaram a influência desse tratamento utilizando o gás CF_4 no guia de onda de polímero SU-8 (*epoxy-type photoresist*) e investigaram as mudanças de propriedades como perdas ópticas devido à propagação. O guia Si/SiO₂/SU-8 apresentou perdas de 1,25 dB/cm e para o Si/SiO₂/SU-8 fluorado as perdas diminuíram para 0,11 dB/cm a 980 nm. As condições de processo como potência, tempo, pressão e fluxo do gás foram variadas respectivamente: 80 - 130 W (13,56 MHz), tempo 30 - 90 s, 0,05 - 0,1 Torr e o fluxo de CF_4 de 40 - 80 sccm. Análises de XPS confirmaram a presença de flúor na superfície do material polimérico. Picos de C-F (288,5 eV), C-F₂ (291 eV) e C-F₃ (293 eV) foram observados .

Arashiro [72] produziu através da tecnologia de plasma, utilizando o gás CHF_3 , um guia de onda com núcleo de PMMA e dois materiais para casca: SiO₂ como casca inferior e polímero fluorado por plasma como casca superior. As etapas de fabricação do guia foram: um filme de óxido de silício foi obtido sobre a lâmina de silício, utilizada como substrato; seguida da deposição de um filme de PMMA por *spin coating* (1300 rpm, 30 s), cuja espessura foi de 5-6 μm ; uma camada de alumínio foi evaporada sobre o filme de PMMA e moldada por fotolitografia, obtendo-se assim o núcleo (PMMA) do guia através do processo RIE. A casca superior foi obtida por fluoração por plasma de CHF_3 (0,5 Torr e 20 min). Comparou-se a atenuação dos guias com e sem casca e foi observado que o guia com casca superior fluorada apresentou transmissão de luz 20% maior do que o guia sem a casca fluorada.

2.4.6.2 Estimativa teórica do índice de refração de polímeros

O índice de refração de polímeros pode ser determinado teoricamente através da equação 2.7 de Lorentz-Lorentz e os dados da Tabela 2.1. Nesta Tabela são apresentados os volumes de Van der Waals e Refração Molar para átomos, grupos e estruturas e através da equação (2.7) o n para um material isotrópico pode ser estimado:

$$[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] * [(N_A \sum \Delta V_l) / Kav] = R \quad \text{equação 2.7}$$

Na equação acima, $\sum \Delta V_l$ é o volume de Van der Waals da unidade repetitiva do polímero, R é a refração molar dos átomos, Kav é o coeficiente de empacotamento molecular (0,68 para polímeros em massa) e N_A é o número de Avogadro.

O índice de refração do PMMA foi calculado para a unidade repetitiva (monômero) de sua estrutura $-\text{[H}_2\text{C-C(CH}_3\text{)COOCH}_3\text{]}$, usando a equação 2.7. O valor do índice de refração obtido teoricamente foi de 1,490 e o encontrado experimentalmente foi de 1,491. Se, por exemplo, os grupos de CH_2 do PMMA fossem substituídos por CF_2 , o novo n seria reduzido de 1,490 para 1,430.

Tabela 2.1 - Volume de Van der Waals e Refração Molar para átomos, grupos e estruturas [73]

Volume de Van der Waals: $\Delta V[\text{Å}^3]$		Refração Molar: $R [\text{cm}^3]$	
C-CH ₂ -C	13,1	C	2,418
C-CF ₂ -C	9,1	H	1,100
C-CH ₃	17,2	F	0,81
C-C ₄	5,0	O<(éter)	1,643
O-CH ₃	20,3	C=O	2,211

O=C	5,85	
C-O-C	3,4	
H-C	2,0	
F-C	9,0	
C-(COO)	15,9	

2.7 Técnicas de caracterização

A seguir é apresentada uma revisão sobre as técnicas de caracterização utilizadas neste estudo. FTIR-ATR, gravimetria, interferometria, acoplamento por prisma (Metricon) e elipsometria foram técnicas utilizadas para caracterização das superfícies que constituem o guia como núcleo e *cladding*. Microscopia óptica e MEV foram usadas para análise morfológica dessas superfícies. A caracterização óptica do guia de onda foi feita através do método *fibre-to-fibre*, utilizando uma bancada óptica e será descrita no Capítulo 3.

2.7.1 Absorção no Infravermelho

A espectroscopia no Infravermelho (IV ou IR) é uma radiação eletromagnética que fornece informações sobre a natureza química e estrutura molecular de materiais orgânicos, componentes metálicos e moléculas poliatômicas inorgânicas [74].

O princípio de funcionamento dos aparelhos de espectrometria de infravermelho é a partir de feixes de ondas eletromagnéticas incidentes sobre uma amostra que absorve energia em determinados comprimentos de onda. Assim, nas moléculas, átomos ou grupos de átomos vibram absorvendo energia e promovendo deformações nas suas ligações químicas. E quando esses átomos retornam ao estado original essa energia é liberada e detectada pelo espectrômetro [74].

O método da transformada de Fourier (FTIR) é um método rápido e sensível e através de acoplamento de acessórios como ATR é possível fazer o estudo não destrutivo

de camadas superficiais de filmes poliméricos, borrachas, alimentos e resinas. Esse acessório é composto de espelhos planos e um cristal, com alto índice de refração como ZnSe, Ge, ou outro. Nesse cristal o feixe de infravermelho incide com um dado ângulo, atinge a superfície e sofre o fenômeno de reflexão total, devido ao alto índice de refração do cristal em relação ao meio (amostra ou ar). Quando o feixe reflete, criam-se ondas evanescentes que são projetadas na superfície da amostra que está em contato com o cristal. Uma parte da energia da onda evanescente é absorvida pela amostra e a radiação refletida é detectada por um detector. O feixe propaga-se até sair na extremidade oposta, funcionando como um guia de onda [75] [76]. Esse princípio está representado na Figura 2.7.

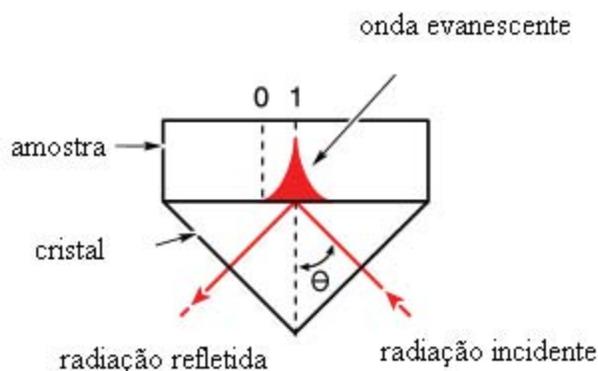


Figura 2.7: representação gráfica de funcionamento do ATR [76]

Mesmo sendo cada composto uma combinação única de átomos e portando não havendo dois espectros iguais, pode ocorrer sobreposição de bandas, dificultando a identificação dos compostos. Isso é um caso típico quando PMMA é modificado por plasma, ou seja, quando polímeros parcialmente fluorados são comparados ao PMMA. Neste caso as ligações carbonila C=O em 1.730 cm^{-1} e ligações éster C-O $1.000\text{ a }1.200\text{ cm}^{-1}$ típicas do PMMA, apresentam as mais evidentes modificações [6]. Por outro lado, polímeros parcialmente fluorado apresentam ligações CF_x nesses mesmos comprimentos, o que faz com que haja dificuldade na identificação dessas espécies após a modificação. Porém, as bandas de CF_x podem ser melhor distinguidas quando camadas mais espessas

desse polímero parcialmente fluorado são depositadas, ou seja, espessura da ordem de profundidade de penetração da radiação IV, típica de cada cristal.

2.7.2 Análise Gravimétrica

Essa técnica pode ser usada para obter espessuras de filmes finos ou ainda para obtenção da taxa de deposição de filmes depositados por plasma, ou outra técnica. É uma técnica simples, de baixo custo e apresenta boa precisão [77].

Para obter valores de espessuras usando essa técnica é necessário fazer uso de uma balança de alta precisão, saber a densidade do material e a área da amostra. Assim, de acordo com a equação 2.8 é possível calcular espessuras de filmes bastante finos.

$$d = \frac{m}{e * A} \quad \text{equação 2.8}$$

onde: d = densidade do polímero

m = massa

e = espessura do filme

A = área do filme

2.7.3 Interferometria

É um método de medição de alta precisão baseado nos fenômenos de interferência.

O interferômetro consiste na utilização de uma fonte de luz, dois espelhos de reflexão total e um espelho semi-prateado, que pode transmitir a luz incidente nele ou refleti-la, dependendo de onde a luz incide no espelho.

É um equipamento que permite a análise de espessura de filmes através de uma luz vinda de uma fonte incandescente que incide sobre um filme de referência, cujo n e

espessura são conhecidos. A seguir, parte dessa luz é refletida para o detector de referência enquanto a outra parte refletida é incidida na amostra cuja reflexão da luz atinge o detector de amostras e compara o resultado obtido com o do detector de referência através de um circuito eletrônico que envia um sinal relativo à espessura do filme da amostra indicado no *display* do painel frontal do medidor. As análises utilizando o interferômetro são bastante simples e rápidas [78].

2.7.4 Elipsometria

A Elipsometria é uma técnica usada para determinar propriedades de um material a partir das características da luz refletida por sua superfície. É uma técnica de análise não direta, porém não destrutiva, sendo quantitativa e de baixo custo, com a qual dados de alta precisão são obtidos, além de ser possível a análise de múltiplos filmes delgados (25 a 1000 Å) [79].

A Figura 2.8 representa um Elipsômetro no qual a mudança no estado de polarização de um feixe refletido por um sistema óptico é medida, ou seja, através dessa mudança informações a respeito dos sistemas ópticos podem ser obtidas. Neste equipamento um feixe de luz monocromático incide em um polarizador, que produz luz de polarização conhecida e controlada. O feixe interage com o sistema óptico e tem o seu estado de polarização alterado. O feixe resultante é então medido por um segundo polarizador e pelo fotodetector.

O equipamento fornece os dois ângulos, ψ e Δ , que caracterizam a mudança do estado polarizado do feixe devido a reflexão do feixe pela amostra. A teoria de elipsometria relaciona estes parâmetros ópticos medidos, ou seja, ψ e Δ , e através de programas computacionais, como *Dafbim*, obtém-se os valores relativos à espessura e índice de refração do filme analisado.

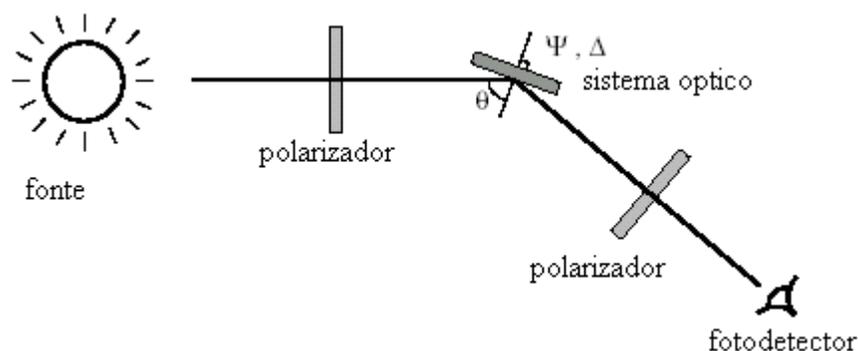


Figura 2.8: representação de um elipsômetro [79]

2.7.5 Acoplamento por Prisma

O método de acoplamento por prisma pode ser aplicado na determinação do n e na espessura de filmes simples e filmes duplos.

A Figura 2.9 representa a seção transversal de um acoplamento por prisma. A medida é realizada colocando-se a amostra em contato com a base do prisma por meio de um acoplador pneumático. O feixe do laser atinge a base do prisma e é refletido totalmente para o fotodetector. Num certo ângulo incidente, fótons podem atingir a interface do prisma-filme e entrar num modo de propagação óptico guiado, causando uma mudança na intensidade da luz que alcança o detector. A localização do primeiro modo determina o n do filme, enquanto a diferença angular entre os modos determina a espessura, permitindo que o n e a espessura sejam medidos independentemente. O sistema prisma-detector-acoplador encontra-se sobre uma mesa giratória, acionada por um motor de passo, que varia o ângulo de incidência e localiza cada modo de propagação do filme. Assim que dois modos são encontrados, a espessura e o n podem ser calculados [80].

Para medidas de filme/substrato, espessuras de 1.000 a 2.000 Å são requeridas para o primeiro modo, enquanto filmes de 1µm podem apresentar 4 ou 5 modos. Se o filme suporta 2 ou 3 modos (3.000 a 4.800 Å) o equipamento calcula a espessura e o n para cada par de modos e mostra a média e o desvio, sendo que o desvio é uma indicação da consistência da medida [80].

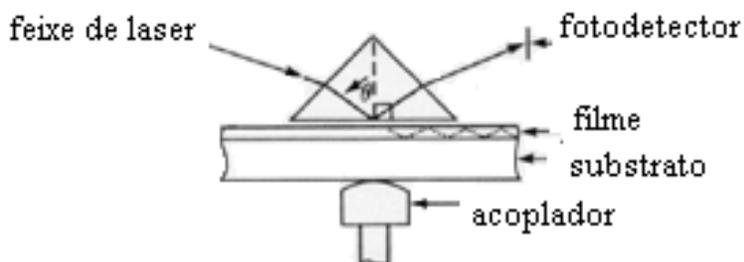


Figura 2.9: seção transversal de um acoplamento por prisma [80].

2.7.6 Microscopia Óptica

O microscópio tem como função produzir uma imagem ampliada do objeto analisado e para isso é essencial que a estrutura observada produza variações de intensidade luminosa ou de cor na imagem, pois essas são as únicas características da luz a que a visão humana é sensível. Desse modo, no microscópio óptico explora-se a interação que ocorre entre a luz e os objetos observados. Os modos de operação podem ser de transmissão ou reflexão usados para amostras transparentes ou opacas, respectivamente. Neste trabalho usou-se o modo de reflexão, pois as amostras poliméricas estavam sobre um substrato de silício, que por sua vez é um material opaco [81].

No presente estudo, a microscopia óptica foi utilizada como técnica de caracterização dos filmes poliméricos obtidos pela técnica de *spin coating*, assim como a obtenção das imagens das diversas etapas para a produção do guia, como fotolitografia, RIE e polimerização por plasma.

2.7.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os microscópios eletrônicos de varredura (MEV) ou *Scanning Electron Microscope (SEM)* diferem dos microscópios ópticos em relação ao modo como a imagem é formada, ou seja, os eletrônicos utilizam elétrons enquanto os ópticos utilizam a luz. Os microscópios eletrônicos de alta resolução podem resolver detalhes menores que 1 nanômetro [82].

O MEV pode ser utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. A preparação de amostras e a obtenção de imagens são relativamente simples. Para a análise de materiais não condutores, como os poliméricos, é necessário que seja depositada uma camada de elemento condutor (ouro, liga ouro-paládio, platina, alumínio ou carbono), sobre o material, para que se estabeleça a necessária condutividade superficial imprescindível para a visualização no monitor.

O microscópio consiste de uma coluna com uma fonte de elétrons, lentes eletromagnéticas e bobinas de varredura, operando sob vácuo. A fonte de elétrons, geralmente um tipo de filamento de tungstênio, produz elétrons que são acelerados a uma energia de 1 a 40 keV, com correntes entre 10^{-6} e 10^{-12} A. As lentes eletromagnéticas, e os diafragmas possuem a função de reduzir e focalizar o diâmetro do feixe produzido pela fonte de elétrons. Já as bobinas de varredura têm a função de defletir o feixe e controlar sua varredura sobre a superfície da amostra. Ao atingir a amostra, o feixe de elétrons deve ter tamanho menor que 10 nm e corrente suficiente para formar uma imagem definida.

No microscópio eletrônico de varredura, a imagem é formada coletando-se um sinal particular em função da posição do feixe sobre a amostra. No caso da detecção de elétrons secundários, que são os formadores mais comuns de imagem, é produzido um sinal elétrico a cada ponto varrido na superfície da amostra. Ao mesmo tempo, este sinal é varrido através da tela de um tubo de raios catódicos, enquanto o brilho deste sinal é modulado por um amplificador de corrente do detector. A varredura do feixe de elétrons sobre a amostra é, portanto, sincronizada com a varredura do sinal intensificado no tubo de raios catódicos, preservando assim a correspondência espacial entre a amostra e a imagem.

Através de um acessório de espectrometria de energia dispersiva de raios-X, EDS, é possível analisar as amostras quimicamente. No EDS, quando feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos e íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro dos raios-X. A energia associada a este elétron é medida por um detector instalado no equipamento. Como os

elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no local de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes na amostra.

2.7.8 Perfilometria

A técnica de perfilometria é uma análise rápida, na qual é possível estimar a rugosidade das superfícies analisadas, além de topografias superficiais. Várias superfícies podem ser analisadas, como por exemplo, superfícies usinadas, poliméricas, filmes metálicos, entre outros. Pode-se através dessa técnica estimar a altura de degraus formados pelo processo de corrosão.

O perfilômetro é constituído por uma ponteira acoplada diretamente ao núcleo de um transformador diferencial variável linear (LVDT). As análises são realizadas a partir do movimento horizontal da ponteira sobre a superfície do substrato. Através das variações de superfície ocorre o deslocamento da ponteira verticalmente e esse deslocamento é monitorado pelo transformador diferencial. Assim o sinal elétrico na sua saída é amplificado, digitalizado, processado e mostrado em um monitor de vídeo. Para a análise de rugosidade a ponta é deslocada em um comprimento que permita ser expresso o desvio médio do perfil da amostra. Sendo esse perfil uma distribuição dos valores de altura dos picos e vales, onde se cria uma curva de distribuição de amplitudes reconhecida no perfil [83].

2.7.9 Método *fibre-to-fibre*

Para as medidas de atenuação dos guias foi usado o método *fibre-to-fibre* e o método *cut-back*. O primeiro método consiste na inserção de luz em uma extremidade do guia utilizando uma fibra óptica e o sinal ou potência transmitida, após a luz ter percorrido o guia, é medida utilizando uma outra fibra óptica que se encontra na outra extremidade do guia e está conectada a um detector.

Para as medidas de atenuação dos guias de ondas utilizou-se o método *cut-back* [84], que é um método bastante utilizado para medidas de atenuação em fibras ópticas. Este método consiste em caracterizar a potência injetada na fibra ($P_{entrada}$) e a potência que sai da

fibra ($P_{saída}$) para que se possa verificar e quantificar os parâmetros de interesse. Para isso, duas medidas são feitas, uma para a entrada e a outra para a saída sem que sejam alteradas as condições de medidas, como intensidade do sinal e acoplamento, alterando-se apenas a extensão da fibra. Desta forma, é possível considerar apenas os efeitos das potências transmitida e absorvida (atenuação).

Os passos para as medidas de atenuação dos guias de ondas através do método *cut-back* são:

1. Inicialmente faz-se a medida da potência na extremidade da saída do guia.
2. O guia é clivado (sobre o substrato), diminuindo-se seu comprimento, e a potência de saída é medida.
3. Em seguida faz-se a clivagem novamente, reduzindo-se mais uma vez o comprimento do guia e a potência é mais uma vez medida.

A atenuação do sinal é a diminuição fracional na potência óptica por unidade de distância e é calculada através das equações 2.9 e 2.10 [29].

Essa caracterização foi realizada após um estudo para melhoria das seções transversais das extremidades dos guias de ondas.

$$\alpha = -\frac{1}{L} \frac{dP}{dx} \text{ equação 2.9}$$

Integrando a equação 2.9, temos

$$\alpha = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{P_{entrada}}{P_{saída}}\right)$$

$$P_{saída} = P_{entrada} e^{-\alpha L}$$

$$10 \log_{10} \frac{P_{saída}}{P_{entrada}} = -\alpha_{dB} \quad \text{equação 2.10 ou}$$

$$\alpha(dB/cm) = \frac{10}{L_1 - L_2} \log\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

onde:

$P_{saída}$ = a potência de saída

$P_{entrada}$ = a potência de entrada

L = o comprimento da fibra ou guia

α = coeficiente de atenuação e representa a atenuação da fibra ou guia e é expresso por dB por unidade de distância (dB/km ou dB/cm).

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentados os materiais e os métodos utilizados para a produção dos guias de ondas.

O processo de fabricação desses dispositivos foi realizado com ou sem a etapa de deposição, por evaporação, de uma camada de alumínio. O objetivo era comparar se essa etapa era significativa na morfologia das paredes do guia, isto é, analisar a anisotropia, definida como o grau de verticalidade de um perfil obtido durante o processo de corrosão. Por outro lado, o processo sem a deposição da camada de alumínio implica na diminuição do tempo e do custo para produção desses dispositivos.

3.1 Materiais

A seguir são listados todos os materiais utilizados para a produção do guia de onda, incluindo suas características físico-químicas e fabricantes.

3.1.1 Polímero

A resina de poli (metacrilato de metila), marca Plexiglas tipo VO 052, fabricada pela *Rohm & Hass* foi utilizada para a produção dos filmes ópticos, para serem usados como núcleo dos guias. Todavia, esta não é uma resina de grau óptico. A estrutura monomérica está representada na Figura 3.1[85] e suas características físico-químicas são apresentadas na Tabela 3.1 [86].

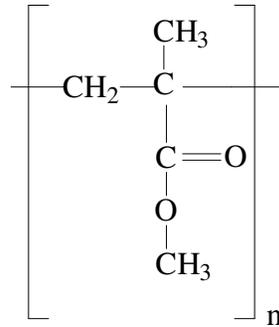


Figura 3.1: estrutura do PMMA

Tabela 3.1: Características físico-químicas do PMMA

Temperatura de transição vítrea (T _g)	105 °C
Índice de refração (<i>n</i>)	1,49
Parâmetro de solubilidade (δ)	19,0 J ^{1/2} cm ^{-3/2}
Massa específica	1,19 g/cm ³

3.1.2 Solvente

Para a produção de filme de PMMA por *spin coating*, é necessário que este polímero esteja em solução e, portanto o PMMA deve ser dissolvido em um bom solvente. Fez-se então um estudo sistemático, utilizando solventes como CHCl₃, Xileno e uma mistura de Xileno e MIBK, para a obtenção de um filme com espessura de aproximadamente 10 μm e o mais uniforme possível. A partir dos resultados apresentados no Anexo A, optou-se pelo Xileno como melhor solvente para produzir filmes de PMMA uniformes, nas condições de processo estudadas.

3.1.3 Substrato

Lâminas de Silício (Si), cujas características são apresentadas na Tabela 3.2, foram utilizadas como substrato para a construção dos guias de ondas planares. O Silício é um substrato bastante atrativo para óptica integrada devido às suas boas propriedades mecânicas e térmicas e a possibilidade de integração de circuito eletrônico no mesmo *chip*. Sistemas ópticos integrados em substratos de silício são de especial interesse devido ao seu processo tecnológico compatível com o CMOS, ou seja, semicondutor complementar metal-óxido, que é um tipo de circuito integrado onde são incluídos elementos de lógica digital, microprocessadores, entre outros [87]. Optou-se neste trabalho pelo uso do Silício como substrato visando uma integração dos guias aqui produzidos com os dispositivos atualmente existentes no mercado.

Lâminas de quatro polegadas (100 mm de diâmetro) foram clivadas em quadrados de 3,5 cm x 3,5 cm. Após a etapa de deposição da camada de PMMA elas foram novamente clivadas em dimensões de 1,5 cm x 1,5 cm aproximadamente. Essa dimensão foi escolhida tendo como base a máscara para transferência do padrão, cuja dimensão é de 2,5 cm x 2,5 cm e é formada por quatro quadrantes de aproximadamente 1cm x 1 cm cada um.

Tabela 3.2: características das lâminas de Si

Marca	<i>Silicon Quest</i>
Resistividade	1-10Ω.cm
Diâmetro	4 polegadas
Espessura	500-550 μm
Orientação cristalográfica	<1-0-0>
Tipo	p
Dopante	boro

3.1.4 Gás

Como mencionado anteriormente, a casca (*cladding*) da parte inferior e superior do núcleo guia de onda é produzida através da técnica de polimerização por plasma, utilizando o gás CHF_3 , trifluorometano, fabricado pela *Matheson*. Optou-se pelo gás CHF_3 devido à sua disponibilidade no Laboratório de Microeletrônica, além de apresentar uma razão F/C bastante adequada para proporcionar a polimerização de filmes parcialmente fluorados.

3.1.5 Alumínio

O alumínio usado como máscara metálica é produzido pela *Balzers* e possui alta pureza, de 99,999%. Outros materiais, como cromo, ouro, entre outros poderiam ser utilizados, porém optou-se pelo alumínio devido ao baixo custo.

3.1.6 Fotoresiste

As resinas, chamadas de fotoresinas ou fotoresistes amplamente utilizadas em microeletrônica, são compostas por materiais orgânicos à base de polímeros e fotodegradáveis quando expostas à radiação ultravioleta (UV). Há dois tipos de fotoresistes: os negativos e positivos. O fotoresiste negativo é solúvel em uma solução removedora, denominada de removedor, e durante a exposição ao UV ocorre polimerização e como consequência a resina torna-se insolúvel nessa solução. Já o fotoresiste positivo é um polímero insolúvel na solução removedora e quando exposto ao UV ocorre a fotodegradação passando a ser solúvel.

Os fotoresistes positivos são à base da resina polimérica *novolak* (Figura 3.2) e *diazonaphthaquinone – novolak*, ou seja, compostos basicamente por dois componentes e um solvente: matriz (resina *novolak* – polímero); sensibilizador (*DNQ* – *diazonaphthaquinone* – inibidor de dissolução) e solvente. A matriz tem como função fornecer as propriedades físicas requeridas do fotoresiste, sendo responsável pela proteção oferecida pela máscara de fotoresiste durante o processo de corrosão. O *DNQ* tem como

função alterar a taxa de dissolução da resina em ambiente aquoso, o que ocorre devido à sua estrutura molecular que se modifica através da exposição ao UV, como é representado na Figura 3.3. O solvente tem como finalidade controlar a viscosidade da resina proporcionando um bom espalhamento e como consequência produzindo filmes uniformes e finos [88].

Nesse trabalho utilizou-se a fotoresina positiva AZ[®] 1518, fabricada pela *Hoechst*, que é à base de *novolak*. O solvente que compõe o AZ[®] 1518 é o acetato de metoxipropil, de coloração castanho claro [89].

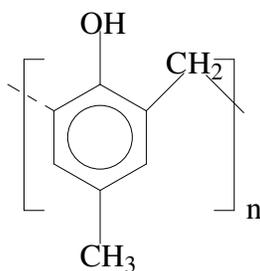


Figura 3.2: resina *novolak* [88]

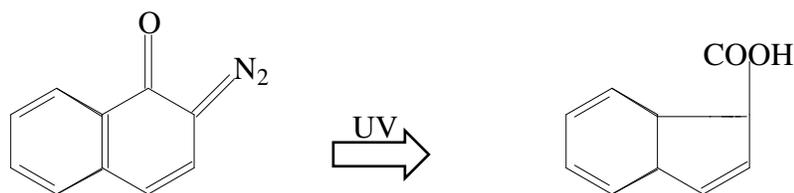


Figura 3.3: modificação do DNQ após a exposição ao UV [88]

O fotoresiste AZ 1518[®] apresenta índice de refração de 1,6409 em $\lambda=633$ nm.

3.2 Métodos

A seguir é apresentada a metodologia para a produção do guia, desde a limpeza do substrato até a caracterização das perdas ópticas.

Foi realizado um planejamento fatorial experimental (FED) 2^2+1 para definição da espessura do filme de PMMA (Anexo A), como mencionado na seção 3.1.2. O Planejamento fatorial de experimentos (FED) é uma ferramenta importante para realizar estudos com vários fatores e níveis simultaneamente através de um número mínimo de experimentos. Essa técnica auxilia na obtenção de informações significativas sobre os fatores em estudo e suas variáveis de resposta, determinando também a significância da interação entre os fatores [90]. Para a deposição do *cladding* foram testadas algumas condições já estudadas por Padilha [25]

3.2.1 Limpeza do substrato (lâminas de Si)

No processo de micro-fabricação é de fundamental importância que o substrato contenha a menor quantidade possível de impurezas. Foi feita uma limpeza padronizada denominada RCA, descrita no Anexo B [91], para remover gordura, metais e dissolver íons alcalinos e hidróxidos de Fe, Al e Mg.

Em relação à variação da rugosidade do substrato (Si) após a limpeza, foi feito um estudo por Nogueira [92] e observou-se que após a etapa de limpeza com H₂O, H₂O₂ e NH₄OH ocorre o crescimento de uma camada de óxido, que devido à sua irregularidade promove um aumento da rugosidade superficial. Porém, após a etapa com ácido fluorídrico (HF), essa camada é removida e a rugosidade passa a ser próxima à rugosidade da lâmina de silício sem o processo de limpeza.

3.2.2 Processo de deposição do filme parcialmente fluorado

Os filmes depositados por plasma, *cladding* inferior e superior do guia de onda, foram depositados utilizando um reator ENIRF de radiofrequência (r.f) 13,56 MHz, com placas paralelas, modelo ACG 3PT Serial 587, representado na Figura 3.4 do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica de São Paulo. Esse reator possui um sistema que utiliza água para refrigeração dos eletrodos que são de alumínio com 240 mm de diâmetro. A câmara do reator é de aço inoxidável. O sinal de radiofrequência utilizado para gerar o plasma é obtido de uma fonte RFX-600 da *Advanced Energy* e com potência máxima de 600 watts. A entrada do gás está situada na parte superior da câmara. Já a parte inferior possui sulcos circulares, Figura 3.4 b, com a função de encaixar e nivelar as amostras de lâminas de Si.

Tendo como referencial o estudo de Padilha [25], no qual foram obtidos filmes poliméricos parcialmente fluorados sobre substratos de PMMA com espessuras da ordem de 1,5 μm em condições de pressão de 700 mTorr e tempo de plasma de 40 minutos, realizou-se alguns testes para verificar a espessura do filme polimerizado por plasma sobre substrato de Si [14]. Estes testes foram realizados nas condições de plasma apresentadas na Tabela 3.3.

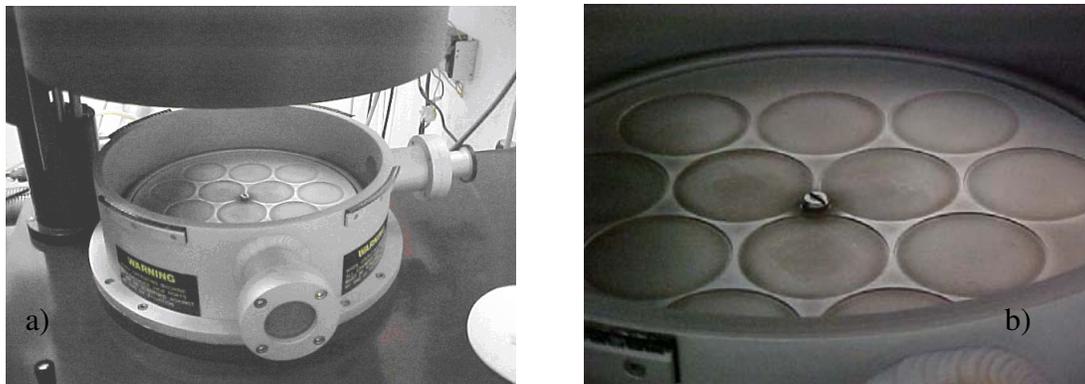


Figura 3.4: a) reator de plasma; b) detalhe do eletrodo inferior.

Tabela 3.3: condições de processo para a deposição do filme fluorado por plasma

<i>Variáveis de processo</i>	<i>nível inferior (-1)</i>	<i>ponto central (0)</i>	<i>nível superior (+1)</i>
pressão (torr)	0,3	0,5	0,7
tempo (min)	20	30	40

A potência do reator foi mantida a 120 W devido ao estudo realizado por Giacon [22], em que a potência não era um fator significativo em função da modificação da superfície, analisada por medidas de ângulo de contato, sobre os filmes polimerizados por plasma. O fluxo do gás CHF₃ foi mantido constante a 20 sccm. A Figura 3.5 mostra um esquema da deposição por plasma sobre o substrato de Si.

Visando a diminuição do tempo de plasma e como consequência, redução de custos, optou-se pela condição de 700 mTorr e 20 min, na qual foram obtidas espessuras em torno de 0,6 µm, que são bastante adequadas para construção de guias de onda com núcleos próximos a 14 µm.



Figura 3.5: deposição do polímero parcialmente fluorado pela técnica de plasma

3.2.3 Secagem da resina polimérica (PMMA)

O PMMA passou por um processo de secagem para a retirada de possível umidade devido ao período de estocagem. Esse procedimento foi realizado seguindo a recomendação do fabricante [93], ou seja, fez-se a secagem do PMMA em estufa a temperatura de 70 °C

por 8 horas. O teor de umidade encontrada nessa resina foi de 0,38 % e após a secagem a umidade residual foi de 0,026 % [22].

3.2.4 Preparação da Solução

Conforme os resultados apresentados no Anexo A e desejando-se produzir filmes mais espessos optou-se pela concentração de 25% de sólidos da solução e rotação do *spinner* de 800 rpm.

A concentração da solução foi obtida através da equação do Título, representada pela equação 3.1 [94].

$$\tau = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (\text{equação 3.1})$$

onde:

τ = Título

m_1 = massa do soluto (g)

m_2 = massa do solvente (g)

Pesou-se o soluto e solvente. Em seguida, o soluto foi sendo adicionado lentamente ao solvente que se encontrava em um béquer sobre uma placa aquecida à temperatura de aproximadamente 60°C. Através de agitação magnética a solução foi totalmente homogeneizada após o período de 8 horas. O béquer permaneceu vedado durante esse processo, para que as perdas por evaporação do solvente fossem minimizadas. Após a homogeneização a solução foi pesada novamente e não foi constatada perda de massa. Retirou-se três alíquotas (2 ml) dessa solução para posterior verificação do teor de sólidos. A seguir, esta foi armazenada em um frasco de vidro e mantida à temperatura ambiente. Salienta-se que, após a preparação, estas soluções foram utilizadas no período máximo 24 horas, evitando assim variações de concentração.

3.2.5 Processo de deposição do filme de PMMA

Para a deposição do filme de PMMA foi utilizada a técnica de *spin coating*. Esta técnica, representada na Figura 3.6, consiste na deposição de uma solução polimérica, soluto + solvente, sobre a superfície de um substrato, que está conectada ao prato giratório do *spinner* através de um sistema a vácuo (Figura 3.6 a). Após a deposição da solução, esse prato é acionado por um motor com rotação numa dada velocidade angular e em um tempo determinado (Figura 3.6 b). Desse modo, a solução se espalha e o solvente é evaporado formando um filme polimérico (Figura 3.6 c), cuja espessura é função das seguintes variáveis: concentração da solução, velocidade do *spinner* e taxa de evaporação do solvente [105]. Esta técnica é muito utilizada para formação de filmes finos, sendo um processo simples para a rápida formação de filmes uniformes sobre vários substratos [105], [95]. É também bastante utilizada na microeletrônica, ou seja, no processo de fotolitografia.

Após a preparação da solução, descrito na seção 3.2.4, produziu-se o filme de PMMA para ser o núcleo do guia. Portanto, a deposição foi feita sobre o filme parcialmente fluorado depositado por plasma, ou seja, o *cladding* inferior do guia.

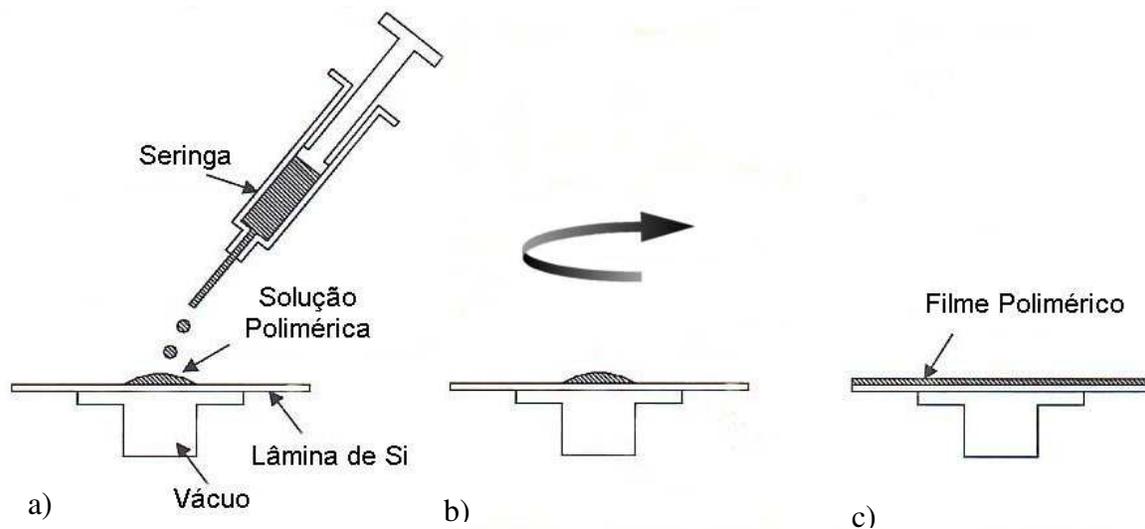


Figura 3.6: Etapas do processo de spin coating de um filme polimérico sobre Si [72].

Para a deposição do filme de PMMA utilizou-se o *Spincoater* modelo PWM32, da *Headway Research Inc.* que se encontra no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem do Instituto de Química da Unicamp. O procedimento adotado para a produção do filme de PMMA é descrito a seguir:

1. O substrato (Si+filme fluorado) de dimensões 3,5 cm x 3,5 cm foi colocado sobre o prato giratório.
2. Em seguida, o volume 1,5 ml da solução, medido por uma proveta, foi derramado sobre esse substrato, cobrindo aproximadamente 70% da lâmina.
3. Acionou-se o motor nas condições de 800 rpm em 30 s.
4. Após a deposição, as lâminas foram colocadas em uma placa à 50 °C por um período de 7 horas, ou seja, até que a massa permanecesse constante, indicando assim que todo o solvente havia se evaporado.
5. Deste modo, o conjunto constituído pelo Si + polímero parcialmente fluorado + PMMA está pronto para o processo de fotolitografia, permanecendo armazenado em dessecador até o seu uso.

A Figura 3.7 é um esquema da deposição do filme de PMMA sobre o substrato composto pela lâmina de Si e filme parcialmente fluorado (Pol. Fluorado).

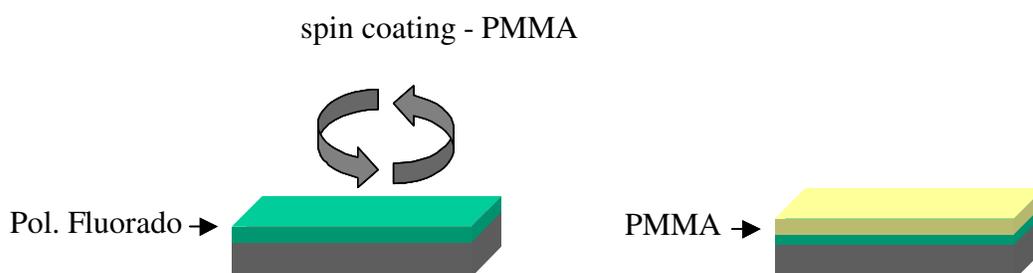


Figura 3.7: Deposição do filme de PMMA pela técnica de *spin coating* sobre filme parcialmente fluorado.

3.2.6 Deposição do Alumínio

A etapa de deposição da camada de alumínio é ilustrada na Figura 3.8. A máscara metálica de alumínio foi depositada através do processo de evaporação térmica. Esse processo é realizado a vácuo e consiste na evaporação através de aquecimento, por meio de resistências elétricas, do material a ser depositado. A evaporação é um processo rápido pelo qual filmes com alto grau de pureza e estruturas bem conhecidas são produzidos sem causar danos aos substratos. Filmes com alta pureza são importantes na produção de sensores eletroquímicos e químicos [96].

Após a pesagem de 0,582 g, o alumínio é colocado em um cadinho de tungstênio preso nos eletrodos da câmara de evaporação (*Varian*). A temperatura do cadinho chega a 600°C. Em seguida os substratos nos quais serão depositados os filmes de alumínio são colocados em porta-amostras. O tempo de processo é de aproximadamente 10 min. A metalização ocorre entre 300 e 350 A. Usa-se N₂ para a quebra do vácuo (10⁻⁶ Torr) evitando que ocorra oxidação ou que partículas de impurezas entrem na câmara.



Figura 3.8: Etapa de deposição do filme de Alumínio sobre o filme de PMMA

3.2.7 Fotolitografia

O processo de fotolitografia é composto por várias etapas: aplicação do fotoresiste; evaporação do solvente; alinhamento e exposição; revelação e cura completa do fotoresiste.

Ao ser aplicado o fotoresiste sobre a camada de alumínio, o processo de fotolitografia passa a ser composto pela etapa de corrosão úmida do alumínio.

i. Aplicação do Fotoresiste

Nesta etapa, através da técnica *spin coating* nas condições de 3.000 rpm e tempo de 30 s, o fotoresiste AZ[®] 1518 (Figura 3.9) é depositado sobre o filme de PMMA formando um filme de 2,08 µm, de acordo com o fabricante [89]. As mesmas condições são seguidas quando o fotoresiste é depositado sobre a máscara de alumínio (Figura 3.10).

ii. Evaporação do solvente.

Nessa etapa, chamada de *prebake*, controla-se o volume de solvente e promove o aumento da adesão e o alívio da tensão mecânica produzida pelo processo de produção de filme por *spinner*. É uma etapa importante, de acordo com Moreau (apud Nemer), uma vez que afeta significativamente a velocidade de revelação, resolução, adesão e também erosão do fotoresiste não exposto durante a revelação [97]. Nesta etapa, estão envolvidas: difusão do solvente para a superfície do filme, evaporação e o transporte do vapor de solvente [98]. Para esse processo podem ser usadas estufas ou placas de aquecimento, de acordo com o fabricante, variando as condições de processo como temperatura e tempo [89]. Isso é devido à diferença de mecanismo de evaporação que ocorre nesses dois equipamentos, ou seja, na estufa o aquecimento ocorre da superfície para o interior do filme, provocando durante o processo o aparecimento de uma camada superficial com baixa concentração de solvente. Na placa quente ocorre o aquecimento da lâmina, e esta aquece o filme, ou seja, o aquecimento ocorre da interface do filme com a lâmina para a superfície [97]. É importante que as condutividades térmicas e as espessuras dos materiais envolvidos sejam consideradas para o estabelecimento de tempo e temperatura de processo.

O fabricante sugere temperatura de *prebake* em torno de 100 a 110 °C no tempo de 45 s. No presente estudo optou-se pelas condições de temperatura de 100 °C e 1 min, quando o fotoresiste estava sobre o filme de PMMA (Figura 3.8). Este procedimento é baseado nos estudos de Oliveri [66], cujo guia de onda foi produzido com núcleo de PMMA. Porém quando o fotoresiste foi depositado sobre a máscara de alumínio o *prebake* foi feito em estufa na temperatura de 50° C por 30 min (Figura 3.9). Essa condição foi

usada devido à presença de trincas na superfície polimérica a temperaturas mais elevadas no *prebake*, em amostras com máscaras de alumínio. Esses resultados são mostrados no item 4.6.1, Capítulo 4.

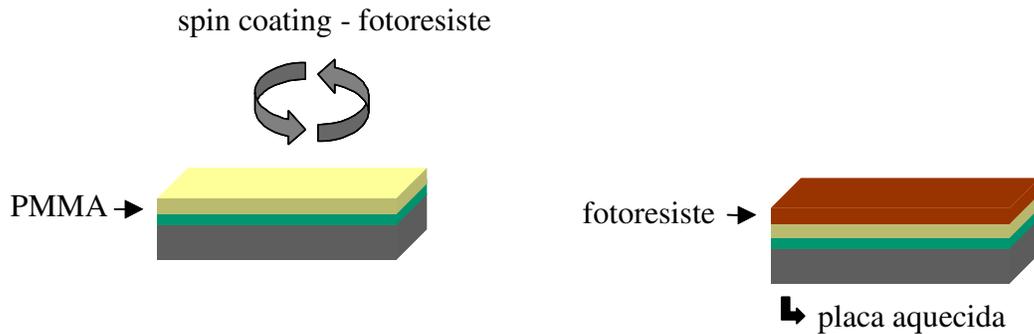


Figura 3.9: Deposição do fotoresiste sobre o PMMA pela técnica de *spin coating*

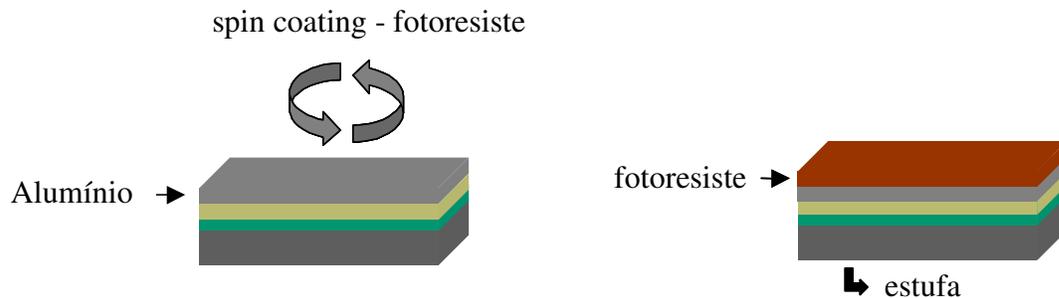


Figura 3.10: Deposição do fotoresiste sobre o Alumínio pela técnica de *spin coating*

iii. Exposição do fotoresiste.

Após o *prebake* é realizada a despolimerização do fotoresiste por luz ultravioleta. Esse processo é semelhante para as amostras produzidas sem e com alumínio. Nesta etapa, uma máscara (Figura 3.11) contendo o padrão a ser transferido é usada. Essa máscara é composta por quatro quadrantes que por sua vez são compostos por linhas de cromo (linhas brancas na figura) e outra região de vidro (região escura na figura) que permite a passagem

da luz, provocando a degradação do fotoresiste. Foi utilizado apenas o quadrante (a) composto por 3 conjuntos de guias variando de 10 a 100 μm de largura. A opção por esse quadrante deve-se ao maior número de guias com a mesma geometria, o que poderia facilitar a caracterização óptica através do método *cut-back*.

O processo de alinhamento da máscara com a amostra e aplicação da luz ultravioleta é feito através de uma foto alinhadora de marca Karl Suss, modelo MJB₃ (Figura 3.12). A fonte de UV é uma lâmpada de 350 Watts, o comprimento de onda 365 nm para fotoresiste positivo [99] e o tempo de aplicação é de 15 s. Essa etapa está representada na Figura 3.13.

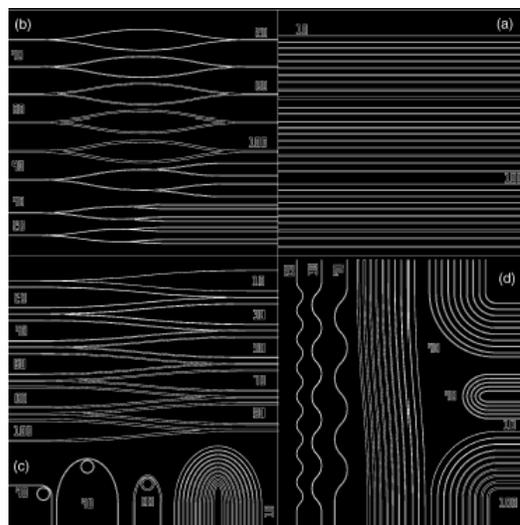


Figura 3.11: Diagramas da máscara de fotolitografia usada na fabricação do guia de onda por radiação UV: (a) estruturas com larguras de 10 a 100 μm ; (b) estruturas para dispositivos ópticos *Mach-Sehnders* e *Y-branch*; (c) e (d) estruturas baseadas em curvas *S-bend* e semicírculos.

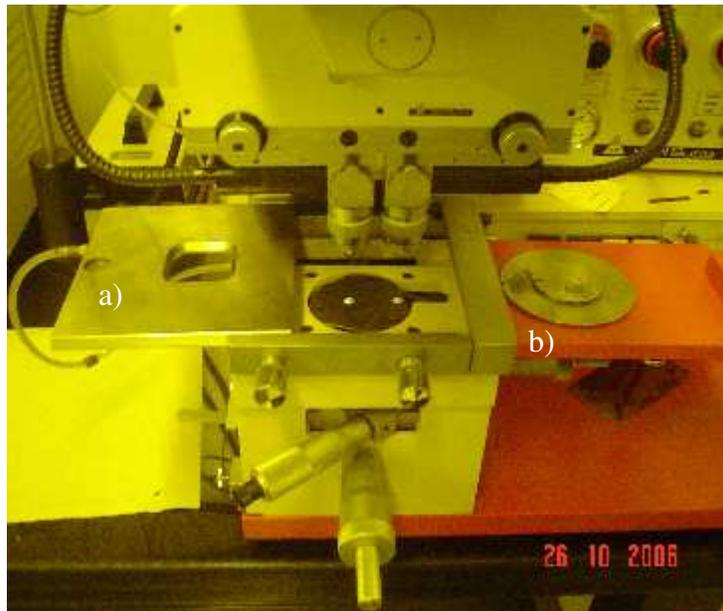


Figura 3.12: Visualização da foto alinhadora: a) local onde é colocada a máscara; b) local onde é colocada a amostra; c) após o alinhamento de a) e b) aplica-se a luz ultravioleta.

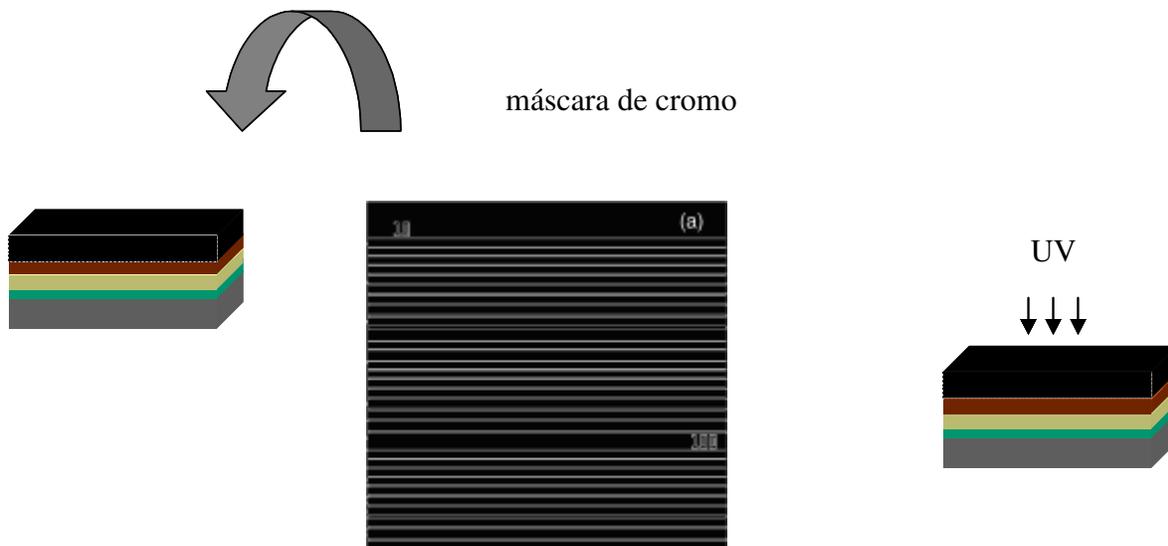


Figura 3.13: Alinhamento da máscara e aplicação de UV sobre a amostra produzida sem alumínio.

iv. Revelação

Na próxima etapa (Figura 3.14) retira-se a máscara de fotolitografia (Figura 3.14 a) e a amostra é colocada em uma solução contendo um revelador diluído em água deionizada na razão 1:3 (Figura 3.14 b) durante aproximadamente 30 s. O revelador usado é o AZ[®] 351B, à base de hidróxido de sódio, também fabricado pela *Hoescht* e tem a função de retirar a região do fotoresiste que foi despolimerizado pelo ultravioleta (Figura 3.14 c).

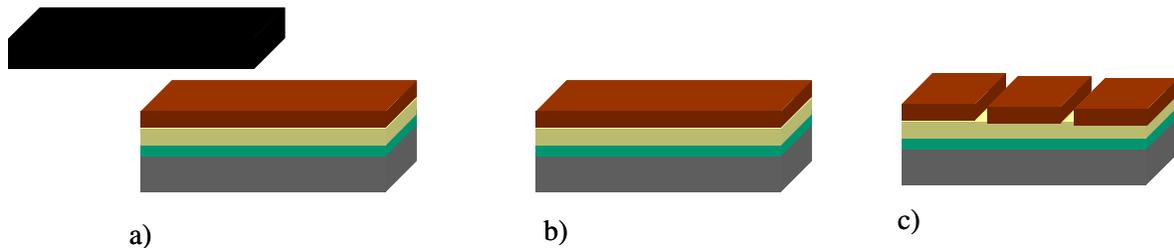


Figura 3.14: a) retirada da máscara; b) amostra é colocada no revelador; c) amostra após a revelação, na qual a região despolimerizada pelo revelador é retirada.

v. Corrosão úmida do Alumínio.

Para que o padrão seja transferido para o núcleo do guia de amostras produzidas com máscara de alumínio, deve ser incluída a etapa de corrosão desse material, ou seja, o padrão deve ser transferido primeiramente para o alumínio. Essa transferência é feita através de um processo de corrosão úmida em uma solução composta por ácido fosfórico, ácido nítrico e água à 40°C por 5 min. Esse processo é ilustrado na Figura 3.15.

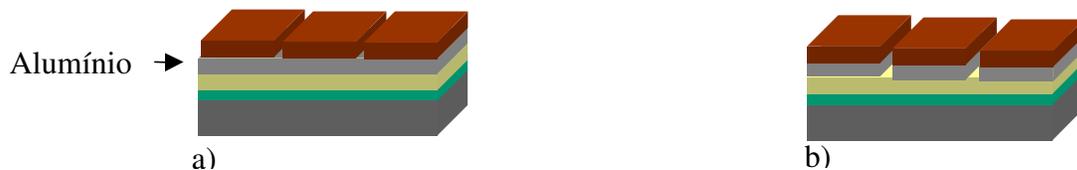


Figura 3.15: Corrosão úmida do alumínio (a); padrão transferido para a camada de alumínio (b)

vi. Cura completa do fotoresiste (*postbake*)

Após a etapa de revelação segue-se o *postbake*. Nessa etapa ocorre a cura completa do fotoresiste, através da evaporação do solvente remanescente no filme e os produtos voláteis decorrentes da etapa de revelação, promovendo uma melhor aderência do filme à superfície do substrato e aumentando sua rigidez mecânica. Essa é uma etapa importante do processo, uma vez que o processo de cura está diretamente ligado à resistência do filme de fotoresiste ao processo de corrosão (RIE).

As condições de *postbake* recomendadas pelo fabricante são temperaturas entre 110 °C e 130 °C por 50 segundos em placa aquecida ou 30 minutos em estufa [89]. Nas amostras compostas sem a camada de alumínio optou-se por seguir as condições usadas por Oliveri [66], ou seja, 100 °C por 60 s em placa aquecida. Para as amostras compostas por alumínio, devido às trincas observadas na superfície polimérica à temperaturas mais altas, fez-se o *postbake* utilizando as mesmas condições do *prebake* (50°C por 30 min).

3.2.8 Corrosão por íon reativo (RIE)

O reator utilizado para o processo de corrosão é o mesmo que foi usado na etapa de polimerização, porém o gás utilizado nesse processo é o O₂. Nessa etapa o fotoresiste, que não sofreu degradação após a exposição e revelação, é retirado juntamente com a região do PMMA que está exposta (Figura 3.16). Para as amostras que contém alumínio (Figura 3.17), após o RIE é necessário que essa camada seja retirada e isso é possível através da corrosão úmida desse material, nas mesmas condições utilizadas na primeira corrosão úmida. Após essa etapa o padrão é transferido para o PMMA, ou seja, o núcleo do guia está pronto.

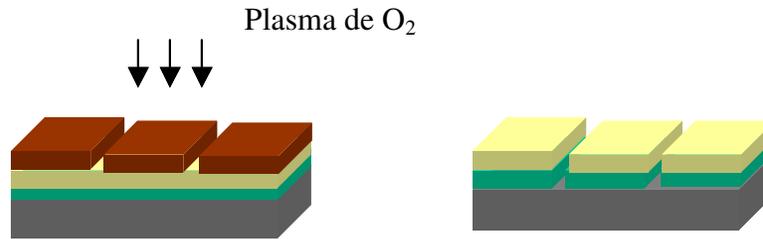


Figura 3.16: Representação da etapa RIE para guias ópticos produzidos sem a camada de alumínio

As condições de processo de RIE foram escolhidas de acordo com estudo realizado por Arashiro [72], ou seja, potência de 120 watts, pressão de 100 mtorr e fluxo de 20 sccm. O tempo de corrosão foi de 33 minutos.

As condições estudadas no trabalho de Oliveri [66] para o processo RIE (200 mtorr, 40 W, 12 min, 15 sccm) também foram testadas nesse trabalho, porém não houve reprodutibilidade. Isso pode estar relacionado com a diferença nas dimensões do reator (volume) e dos eletrodos, pois mesmo sendo este um reator de rádio frequência de placas paralelas, as características dimensionais podem influenciar [13].

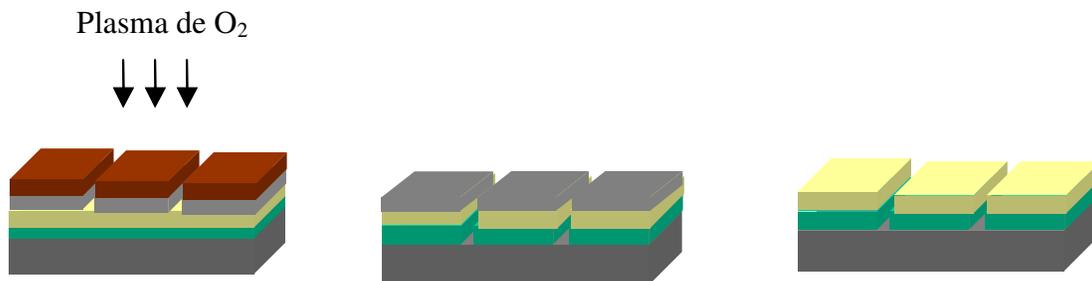


Figura 3.17: Representação da etapa RIE para guias ópticos produzidos com a camada de alumínio

Finalmente, após o processo de RIE o *cladding* superior do guia é depositado através do processo de polimerização por plasma, nas condições descritas no item 3.2.2 (Figura 3.18).

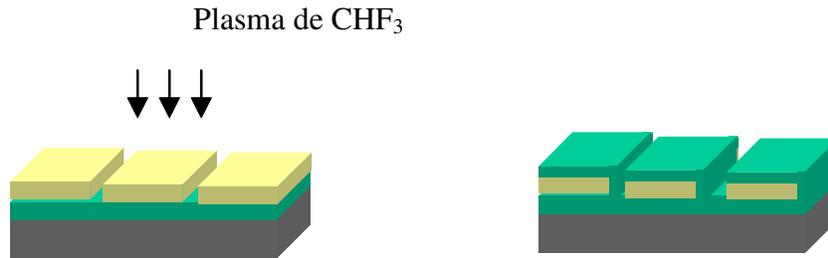


Figura 3.18: Etapa de deposição do *cladding* superior do guia óptico.

3.2.9 Processo de clivagem

A caracterização óptica dos dispositivos planares requer o acoplamento de fibras ópticas aos guias de ondas. Para que este acoplamento seja eficiente é necessário que as faces dos guias, nas seções de entrada e saída do sinal, sejam bem polidas para minimizar as perdas por acoplamento.

O polimento utilizando lixas de granulometrias variadas (400, 600 e 1200 *mesh*) foi testado inicialmente, não se apresentando satisfatório, uma vez que esse processo danificava grande parte dos guias contidos em uma amostra. Assim, após a finalização do guia optou-se apenas pela clivagem das bordas.

Em microeletrônica é comum a utilização de clivagem através de pontas diamantadas, seguida por um processo de polimento. Nesse trabalho optou-se pelo uso de um cortador de vidro composto por uma roda de Tungstênio, da *Mitsuboshi*, muito utilizado para corte de vidros. Esse clivador não é recomendado para corte de substratos que sejam usados posteriormente como substrato ativo, uma vez que ele possui um reservatório composto por querosene, que segundo o fornecedor tem como função a lubrificação da roda de Tungstênio [100]. A clivagem é realizada na região não polida da lâmina de silício, evitando assim o contato direto do querosene com os guias poliméricos, porém existe a presença de vapor desse solvente, no meio, já que o querosene é bastante volátil.

Fez-se uma comparação através da microscopia óptica de lâminas de silício utilizando a ferramenta de tungstênio e de diamante. Os resultados são mostrados no

Capítulo 4, item 4.6.4, e é possível observar que superfícies de silício cortadas com o cortador de vidro apresentam melhor uniformidade.

3.3 Caracterizações dos filmes e guias de ondas poliméricos.

A seguir são apresentadas as características dos equipamentos utilizados nesse trabalho para caracterização dos filmes e do guia como produto final.

3.3.1 FTIR-ATR - espectroscopia no infravermelho

As superfícies do guia foram caracterizadas utilizando um espectrofotômetro *Bruker modelo Equinox 55* que se encontra no Laboratório de Química Analítica do CPP da Rhodia Poliamida e Especialidades. Um acessório de refletância total atenuada (ATR) da PIDE MIRacle acoplado ao FTIR foi utilizado para as análises de superfície dos filmes fluorados. Esse acessório é composto por um cristal de seleneto de zinco (ZnSe) com índice de refração de 2,4, ângulo de penetração de 45° e com diâmetro de 2 mm, o que possibilita a análise de pequenas áreas de amostras sem tratamento prévio [76]. Para as análises de regiões específicas dos guias de ondas também foi utilizado um acessório composto por uma objetiva com ATR. Este acessório possui uma ponta com cristal ATR de 100 µm de área de contato que permite analisar regiões de amostras de difícil acesso [101]. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras.

3.3.2 Gravimetria

A gravimetria foi usada para medir indiretamente as espessuras do *cladding* inferior e o filme de PMMA depositado por *spin coating* (núcleo). O procedimento está descrito no Anexo C.

Para essa caracterização usou-se uma balança analítica de precisão 10⁻⁵g *Sartorius, modelo BP 211D*, do Laboratório do Grupo de Tensoativos e Polímeros, da Universidade

Estadual de São Paulo. As medidas de massa foram feitas em uma sala com umidade relativa de 60% e temperatura de 21 °C.

3.3.3 Interferometria

As espessuras do cladding inferior do guia foram obtidas em um interferômetro *Rudolph-FTM* do Laboratório de Microeletrônica do Centro de Componentes Semicondutores da Unicamp, com área do feixe de luz de 12 mm². Espessuras de 0,3 a 4 μm podem ser obtidas de materiais com n de 1 a 9,999 no comprimento de onda de 632,8 nm.

As medidas foram realizadas em cinco pontos para cada amostra, ou seja, uma medida na parte central e as outras nas extremidades. Como para essa análise é necessário saber o n do filme, optou-se por usar os valores encontrados na técnica acoplamento por prisma, ou seja, 1,40.

3.3.4 Elipsometria

A elipsometria foi usada para caracterização do n do *cladding* inferior, bem como do filme de PMMA. O equipamento é o *Rudolph - Auto El Technologies, Inc*, com laser Hélio-Neônio, cujo comprimento de onda é de 632,8 nm, do Laboratório de Microeletrônica do Centro de Componentes Semicondutores da Unicamp. Nesse equipamento obtém-se os valores de Δ e ψ e através desses valores o programa *Dafibm* faz os cálculos para a obtenção do n e espessura do filme.

3.3.5 Acoplamento por prisma utilizando Metricon

Para a caracterização da espessura e n do filme fluorado de PMMA utilizou-se a técnica de acoplamento por prisma através do equipamento *Metricon modelo 2010 Prism Coupler*, do Laboratório de Materiais Vítreos e Propriedades Ópticas do Instituto de Física Gleb Wataglin da Unicamp. Esse equipamento possui 3 laser nos comprimentos 632,8,

1305 e 1536 nm. As medidas foram feitas nos 3 comprimentos disponíveis e em apenas um ponto para cada amostra.

3.3.6 Perfilometria

O perfilômetro mecânico *Dektak, Modelo 6M*, Veeco do Laboratório de Microeletrônica do Centro de Componentes Semicondutores da Unicamp foi usado com o intuito de comparar a rugosidade dos filmes de PMMA obtidos utilizando vários solventes, como CHCl_3 , Xileno e MIBK +Xileno. Esse equipamento possui uma ponteira de diamante que se desloca ao longo de uma linha reta, percorrendo distâncias de 50 a 30.000 μm sobre a superfície dessas amostras. Para esse estudo, a ponteira percorreu 5.000 μm na região central das amostras por um período de 30 s e com resolução vertical de 655 $\text{k}\text{\AA}$. Para filmes finos, utiliza-se a escala de 65 $\text{k}\text{\AA}$ e para filmes espessos ou amostras muito ásperas, utiliza-se a escala de 2.620 $\text{k}\text{\AA}$.

A técnica de perfilometria também foi utilizada para verificar a altura do núcleo do guia de onda produzido após o processo de corrosão (RIE). O perfilômetro *Alpha-step 500* foi usado para essa medida por se encontrar no mesmo local onde o processo por RIE é realizado, ou seja, no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica de São Paulo.

3.3.7 Microscopia Óptica

Imagens de todas as etapas do processo de fabricação dos guias ópticos poliméricos, como deposição do filme fluorado sobre o Si, do filme de PMMA, etapas da fotolitografia, RIE e deposição do *cladding* superior foram feitas utilizando o microscópio óptico WPD 10xm Reichert – Austrália do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica de São Paulo. Como esse microscópio não possui câmara digital optou-se por adaptar manualmente uma máquina digital da marca Sony, modelo *Cyber-shot*, 3.2 mega pixels.

A técnica de microscopia óptica permitiu observar a superfície dos guias após todas as etapas de produção como corrosão, polimerização entre outras.

3.3.8 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies dos filmes produzidos por polimerização por plasma, *spin coating* bem como as estruturas dos guias foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura. O equipamento usado foi o LEO, modelo LEO 440i, do Laboratório de Uso Comum (LUC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Amostras de 0,5 por 0,5 cm foram colocadas no porta-amostras e após a metalização com uma liga de ouro e paládio estas foram analisadas. As imagens foram obtidas utilizando tensão de 10 KV e corrente de 100 pA. Através da técnica de EDS foi possível fazer a caracterização química dos elementos presentes nos filmes por meio da identificação de raios-X característicos emitidos, nas condições de 20 KV e 600 pA.

Os guias de ondas também foram analisados após a fratura da lâmina. Essas análises foram realizadas utilizando porta-amostra especial, no qual a amostra foi posicionada a 90°, permitindo visualizar a seção transversal dos guias.

3.3.9 Caracterização óptica do guia de onda

A caracterização óptica foi realizada em uma bancada óptica, representada pela Figura 3.19, composta por uma fonte de luz (a), ou seja, um laser He-Ne (*Newport*, modelo ULM-TILT), cujo comprimento de onda é 632,8 nm e potência 20 mW; detector também da *Newport Photonics Test System*, modelo 8200 (b); fibras comerciais de entrada (c) e saída (d), de 125 μm de diâmetro e sistema de posicionamento preciso multi-eixos (*Newport*) com função de alinhamento do sistema óptico (f). Essa bancada óptica está montada sobre uma mesa com sistema antivibratório.

A primeira fibra óptica (c) corresponde ao meio onde a potência luminosa injetada pelo emissor de luz é guiada e transmitida até o guia de onda, que se encontra sobre o porta-amostra (g). A segunda fibra (d) é utilizada para guiar a luz que sai do guia de onda até o fotodetector. Um microscópio óptico é utilizado para auxiliar o acoplamento fibra-guia, com o propósito de facilitar o acoplamento.

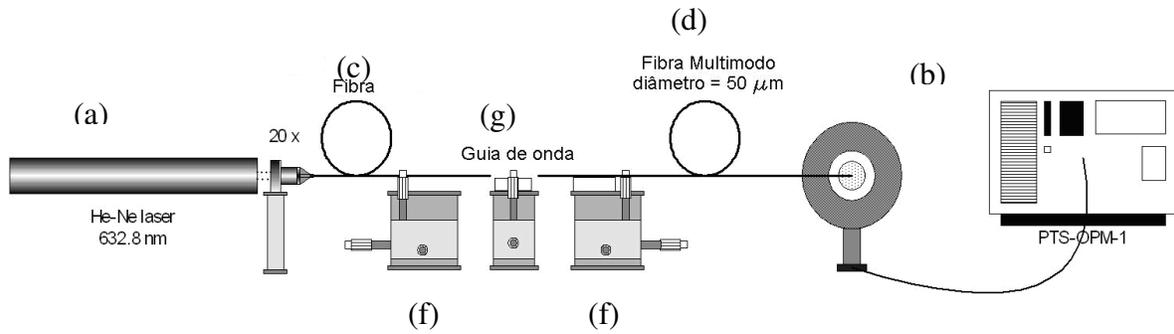


Figura 3.19 - representação esquemática da bancada óptica [72]

Nesse tipo de caracterização alguns cuidados devem ser tomados na preparação da amostra. Como os guias de ondas são planares e estão sobre substratos de silício, é importante que os guias estejam o mais próximo da borda possível, para que quando a luz for injetada, as perdas por acoplamento sejam minimizadas. Em geral, o n do meio de lançamento da luz (fibra) será diferente do n do núcleo, porém isto afetará apenas uma parte da luz acoplada no guia [12].

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUÇÕES

Nesse trabalho foram produzidos guias de ondas utilizando dois processos. O primeiro com a deposição de uma máscara de alumínio e o outro sem a deposição dessa máscara. A deposição da máscara de alumínio ou ainda de cromo é bastante comum quando dispositivos inorgânicos são produzidos e é empregada quando esta camada é usada como material de contato, uma vez que estes são materiais condutores. Outro fator importante diz respeito à fotolitografia, pois no processo de fotogração sobre materiais de óxido de nitreto, por exemplo, é necessário que haja uma máscara mais resistente que o fotoresiste, ou seja, uma máscara com função de proteção. Essa máscara passa a ser necessária uma vez que as condições de corrosão por oxigênio de materiais inorgânicos atacam rapidamente o fotoresiste.

A seguir são apresentados os resultados obtidos para a produção do guia de onda utilizando materiais poliméricos.

4.1 Obtenção da camada fluorada através do processo de polimerização por plasma.

De acordo com estudo realizado por Padilha [25], optou-se por explorar as condições de pressão de gás variando de 300 a 700 mTorr e tempo de 20 a 40 minutos. Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados de espessura obtidos através das técnicas de gravimetria, acoplamento por prisma e interferometria, de acordo com as condições de processo (tempo de plasma e pressão).

Nota-se que as técnicas utilizadas para medidas de espessura são concordantes. Através da gravimetria, que é uma técnica simples e de baixo custo, é possível obter bons resultados.

A primeira condição testada foi a condição de 700 mTorr e 40 min. Guias com geometria curvilínea foram produzidos utilizando a máscara representada na Figura 4.7 1a),

porém foram realizadas apenas análises qualitativas, pois nessa etapa do trabalho o objetivo era melhorar a interface de acoplamento entre o guia e a fibra óptica, para posteriormente caracterizá-lo em relação à atenuação.

Tabela 4.1: espessuras dos filmes fluorados depositados por plasma sobre substrato de Silício em diferentes condições de processo

<i>Tempo (min)</i>	<i>Pressão (mTorr)</i>	<i>Espessura (μm) gravimetria</i>	<i>Espessura (μm) Acoplamento (λ= 632,8 nm)</i>	<i>Espessura (μm) Interferometria (λ= 632,8 nm)</i>
20	300	0,45	0,4893	0,5085 ± 0,008
40	300	0,96	1,0771	1,0650 ± 0,010
20	700	0,69	0,7477	0,7825 ± 0,002
40	700	1,63	1,6700	1,6595 ± 0,011
30	500	0,89	0,8745	0,9095 ± 0,005
30	500	0,97	0,9645	1,0030 ± 0,004

Após os primeiros experimentos, optou-se pela condição de 700 mTorr e 20 min, pois a espessura de 0,7 μm é bastante adequada para ser usada como *cladding* em guia com núcleo mais espesso que 10 μm. Além disso, nessa condição os custos de processo são menores devido ao menor tempo de plasma, implicando em economia no consumo de gás e menor tempo de processo para produção do guia.

4.2 Análises por espectrometria FTIR-ATR

Análises de espectrometria no infravermelho foram realizadas em filmes polimerizados por plasma sobre substratos de silício e substratos de filmes de PMMA.

A Figura 4.1 mostra o espectro de FTIR-ATR (2000 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹) obtido na superfície do filme polimerizado por plasma (*cladding* inferior do guia) (700 mtorr e 40 min) sobre substrato de silício. Neste espectro é possível observar uma banda intensa em 1.165 cm⁻¹, característica de espécies CF_x (CF e CF₂, 1000 – 1280 cm⁻¹) [69] típica de polímeros fluorados, indicando que a fluoração ocorreu nessa superfície. Também é

possível observar a presença de uma banda pouco intensa na região próxima a 1.700 cm^{-1} , típica de carbonila, o que pode ser devido a uma possível oxidação da superfície, uma vez que a quebra do vácuo no plasma é realizada em atmosfera ambiente. A Figura 4.2 mostra o espectro do filme polimerizado por plasma (*cladding* superior do guia) agora sobre o substrato de PMMA (núcleo do guia). Neste espectro observa-se a presença de bandas típicas desse polímero base (PMMA), como C=O em 1720 cm^{-1} , C-O em 1137 cm^{-1} e C-H em 762 cm^{-1} . Porém, é possível observar um alargamento na banda referente à ligação C-O, indicando uma forte contribuição da ligação C-F, referente ao polímero fluorado depositado por plasma. A profundidade de análise foi estimada em $1,14\text{ }\mu\text{m}$ em 1721 cm^{-1} e $1,72\text{ }\mu\text{m}$ em 1137 cm^{-1} , sendo que a espessura da camada fluorada foi estimada em $1,4\text{ }\mu\text{m}$.

Espectros de infravermelho do substrato de Silício, do PMMA e também do PMMA sobre o filme polimerizado por plasma estão representados no Anexo D.

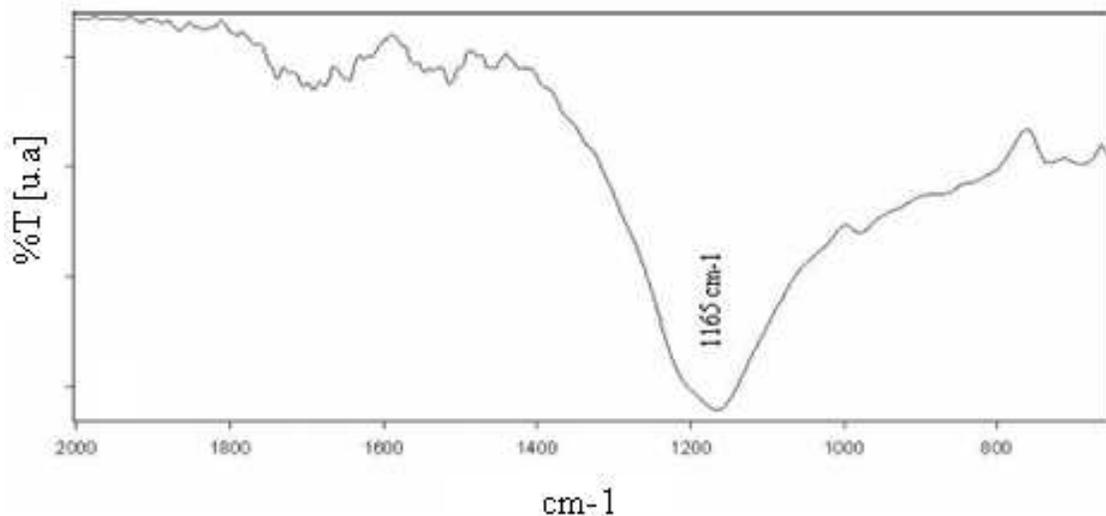


Figura 4.1: espectro FTIR-ATR do filme polimerizado por plasma sobre o substrato de silício

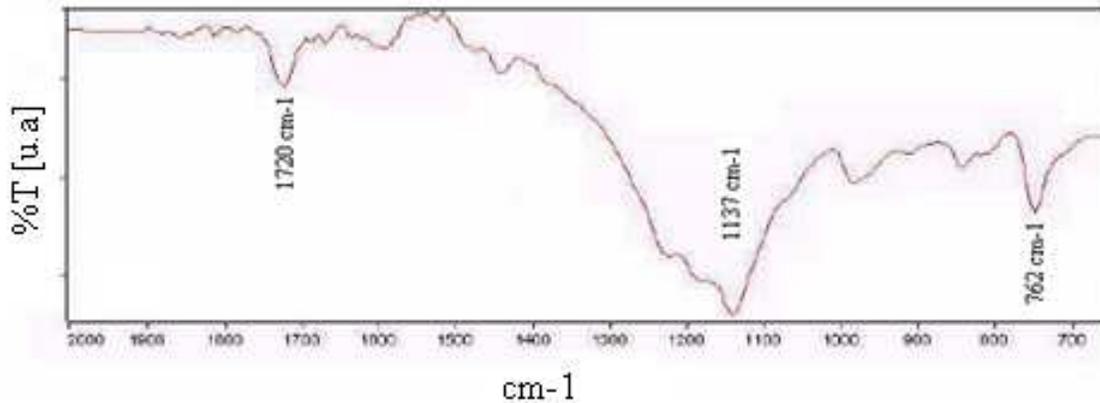


Figura 4.2: espectro FTIR-ATR do filme polimerizado por plasma sobre o substrato de PMMA

4.3 Caracterização dos filmes fluorados obtidos por plasma nas condições de 700 mtorr e 20 min

4.3.1 Espessura dos filmes fluorados

Os resultados de espessura obtidos através das técnicas de gravimetria, interferometria e acoplamento por prisma são apresentados na Tabela 4.2. Foram preparadas 8 amostras nas condições de 700 mTorr e 20 min.

As medidas de espessura através de interferometria foram realizadas em 5 pontos para cada amostra (parte central e extremidades). Essas medidas foram obtidas com n igual a 1,40, cujo valor foi obtido através da técnica de acoplamento por prisma, utilizando o comprimento de onda de 632,8 nm.

De acordo com os testes de comparação das médias, *teste t* [90], no nível de confiança de 95%, não se pode dizer que as médias dos resultados obtidos pelas técnicas de gravimetria, interferometria e acoplamento sejam realmente diferentes. Para esse teste, analisou-se a técnica de gravimetria e interferometria, interferometria e acoplamento e finalmente a gravimetria e acoplamento.

Tabela 4.2: dados de espessura de filme depositado por plasma sobre substrato de Si, nas condições de 700 mtorr e 20 min.

<i>amostra</i>	<i>gravimetria espessura (μm)</i>	<i>interferometria ($n=1,40$) espessura (μm)</i>	<i>acoplamento (632,8nm) espessura (μm)</i>
1	0,56	0,624 \pm	0,5873
2	0,58	0,632 \pm 0,01	0,5920
3	0,58	0,623 \pm 0,01	0,5745
4	0,49	0,655 \pm 0,01	0,5355
5	0,52	0,584 \pm 0,01	0,6125
6	0,59	0,592 \pm 0,01	0,5646
7	0,61	0,573 \pm	0,6013
8	0,61	0,600 \pm	0,6217
$\bar{x} \pm \sigma$	0,57 \pm	0,610 \pm 0,03	0,5862 \pm 0,028

4.3.2 Índice de Refração dos filmes fluorados

4.3.2.1 Técnica de acoplamento por prisma - Metricon

São apresentados na Tabela 4.3 os resultados do índice de refração obtidos através da técnica de acoplamento por prisma. Neste equipamento foi possível utilizar 3 comprimentos de onda, 632,8, 1305 e 1356 nm.

Tabela 4.3: Índice de refração do filme fluorado depositado sobre substrato de silício

<i>amostra</i>	<i>acoplamento (632,8 nm) n</i>	<i>acoplamento (1305 nm) n</i>	<i>acoplamento (1536 nm) n</i>
1	1,3970	1,3948	1,3527
2	1,3969	1,3834	1,3667
3	1,4015	1,4009	1,3655
4	1,3905	1,3881	-
5	1,3964	1,3918	-
6	1,3954	1,3904	-
7	1,3927	1,3892	1,3660
8	1,3971	1,3926	1,3739
$\bar{x} \pm \sigma$	1,3959 \pm 0,003	1,3914 \pm 0,005	1,3739 \pm 0,008

Polímeros fluorados como o Teflon, que apresentam em sua estrutura apenas os elementos C e F, possuem n de 1,33 [102]. Já o polímero depositado por plasma utilizando o gás CHF_3 apresenta em sua composição C, F e H, o que já foi demonstrado por XPS [22] e FTIR, e através da equação de Lorentz-Lorentz é possível estimar o n do polímero depositado, que é aproximadamente 1,43. Portanto os resultados obtidos são coerentes aos esperados.

Como o índice de refração é inversamente proporcional ao comprimento de onda, observa-se que quanto maior λ menor é o índice de refração. Também podemos observar que para um mesmo comprimento de onda, existem diferenças em relação ao n , o que pode estar relacionado com a variação de densidade das amostras.

4.3.2.2 Técnica de elipsometria

O índice de refração obtido por elipsometria para amostras processadas nas condições de 700 mTorr e 20 min é apresentado na Tabela 4.4

Tabela 4.4: índice de refração do filme depositado por plasma sobre substrato de silício, utilizando a técnica de elipsometria ($\lambda= 632,8$ nm)

amostra	n
5	$1,417 \pm 0,01$
6	$1,389 \pm 0,01$
7	$1,403 \pm$
8	$1,395 \pm$
$\bar{x} \pm \sigma$	$1,4010 \pm 0,012$

Para comparar as técnicas de elipsometria e acoplamento por prisma, fez-se o teste de comparação das médias [90]. No nível de confiança de 95%, cujo $t_6=2,447$, não se pode dizer que as médias dos resultados obtidos pelas técnicas de elipsometria e acoplamento são diferentes.

4.4 Caracterização dos filmes de PMMA obtidos por spin coating.

4.4.1 Caracterização morfológica dos filmes de PMMA utilizando microscopia óptica.

Através da microscopia óptica foi possível visualizar a morfologia dos filmes depositados por *spin coating* e com isso decidir, juntamente com a técnica de perfilometria, qual o solvente apropriado para ser usado na obtenção de filmes de PMMA com espessura desejada, bem como observar as superfícies em todas as etapas do processo de fabricação do guia de onda.

A Figura 4.3 (a) mostra o filme de PMMA obtido por *spin coating* utilizando o solvente CHCl_3 . Observa-se a formação de células, chamadas “células de convecção” ou “células de Bernard-Maragoni” [103]. As células de Bernard são células hexagonais, com centros bem definidos formados quando o sistema apresenta um filme fino de fluido com um solvente que evapora rapidamente. A evaporação do solvente da superfície faz com que, localmente, exista um gradiente de tensão interfacial entre o fluido e o ar. Este gradiente é a força motriz que movimenta de modo circular o fluido, formando as células. A concentração da solução é um fator determinante para seja produzido filmes com espessuras desejadas. Outro fator importante é a taxa de evaporação do solvente utilizado na solução, uma vez que a uniformidade dos filmes é controlada por este fator. Devido à existência de uma força dissipativa que associada à espessura do filme, à adesão ao substrato e à viscosidade do fluido, faz com que estas células só apareçam nos filmes a partir de uma espessura crítica de formação. Assim, a formação dessas estruturas pode ser devido às condições de processo utilizadas como rotação e tempo de deposição de *spin coating*, bem como a concentração de sólidos na solução. Isso pode ser constatado no estudo realizado para a definição dos solventes, pois houve variação na concentração de sólidos e também nas condições de rotação do *spinner* e dependendo dessas condições observou-se a presença ou não dessas estruturas nos filmes de PMMA. Nas espessuras da ordem de 10 μm observou-se a presença dessas estruturas quando filmes de PMMA foram produzidos com o solvente CHCl_3 . De acordo com estudo apresentado no Anexo (A), fez-se uma comparação da rugosidade dos filmes obtidos com solventes CHCl_3 , Xileno e

MIBK+Xileno e observou-se que os filmes produzidos com solvente Xileno apresentam uma menor rugosidade, além de não apresentarem a formação de células de convecção. Assim, optou-se pelo uso do solvente Xileno para a produção dos filmes de PMMA.

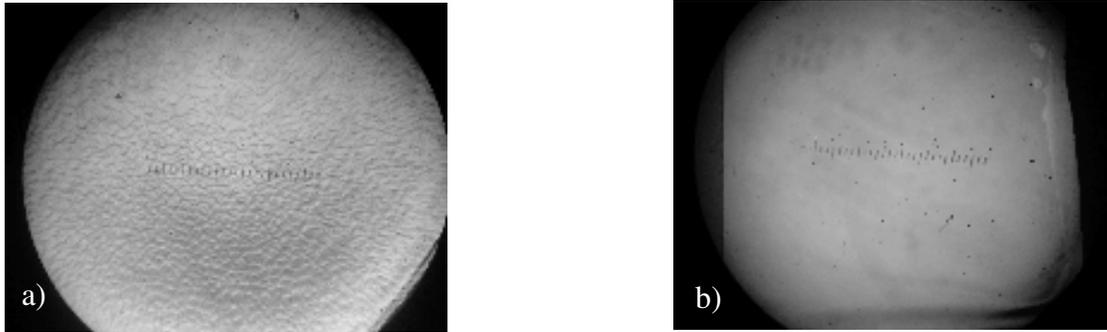


Figura 4.3: filme de PMMA depositado por spin coating sobre substrato de Si - aumento de 2X. a) Filme produzido com CHCl_3 , 11,5 μm de espessura. b) Filme produzido com Xileno, 13 μm de espessura.

A Figura 4.3c representa a microscopia óptica do filme de PMMA produzido por Padilha utilizando CHCl_3 . Nesta é possível observar melhor a presença das células de “Bernard Maragoni”. As condições de processo utilizadas para a produção desse filme foram de 1900 rpm e 15,36% de concentração de sólidos.



Figura 4.3: c) Filme produzido com CHCl_3 , 10 μm de espessura – aumento de 40X

Filmes de PMMA com espessura em torno de 10 μm obtidos por *spin coating* utilizando o clorofórmio como solvente apresentaram uma rugosidade média de 40 nm, obtida por AFM, sendo observada a formação de células de convecção [104]. Após a deposição da camada fluorada por plasma a rugosidade encontrada foi de 20 nm, ou seja, metade da rugosidade dos filmes de PMMA. Essas condições já seriam satisfatórias para a produção de guias de onda. Todavia, como pode ser observado na Figura 4.3 b, filmes de PMMA obtidos com o solvente Xileno não apresentam a formação de células de convecção e provavelmente possuem uma rugosidade menor a apresentada pelo filme produzido com CHCl_3 .

4.4.1 Espessura dos filmes de PMMA

Visando a obtenção de um filme com espessura de aproximadamente 10 μm e o mais uniforme possível fez-se um estudo sistemático, através de planejamento fatorial 2^2+1 , com o intuito de definir o tipo de solvente, concentração de sólidos de PMMA e velocidade de rotação do *spinner*, que é apresentado no Anexo A. Os filmes produzidos com os solventes CHF_3 , Xileno e uma mistura Xileno e MIBK foram analisados através de perfilometria e microscopia óptica. Os resultados indicaram que filmes produzidos com Xileno apresentam maior uniformidade, nas condições de 20% de sólidos e espessura em torno de 7 μm , quando comparado aos filmes obtidos com os outros solventes. No entanto, nas condições estudadas não foram produzidos filmes homogêneos com espessuras maiores que 10 μm , o que era desejado visando facilitar o acoplamento fibra-guia. Isto porque, a caracterização óptica é realizada utilizando uma fibra para inserção de luz de diâmetro de núcleo maior que 50 μm . Aumentando-se a concentração da solução e diminuindo-se a rotação obtêm-se filmes mais espessos através da técnica de *spin coating* [105]. Assim, a concentração da solução foi mudada de 20% para 25% de sólidos e a rotação do *spinner* passou 1000 rpm para 800 rpm. Nessas condições filmes com espessura de 14 μm (acoplamento por prisma), e boa aparência, verificada por microscopia óptica, foram produzidos. A uniformidade dos filmes é um fator importante por implicar em diminuição das perdas por espalhamento. Após a definição do solvente e das condições de processo do *spinner*, filmes de PMMA foram produzidos por *spin coating*.

Observando os resultados de espessura obtidos por acoplamento por prisma e gravimetria (Tabela 4.5) nota-se que as medidas utilizando essa última técnica apresentam-se maiores. Isso é devido à presença de acúmulo de polímero, formando bordas mais espessas que entram no cálculo quando a gravimetria é usada. Quando soluções, polímero mais solvente, com maior concentração de sólidos e menor rotação do *spinner* são usadas, bordas mais espessas são formadas, logo maior diferença no resultado entre essas duas análises.

Tabela 4.5: espessura de filme de PMMA obtida através de gravimetria

<i>amostra</i>	<i>gravimetria</i> (μm)	<i>acoplamento</i> (μm)
1	18,03321	12,7468
2	17,42699	12,7696
3	18,40233	13,0745
4	16,72728	12,8791
5	16,21990	13,0320
6	17,24739	13,0432
7	16,52980	12,8616
$\bar{x} \pm \sigma$	$17,22670 \pm 0,7981$	$12,9152 \pm 0,1349$

Através dos resultados obtidos pelo teste *t* [90], foi observado que no nível de confiança de 95%, $t_{12}=2,179$, existe uma diferença entre os resultados obtidos pelas técnicas de gravimetria e acoplamento.

4.4.2 Índice de refração dos filmes de PMMA

Na Tabela 4.6 são apresentados os dados de índice de refração dos filmes de PMMA obtidos por acoplamento por prisma. Este valor está de acordo com o encontrado na literatura [102].

Tabela 4.6: índice de refração dos filmes de PMMA

Amostra	acoplamento (632,8 nm)	acoplamento (1305 nm)	acoplamento (1536 nm)
	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>
1	1,4943	1,4863	1,4849
2	1,4920	1,4832	1,4818
3	1,4949	1,4859	1,4851
5	1,4925	1,4835	1,4821
6	1,4930	1,4834	1,4823
7	1,4936	1,4844	1,4818
$\bar{x} \pm \sigma$	$1,4934 \pm 0,001$	$1,4845 \pm 0,001$	$1,4830 \pm 0,002$

4.5 Caracterização das etapas de produção do guia de onda

4.5.1 Microscopia óptica das amostras após prebake

Como foram produzidos guias utilizando dois processos, um sem deposição de alumínio e outro com deposição há diferenças em relação ao tempo de *prebake* e *postbake*, como foi indicado nos itens (ii) e (iii), Capítulo 3. Isso ocorre devido às propriedades do alumínio que é bom material condutor de calor, o que proporciona, dependendo da temperatura de processo, a formação de trincas devido às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do alumínio ($23,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [106] e PMMA ($70 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [102]. Isso foi observado utilizando temperatura de 100 °C por 1 minuto ou 50°C por 3 minutos em placa aquecida e está representado na Figura 4.5, cujo aumento é de 2x.

Segundo o fabricante do fotoresiste [89] deve-se fazer o *prebake* a 110°C por 45 segundos em placa aquecida ou 90°C por 30 minutos em estufa. Porém quando o alumínio é utilizado juntamente com o PMMA nessas temperaturas recomendadas pelo fabricante ocorre o efeito visualizado na Figura 4.5. Optou-se pelo processo de *prebake* em estufa na temperatura de 50°C por 30 minutos (Figura 4.6), porém um estudo deve ser feito para verificar a cinética de *prebake* e *postbake* do fotoresiste.

Para os guias produzidos sem o Alumínio as condições de *prebake* utilizadas no trabalho do Oliveri [66] foram seguidas, ou seja, 100°C por 1 minuto em placa aquecida.

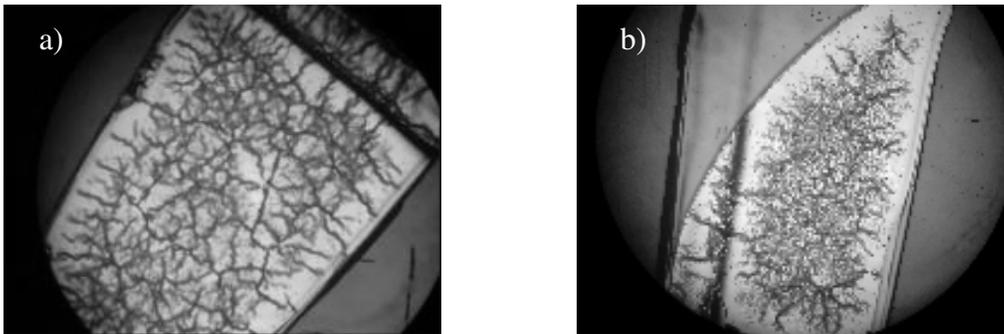


Figura 4.5: PMMA + alumínio após *prebake* em placa aquecida – (a) 100°C/1 minuto e (b) 50°C/3 minutos. Aumento 2X

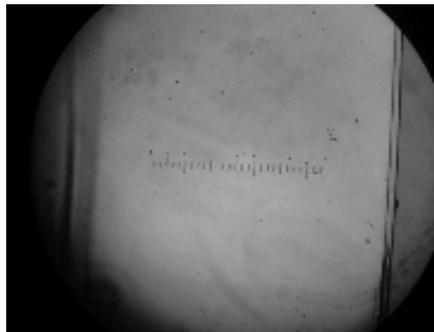


Figura 4.6: PMMA + Alumínio após *prebake* em estufa – 50°C 30 minutos. Aumento 2X

4.5.2 Microscopia óptica da máscara de fotolitografia utilizada para transferência do padrão

As máscaras utilizadas para a produção dos guias de onda estão representadas na Figura 4.7. Essas máscaras são de cromo e vidro, cujos desenhos foram produzidos através do programa *Auto CAD*. São compostas de quatro quadrantes com várias estruturas, porém para a produção dos primeiros guias utilizou-se apenas o quadrante composto por estruturas *Mach-Sehnders* (Figura 4.7 1a). Para os outros guias optou-se pelo quadrante composto de guias retilíneos variando de 10 a 100 μm de largura (Figura 4.7 2a), devido ao maior

número de guias com a mesma geometria, e que poderia facilitar a caracterização óptica através do método *cut-back*.

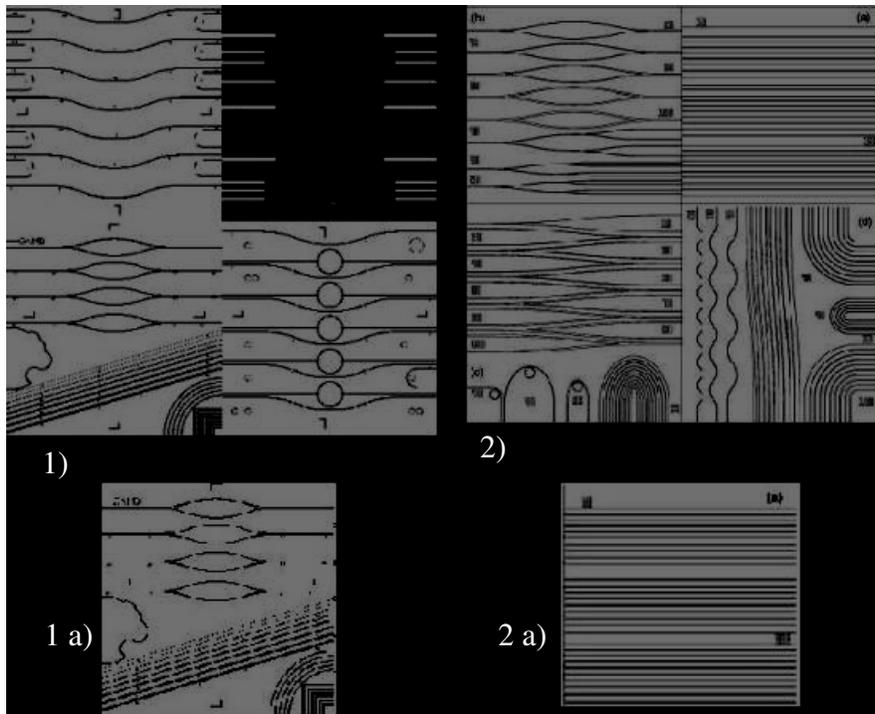


Figura 4.7: Diagramas das máscaras usadas na fabricação dos guias de onda por radiação UV: 1) contém as estruturas *Mach-Sehnders* e guias inclinados. 2) máscara composta de quatro quadrantes: (a) estruturas com larguras de 10 a 100 μm ; (b) estruturas para dispositivos ópticos *Mach-Sehnders* e *Y-branch*; (c) e (d) estruturas baseadas em curvas *S-bend* e semicírculos.

A Figura 4.8 é uma imagem obtida por microscopia óptica dos guias retilíneos da máscara de cromo. Observam-se irregularidades nos contornos dos guias e isso é devido ao processo de produção dessa máscara e também ao tempo de uso que acaba por danificá-las. Esse é um fator que poderia influir nas perdas por espalhamento, medidas nos guias produzidos utilizando essas máscaras, pois essas imperfeições são transferidas aos guias, como observado nas análises de MEV, implicando em um aumento na atenuação.

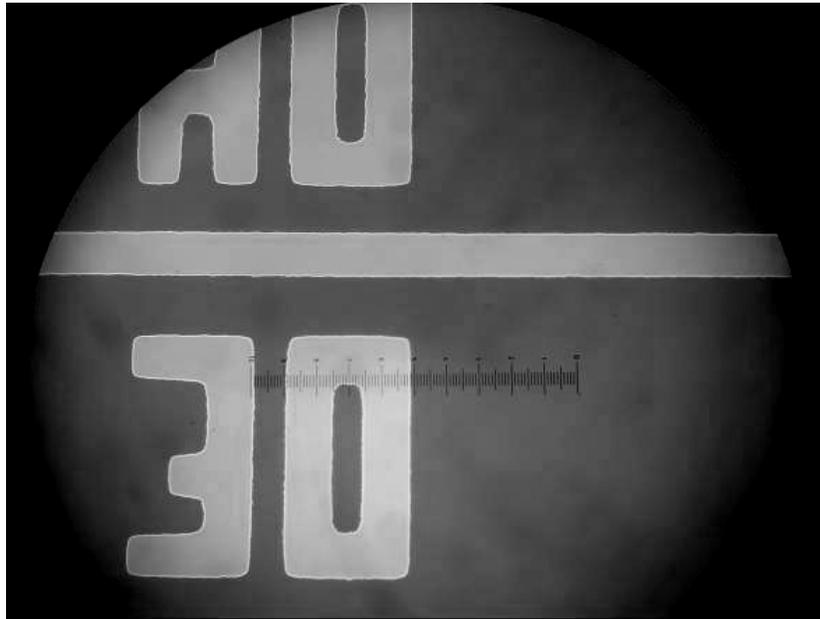


Figura 4.8: Imagem obtida por M.O. da máscara utilizada para transferência do padrão - aumento 50 X

4.5.3 Microscopia óptica das etapas de produção do guia de onda

São apresentadas imagens (Figura 4.9) obtidas das diferentes etapas do processo de produção do guia de onda, com aumento de 50X. As etapas são: deposição do polímero fluorado, deposição do PMMA, *prebake* após deposição do fotoresiste, corrosão do fotoresiste após exposição, corrosão do alumínio, RIE e deposição do *cladding* superior.

A Figura 4.9a representa o filme depositado por plasma sobre o substrato de Si. Esse filme apresenta-se bastante homogêneo. Uma amostra, na condição de 300 mTorr e 20 min, com espessura de 0,49 μm , apresentou uma distância entre picos e vales de 5,57 nm, obtida por análise de microscopia de força atômica (AFM).

O filme de PMMA (Figura 4.9b) apresenta-se homogêneo, não sendo observadas as células de convecção, presentes em amostras produzidas com clorofórmio (Figura 4.3a). No estudo realizado por Padilha, filmes de PMMA com espessura de 10 μm utilizando o

CHCl_3 , apresentaram uma distância entre picos e vales de aproximadamente 297 nm e uma rugosidade média de 40 nm. Como esses filmes apresentaram as chamadas células de convecção, provavelmente possuem uma rugosidade maior que os filmes produzidos nesse trabalho (Figura 4.9b), utilizando o solvente Xileno. Sobre os filmes de PMMA, Padilha [25] depositou uma camada de filme fluorado por plasma, nas condições de 700 mTorr e 40 min e espessura de 1,55 μm . Essas amostras apresentaram uma distância entre picos e vales de 156 nm e rugosidade média de 20 nm, ou seja, metade do valor encontrado para o filme de PMMA.

Após o *prebake* também não foi observada a presença de trincas, presentes em temperaturas de *prebake* mais elevadas.

Notam-se nas imagens de microscopia óptica as imperfeições nos contornos dos guias (Figura 4.9 d). Essas irregularidades foram produzidas pelas irregularidades, dos contornos dos guias, presentes na máscara utilizada para a transferência do padrão e observadas por microscopia óptica (Figura 4.8).

Após o processo de corrosão do alumínio verificou-se por perfilometria que o guia possuía altura de aproximadamente 14 μm .

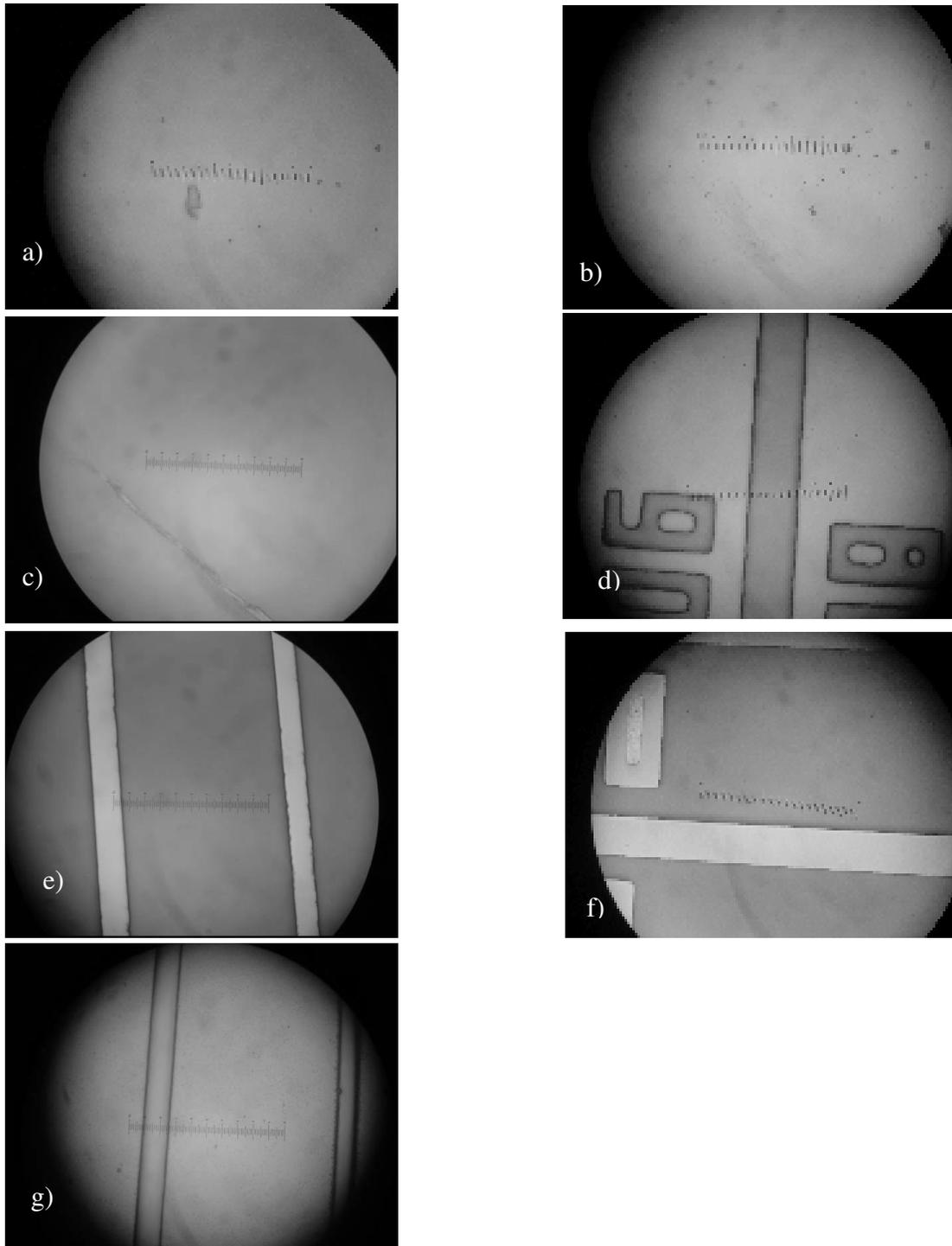


Figura 4.9: Imagem obtida por M.O. do processo de produção do guia de onda com deposição de alumínio: a) polímero fluorado; b) PMMA; c) *pré-bake* – 50°C /30 min em estufa; d) corrosão do alumínio; e) corrosão por RIE; f) corrosão do alumínio; g) deposição do cladding superior – fluoração.

A seguir são apresentadas microscopias ópticas (Figura 4.10), com aumento de 50X, de algumas etapas dos guias produzidos sem o revestimento de alumínio.

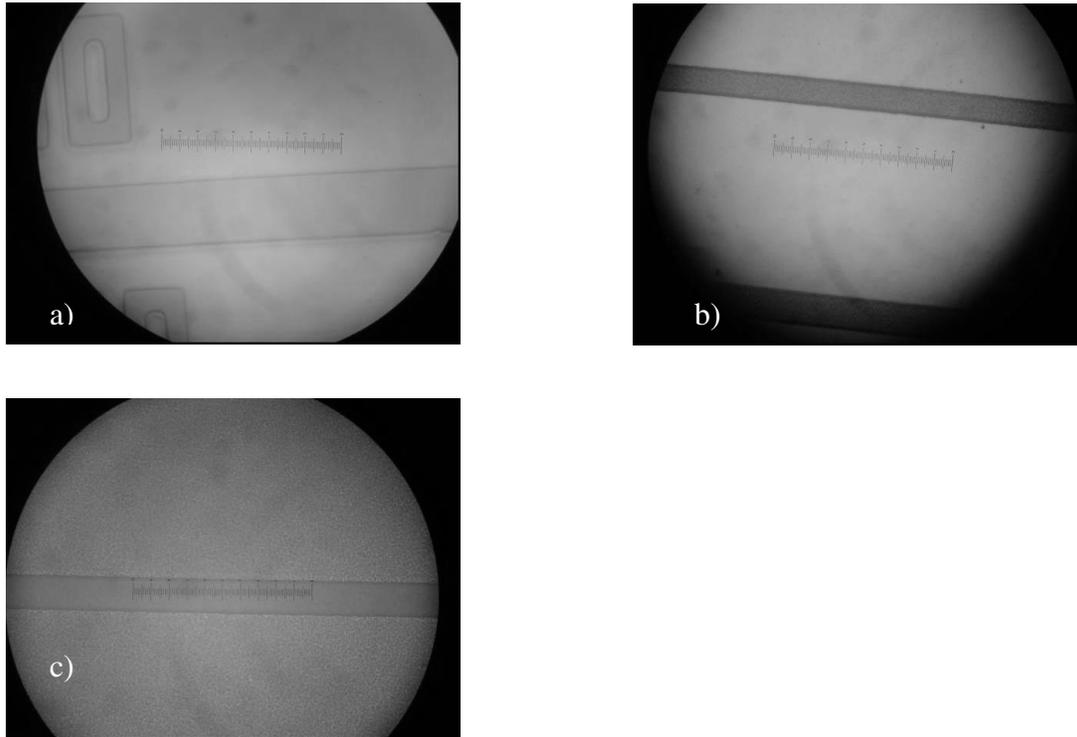


Figura 4.10: Imagem obtida por M.O. do processo de produção do guia de onda sem a deposição de alumínio: a) após a revelação do fotoresiste; b) após corrosão RIE; c) após fluoração.

É possível observar irregularidades na superfície da amostra após a corrosão por RIE. Essas irregularidades foram melhores observadas nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

4.5.4. Microscopia óptica: clivagem das lâminas de silício.

As amostras de lâminas de silício clivadas com duas ferramentas diferentes, uma a base de tungstênio-querose e outra de diamante, foram comparadas através de

microscopia óptica. Isto foi feito para observar qual seção de corte produzida na lâmina apresentaria melhor definição para facilitar a inserção ou acoplamento da fibra óptica no guia. Os resultados são mostrados na Figura 4.11 e Figura 4.12, e é possível observar que superfícies de silício cortadas com o cortador de tungstênio apresentam melhor definição.

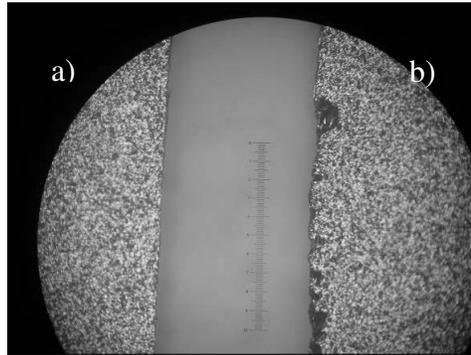


Figura 4.11: Imagem obtida por M.O. na comparação entre substratos de silício clivado com ponta de tungstênio (a) e diamante(b). Aumento 10X

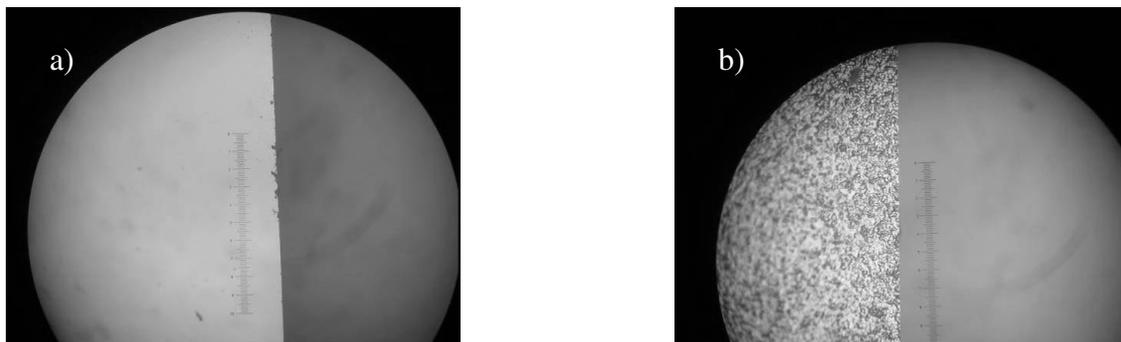


Figura 4.12: Imagem obtida por M.O. das superfícies de lâminas de Si após a clivagem. a) representa a superfície do silício polida sobre a qual os filmes são depositados. b) é a superfície não polida do silício e é nesta superfície que a clivagem é realizada.

Todavia, deveriam ser realizadas medidas de variação de massa em função do tempo, quando as amostras estão em contato com vapor de querosene, para assim verificar se há vapor absorvido ou adsorvido pelo PMMA fluorado e, portanto confirmar se há ou não contaminação dessas amostras pelo solvente de querosene.

4.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises de MEV foram realizadas para caracterizar as superfícies dos filmes depositados por plasma sobre o substrato de silício (*cladding* inferior do guia) e dos filmes de PMMA depositado por *spin coating*. Essa técnica também foi utilizada para analisar e comparar os guias produzidos após os processos de fotolitografia e RIE.

O filme depositado por plasma sobre substrato de silício, Figura 4.13a e Figura 4.13b, apresenta regiões com a presença de aglomerados de 3 μm de largura, no entanto essas estruturas não foram analisadas nesse trabalho. Através da técnica EDS constatou-se a presença do elemento flúor, Figura 4.14, comprovando a deposição de um filme fluorado obtido através da técnica de polimerização por plasma.

Em relação à rugosidade do filme depositado por plasma, apenas uma amostra na condição de 300 mtorr e 20 min foi analisada por AFM, devido à alta demanda de uso do equipamento, e foi observada uma média entre picos e vales de 5,57 nm para o filme de espessura de aproximadamente 0,5 μm . Foi observado por Padilha [25] que filmes polimerizados por plasma nas condições de 700 mtorr e 40 min, sobre filmes de PMMA depositados por *spin coating* e com solvente CHCl_3 , apresentaram média entre picos e vales de 156 nm e rms (rugosidade média quadrática) 20 nm.

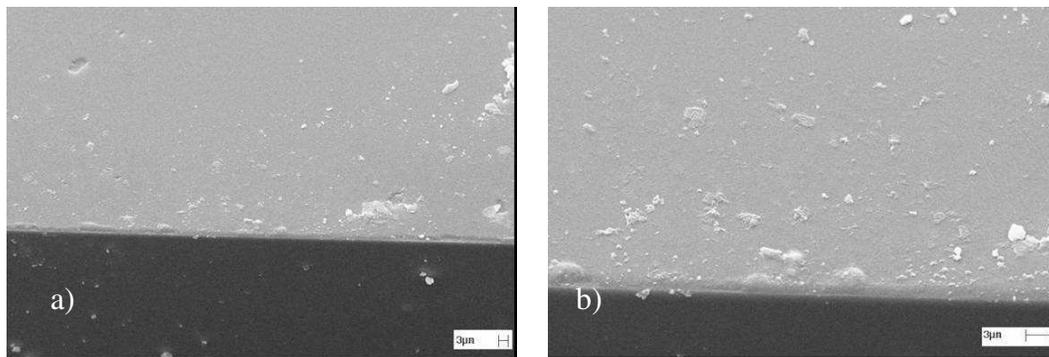


Figura 4.13: Fotomicrografias (MEV) de filmes parcialmente poliméricos depositados por plasma sobre substrato de Si. (a) aumento de 2.000 x e (b) aumento de 5.000 x

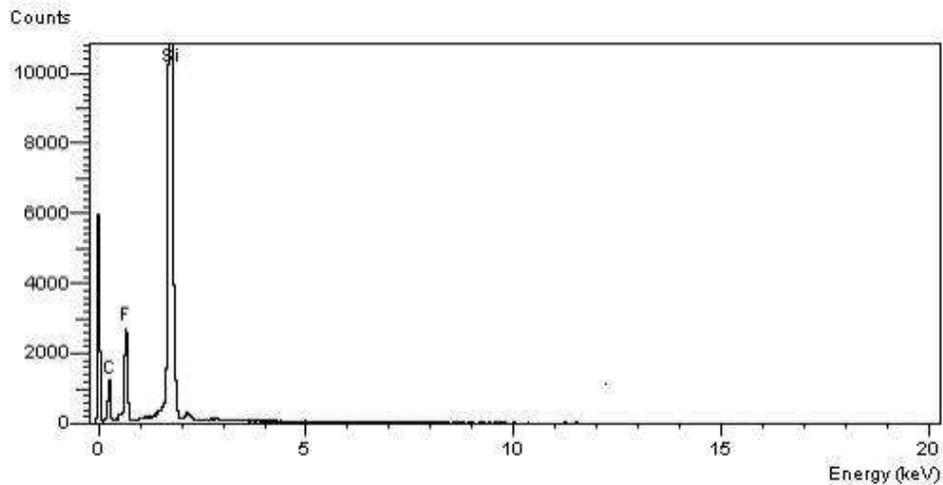


Figura 4.14: Análise de EDS do filmes parcialmente fluorado depositado por plasma sobre substrato de silício.

As morfologias do filme de PMMA e do filme de alumínio estão representadas nas Figura 4.15a e 4.15b, respectivamente. O filme de PMMA apresenta-se bastante regular. Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura é possível observar a formação de microestruturas, porém não é possível concluir sobre o aumento ou diminuição da rugosidade. O filme de alumínio depositado através do processo de evaporação apresenta-se aparentemente bastante homogêneo.

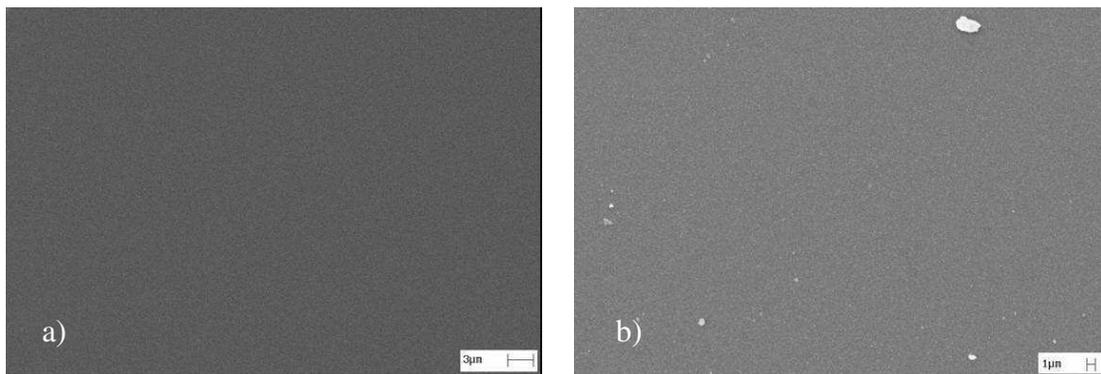


Figura 4.15: Fotomicrografias (MEV) de filme de PMMA depositado por spin coating sobre filme fluorado depositado por plasma (a) e do filme de alumínio depositado sobre o PMMA (b), com aumento de 5.000 x.

A seguir são apresentadas microscopias dos guias de ondas produzidos sem a deposição da camada de alumínio. Figura 4.16a e Figura 4.16b.

É possível observar que a superfície apresenta-se bastante rugosa após o processo de corrosão por O_2 . O aumento da rugosidade da superfície do PMMA após o processo de corrosão nas condições de 200 mTorr, 40 W e 15 sccm de O_2 foi observado por Oliveri [66], ou seja, a rugosidade média passou de 0,31 nm para 9,6 nm após o tempo de 12 min de corrosão, medida por AFM. Superfícies mais regulares poderiam ser produzidas modificando as condições de temperatura de *postbake*, ou seja, 110°C, o que poderia promover um aumento na reticulação do fotoresiste implicando na diminuição da taxa de corrosão desse material. Dessa maneira, na etapa de corrosão por O_2 o filme de PMMA estaria mais protegido e como consequência as superfícies e paredes dos guias apresentariam menor rugosidade e melhor definição.

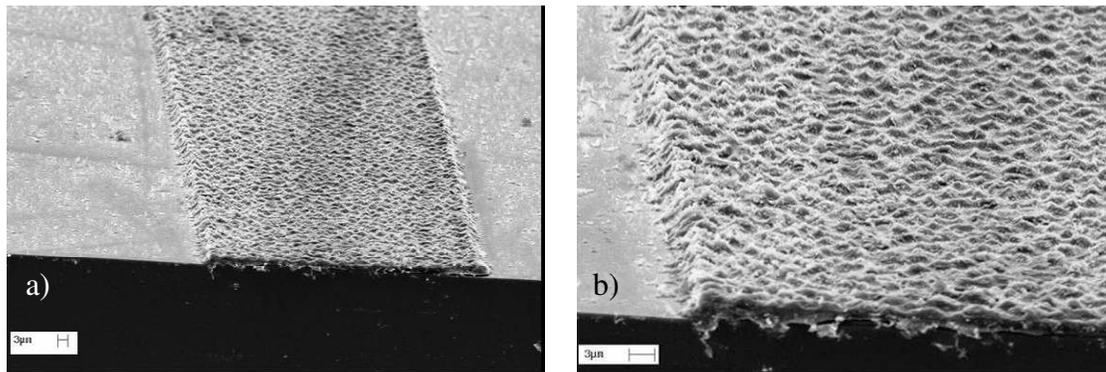


Figura 4.16: Fotomicrografias (MEV) do guia produzido sem a deposição da camada de alumínio - após o processo de corrosão por O_2 (aumentos de 2000x e 5000x para (a) e (b), respectivamente).

Por outro lado, os guias produzidos com a camada de alumínio apresentam superfícies mais uniformes e paredes verticais mais definidas, o que pode ser observado na Figura 4.17a. Como mencionado anteriormente, alguns defeitos referentes ao contorno dos guias presentes na máscara de cromo usadas para a transferência do padrão poderiam ser

transferidos para a amostra. Isso pode ser observado na Figura 4.17b, que representa a vista superior do guia após o processo de *postbake*.

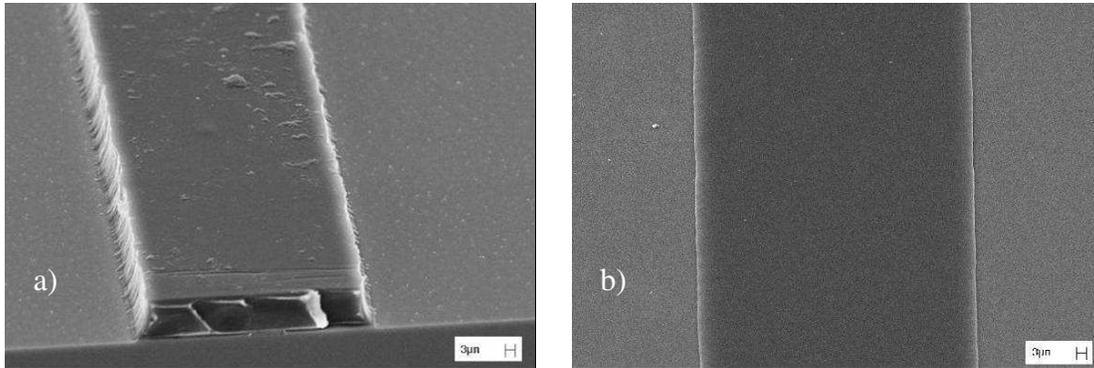


Figura 4.17: Fotomicrografias (MEV): (a) superfície do guia após o processo de corrosão úmida do alumínio; (b) após o *postbake*. Aumento 2.000x

A Figura 4.18a representa a seção transversal do guia produzido com alumínio sem o *cladding* superior. É possível observar defeitos que possivelmente foram gerados no processo de clivagem e que proporcionam aumento nas perdas por inserção. A rugosidade observada nas paredes laterais do guia, provavelmente foi gerada durante a corrosão (RIE), Figura 4.18b. O processo de corrosão é uma etapa bastante crítica do processo, uma vez que perdas por espalhamento estão relacionadas diretamente com a qualidade das paredes dos guias. Paredes laterais com rugosidades menores e mais verticais, poderiam ser produzidas em potências mais baixas, como por exemplo 60 W, como foi observado por Zhao e colaboradores [63].

A espessura total do núcleo mais o *cladding* inferior é de 14,57 µm, medida por perfilometria. Portanto o núcleo possui espessura de aproximadamente 14 µm, uma vez que a camada inferior possui espessura de 0,6 µm.

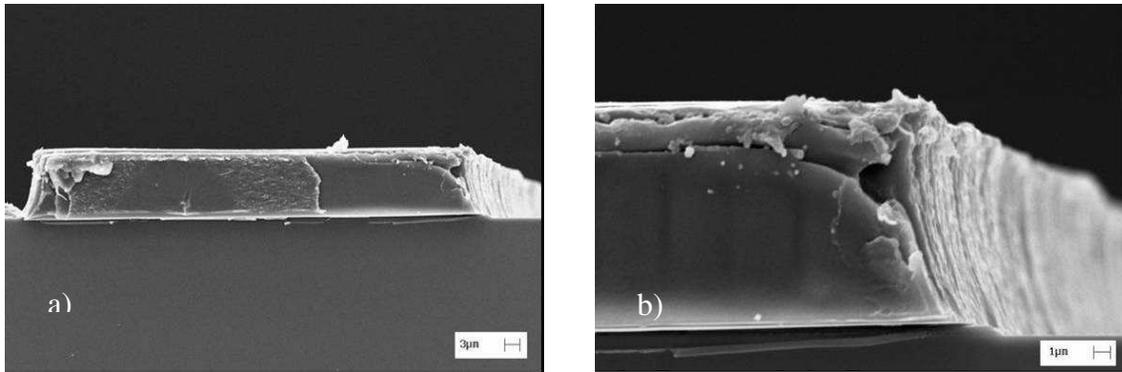


Figura 4.18: Fotomicrografias (MEV) da seção transversal do guia sem cladding superior, produzido com alumínio. Aumento de 3.000x (a) e 10.000 (b).

A Figura 4.19 representa o guia produzido com *cladding* superior. No trabalho realizado por Padilha [25], a camada fluorada de aproximadamente 1,4 μm foi observada nas microfotografias através de um contraste mais claro em relação ao filme de PMMA, depositado a baixo do filme polimerizado por plasma. No presente trabalho, essa camada não pode ser observada através de um contraste (Figura 4.19a), por apresentar uma espessura menor, ou seja, de 0,6 μm . Porém através da técnica de EDS comprovou-se a deposição dessa camada fluorada, sobre o núcleo de PMMA, Figura 4.20. As Figuras 4.19b, 4.19c e 4.19d ilustram a seção transversal do guia.

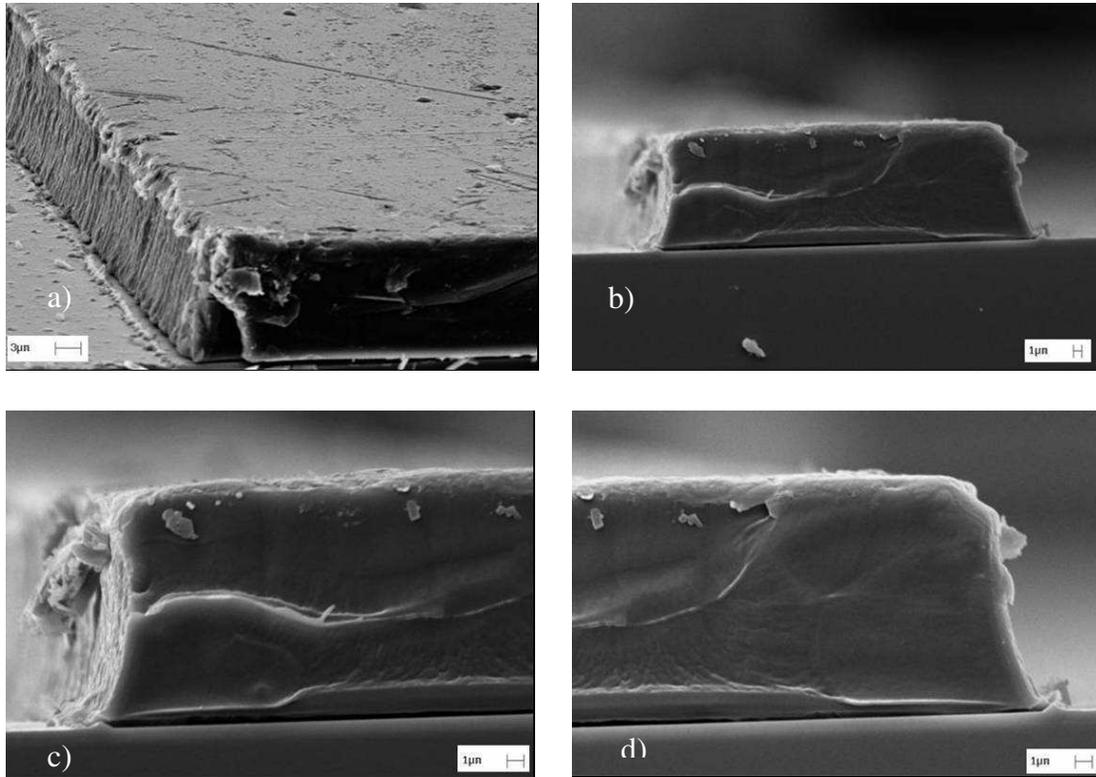


Figura 4.19: Fotomicrografias (MEV): (a) superfície do guia com cladding superior, aumento 5.000x; (b), (c) e (d) seção transversal, aumento 2.000x, 10.000x e 10.000x, respectivamente.

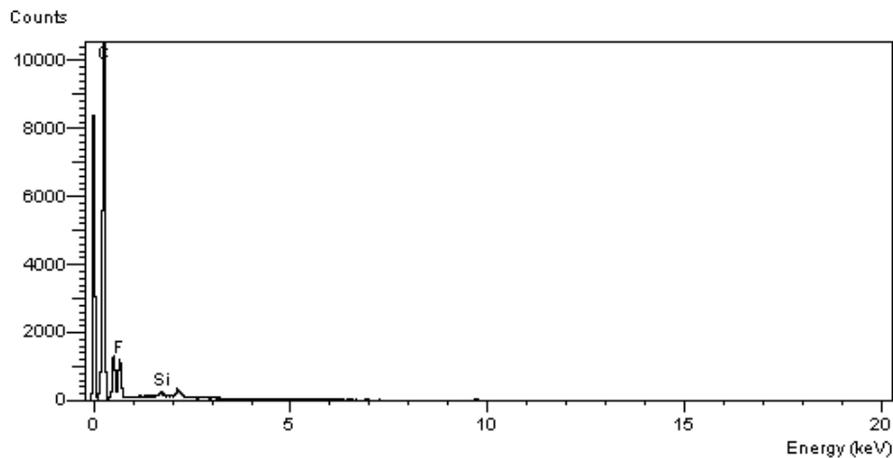


Figura 4.20: Análise de EDS na superfície do guia após a deposição da camada fluorada.

4.6 Caracterização do sinal de atenuação

Algumas medidas preliminares foram realizadas com guias de ondas produzidos com *cladding* superior da ordem de $1,4 \mu\text{m}$, nas condições de 700 mtorr e 40 min. A Figura 4.21 representa apenas a caracterização qualitativa do guiamento de luz através do guia de onda.

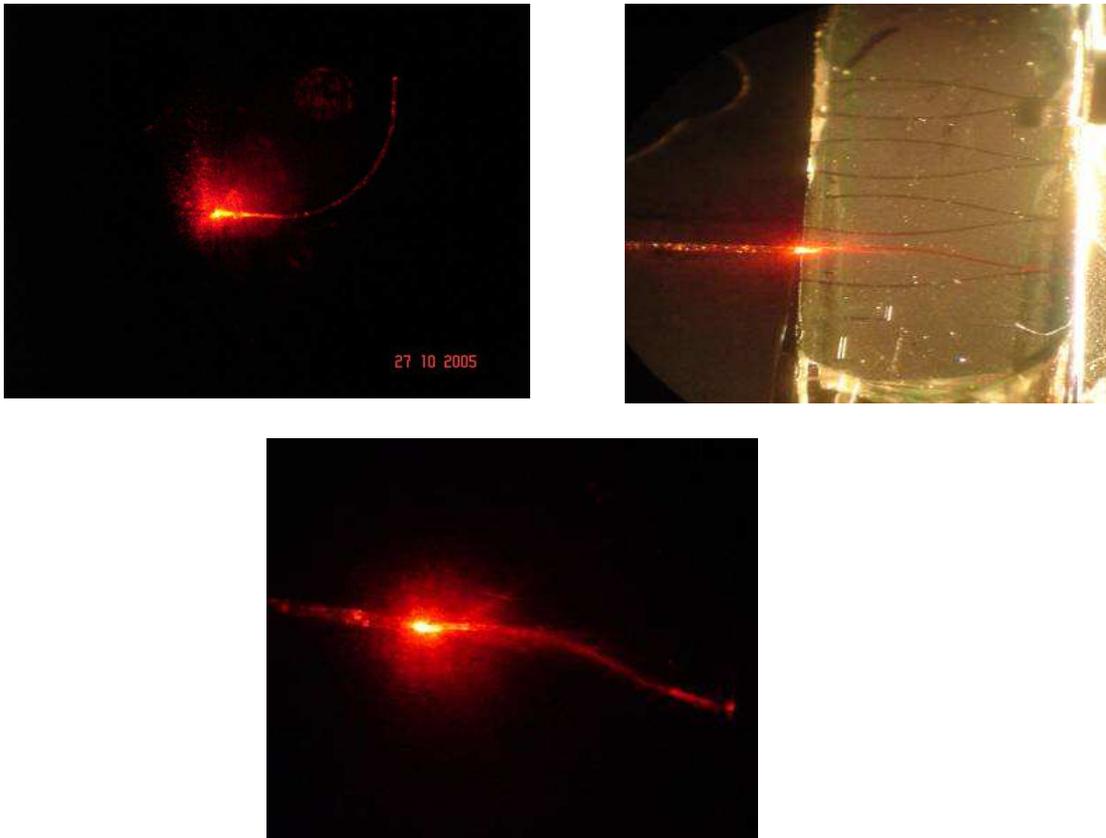


Figura 4.21: inserção de luz em guias poliméricos produzidos sem a deposição de camadas de alumínio.

Nota-se que existe um grande espalhamento de luz na interface fibra óptica e guia de onda, indicando que um melhoramento no acoplamento fibra-guia deve ser realizado.

Desejando-se diminuir esse problema, guias retilíneos foram produzidos e após o processo de clivagem (ferramenta de corte a base de Tungstênio e querosene), mediu-se a atenuação.

As curvas de atenuação do sinal transmitido pelos guias poliméricos, fabricados com a etapa de deposição de alumínio, são mostradas nas Figuras 4.22 e 4.23. Nos guias de ondas as perdas são medidas considerando-se a atenuação do sinal na inserção ou acoplamento de uma fibra óptica ao guia de onda, usualmente a diferentes comprimentos de onda. Neste estudo as medidas foram feitas em um comprimento de onda (632,8 nm) pelo método *cut-back*. A potência transmitida pelo guia no seu comprimento original foi medida, depois o guia foi clivado (sobre a lâmina de Si), reduzindo o comprimento e medindo-se novamente a potência, isso foi repetido em 3 dimensões distintas do mesmo guia. Os guias foram produzidos com *cladding* de polímero fluorado tanto na parte superior como na inferior do núcleo (Figura 4.22, guias com largura de 100 e 90 μm); e apenas com *cladding* inferior (Figura 4.23, guia com largura de 90 μm), com espessura de cerca de 14 μm . O coeficiente angular da reta de correlação do log da potência de saída (P_s) do guia em função do comprimento do guia ($L/10$) representa as perdas por atenuação do sinal em dB/cm.

$$\alpha(\text{dB/cm}) = \frac{10}{L} \log\left(\frac{P_{saída}}{P_{entrada}}\right) \text{ ou}$$

$$\log P_{saída} = -\log P_{entrada} + \alpha * \frac{L}{10}$$

Observa-se que a menor atenuação medida foi de 3,6 dB/cm para o guia de 100 μm de largura e a maior de 7,3 dB/cm para o guia sem *cladding* superior e largura de 50 μm . Maior atenuação era esperada nos dispositivos que não possuem o *cladding* superior, pois sem essa camada, o contraste passa a ser maior, ou seja, a camada superior seria o ar e como consequência há um aumento das ondas evanescentes implicando em aumento da atenuação.

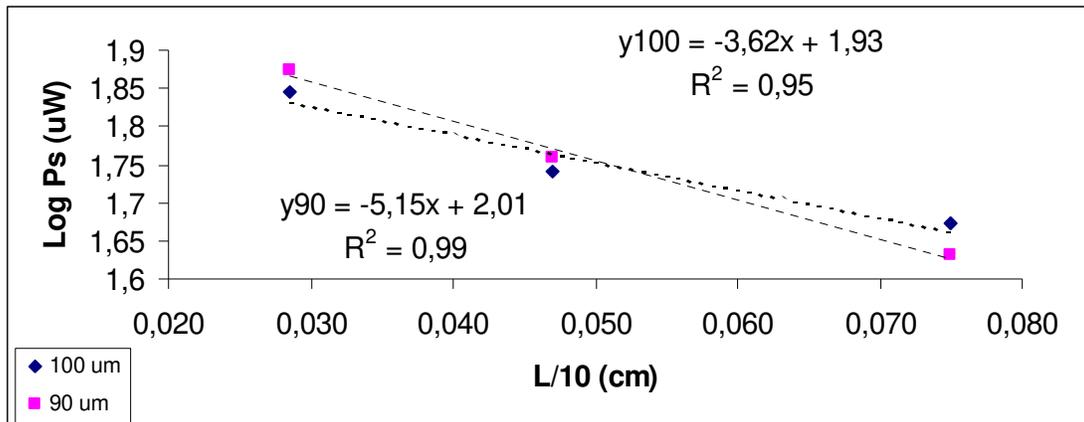


Figura 4.22: Curva das perdas por inserção (Log Ps x L/10) para os guias com 90 e 100 μm de largura, com cladding superior e inferior (guia produzido com a etapa de deposição de alumínio).

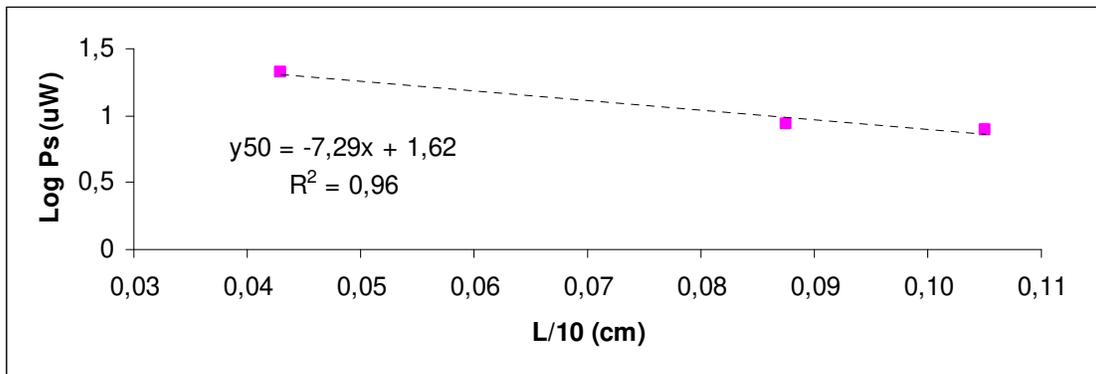


Figura 4.23: Curva das perdas por inserção (Log Ps x L/10) para o guia de 50 μm de largura, sem cladding superior (guia produzido com a etapa de deposição de alumínio).

Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados de atenuação de sinal variando o comprimento dos guias de ondas, obtidos utilizando a equação 2.10.

Tabela 4.7: Medida de atuação de guias de onda

<i>Largura do guia (μm)</i>	L_1 (cm)	L_2 (cm)	P_1 (μW)	P_2 (μW)	A (dB/cm)
40	0,950	0,485	43,934	52,73	-1,70
50	0,950	0,470	44,399	53,303	-1,65

Os valores de atenuação ainda são altos comparando com valores obtidos em guias inorgânicos ($\sim 0,1$ dB/cm) [47]. Esses altos valores estão relacionados às perdas por inserção e às perdas por espalhamento devido à rugosidade das paredes dos guias obtidos após o processo de corrosão. Sabe-se que o PMMA tem uma baixa atenuação do sinal, intrínseca ao material, de 10^{-3} dB/cm [23]. Portanto é possível estudar outras condições de processo de RIE mais favoráveis e melhorar o processo de clivagem, diminuindo as perdas por espalhamento e por inserção e como consequência diminuir as perdas do sinal.

Quando comparados aos guias inorgânicos, os guias poliméricos apresentam vantagens em relação ao tempo de processo. Guias inorgânicos são produzidos utilizando tempo de plasma de aproximadamente 6 horas, incluindo deposição e corrosão por plasma. Os guias poliméricos produzidos neste trabalho utilizaram aproximadamente 70 min de plasma, incluindo a deposição do *cladding* e corrosão, ou seja, uma relação de aproximadamente 1/6 do tempo de processo por plasma comparando com o tempo de processo dos guias inorgânicos [35], [47].

CONCLUSÕES

Guias de ondas planares foram produzidos utilizando materiais poliméricos para o núcleo e casca. Para a transferência do padrão geométrico do guia e das dimensões dos canais ópticos utilizou-se a fotolitografia, por radiação UV, seguida de RIE.

A casca do guia é de polímero parcialmente fluorado obtido a partir do processo de polimerização via plasma de CHF_3 . O índice de refração dessa camada é de 1,40 obtido por elipsometria e acoplamento por prisma (Metricon). A espessura é de aproximadamente 0,6 μm e foi obtida utilizando as condições de 700 mTorr de pressão, 20 min de tempo de processo, na potência de 120 W. O núcleo do guia é de PMMA produzido pela técnica de *spin coating*, nas condições de 800 rpm e 30 s, com uma solução de 25% de sólidos e solvente Xileno. A espessura dessa camada é de 14 μm e índice de refração de 1,49.

Dois processos foram utilizados para a transferência do padrão: em um deles fez-se uso de uma máscara metálica de alumínio, muito comum em microeletrônica e outro sem a utilização dessa máscara.

O processo sem a etapa de deposição da máscara de alumínio é bastante interessante, uma vez que há diminuição no tempo de produção e como consequência diminuição nos custos. Nesses guias não foi possível medir a atenuação devido às irregularidades das superfícies, que foram observadas nas análises de MEV, indicando que esse processo necessita de algumas melhorias como, por exemplo, um estudo de temperatura adequada de *postbake* do fotoresiste.

Por outro lado, os guias produzidos com a deposição da camada de alumínio apresentaram superfícies de melhor homogeneidade. Nesses guias foram realizadas as caracterizações ópticas, medindo-se a atenuação do sinal transmitido e valores de aproximadamente 3 dB/cm foram obtidos. Provavelmente, esse alto valor de atenuação está ligado ao processo de clivagem, que aumentaria as perdas por inserção, e ao processo de RIE, pois através de análises de MEV observou-se que as paredes dos guias não estão totalmente verticais e aparentemente apresentam-se rugosas, o que causaria perdas por espalhamento. Em relação aos contornos dos guias lineares, falhas foram observadas na

máscara de fotolitografia utilizada para a transferência do padrão, e como consequência foram transferidas para o guia.

Estes resultados confirmam a possibilidade do uso de uma camada fluorada, depositada pela técnica de polimerização por plasma, utilizando gases fluorados, que pode ser usada como material de casca em dispositivos ópticos como os guias de ondas. Espera-se que através de melhorias no processo como temperatura de *prebake* e *postbake*, utilização de PMMA de grau óptico, bem como a produção de uma máscara de fotolitografia com melhor resolução vertical dos contornos dos guias, possam diminuir o espalhamento de luz nos guias e como consequência diminuir a atenuação.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Utilização de PMMA de grau óptico para o núcleo do guia de onda

- ✓ Estudo das variáveis de processo utilizando gás C_3F_8 para produção de filmes poliméricos para serem usados como *cladding* em guias de ondas, sendo que este gás apresenta uma razão C/F menor que o gás CHF_3 , proporcionando maior polimerização. Esse gás é uma alternativa interessante, pois é inócuo ao meio ambiente, além de apresentar um custo menor em relação ao CHF_3 .

- ✓ Estudo das temperaturas de *postbake* do fotoresiste, para que o processo sem o uso da deposição da máscara de alumínio seja viável, diminuindo as etapas do processo e conseqüentemente diminuindo os custos.

- ✓ Utilização de um material fotossensível como material de núcleo

- ✓ Produção de guia utilizando a técnica de Laser UV como técnica de transferência do padrão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SINGH, G.K., SHARMA, V.K., KAPOOR, A., TRIPATHI, K.N. Four layer polymeric mode polarization filter for integrated optics. *Optics & Laser Technology*, v.33, p.455-459, 2001.
- [2] HEEGER, J.A. Light emission from semiconducting polymers: light-emitting diodes, light-emitting electrochemical cells, lasers and white light for the future. *Solid State Communications*, v.107, p.673-679, 1998
- [3] HARSÁNYI, G. *Polymer films in sensor applications – technology, materials, devices and their characteristics*. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, Inc, 1995, 38 p.
- [4] THEIS, J., DECKERS, H., FRISTCH, K., FUSS, R., STERS, R. Polymers optical fibers- performance, achievements and prospects. First Plastic Optical Fibres and Applications Conference. Paris, France. June 22-23, 1992.
- [5] IMAMURA, S., YOSHIMURA, R., IZAWA, T. Polymer channel waveguides with low loss at 1.3 μm . *Electronics Letters*, v.27, n.15, p.1342-1343, 1991.
- [6] GLEN, R.M. Polymeric optical fibre. *Chemtronics*, v.1, p. 98-106, 1986.
- [7] MAIA da COSTA M.E.H., FREIRE, F. L., JACOBSON, L. G., FRANCESCHINE, D., MARIOTTO, G., BAUMVOL, I. R. J. Fluorine incorporation into amorphous hydrogenated carbon films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition: structural modifications investigated by X-ray photoelectron spectrometry and Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, v.10, p.910-914, 2001.
- [8] ANDO, S. Optical properties of fluorinated polyimides and their applications to optical components and waveguide circuits. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, v. 17, p.219-232, 2004.
- [9] KAINO, T., KATAYAMA, Y. Polymers for optoelectronics. *Polymer Eng. Science*, v. 29, p.1209-1214, 1989.
- [10] CHEN, K.S., YANG, M.R., HSU, S.T. Fabrication and characterization of fluorine-containing films using plasma polymerization of octafluorotoluene. *Materials Chemistry and Physics*, v. 61, p. 214-218, 1999.
- [11] MOROSOFF, N. *An introduction to plasma polymerization*. In: *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*. San Diego: Ed. R.d'Agostino. Academic Press, 1990, p.1-93.

-
- [12] KASAP, S.O. *Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices*. New Jersey: Prentice-Hall, 2001.
- [13] d'AGOSTINO, R., CRAMAROSSA, F., FRACASSI, F., ILLUZZI, F. *Plasma polymerization of fluorocarbons, In: Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*. San Diego: Ed. R.d'Agostino. Academic Press, 1990.
- [14] CHAN C.M., KO, T.M. Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, v. 24, p.1-54, 1996.
- [15] SHCMIEDER, K., PATELA, S. Board level optical interconnects: waveguiding structures in polymeric materials. In 7th INTERNATIONAL PLASTIC OPTICAL FIBRES CONFERENCE, Berlin, 1998.
- [16] KAGAMI, M., ITO, H., ICHIKAWA, T., KATO, S., MATSUDA, M., TAKAHASHI, N. Fabrication of large-core, high- Δ optical waveguides in polymers. *Applied Optics*, v. 34, p.1041-46, 1995.
- [17] JACOBSON, S. Nonlinear optical polymers in advanced photonics. *Journal of Applied Polymer Science*, v.53, p.649-663, 1994.
- [18] CICALA, G., MILELLA, A., PALUMBO, R., FAVIA, P., d'AGOSTINO, R. Morphological and structural study of plasma deposited fluorocarbon films at different thicknesses. *Diamond and Related Material*, v.12, p.2020-2025, 2003
- [19] VINOGRADOV, I.P., LUNK, A. Structure and chemical composition of polymer films deposited in a dielectric barrier discharge (DBD) in Ar/fluorocarbon mixtures. *Surface & Coatings Technology*, v.200, p.660-663, 2005.
- [20] JI, H., COTÊ, A., KOSHEL, D., TERREAULT, B., ABEL, G., DUCHARME, P., ROSS, G., SAVOIE, S., GAGNÉ, M. Hydrophobic fluorinated carbon coatings on silica glaze and aluminum. *Thin Solid Films*, v.405, p.104-108, 2001.
- [21] BARTOLI, J. R., MANSANO, R.D., VERDONCK, P., CARREÑO, M. N., Study of CF₄+H₂ Plasma Surface Fluorination of PMMA. In. 7th INT. CONFERENCE PLASTIC OPTICAL FIBRES & APPL., Berlin, 1998, p.59-66.
- [22] GIACON, VIRGINIA MANSANARES. *Modificação da superfície de filmes de PMMA via polimerização por plasma de CHF₃*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004. Tese (Mestrado).
- [23] KOIKE, Y. High bandwidth and low-loss POF. 1st INT. CONFERENCE PLASTIC OPTICAL FIBRES & APPL., Paris, p. 15-19, 1992.
- [24] ROCHA, P. L., PADILHA, G.S., CORASOLLA, V.M., MOURÃO, T., GIACON, V. M., BARTOLI, J. R., CARREÑO, M. N. P. Surface modification of PMMA films by CHF₃

plasma processing. In Americas Regional Meeting Proceedings, PPS, November 2004, Florianópolis, SC, Brazil.

[25] PADILHA, GIOVANA DA SILVA. Estudo das variáveis de fluoração via plasma na deposição e crescimento de polímero parcialmente fluorado sobre filmes de PMMA. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. Tese (Mestrado)

[26] MILLER, W. E. A Survey of Integrated Optics. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, vol. QE-8, 1972.

[27] BACHMANN, P. Review of plasma deposition applications: preparation of optical waveguides. *Pure & Appl. Chem.*, v.57, p.1299-1310, 1985.

[28] GIOZZA, F.W., CONFORTI, E., WALDMAN, F., *Fibras Ópticas – Tecnologia e Projeto de Sistemas*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1991.

[29] RAMASWAMI, R., SIVARAJAN, K. N. Optical networks: a practical perspective. San Francisco: Morgan Kaufmann Publishers, 1998, p.43.

[30] OKAMOTO, K. *Fundamentals of Optical Waveguides*. San Diego: Academic Press, 2000.

[31] NISHIHARA, H., HARUNA, M., SUHARA, T. *Optical Integrated Circuits*. Ed. McGraw Hill Optical and Electro Optical Engineering Series – Ed., 1989, p.43-44.

[32] ALAYO, M.I., CRIADO, D., CARREÑO, M.N.P., PEREYRA, I. Fabrication of PECVD-silicon oxynitride-based optical waveguides. *Materials Science and Engineering*, v. B 112, p.154-159, 2004.

[33] EMSLIE, C., Review Polymer Optical Fibres. *Journal of Materials Science*, v.23, p. 2281-2293, 1988.

[34] THEIS, J.; DECKERS, H.; FRITSCH, K.; FUSS, R.; STERN, F.; Karim, D.; KIM, H.; LaNIEVE, L. Polymer optical fibers – performance, achievements and prospects. In: FIRST PLASTI OPTICAL FIBRES AND APPLICATIONS, France, p.3-9, 1992.

[35] PANDRAUD, G., PHAM, H.T.M., FRENCH, P.J., SARRO, P.M. PECVD SiC optical waveguide loss and mode characteristics. *Optics & Laser Technology*, v.39, p.532-536, 2007.

[36] STUTIUS, W., STREIFER, W. Silicon nitride films on silicon for optical waveguides. *Applied Optics*, v.83, p.3218-3222, 1977.

[37] KIM, J.H., KIM, E. J., CHOI, H. C., KIM, C. W., CHO, J. H., LEE, Y. W., YOU, B. G., YI, S. Y., LEE, H. J., HAN, K., JANG, W. H., RHEE, T. H., LEE, J. W., PEARTON,

S. J. Evaluation of fluorinated polyimide etching processes for optical waveguide fabrication. *Thin Solid Films*, v.341, p. 192-195, 1999.

[38] ZHAO, Y., WANG, F., LI, A., LIU, B., ZHONGWEN, W., ZHANG, D., LIU, S., YI, M. Cross-linkable fluorinated poly(eter eter ketone) polymers for optical waveguide devices. *Materials Letters*, v.58, p.2365-2368, 2004.

[39] KOBAYASHI, J., MATSUURA, T., SHIGEKUNI, S., MARUNO, T. Single-mode optical waveguides fabricated from fluorinated polyimides. *Applied Optics*, v.37, p.1032-1037, 1998.

[40] OCHS, A. V., ROUSSEAU, BOUTEVIN, B., TOUSSAERE, E., CONVAL, A., HIERLE, R., ZYSS, J. Fabrication of low refractive index low loss fluorinated self-cross-linking polymer waveguides for optical devices. In 7th INTERNATIONAL PLASTIC OPTICAL FIBRES CONFERENCE, 1998, Berlin.

[41] de la FUENTE, P., ETXEBERRIA, J. A., BERGANZO, J., RUANO-LÓPEZ, J. M., ARROYO, M. T., CASTAÑO, E., GRACIA, F. J. End-fire coupling of a Su-8 waveguide to a silicon mesa photodiode: integrability in an optical analysis microsystem. *Sensors and Actuators*, v:A 123-124, 2005, 313-318

[42] KLEIN, K. Thermal Stab. Coupl. Effic. Illum. Sys. PMMA-fibre, 3rd POE Conference, Tokohama, p. 35-39, 1994.

[43] HONG, W., WOO, H-J., CHOI, H-W., KIM, Y-S., KIM, G-D. Optical property modification of PMMA by ion-beam implantation. *Applied Surface Science*, v.169-170, p.428-432, 2001.

[44] WHITE, V., GHODSSI, R., FISH, G., HERDEY, C., LIU, H., DENTON, D. D., MCCAUGHAN, L. A new method for producing graded index PMMA waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters*, v.7, p.772-773, 1995.

[45] MARUNO, T. Polymers for optical-communications device fabrication – optical adhesives and polyimide waveguides. *Materials Research Society*, v.444, p.27-37, 1997.

[46] ROSCH, O.S., BERNHARD, W., MULLER-FIEDLER, R., GMBH, R. B., BUESTRICH, R., ROSCHER, C., POPALL, M., DANNBERG, P., POMPE, G., NEYER, A. Organic/inorganic hybrid polymer system for integrated digital optical switches. In 7th INTERNATIONAL PLASTIC OPTICAL FIBRES CONFERENCE, 1998, Berlin.

[47] DALDOSSO, N., MELCHIORRI, M., RIBOLI, F., GIRARDINI, M., PUCKER, G., CRIVELLARI, M., BELLUTTI, P., LUI, A., PAVESI, L. Comparison among various Si₃N₄ waveguide geometries grown within a CMOS fabrication pilot line. *Journal of Lightwave Technology*, v.22, p.1734-1740, 2004.

-
- [48] PUN, E.Y.B., WONG, W.H. Polymeric waveguides and devices. Workshop on Optical Fiber and Optical Passive Components. IEEE LEOS, United Kingdom, 2002, p.126-132.
- [49] FRANK, W. F. Passive components in plastic materials using surface modification by ionizing radiation. In 7th INTERNATIONAL PLASTIC OPTICAL FIBRES CONFERENCE, 1998, Berlin.
- [50] CHEN, C.L., JEN, F. Fabrication of polymer splitter by micro hot embossing technique. *Tamkang Journal of Science and Engineering*, v. 7, p.5-9, 2004.
- [51] SUGIHARA, O., MIZUNO, H., JORDAN, S., KAINO, T., OKAMOTO, N., OOHAMA, M. Passive Alignment Structure: Simple Fabrication of Polymeric Optical Waveguide with POF Guides. In 13th INTERNATIONAL PLASTIC OPTICAL FIBRES CONFERENCE, 2004, Nurnberg, *Proceedings*, 2004, p. 496-499
- [52] WOCHNOWSKI, C., METEV, S., SEPOLD, G. UV- laser-assisted modification of the optical properties of polymethylmethacrylate. *Applied Surface Science*, v. 154-155, p.706-711, 2000.
- [53] BREUER, J., METEV, S., SEPOLD, G., HENNEMANN, O.,-D., KOLLEK, H., KRÜGER, G. Laser-induced photochemical adherence enhancement. *Applied Surface Science*, v. 46, p.336-341, 1990.
- [54] WOCHNOWSKI, C., METEV, S., SEPOLD, G. UV-laser-assisted degradation of poly(methacrylate). *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, p. 252-264, 2005.
- [55] KOO, J.S., WILLIAM, R.B., GRAWITH, C.B., WATTS, S.P., EMMERSON, G.D., ALBANIS, V., SMITH, P.G.R., GROSSE, M.C. UV written waveguide devices using crosslinkable PMMA-based copolymer. *Electronics Letters*, v. 39, p.394-395, 2003.
- [56] WOCHNOWSKI, C., METEVA, K., METEV, S., VOLLERTSEN, F. UV-laser-assisted fluorination of polymers. *Materials Letters*, v. 61, p.1046-1049, 2007.
- [57] ZÍLIO, Sérgio Carlos. Mensagem enviada pelo professor titular Sérgio Zilio, pertencente ao grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos/Universidade de São Paulo e recebida por <gjaconbr@yahoo.com.br>, 06 setembro 2006.
- [58] HONG, W., WOO, H-J., CHOI, H-W., KIM, Y-S., KIM, G-D. Optical property modification of PMMA by ion-beam implantation. *Applied Surface Science*, v.169-170, p.428-432, 2001.
- [59] SUM, T. C., BETTIOL, A. A., SENG, N. L., RAJTA, I., KAN, J. A., WATT, F. Proton beam writing of passive waveguides in PMMA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. B210, p.266-27, 2003.

-
- [60] BRUNNER, S., RUCK, D.M., TINSCHERT, K., FRANK, W.F.X., KNODLER, B. Polymer based waveguiding structures obtained by ion beam irradiation at different energies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 107, p.333-336, 1996.
- [61] PANI, S. K., WONG, C. C., SUDHARSANAM, K., MHAISALKAR, S. G., LIM, V., MOHANRAY, S., ROMANA, P. V. Effect of process parameters on sidewall roughness in polymeric optical waveguides. *Thin Solid Films*, v. 462-463, p.471-476, 2004.
- [62] PANI, S. K., WONG, C. C., SUDHARSANAM, K., LIM, V. Direct measurement of sidewall roughness of polymeric optical waveguides. *Applied Surface Science*, v.239, p. 445-450, 2005.
- [63] ZHAO, Y., WANG, F., CUI, Z. C., ZHENG, J., ZHANG, H. M., ZHANG, D. M., LIU, S. Y., YI, M. B. Study of reactive ion etching process to fabricate the PMMA-based polymer waveguide. *Microelectronics Journal*, v. 35, p.605-608, 2004.
- [64] MUSA, S., LAGALI, N., SULUR, SENGO, G., DRIESSEN, A. Fabrication of polymeric multimode waveguides for application in the local area network and optical interconnects. In SYMPOSIUM IEEE/LEOS BENELUX CHAPTER, 2000, Netherlands.
- [65] BRYCE, R. M., NGUYEN, H.T., NAKEERAN, P., CLEMENT, T., HAUGEN, C.J., TYKWINSKI, R.R., DeCORBY, R.G., McMULLIN, J.N. Polyamide-imide polymer thin films for integrated optics. *Thin Solid Films*, v. 458, p.233-236, 2004
- [66] OLIVERI, R. L., SCIUTO, A., LIBERTINO, S., D'ARRIGO, G., ARNONE, C. Fabrication and characterization of polymeric optical waveguides using standard silicon processing technology. IEEE/LEOS Workshop of Fibres and Optical Passive Components, 2005, Palermo. *Proceedings WFOPC*, p.176-180.
- [67] INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster: Thecnomic Publishing Company, 1996.
- [68] YASUDA, H., *Plasma Polymerization*. London: Academic Press, 1985.
- [69] D'AGOSTINO, R., CRAMAROSSA, R., FRACASSI, F. Polymer film formation in C₂F₆-H₂ discharges. *Thin Solid Films*, v. 143, p.163-175, 1986.
- [70] COBURN, J.W., WINTWERS, H.F. Plasma etching-A discussion of mechanisms. *Journal Vac. Sci. Technol.*, v. 16(2), p.391-403, 1979.
- [71] BÊCHE, B., PAPET, P., DEBARNOT, D., GAVIOT, E., ZYSS, J., PONCIN – EPAILLARD, F. Fluorine plasma treatment on SU-8 polymer for integrated optics. *Optics Communications*, v. 246, p.25-28, 2005.

- [72] ARASHIRO, EMERSON YASUYUKI. Microestruturas poliméricas de PMMA e sua aplicação em sistemas micro-optoeletromecânicos (MOEMS). São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2005, Tese (Doutorado).
- [73] ASKADSKII, A.A. Prediction of physical properties of polymers, in *Polymer Yearbook 4*, ed R.A. Pethrick, Harwood Ac. Pbl., 93-147, 1987.
- [74] SILVERSTEIN, R.M. BASSLER, G. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, 1981.
- [75] KAWANO, Y. *Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho*. In CANEVAROLO, S. V., 2003. *Técnica de caracterização de polímeros*. São Paulo: Altliber, p. 17-39.
- [76] ATR – Theory and Applications. Disponível em <http://www.piketech.com/site-map.html>, acesso em 07 fevereiro 2007.
- [77] MENDHAM, J., DENNEY, R. C., BARNES, J. D., THOMAS, M. *Vogel: Análise Química Quantitativa*. LTC Editora. Cap. II: Análise Gravimétrica, 2002, p. 256-264.
- [78] Manual do Interferômetro RUDOLF-FTM
- [79] IE 307-A “Medidas de caracterização para Microeletrônica”, Disponível em <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Elipsome.pdf>, acesso em 25 junho 2007.
- [80] Metricon Model 2010 Prism Coupler – Thin film Thickness/Refractive Index Measurement System dos Program Operating and Maintenance Guide Rev. (9/91)
- [81] OLIVEIRA, M. J. *Microscopia óptica*. In CANEVAROLO, S.V., 2003. *Técnica de caracterização de polímeros*. São Paulo: Altliber, p. 147-164.
- [82] GONÇALVES, M.C. *Microscopia eletrônica de varredura*. In CANEVAROLO, S.V., 2003. *Técnica de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, p.165-175.
- [83] Manual Dektak 6M. Versão 8.30.005, 2002.
- [84] MARCUSE, E. Principles of optical fiber measurement. Academic Press, 1981.
- [85] CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros*. São Paulo: Altliber, 2002.
- [86] MANO, E. B., MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*. Editora Edgard Blücher Ltda. 2º edição, 1999.
- [87] MULLER, R., OBREJA, P., BANU, V., PAVELESCU, I., DASCALU, D. Silicon-compatible waveguides used for an integrated opto-mechanical pressure sensor. *Optical Materials*, v.17, p.255-258, 2001.

- [88] www.eng.utah.edu/~gale/mems/posresred.pdf, acessado em 24 de julho de 2007
- [89] AZ Photoresists disponível em www.microchemicals.com, acessado em 31 de julho de 2007
- [90] NETO, B. B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R. E. *Planejamento e otimização de experimento*. 2° ed., Campinas: Editora da Unicamp, 2° edição, 1995.
- [91] DINIZ, J. A. Descrição do processo MOS do CCS/UNICAMP. Disponível em <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap17.pdf>, acesso em 12 fevereiro 2007.
- [92] NOGUEIRA, W. A., SANTOS FILHO, S. G. Influência das Limpezas Químicas Úmidas H₂O/H₂O/NH₄OH e H₂O/HF/HNO₃ na Micro-Rugosidade de Lâminas de Silício. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.20, p.46-51, 2001.
- [93] GOUVEIA, Marco Antonio Saraiva. Mensagem enviada pelo fabricante, da Atofina Brasil, recebida por giaconbr@yahoo.com.br, 01 agosto 2002.
- [94] FELTRE, R. *Fundamentos da química*. 1° ed. São Paulo: Editora Moderna, 1991.
- [95] BIRNIE, D. P. Rational solvent selection strategies to combat striation formation during spin coating of thin films. *Journal Materials Research*, v.16, 2000.
- [96] MADOU, M.J. *Fundamentals of Microfabrication – the science of miniaturization*: CRC Press Second Edition, 2002, p.134-138.
- [97] JUNIOR, FIORAVANTE PASCHOAL NEMER. Caracterização e Otimização dos Processos de Fotolitografia Aplicados na Fabricação de Dispositivos Micrométricos MOS e Microsistemas. Campinas: Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, Universidade Estadual de Campinas, 2004, Tese (Mestrado)
- [98] LIN, W-J., CHEN, W-C. Theoretical analysis of the Baking Process in two Polymer/Solvent Systems: PMMA/Anisole and PMDA-ODA/NMP. *Journal of the electrochemical society*, 1448 (11), p. G620-G626, 2001
- [99] www.suss.com/mian.phd, acessado dia 21 de julho de 2006.
- [100] Mensagem enviada pelo fornecedor <http://www.artelimitada.com.br/index.html> e recebida por giaconbr@yahoo.com.br, 26 de outubro de 2007.
- [101] ATR objective. Disponível em <http://www.brukeroptics.com/accessories/microscopy.html>, acesso em 07 fevereiro 2007.

[102] BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., GRULKE, E.A. *Polymer Handbook/Editors*, v.1. 4th. ed. New Jersey. A Wiley-Interscience Publication, 1999, 52 p.

[103] KLEINKE, M.U., TESCHKE, O., TENAM, M.A. Pattern formation on aluminum electrodes. *Journal Electrochemical Society*, v.138, p.2763-2770. 1991.

[104] BARTOLI, J.R., PADILHA, G.S., GIACON, V.M., CARRENO, M.N.P. Plasma fluorinated PMMA films for polymeric optical devices. In 41th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES PROCEEDINGS, Rio de Janeiro, 2006

[105] MEYERHOFER, D. Characteristics of films produced by spinning. *Journal of Applied Physics*, v. 49, p.3993-3997, 1978.

[106] PERRY, E. L., PHILLIPS, S. L. *Handbook OF inorganic Compounds*. CRC Press, Inc, 1995, 2 p.

[107] ARRUDA, ANTÔNIO CARLOS SANTOS. Desenvolvimento de um processo de corrosão de polímeros por plasma e sua aplicação em micromáquinas. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2001, Tese (Mestrado).