

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS PARA GERAÇÃO DE
ELEMENTOS ÓPTICOS HOLOGRÁFICOS (EOH)

Marcelo Silva Sthel

Orientador: Prof. Geraldo Ferreira Mendes

Este exemplar corresponde à redação
final da tese defendida por Marcelo Silva Sthel
e aprovada pela comissão julgadora
Campinas 22 de Agosto de 1991
Geraldinho Mendes

Tese Apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"
como parte do requisito para Obtenção do
Título de Doutor em Física

Campinas - Agosto de 1991

19109225

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Geraldo Mendes pela amizade e orientação na realização deste trabalho. A Profa. Lucila Cescato pela valiosa colaboração na fase conclusiva do mesmo.

Aos amigos Carlos (Físico) e David (Químico) nas intensas discussões e sugestões a pesquisa. A João Hermes, Iraci, Paulinho e Hiran pela amizade e ao espírito de grupo necessário para concluir a parte inicial do trabalho.

Ao pessoal do LAB de Óptica: Paulo, Lunazzi, Valter, Tomazelli, Francisco, Aguinaldo, Alcides, João Petrucio, Costa, Aparecida do Carmo pela boa convivência. Vasco e ao Valter pelos desenhos.

A minha companheira ALBA pelo amor, carinho, compreensão e o seu incentivo nos momentos difíceis.

A todos os meus familiares: irmãos, cunhados e a minha mãe (D. Loirinha) que sempre apoiaram meus estudos.

A Capes. Finep, e ao CPqD-Telebrás pelo auxílio financeiro a pesquisa. Ao Lab de Materiais Carbonosos da (UFES) nas pessoas dos Profs. Emmerich e Alfredo que permitiram a utilização dos micros para redação do trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, estudamos a geração holográfica de padrões periódicos, o seu registro em materiais fotossensíveis e a litografia dos mesmos em cristais semicondutores. Gravamos uma microestrutura periódica em semicondutor (InP) com um período de $0,45\mu\text{m}$, isto permitiu a produção do primeiro laser semicondutor monomodo do país emitindo em $1,5\mu\text{m}$. Estes dispositivos são largamente empregados na implantação de sistemas coerentes de comunicações ópticas usados para longas distâncias e alta taxa de transmissão. Estudamos também o registro de microestruturas periódica em (InP) através do efeito fotoeletroquímico, o que proporciona um registro direto de microestruturas em semicondutores, portanto sem a necessidade do uso de materiais fotossensíveis. Num outro experimento utilizamos uma montagem holográfica estabilizada eletronicamente cuja colimação do feixe é feita por espelhos parabólicos fora do eixo de simetria, produzindo uma colimação da frente de onda com alta qualidade numa área de $100 \times 100 \text{mm}^2$, o que nos levou a confeccionar redes de difrações holográficas em fotorresina de $1200\ell/\text{mm}$ com boa homogeneidade. Propusemos também um método para determinação da resolução do processo de exposição filmes fotossensíveis (fotorresinas) durante a exposição dos mesmos, isto é em tempo real. O método utiliza o conceito de modulação residual em fotorresina e uma montagem holográfica estabilizada eletronicamente, desta maneira foi possível avaliar a perda de resolução do processo a partir do decréscimo no período do padrão holográfico usado na exposição do filme. Este método dispensa o uso da revelação do material em estudo, o que não ocorre com os métodos convencionais.

ABSTRACT

We have studied periodic holographic patterns generation, its recording in photosensitive materials and lithography in semiconductor crystals. The periodic pattern was recorded in InP samples with $.45\mu\text{m}$ pitch, that allowed to produce the first mono mode junction laser in the Country, emitting in $1.5\mu\text{m}$. This device is widely used in long distance optical communications. We also have investigated the recording of the periodic corrugation in semiconductor (InP) using photoelectrochemical etching. In this method the recording is made directly in the substrate without photoresist is used as mask. Another experiment was made using a electronically stabilized holographic setup to make holographic gratings using photoresist layer in $100\times 100\text{mm}^2$ glass substrate the grating was recorded with $1200\ell/\text{mm}$. In this setup the wavefronts were collimated by two off-axis paraboloid mirrors. We also proposed a method to evaluate the resolution of the holographic exposure in positive photoresists.

ÍNDICE

	pags.
I	
INTRODUÇÃO	1
II	
GRAVAÇÃO HOLOGRÁFICA DE MICROESTRUTURA PERIÓDICA EM SEMICONDUTOR (InP).	
2.1	8
2.2	8
2.3	10
2.4	14
2.5	20
2.5a	20
2.5b	22
2.5c	23
2.6	24
2.7	25
2.8	31
2.9	36
III	
GRAVAÇÃO HOLOGRÁFICA DE MICROESTRUTURAS PERIÓDICA EM SEMICONDUTOR (InP) UTILIZANDO UM PROCESSO FOTOELETRQUÍMICO	
3.1	38
3.2	39
3.3	42
3.4	45
3.5	48
3.6	54
3.7	57
IV	
ESTABILIZAÇÃO ELETRÔNICA DAS MONTAGENS HOLOGRÁFICAS	

4.1	Introdução	60
4.2	Estabilização de um Sistema Holográfico	61
4.3	Montagem Holográfica Estabilizada	68
4.4	Redes de Difração Holográficas	71
4.4a	Filme de Fotorresina	71
4.4b	Exposição do Filme	72
4.4c	Revelação do Filme (Formação do Relevo Periódico)	73
4.4d	Metalização da Rede de Difração	73
4.5	Análise dos Resultados Experimentais	75
4.6	Conclusão	80
V	AVALIAÇÃO DA RESOLUÇÃO DOS FILMES FOTOSSENSÍVEIS DURANTE O PROCESSO DE EXPOSIÇÃO	
5.1	Introdução	81
5.2	Filmes Fotossensíveis	83
5.3	Estudo da Resolução em Fotorresinas Positivas	85
5.3a	Medida do Índice de Refração Complexo do Filme	87
5.3b	Medida da Energia Absorvida pelo Filme	93
5.4	Descrição do Experimento	94
5.5	Análises dos Resultados Experimentais	99
5.6	Conclusão	102
	CONCLUSÕES FINAIS	104
VI	REFERÊNCIAS	107

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os elementos ópticos holográficos (EOH) são componentes ópticos gerados por técnicas holográficas. Os mesmos vêm substituindo com sucesso alguns componentes ópticos produzidos por técnicas convencionais, por exemplo, a rede de difração que é amplamente empregada na fabricação de instrumentos analíticos (espectrômetros e espectrofotômetros). Tradicionalmente, essas redes são produzidas por processo mecânico, onde uma fina ponta de diamante produz microsulcos sobre um substrato⁽¹⁾ específico. O espaçamento e a profundidade dessa estrutura são bem definidos, e isto se faz necessário para garantir a qualidade óptica da rede de difração.

Com o uso de técnicas holográficas é possível produzir uma rede de difração holográfica (EOH), através do registro (material fotossensível) de um padrão periódico senoidal gerado pela interferência de duas frentes de ondas planas e coerentes e com uma revelação adequada do material de registro. Assim, as microestruturas gravadas opticamente em material fotossensível geram as redes de difração holográficas. O uso de técnicas holográficas permite a geração de elementos ópticos de geometria complexa, o que é impossível com os métodos convencionais como: "elétron beam" e "técnicas mecânicas".

As lentes holográficas são um outro importante grupo dos (EOH), sendo produzidas por registro de padrões holográficos bem definidos. Evita-se, assim, todo o processamento necessário à fabricação de uma lente. Existem lentes holográficas para algumas aplicações específicas tais como: "disco laser" (lente focalizadora) e "varredores de feixes"⁽²⁾, usados em impressora a laser e como leitor de código de barra.

Os elementos ópticos holográficos difrativos (redes) têm um grande potencial para aplicações tecnológicas, principalmente na produção de microcomponentes ópticos usados em óptica integrada, tais como: "guias de onda", "acopladores para fibras ópticas"⁽³⁾, "lâminas retardadoras"⁽⁴⁾ e nas "interconexões ópticas para computadores"^(5,6).

O laser semiconductor é um dispositivo amplamente utilizado pela indústria, por exemplo, leitores de código de barra, nas impressoras a laser e aparelhos de disco laser (CD). Porém, a aplicação mais nobre é nas comunicações ópticas, e o laser semiconductor mais indicado para este uso é o laser semiconductor monomodo^(7,8). Para produzir este laser é necessário a introdução de uma variação periódica do índice de refração (rede) na região ativa da cavidade de um laser semiconductor convencional. Esta variação periódica é obtida usualmente por técnicas fotolitográficas de padrões periódicos holográficos.

As fotorresinas são amplamente utilizadas na fabricação dos elementos ópticos holográficos (EOH)^(10,11) e nos processos litográficos de alta precisão usados em microeletrônica⁽¹²⁾. Com a necessidade da diminuição das estruturas utilizadas na produção dos novos microcomponentes (óptica integrada e microeletrônica); torna-se obrigatório o conhecimento do limite de resolução do processo de registro dessas microestruturas.

Neste trabalho, desenvolvemos sistemas holográficos que geram padrões periódicos, os mesmos foram gravados em fotorresina e em semicondutores. Com o uso de um sistema holográfico estabilizado, estudamos a resolução do processo de exposição, que foi feito com a finalidade de conhecer o limite do mecanismo de gravação de

padrões periódicos em fotorresina durante o processo de exposição da mesma. Isto permite avaliar a possibilidade de se produzir elementos ópticos holográficos (EOH) quando necessitamos diminuir a geometria das estruturas gravadas em tais elementos.

No capítulo II descrevo uma montagem holográfica que utiliza um par de espelhos parabólicos para fazer a colimação dos feixes lasers. A montagem tem grande estabilidade mecânica e gerou um padrão com período de $0,45\mu\text{m}$. O mesmo foi registrado (fotorresina positiva) e revelado, produzindo assim uma microestrutura na fotorresina de período igual. Posteriormente, esta microestrutura será transferida (litografada) para um substrato semiconductor do tipo InP via ataque químico. A litografia do padrão é uma das etapas principais para obtenção do laser monomodo dinâmico. Obtivemos sucesso em tal processo e o CPqD-Telebrás concluiu as etapas necessárias para produzir pela primeira vez no Brasil um laser semiconductor monomodo, emitindo em $1.5\mu\text{m}$.

No capítulo III, mostro um método alternativo para gravar uma microestrutura periódica em InP, que dispensa a etapa de registro do padrão em fotorresina. O método foi proposto por pesquisadores americanos (Bell) em 1985. Eles conseguiram gravar uma estrutura com um período de $1,4\mu\text{m}$, projetando diretamente o padrão luminoso sobre o cristal semiconductor (InP), sem usar o processamento com fotorresina; portanto, comprovaram a viabilidade do processo. A pesquisa deste método no Brasil foi iniciada em 1990 durante o trabalho que agora apresento. O mesmo contou com a participação do LAB ÓPTICA e do LAB FOTOELETROQUÍMICA do IF-GW UNICAMP. Com a colaboração dos grupos de pesquisas citados acima, foi possível registrar microestruturas com períodos de $1,4\mu\text{m}$ e $0,45\mu\text{m}$ no

cristal tipo InP, sem usar fotorresina. A resolução das microestruturas gravadas é inferior às obtidas pela técnica convencional descrita no capítulo II, mas os resultados comprovam a viabilidade do estudo deste novo método.

No capítulo IV, apresento a montagem holográfica descrita no capítulo II estabilizada eletronicamente. O uso de uma montagem holográfica estabilizada reduz as instabilidades mecânicas da mesma, e o uso de espelhos parabólicos para a colimação dos feixes produz uma frente de onda com uma distribuição homogênea de intensidade, e um aumento na área da região disponível para exposição, desta modo produzimos redes de difração holográfica de 1200 ℓ /mm com tamanho padrão e uma excelente homogeneidade. Para garantir a reprodutibilidade do processo de produção das redes foi necessário a estabilização eletrônica desta montagem. Isto permitiu exposições com tempos maiores, onde a estabilização corrige as instabilidades (vibrações e variações térmicas) ocorridas durante a exposição do padrão periódico. O método torna-se viável devido a um efeito de modulação residual do material de registro (fotorresina); desta maneira, a rede que está sendo gerada servirá para estabilizar o padrão, que foi o responsável pela geração da mesma. Além disso, a estabilização permite acompanhar a evolução da modulação do índice de refração do material em tempo real, fato que será utilizado em todo o desenvolvimento do capítulo V.

No capítulo V, proponho um método para avaliar a resolução do processo de registro de padrões luminosos periódicos em materiais fotossensíveis durante a exposição dos mesmos (tempo real), sem a necessidade da revelação do material usado na exposição. Medimos a

evolução da modulação do índice de refração do material durante o seu registro, via a estabilização eletrônica descrita no capítulo anterior. Isto foi possível devido aos efeitos das modulações residuais inerentes a esses materiais e da montagem holográfica usada no capítulo III que é extremamente versátil para variação do período do padrão luminoso, permitindo variá-lo numa faixa de $0,28\mu\text{m}$ a $1,6\mu\text{m}$. No experimento, notou-se uma queda na modulação do índice de refração do material, à medida que diminuimos progressivamente o período do padrão luminoso em exposição. Este efeito permitiu avaliar o possível limite de resolução no processo de registro. Tudo foi monitorado por registrador acoplado ao sistema de estabilização eletrônica.

CAPÍTULO II

GRAVAÇÃO HOLOGRÁFICA DE MICROESTRUTURA PERIÓDICA EM SEMICONDUTOR (InP)

2.1) INTRODUÇÃO

Propusemos uma montagem holográfica para a geração de um padrão periódico que apresente uma boa qualidade óptica. Usamos espelhos parabólicos fora do eixo de simetria para fazer a colimação dos feixes. Obtivemos um padrão de período de $0,45\mu\text{m}$ que foi gravado em material fotossensível (fotorresina), sendo posteriormente revelado e transferido para um cristal semiconductor via um ataque químico. A microestrutura registrada no semiconductor foi utilizada na produção de um laser semiconductor monomodo. Passo a descrever as etapas deste processo.

2.2) GERAÇÃO DE PADRÃO PERIÓDICO

A Fig.1 ilustra a formação de um padrão periódico senoidal. Uma frente de onda de luz coerente (Laser) é dividida em duas que, posteriormente, interceptam-se dando origem ao fenômeno de interferência (mantendo a diferença de caminho óptico entre as frentes de ondas dentro do campo de coerência do laser). Na região de interceptação das ondas, gera-se um padrão periódico, formado por franjas claras e escuras, paralelas e alternadas entre si. O período deste padrão depende do ângulo entre os feixes ($2\theta_0$) e do comprimento de onda da radiação coerente (λ), é definido como:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\text{sen}(\theta_0)} \quad (1)$$

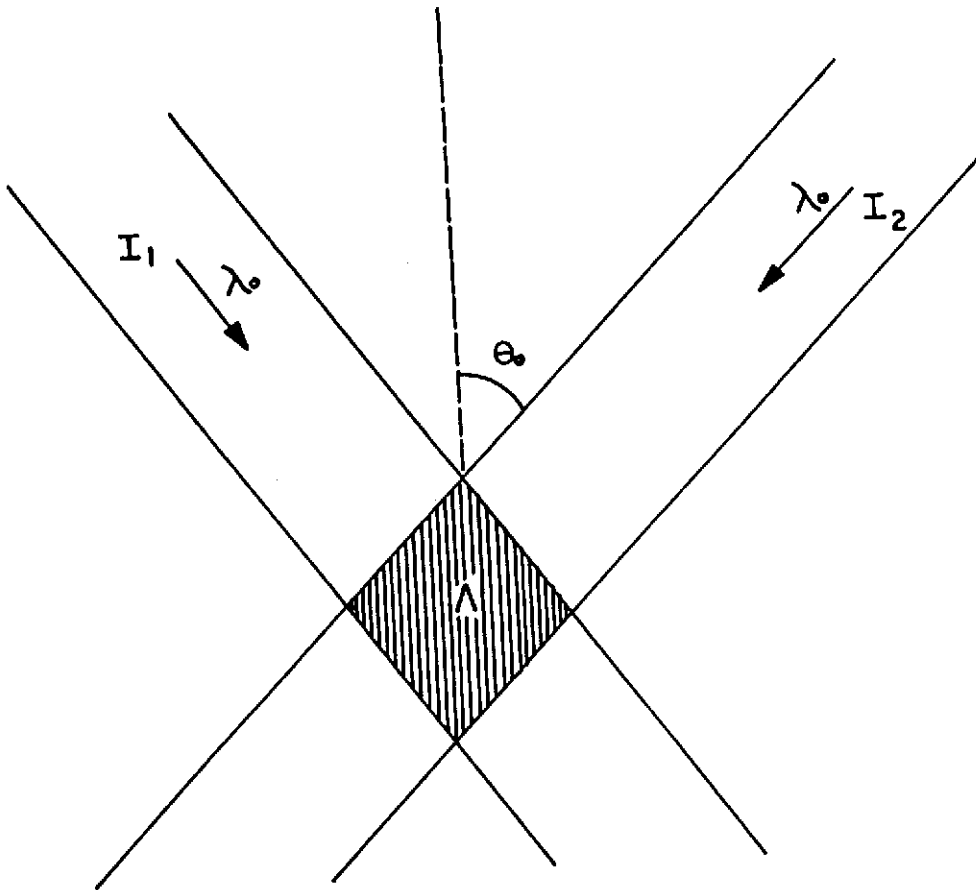


Figura 1: Geração de um padrão periódico por interferência.

As regiões onde ocorrem as interferências são pequenas, devido ao diâmetro do feixe laser. Certas aplicações necessitam de regiões maiores de interferência, portanto, usaremos sistemas expansores de feixes que mantenham as frentes de ondas planas e a distribuição de intensidade a mais homogênea possível. Desta maneira, garante-se a qualidade do padrão de franjas gerado nesta região.

2.3) MONTAGEM HOLOGRÁFICA

Desenvolvemos uma montagem holográfica onde o sistema de colimação do feixe não é efetuado por uma lente -o que é comum num sistema convencional (expansor comercial)- e sim, por espelhos parabólicos construídos fora do eixo de simetria. A montagem foi projetada para se obter uma grande estabilidade mecânica (os suportes dos componentes ópticos são rígidos e pesados). Com a colimação feita por espelhos obtém-se um feixe de excelente homogeneidade (intensidade do feixe) e uma região de interferência com um tamanho de $100 \times 100 \text{mm}^2$.

A Fig.2 mostra o esquema da montagem holográfica e as Figs.3a e 3b são fotos da mesma, vista lateral e superior. Os espelhos M_1 , M_2 , M_3 são planos ($\lambda/10$), M_4 , M_5 são espelhos esféricos gerados na forma de um setor do parabolóide fora do eixo de simetria⁽¹³⁾. Esse tipo de componente óptico possibilita a obtenção de frentes de ondas planas e livre de aberrações primárias. DF é um divisor de feixe a partir do qual a diferença de caminho óptico entre os feixes tem que ser mínima na região de interferência. Isto indica que o sistema holográfico está balanceado, proporcionando aos padrões gerados um ótimo contraste FE é um filtro espacial, composto de uma objetiva (25X) e um pinhole (orifício) de $10\mu\text{m}$ de diâmetro, o conjunto filtra os feixes. Como fonte de radiação usa-se um laser de Argônio sintonizado em : $\lambda=0,4579\mu\text{m}$, I_1 e I_2 são as intensidades dos feixes, e $(2\theta_0)$ o ângulo entre eles. Conhecendo o valor do ângulo θ_0 , defini-se o período do padrão através da eq.(1).

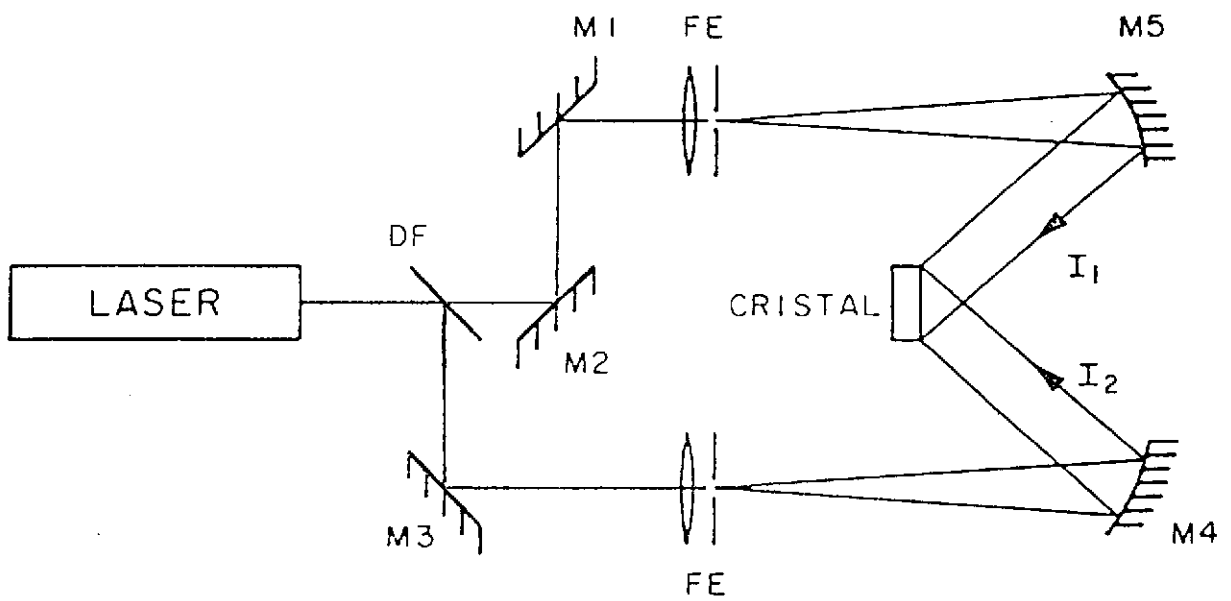
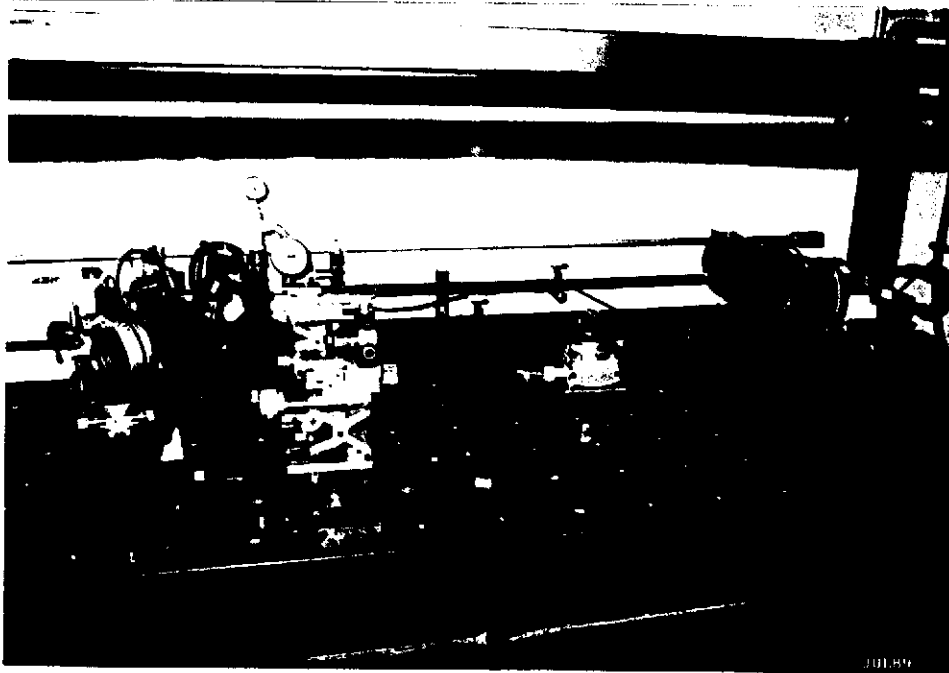


Figura 2: Montagem holográfica usando espelhos parabólicos como colimadores.



(a)



(b)

Figura 3: (a) Foto da vista lateral da montagem holográfica, (b) foto vista de cima da montagem.

2.4) ALINHAMENTO DA MONTAGEM HOLOGRÁFICA

A altura do feixe laser em relação a mesa de granito define o plano óptico da montagem, a partir do qual todos os componentes ópticos ficaram alinhados. O primeiro componente é um divisor de feixe DF, composto por um disco de refletividade variável o que permite definir muito bem a intensidade de ambos os feixes. Ajustando o DF de forma que os feixes transmitidos I_1 e I_2 permaneçam aproximadamente com a mesma intensidade ($I_1 \approx I_2$), garante-se uma melhor visibilidade das franjas do padrão. Definindo-se também o caminho óptico percorrido pelos feixes a partir do DF até a região de interferência, mantemos a diferença de caminho o mais próximo possível de zero, garantindo-se alto contraste do padrão.

A filtragem espacial de um feixe laser é necessária para eliminar os ruídos ópticos provenientes do próprio feixe ou defeitos e sujeiras nos componentes ópticos, que produzem "speckle"⁽¹⁴⁾ -padrão espúrio de formato granular com uma distribuição espacial aleatória. Com o uso de um filtro espacial FE conveniente, podemos eliminar os ruídos ópticos causados por estes efeitos. O sistema de FE é composto por uma objetiva e um pequeno orifício circular conhecido como "pinhole". Todo o alinhamento dos componentes ópticos foi feito de modo ordenado, de forma a garantir a eficiência do procedimento. Iniciaremos o alinhamento pelo sistema expensor, formado por um filtro espacial e um elemento colimador. O primeiro passo é centralizar a objetiva em relação ao feixe laser emergente dos espelhos M_1 e M_3 , e ajustar o pinhole de forma a deixá-lo no foco desta objetiva. A

escolha do par objetiva-pinhole precisa ser ideal. No caso, onde o diâmetro do pinhole é menor que o foco da objetiva, surgira anéis de difração comprometendo a filtragem do feixe. No caso, onde o diâmetro do pinhole é muito maior que o foco da objetiva, a filtragem será ineficiente, pois os ruídos ópticos citados anteriormente não serão eliminados. O caso ideal ocorre quando o diâmetro do pinhole é ligeiramente menor que o foco; desta maneira, obteremos uma filtragem espacial perfeita. Usamos vários pares de objetivas (25X,20X,10X) e pinholes de (20,10,5 μ m de diâmetro) para os testes iniciais. O conjunto que forneceu o melhor resultado na filtragem foi uma objetiva de 25X e um pinhole de 10 μ m. O feixe emergente do pinhole é divergente, portanto uma frente de onda esférica. Para gerar padrões periódicos, formados por franjas retas e paralelas, é necessário que as frentes de ondas sejam planas, logo o feixe emergente precisa ser colimado. Existem sistemas colimadores comerciais (Spectra-Physics) são compostos de objetiva, pinhole, lente colimadora e os parafusos de ajustes micrométricos, todos compactados num único componente. Este sistema é de fácil manuseio e permite expandir o feixe em 50X

A qualidade da colimação dos feixes é fundamental para a obtenção de um padrão onde as franjas sejam retas e paralelas. O ponto ideal da colimação de um feixe é determinado com o uso de uma lâmina de vidro com face plana e paralela. A interferência entre as frentes de ondas refletidas pela primeira e pela segunda face produz um padrão de franjas macroscópicas, que podem ser visualizadas num anteparo; o melhor paralelismo e a largura máxima dessas franjas ocorre quando a planicidade da frente de onda em estudo é a ideal. O teste feito visualmente serve para determinar

a planicidade das frentes de ondas provenientes de um sistema colimador. O ponto ideal da planicidade da onda ocorre quando os focos da objetiva e da lente colimadora coincidem, isto é, quando obtido via o ajuste fino do sistema.

Na montagem holográfica da Fig.2 mostramos um sistema onde a colimação é feita por espelhos parabólicos e não por lentes. O sistema de colimação por espelho produz um feixe com uma expansão de 100X com uma excelente homogeneidade para uma distribuição de intensidade gaussiana característica dos lasers.

Para garantir que a colimação feita por um espelho parabólico seja perfeita, é necessário a obtenção da coincidência do foco do espelho (850mm) com o foco da objetiva escolhida para compor o par com o pinhole (objetiva 25X e pinhole 10 μ m). O procedimento adequado para o início do alinhamento é usar o filtro espacial somente com a objetiva, isto é, sem o pinhole. Utiliza-se uma lâmina de face paralela para verificar o espaçamento entre as franjas de interferência formada pelo feixe proveniente do espelho. Pequenos ajustes são feitos na objetiva para obter um espaçamento máximo e o mais paralelo possível dessas franjas. Esta condição garante a coincidência entre os focos (objetiva-espelho), portanto a colimação ideal é alcançada. Quando recolocar o pinhole para se completar a filtragem, será preciso um ajuste na objetiva para retomada da colimação ideal, pois esta condição fica alterada no momento da colocação do pinhole e da procura da posição que garanta a melhor filtragem espacial.

Para determinar o ângulo (θ_0) entre as frentes de ondas é preciso que o feixe laser permaneça sem expansão e seja dirigido de forma a atingir o centro geométrico dos espelhos parabólicos.

Na região de interferência entre os feixes, é colocado um espelho plano, suportado por uma base goniométrica para determinar o ângulo de rotação deste espelho. Ao girarmos o espelho plano de um ângulo (θ_0) qualquer, produziremos uma rotação de $2\theta_0$ no feixe incidente (lei das reflexões), e através de reflexões sucessivas do feixe entre o espelho plano e o centro geométrico do espelho parabólico determinaremos rapidamente o ângulo (θ_0); logo define-se o período do padrão via a eq.(1). No experimento, foi usado um ângulo $\theta_0 \approx 30^\circ$, que produz um padrão de período $\Lambda \approx 0,45\mu\text{m}$ para um $\lambda = 0,4579\mu\text{m}$.

A Fig.4 mostra os gráficos de comparação entre os perfis de intensidades entre os feixes colimados por um colimador comercial da Spectra Physics e um colimador que utiliza o espelho parabólico com objetiva de 10X e 25X e pinhole de $10\mu\text{m}$. A varredura da intensidade foi feita por um deslocador lateral (horizontal) em intervalos de 1mm. Os gráficos revelam um melhor desempenho do colimador por espelhos, que produz feixes mais homogêneos e regiões maiores para interferência; conseqüentemente um melhor registro óptico do padrão é obtido no filme fotossensível.

A Fig.5 mostra o perfil da distribuição de intensidade do feixe colimado por um espelho usando como filtro espacial uma objetiva de 25X e pinhole de $10\mu\text{m}$. Este sistema será utilizado durante todo o experimento. A área da amostra (filme) usada para exposição é aproximadamente de $10 \times 10\text{mm}^2$, através do gráfico comprovamos que a intensidade é praticamente constante em toda área da amostra. Esse é um fator que deve ser levado em consideração, pois os filmes são sensíveis a pequenas diferenças nas intensidades do padrão de exposição

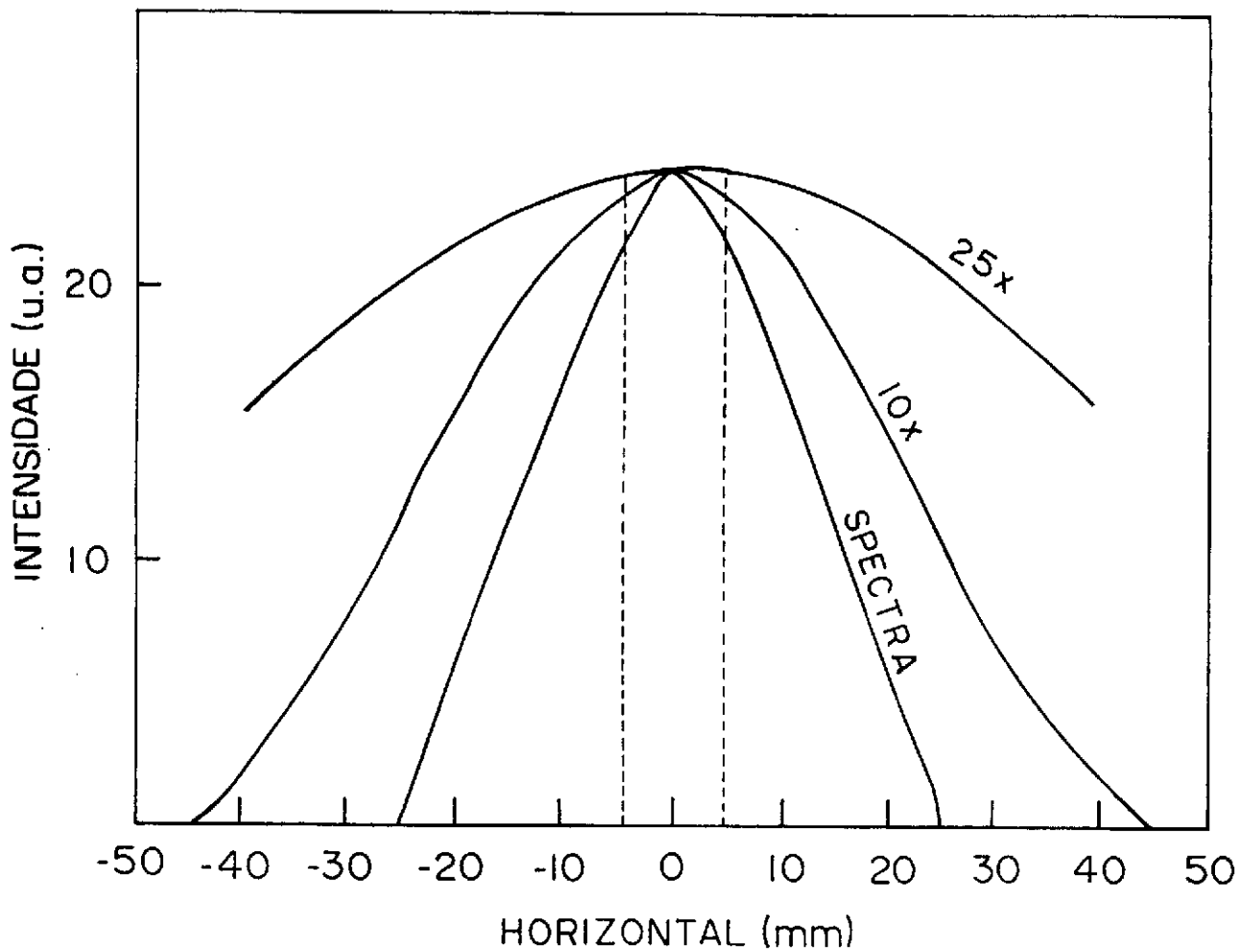


Figura 4: Gráficos da distribuição de intensidade de feixes colimados por espelhos parabólicos (25X,10X) e colimado por um expansor comercial (Spectra Physics).

2.5) REGISTRO DO PADRÃO PERIÓDICO

A montagem holográfica está completamente alinhada e com o período do padrão definido; portanto, temos que registrá-lo em um material fotossensível (fotorresina positiva); o substrato usado para a formação do filme é um cristal semiconductor tipo InP. Passo a descrever todo o processo de produção, exposição e revelação destes filmes.

2.5a) PRODUÇÃO DO FILME

O substrato é um cristal de fosfeto de índio tipo n (InP-n), com uma área de $10 \times 10 \text{mm}^2$ e espessura de 0,3mm ver Fig.6, devido a sua fragilidade é fixado a uma placa de vidro de área $30 \times 30 \text{mm}^2$, com uma espessura de 3mm (suporte do cristal).

O cristal é submetido a um rigoroso processo de limpeza que é semelhante ao utilizado no tratamento com semicondutores. Isto é de extrema importância para as etapas seguintes, por exemplo, o crescimento de novas camadas sobre o cristal e a garantia da aderência do filme ao substrato. Após a limpeza, é depositada uma gota de fotorresina positiva (Shipley AZ-1400) diluída em AZ Thinner na proporção 1:2. O cristal é submetido a uma centrífuga (Spinner) com uma rotação de 6500rpm durante um tempo de 20s. Após esta etapa o filme é tratado termicamente a 75° durante 30 minutos para retirada do solvente e dar boa aderência ao mesmo. Os filmes produzidos nessas condições apresentam uma espessura da ordem de 150nm, medida em um microscópio interferencial.



Figura 6: Cristal semiconductor tipo InP usado para gravação da microestrutura ($10 \times 10 \text{mm}^2$).

2.5b) EXPOSIÇÃO DO PADRÃO AO FILME

Depois de produzidos, os filmes são levados à região de exposição (padrões periódicos). Os padrões devem apresentar boa qualidade óptica, com período constante em toda área da região, com paralelismo perfeito entre as franjas e um alto contraste. O alinhamento feito anteriormente deve garantir essas condições. Precisamos medir a intensidade dos feixes e definir uma energia de exposição para os filmes. O tempo de exposição será:

$$t = \frac{E}{4 \sqrt{I_1 I_2}} \quad (2)$$

Onde E é a energia de exposição do padrão, I_1 e I_2 são as intensidades dos feixes. Os manuais de fotorresina⁽¹⁵⁾ propõe o uso de uma energia de 300mJ/cm^2 , e uma radiação no ultravioleta onde a sensibilidade da fotorresina é maior. Nessas condições, as exposições são extremamente rápidas, (alguns segundos). Isto minimiza os problemas de instabilidades do registro, tais como, vibrações mecânica, variações térmicas e deslocamento de ar.

A fonte de radiação disponível é $\lambda=0,4579\mu\text{m}$; portanto, fora da faixa do ultravioleta. A colimação por espelhos gera áreas maiores e mais homogênea nos feixes, porém, as intensidades diminuem por unidade de área. Estes dois fatores elevam o tempo de exposição a minutos, tornando mais críticos os problemas de instabilidade da montagem, principalmente as vibrações mecânicas, podendo apagar o registro (padrões periódico). Na prática os problemas não ocorreram, pois a montagem apresenta uma grande estabilidade

mecânica e gerando padrões de excelentes qualidades ópticas. Foram feitas exposições de até 10 minutos, sem constatar o apagamento das franjas no registro. Trabalhamos com uma energia de exposição de $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ com as intensidades dos feixes $I_1 \approx I_2 \approx 100\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Usando a eq.(2) obtivemos um tempo de exposição de 8 minutos. Com esses parâmetros, conseguimos excelentes gravações dos padrões periódicos ($\Lambda=0,45\mu\text{m}$) em filme de fotorresina.

2.5c) REVELAÇÃO DO FILME (FORMAÇÃO DA MÁSCARA)

Estamos usando uma fotorresina positiva, logo o revelador atuará nas regiões do filme onde houve exposição luminosa (franja clara), abrindo sulcos na fotorresina e deixando exposto o cristal. Regiões escuras do padrão (franjas escuras) não serão reveladas e formarão uma cobertura de proteção à superfície do cristal; portanto, produz-se uma máscara periódica^(16,17) com as mesmas características do padrão registrado. Esta máscara permite a transferência (litografia) do padrão periódico gravado em fotorresina para o cristal InP através de um ataque químico das regiões expostas do mesmo. Litografamos uma microestrutura periódica no semicondutor InP. O revelador utilizado para produzir a máscara foi o Shipley AZ-303A, com um tempo de revelação de 30s.

2.6) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nesta fase, tivemos uma enorme dificuldade em comprovarmos o registro das microestruturas periódicas no cristal devido às limitações no uso do microscópio eletrônico de varredura como a dificuldade de operação e a falta de manutenção do aparelho. Os resultados (fotos) que mostro a seguir levaram dois anos para serem obtidos. Durante este período foram utilizados os três microscópios disponíveis na Unicamp e um do CPqD-Telebrás.

2.7) LITOGRAFIA DA MICROESTRUTURA PERIÓDICA EM SEMICONDUTOR

TIPO InP

A Fig.7 ilustra as etapas do processo fotolitográfico para a gravação do padrão: (a) filme de fotorresina depositado sobre o cristal (b) exposição holográfica do padrão periódico (c) perfil da microestrutura após a revelação do filme (d) cristal atacado quimicamente, as ranhuras periódicas são transferidas ao cristal. (e) perfil do cristal após a remoção da fotorresina por acetona. Para o ataque químico ao InP, foi utilizada uma solução Bromo+H₂O, Ácido Fosfórico e H₂O deionizada na proporção 2:2:15, a 21°C durante 15s. As ranhuras foram orientadas na direção (1, $\bar{1}$, 0) do plano cristalino.

As Figs.8 a 11 mostram fotos tiradas da amostra após cada etapa do processamento. As fotos foram feitas por um microscópio eletrônico de varredura (JEOL MOD 35/CF) do CPqD da Telebrás. A Fig.8 mostra o padrão gravado em fotorresina, ref. a Fig.7c, que servirá de máscara para o processo de ataque químico. A Fig.9 mostra o cristal após ataque, mas ainda com fotorresina, ref. a Fig.7d. Na Fig.10, temos o padrão transferido ao cristal sem fotorresina. A Fig.11 mostra uma vista de perfil do cristal, onde vemos a forma da microestrutura ref. a Fig.7e. A forma em V gerada no cristal é devido a anisotropia do ataque sobre o cristal. Mais detalhes serão discutidos no Capítulo III.

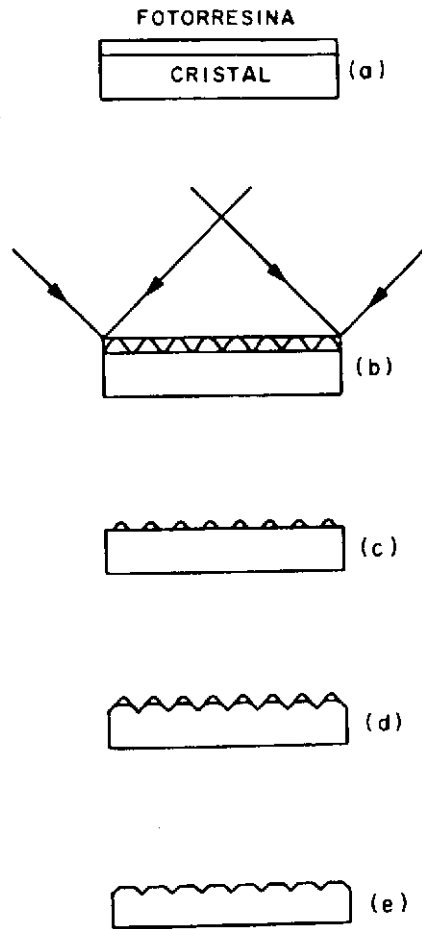


Figura 7: Etapas do processamento fotolitografico para gravação da microestrutura no cristal InP.

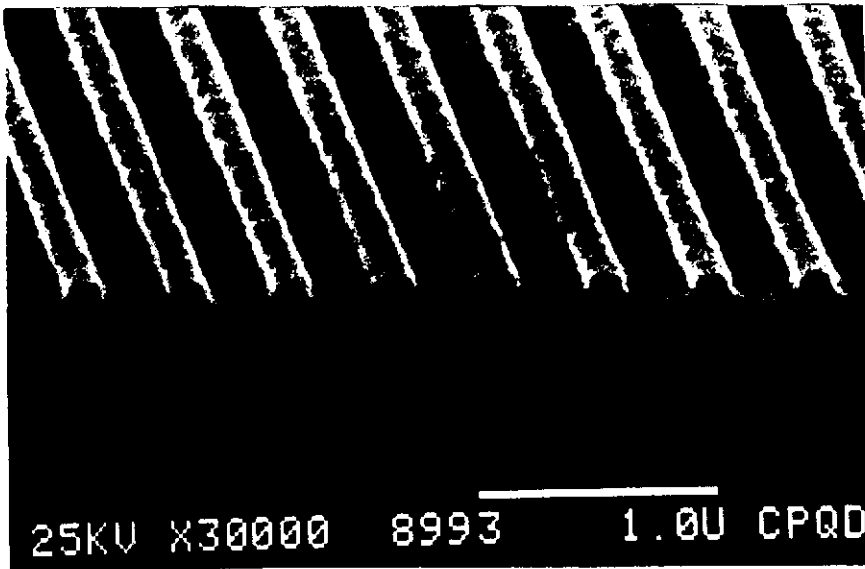


Figura 8: Foto MEV da microestrutura gravada no filme de fotorresina sobre o cristal InP, etapa (c) da Fig.7.

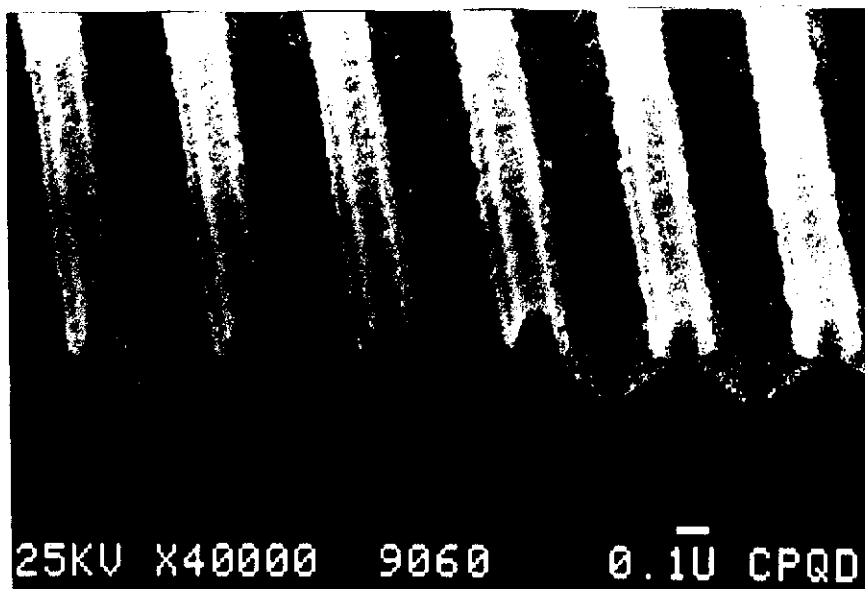


Figura 9: Foto MEV da microestrutura litografada no InP antes da remoção da fotorresina, etapa (d) da Fig.7.

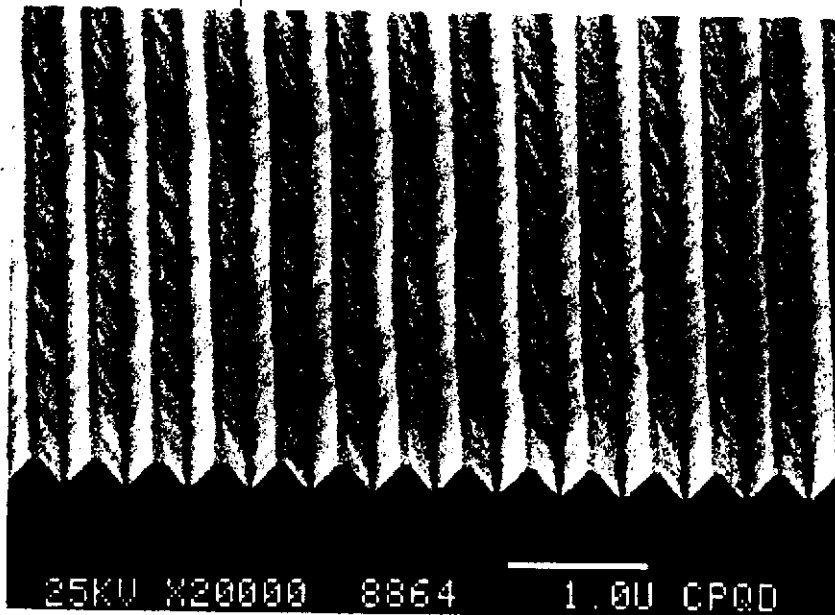


Figura 10: Foto MEV da microestrutura litografada no InP depois da remoção da fotorresina.

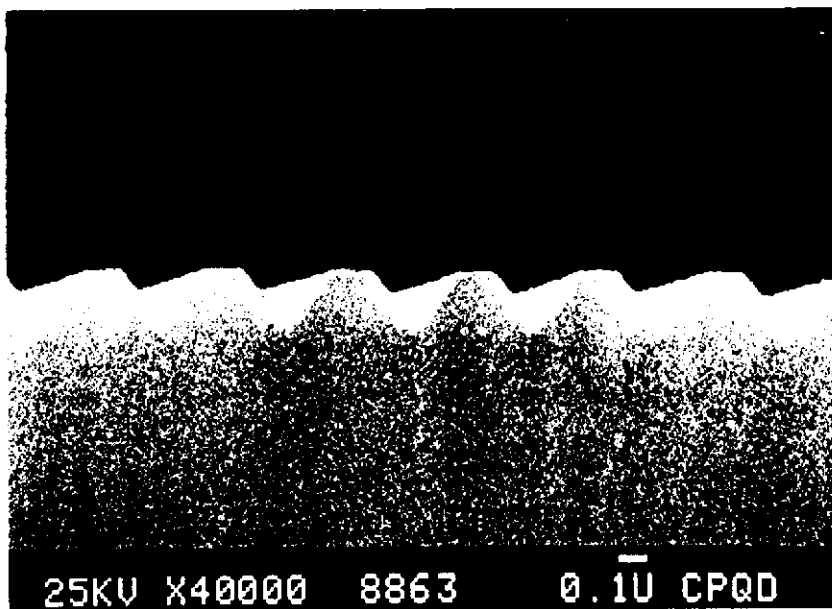


Figura 11: Foto MEV da gravação da microestrutura no InP, etapa (e) da Fig.7.

2.8) APLICAÇÃO DE MICROESTRUTURA LITOGRAFADAS EM InP

A litografia de um padrão periódico sobre um substrato semiconductor é a etapa principal para a obtenção de um laser semiconductor monomodo, cujo comprimento de onda emitido corresponde a de um único modo longitudinal. Estes dispositivos são necessários para implantação de sistemas coerentes de comunicações ópticas para longas distâncias e de alta taxa de transmissão.

Uma das técnicas para obtenção de um laser semiconductor monomodo é introduzir uma variação periódica de índice⁽⁷⁾ na região ativa da cavidade. Desta forma, a microestrutura atua como parte integrante da estrutura de guiamento, proporcionando uma excelente discriminação dos modos e melhorando o controle da frequência. O comprimento de onda emitido pelo laser será determinado pelo período da microestrutura e o índice de refração do meio. Desse modo o valor do período das microestruturas foi especificado pela Telebrás, sendo de $\Lambda = 0,45\mu\text{m}$, para obtenção do laser (D.F.B)^(18,19,20,21) (Distributed Feedback Laser) emitindo na faixa de $1,5\mu\text{m}$. A Fig.12 ilustra o esquema desse laser.

O trabalho contou com o apoio do CPqD-Telebrás. Já que o interesse tecnológico para produzir este dispositivo é grande. Produzimos as microestruturas periódica no InP-n⁽²²⁾ o CPqD completou a etapa de crescimento das outras camadas para produzir o primeiro laser semiconductor monomodo do país. O resultado é mostrado nas Figs.13 e 14 cujos gráficos representam o espectro de emissão de dois laser semicondutores (InP) um contém a microestrutura periódica Fig.13 (emissão monomodo) e o outro não

Fig.14 (emissão multimodo). Logo, houve a eliminação de modos longitudinais da cavidade quando se introduz uma variação periódica de índice.

Outra técnica usada para se obter a corrugação em InP é a de gerar a máscara (Litografia) com um feixe de elétrons^(2,3), ou seja sem usar a exposição do padrão holográfico.

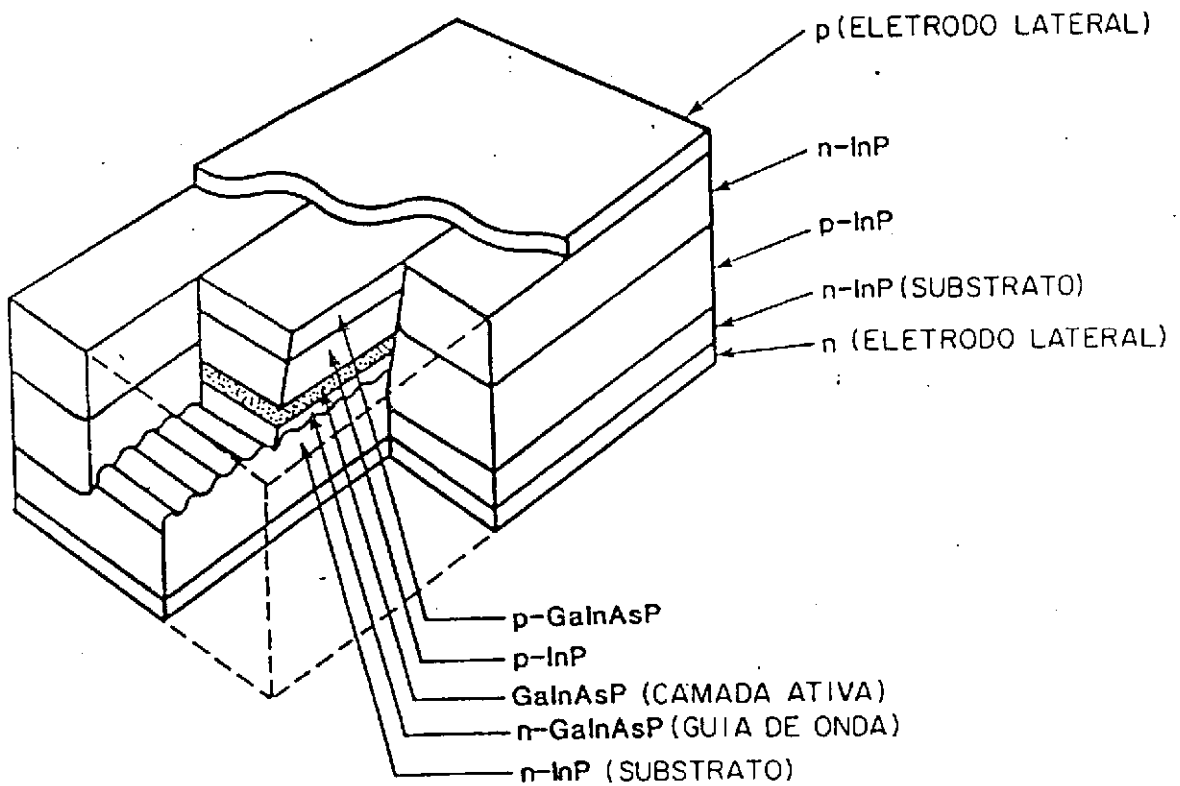


Figura 12: Laser de realimentação distribuída (DFB).

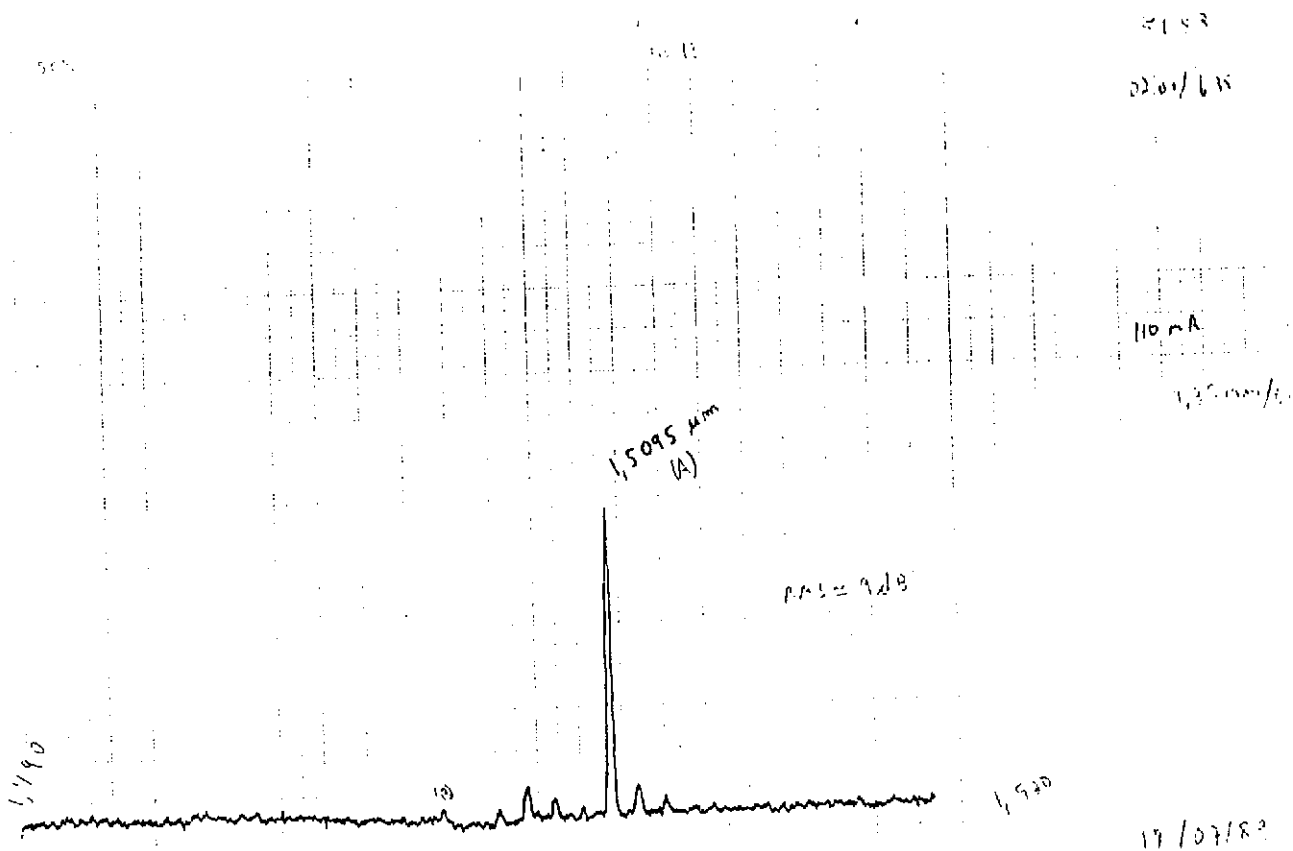


Figura 13: Espectro de emissão de um laser semiconductor com uma microestrutura periódica gravada na região ativa.

2.9) CONCLUSÃO

Foram litografadas redes periódicas ($0,45\mu\text{m}$) em semicondutores, pela primeira vez no país, usando-se um ataque químico preferencial. Variando-se a composição do ataque químico, é possível obter estruturas com uma relação altura período da ordem 0,6.

A montagem mostrou-se bastante estável, gerando padrões com ótima qualidade óptica: uniforme, livre de padrões espúrios e de excelente reprodutibilidade. A área da região útil para o registro é de aproximadamente 50mm de diâmetro, permitindo a gravação de uma lâmina inteira de InP em uma única exposição.

O processo fotolitográfico foi inteiramente dominado. A produção de amostra teve reprodutibilidade e eficiência. As mesmas apresentaram boas características ópticas para confecção do laser (D.F.B) ver Figs.13 e 14.

CAPÍTULO III

GRAVAÇÃO HOLOGRÁFICA DE MICROESTRUTURA PERIÓDICA EM SEMICONDUTOR (InP) UTILIZANDO UM PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO

3.1) INTRODUÇÃO

No capítulo II mostrei o domínio completo da gravação de uma estrutura periódica em cristal semiconductor tipo InP e sua aplicação na produção de um laser monomodo (DFB), utilizado em comunicações ópticas. O processo completo é composto de diversas etapas, dominadas uma de cada vez, para proporcionar uma transferência do padrão ao cristal com uma excelente reprodução. Uma das etapas mais delicadas do processo é a produção do filme de fotorresina no cristal e a sua posterior revelação para gerar a máscara. O filme precisa apresentar tais propriedades: aderência perfeita ao substrato, espessura bem definida e livre de impurezas. A revelação também introduz parâmetros de difícil controle, tais como: temperatura, agitação e concentração do revelador etc; por isso, esta etapa é considerada de difícil domínio.

O efeito fotoeletroquímico em semicondutores consiste na liberação de cargas positivas (buracos) quando ocorre a absorção de fótons pelos elétrons da camada de valência de um semiconductor, estando o mesmo em contato com um eletrólito específico. Na década de 1980 foi feito um estudo intensivo de técnicas de ataque a semicondutores via reações fotoeletroquímicas, usando inicialmente o GaS^(24,25,26). Em 1985, um grupo de pesquisadores dos laboratórios BELL⁽²⁷⁾ sugeriram uma técnica alternativa para a gravação de estruturas periódicas em semiconductor tipo InP, usando um processo fotoeletroquímico e registrando as estruturas diretamente no cristal, sem o uso das tradicionais máscaras de fotorresinas. O processo consiste em projetar os padrões

periódicos gerados holograficamente diretamente sobre os cristais, imersos numa célula fotoeletroquímica contendo um eletrólito específico. Aplica-se também um campo elétrico ao cristal, desta forma, o padrão vai sendo fotolitografado diretamente no cristal sem a necessidade do uso da máscara.

O grupo da BELL produziu microestruturas de período $1,4\mu\text{m}$ em InP. Microestruturas com período $0,23\mu\text{m}$ foram produzidas por alemães e suecos^(28,29), porém extremamente rasas. Este método de registro de microestrutura em semicondutor têm-se mostrado muito promissor.

Com a experiência obtida no processo de geração de padrões holográficos e o domínio adquirido na microscopia eletrônica e com as dificuldades no tratamento das fotorresinas que são utilizadas no método convencional. Passamos a investigar a possibilidade da gravação direta de padrões holográficos em semicondutores usando a técnica fotoeletroquímica.

3.2) MONTAGEM HOLOGRÁFICA

A montagem usada no capítulo II era naturalmente bastante estável, devido`a forma como foi projetada, todavia, apresentava pouca versatilidade para a variação do ângulo (θ). Como o período era constante ($0,45\mu\text{m}$), isto não constitui problema de ordem prática. No entanto, para o estudo do processo de fotoeletroquímica, gostaríamos de variar o ângulo com facilidade (variar o período), e poder iniciar o estudo com um período maior

($1,4\mu\text{m}$) e depois ir diminuindo para acompanhar a evolução do processo de registro por esta nova técnica, Assim usaremos uma montagem holográfica mais versátil, que permita mudar rapidamente o ângulo θ_0 , isto é sem a necessidade de refazer alinhamentos demorados como na montagem da Fig.2.

A Fig.15 mostra a montagem, um laser de Argônio (Spectra Physics) sintonizado em $\lambda=0,4579\mu\text{m}$, onde E_1, E_2, E_3, E_4 são espelhos planos ($\lambda/10$). D.F é um divisor de feixe, F.E é um sistema de filtro espacial (composto de objetiva, pinhole e um par de lentes colimadora L). O espelho E_3 pode deslizar e girar em torno de um eixo (A), esta característica geométrica da montagem, permite variar o ângulo θ_0 , mantendo-se a diferença de caminho óptico entre os feixes próxima de zero⁽³⁰⁾, garantindo um bom controle na definição do período do padrão gerados nessa montagem. As intensidades dos feixes são dados por I_1 e I_2 e a célula fotoeletroquímica está colocada na região de interferência entre os feixes.

A montagem proposta produz uma variação de ângulo θ_0 de 9° a 55° , gerando assim padrões com período de $1,6\mu\text{m}$ e $0,28\mu\text{m}$. A mudança do ângulo é feita rapidamente, sem a necessidade de alinhamentos complexos. A colimação do feixe é produzida por uma lente L, portanto diferente da montagem anterior que foi feita por espelhos. Usamos um filtro espacial com uma objetiva de 20X e um pinhole de $10\mu\text{m}$.

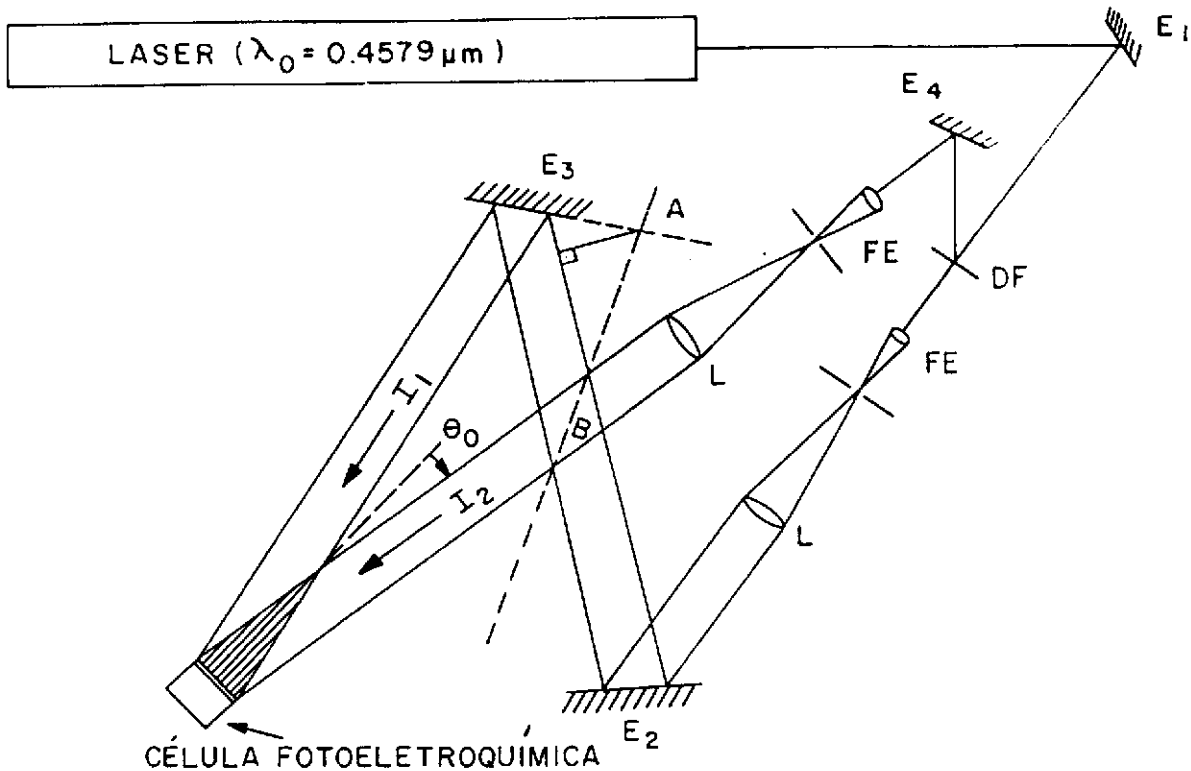


Figura 15: Montagem holográfica usada no estudo da gravação de microestruturas por efeito fotoeletroquímico.

Iniciamos com um período de $1,4\mu\text{m}$, para melhor estudarmos as condições de ataque, por exemplo, tempo de exposição do padrão, intensidade do laser e controle da reação fotoeletroquímica. O estudo foi feito com um sistema eletrônico projetado para controlar a célula fotoeletroquímica. O conhecimento desses parâmetros são importantes para realização dos testes preliminares. Como o assunto é de interesse tecnológico, poucas informações técnicas são mencionadas nos artigos.

3.3) CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA

A Fig.16 ilustra uma versão preliminar de uma célula fotoeletroquímica. Um padrão periódico senoidal é projetado sobre um cristal de fosfeto de índio tipo n (InP-n) imerso em solução eletrolítica diluída a 10% em água. Uma janela vidro serve como tampa para a célula e permite a exposição ao cristal. Um potencial é aplicado entre o cristal e o eletrodo de contato, e serve para monitorar a reação fotoeletroquímica. A Fig.17 ilustra a célula fotoeletroquímica. O cristal InP comporta-se com o eletrodo de trabalho; os eletrodos contrário e o de referência são de paládio, metal nobre que não participa da reação. O eletrólito é o HCl, a janela de vidro tem uma cobertura anti-refletora para evitar perdas por reflexão. Os eletrodos estão conectados a um potenciostato (potencial constante), onde o controle do campo elétrico aplicado permite regular a velocidade da reação de foto-ataque ao cristal. O registrador monitora a variação de corrente durante a reação em função do potencial aplicado.

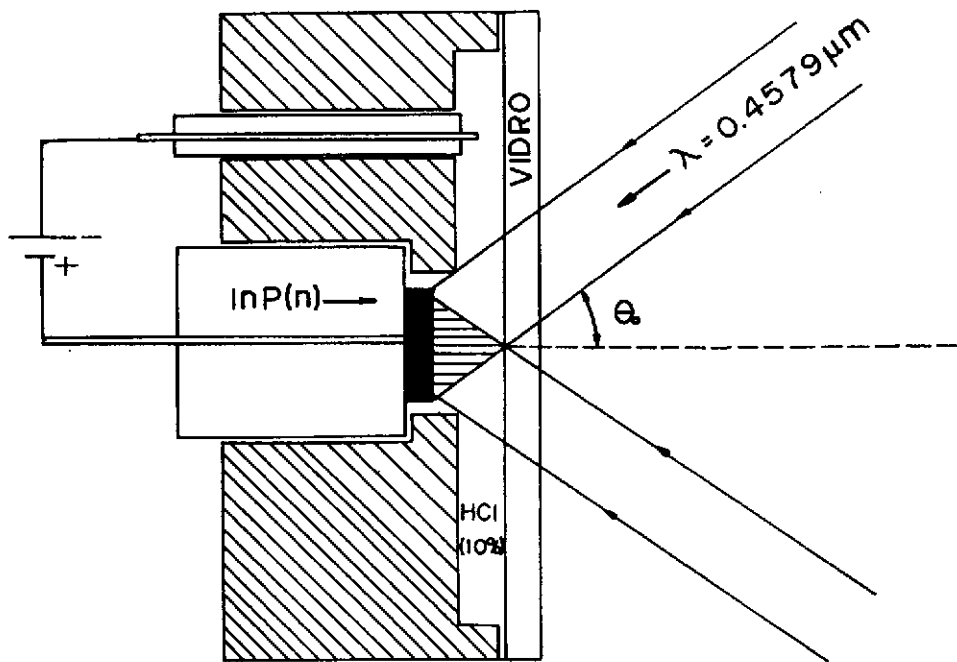


Figura 16: Célula fotoeletroquímica.

CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA

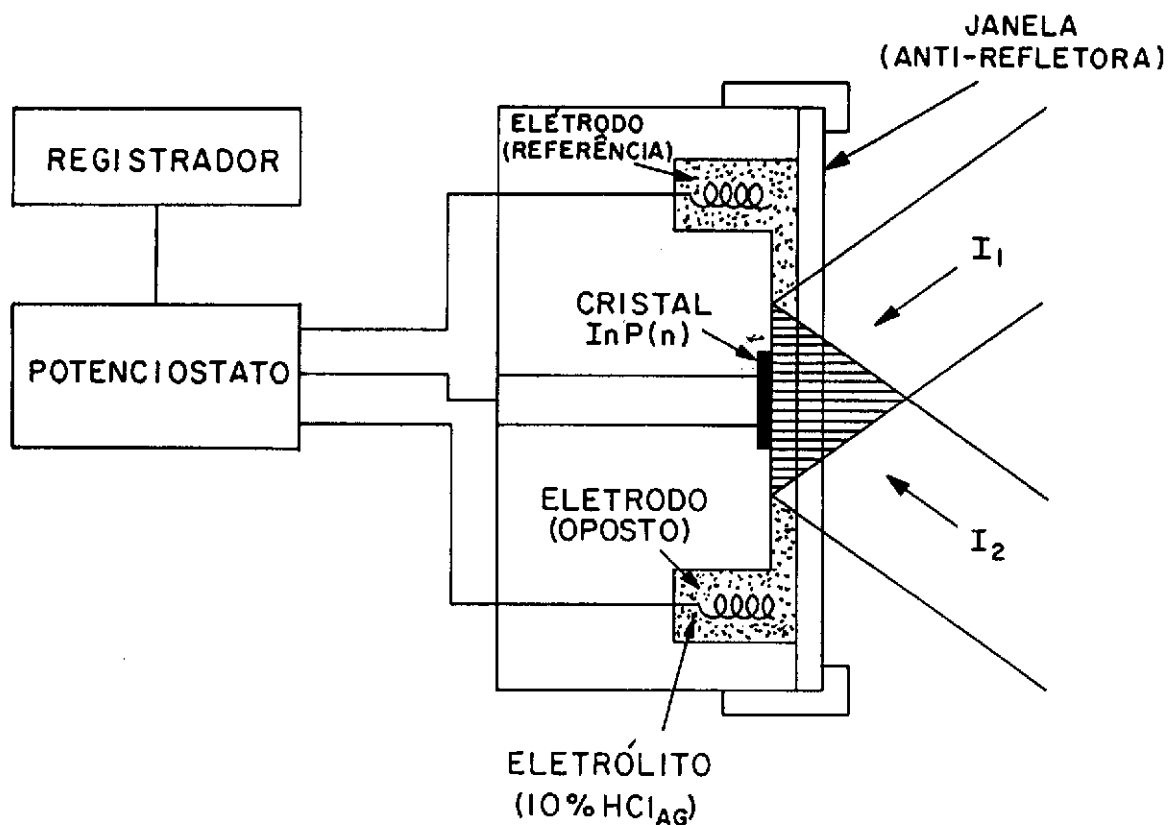
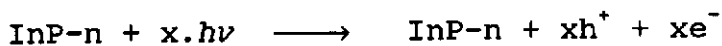


Figura 17: Célula fotoeletroquímica com o sistema eletrônico de controle.

3.4) REAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA

O ataque via reação fotoeletroquímica é bastante diferente do ataque químico em semicondutores mostrado no Capítulo II principalmente pelo controle obtido da reação, via monitoramento da corrente (campo aplicado). A reação fotoeletroquímica consiste na dissolução anódica (corrente positiva) das moléculas de InP num eletrólito específico (HCl, 10%). A reação ocorre unicamente na região iluminada (franja clara) do cristal semiconductor do tipo n, onde os elétrons (e^-) são portadores majoritários. A absorção da luz laser pelo semiconductor libera cargas positivas (h^+) catalizando a dissolução anódica. A Fig.18 ilustra a reação de ataque fotoeletroquímico em uma junção semiconductor-eletrólito, de acordo com o modelo de bandas^(31,32). Os fótons são absorvidos pelos (e^-) da camada de valência e migram para a camada de condução formando os pares elétrons (e^-) e buracos (h^+). Aplicando-se um campo elétrico (\vec{E}) entre o cristal e o eletrodo contrário como mostra a Fig 19, retiram-se assim os elétrons foto gerados do cristal e os íons In^{+3} e P^{+3} são levados à superfície, reagindo com o eletrólito (HCl), formando sais de $InCl_3$ e PCl_3 . Os íons de hidrogênio produzidos na reação são atraídos para o eletrodo contrário, formando provavelmente o H_2 (bolhas-gás). A reação descrita acima ocorre devido à presença de cargas livres e positivas na interface entre os dois meios. A reação pode ser descrita como:



$h\nu = E_r =$ energia do fóton absorvido

x =número de fótons necessários para gerar os pares (h^+, e^-)

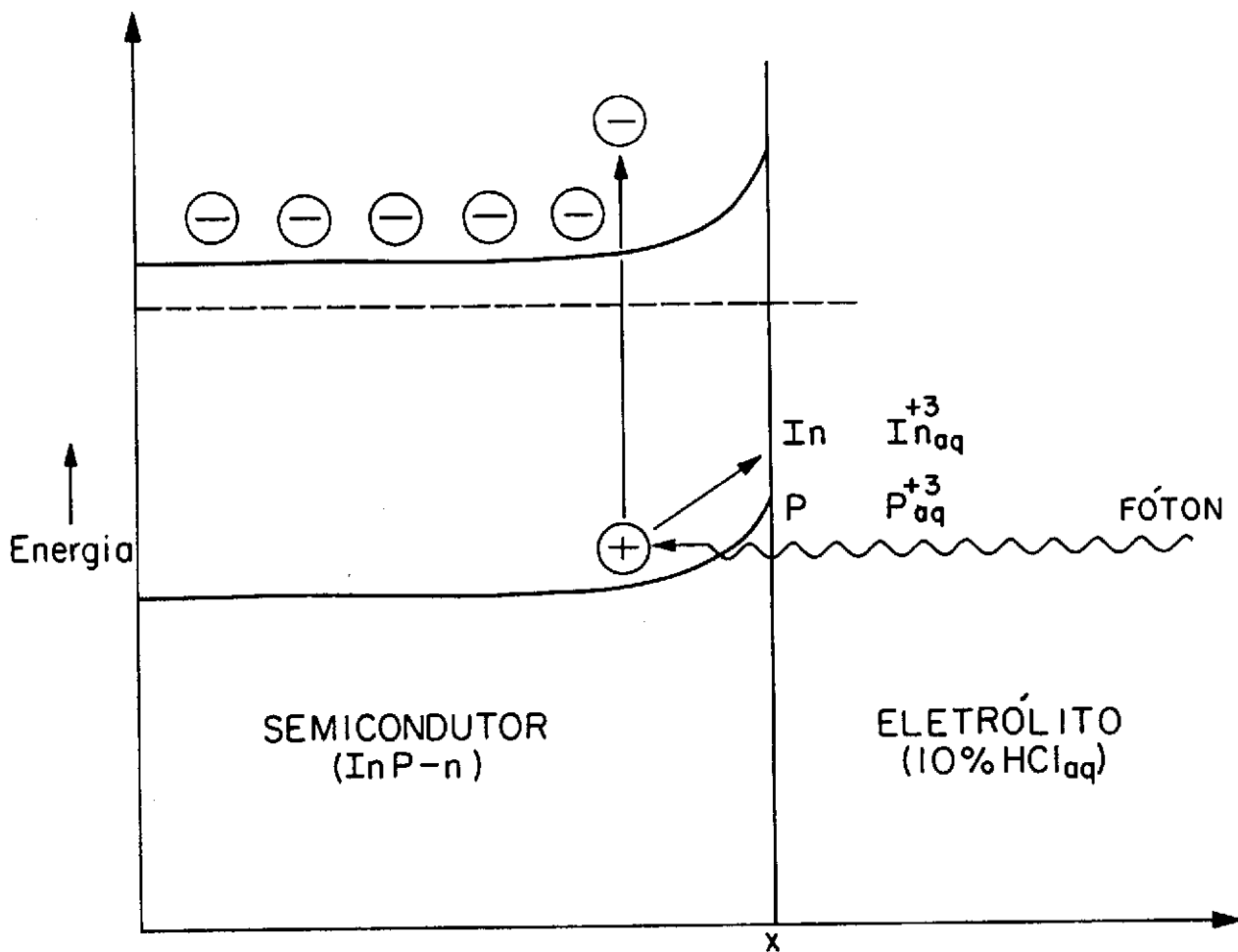


Figura 18: Reação fotoeletroquímica na interface semicondutor-eletrólito.

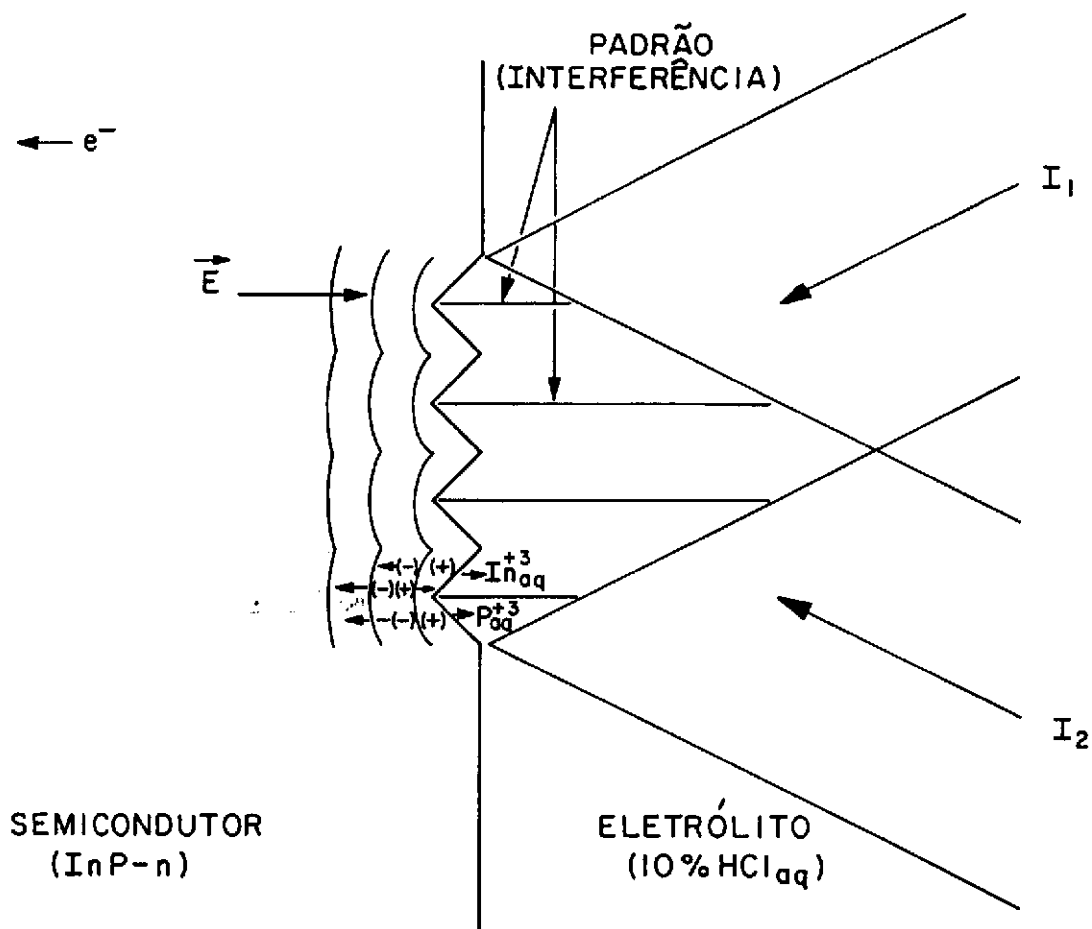


Figura 19: Campo elétrico aplicado na interface semicondutor-eletrólito.

A Fig.18 mostra que o ataque fotoeletroquímico pode ser localizado. Basta uma iluminação não uniforme sobre o cristal, por exemplo, o padrão periódico senoidal que é composto por franjas claras e escuras geradas nos sistemas holográficos. Podemos então gravar uma estrutura periódica no cristal com as mesmas características do padrão luminoso citado anteriormente, via um processo de ataque fotoeletroquímico (sem usar as fotorresinas).

3.5) DESCRIÇÃO E RESULTADOS DO EXPERIMENTO

Iniciamos o experimento ajustando o ângulo θ_0 para gerar um padrão com período de $1,4\mu\text{m}$. A célula fotoeletroquímica foi posicionada na região de exposição conforme mostra a Fig.15. Os tempos de exposição variaram entre 10 a 40 minutos. Apesar de longos, não houve problema, pois as estruturas gravadas têm dimensões maiores que $1\mu\text{m}$, tornando menos críticos os efeitos das vibrações. As intensidades dos feixes foram $I_1 \cong I_2 \cong 700\mu\text{W}/\text{cm}^2$. O HCl (10%) foi usado como eletrólito. A corrente de saturação (todos e^- gerados na reação são retirados) foi de aproximadamente $45\mu\text{A}$, e o potencial aplicado ficou em torno de 0,5 a 1Volt, medida pouco confiável devido a problemas com o eletrodo de referência.

A segunda fase do experimento exigiu uma mudança no ângulo θ_0 , que permitisse gerar padrões com período bem menores. A partir do momento que é diminuído o período começa a ficar crítico o problema de vibração, especialmente quando usamos tempos longos para exposição. Os tempos de exposição variaram de 3 a 10 minutos, as intensidades dos feixes permaneceram as mesmas, e a corrente de saturação foi de $80\mu\text{A}$ para um potencial aplicado de 1Volt.

As Figs.20 e 21 mostram as estruturas periódicas ($1,4\mu\text{m}$) gravadas em cristal InP. A Fig.20 (10000X) mostra uma estrutura com um perfil triangular com profundidade de aproximadamente $0,5\mu\text{m}$, usando um tempo de exposição de 20 min. A Fig.21 (10000X) mostra uma estrutura de perfil arredondado com uma profundidade aproximadamente $0,4\mu\text{m}$, para um tempo de exposição de 20 min. A presença de perfis diferentes na gravação do InP e em outros semicondutores do grupo (III-V) é devido à anisotropia nas direções dos cristais, causado pela polaridade deste tipo de rede cristalina. Portanto o perfil das estruturas periódicas vai depender da forma como estão orientados os planos cristalinos InP em relação ao padrão periódico (franjas) durante a exposição. Um perfil triangular indica que o padrão estava orientado paralelamente ao plano cristalino $(0\bar{1}1)$. Um perfil arredondado indica que o padrão estava orientado paralelamente ao plano cristalino $(0,1,1)$. A Fig.22 mostra esquematicamente o fato.

As Figs.23 e 24 ilustram os resultados obtidos na segunda fase do experimento com uma estrutura registrada de período bem menor $0,45\mu\text{m}$. A Fig.23 (40000X) mostra uma visão de um perfil orientado paralelo ao plano cristalino $(0,\bar{1},1)$ com uma profundidade bem pequena avaliada em torno de $0,05\mu\text{m}$, para um tempo de exposição de 6,5 min. Este período é o mesmo utilizado para litografia convencional feita no Capítulo II, mas a estrutura periódica registrada, no cristal é extremamente rasa. Possivelmente, isto se deve a um problema de resolução espacial da reação fotoeletroquímica. A Fig.24 (20000X) mostra a vista de cima e confirma a presença da estrutura periódica e a formação de uma micro bolha de gás durante a reação, provavelmente H_2 ,



Figura 20: Foto de MEV de uma microestrutura de período $1,4\mu\text{m}$ gravada fotoeletroquimicamente em InP, o padrão de registro foi alinhado paralelamente ao plano $(0\bar{1}1)$



Figura 21: Foto de MEV de uma microestrutura de período $1,4\mu\text{m}$ gravada fotoeletroquimicamente em InP, o padrão de registro foi alinhado paralelamente ao plano (011).

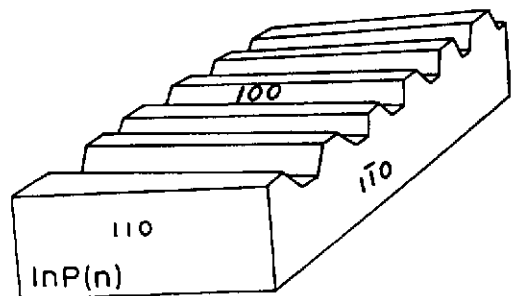
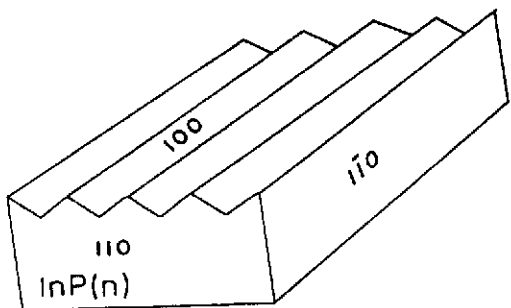


Figura 22: Esquema de estruturas gravadas em semiconductor tipo InP-n que ilustra a forma de orientação do padrão no registro

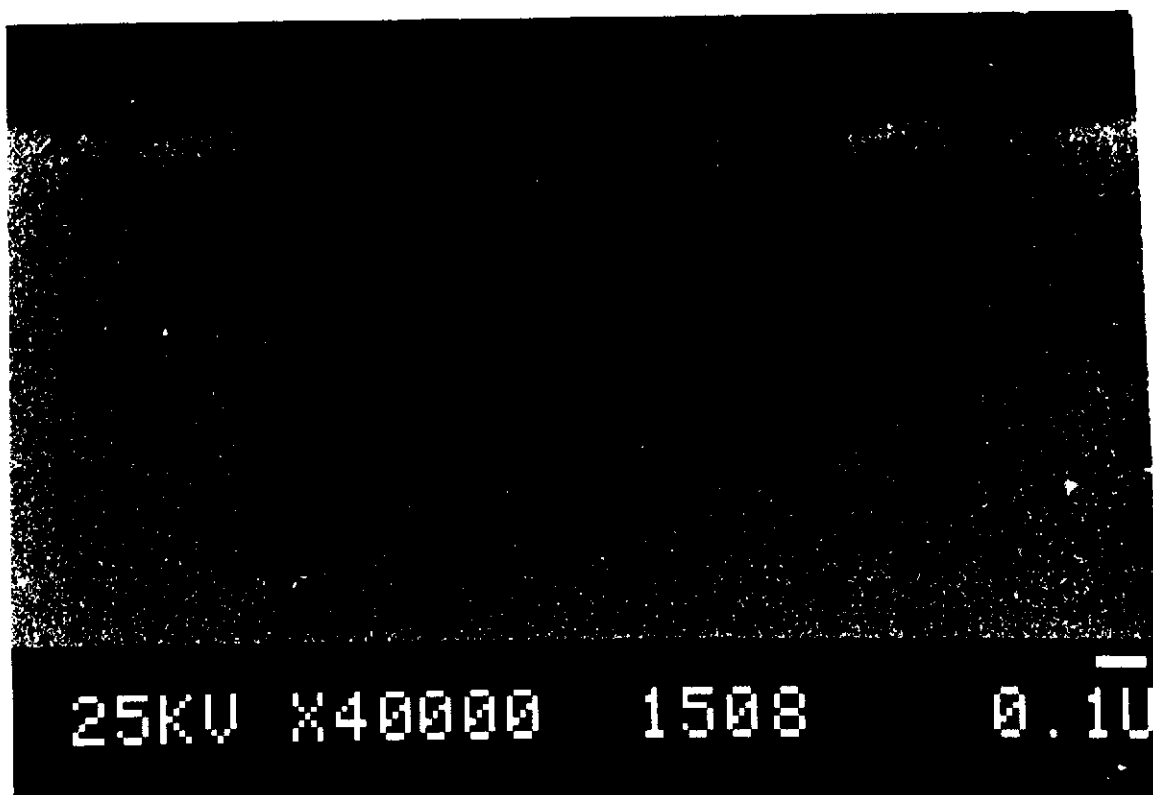


Figura 23: Foto de MEV vista de perfil de uma microestrutura de período $0,45\mu\text{m}$ gravada fotoeletroquimicamente em InP.

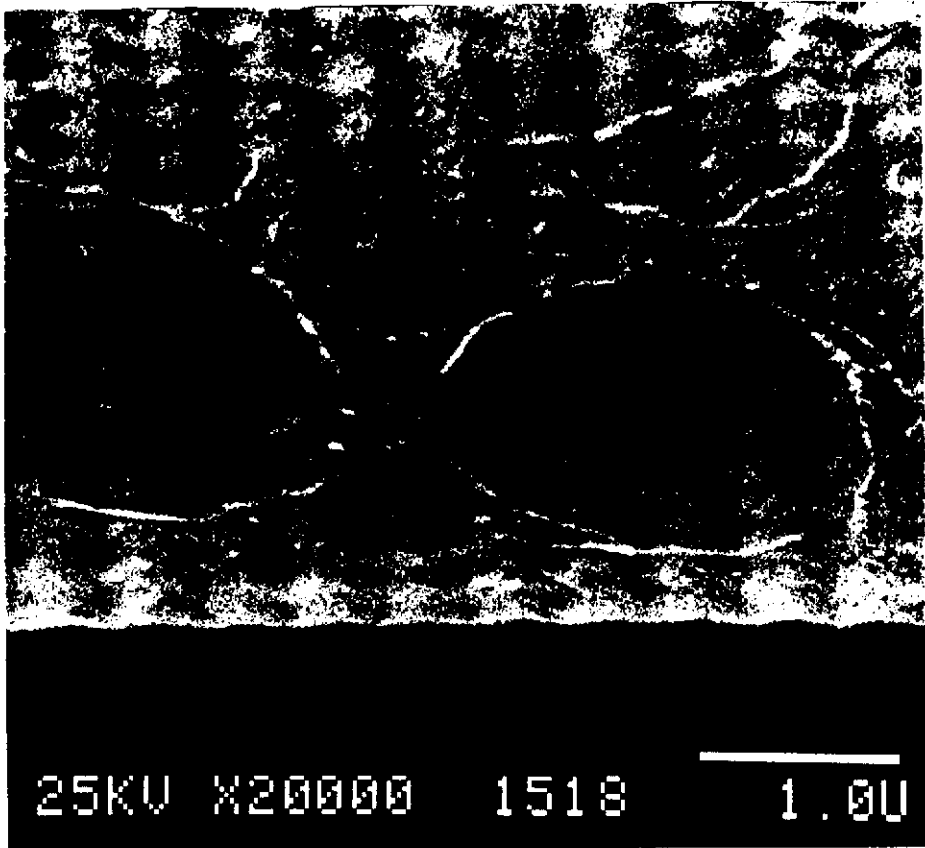


Figura 24: Foto de MEV vista de cima de uma microestrutura de período $0,45\mu\text{m}$ que ilustra a formação de uma micro bolha de gás, na reação fotoeletroquímica em InP.

3.6) ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados obtidos foram ilustrados nas Figs.20, 21, 23 e 24, para período maior ($1,4\mu\text{m}$) obtivemos estruturas com boa resolução e razoável profundidade, e de perfis diferentes, de acordo com a orientação do plano cristalino do InP em relação às franjas ver Fig.22. Esses resultados preliminares comprovam a viabilidade de gravação de microestruturas diretamente em semicondutores (sem uso de fotorresinas), justificando todo o estudo feito em fotoeletroquímica. Quando diminuimos bruscamente o período ($\Lambda=0,45\mu\text{m}$) Figs.23 e 24, nota-se a presença do registro da estrutura periódica, apesar de serem estruturas rasas e com bolha de gás produzida durante a reação fotoinduzida.

Os principais problemas do processo de fotoeletroquímica em InP são: 1) formação de bolha de gás 2) não confiabilidade de medida do potencial (eletrodo referência) 3) estruturas tornam-se rasas com a diminuição do período.

A formação de bolhas é resolvida com utilização de uma bomba para circulação do eletrólito durante a reação. A mesma poderá causar turbulência dentro da célula, facilitando o surgimento de instabilidades mecânicas.

O eletrodo de referência não permite uma medida confiável do potencial, logo perde-se um pouco o controle do mesmo que deveria permanecer constante. Uma possível solução seria a troca do eletrodo de paládio por um de cloreto de prata ou aumentar a concentração de H_2 no eletrodo atual.

A obtenção de estruturas periódicas de pouca profundidade pode ter como causa as vibrações no sistema de registro. A mesma

torna-se crítica para períodos pequenos e tempos longos de exposição, pois produzem um movimento no padrão (franjas) sobre o cristal, causando uma perda de definição do registro (resolução). Outras causas possíveis são: baixa velocidade da reação de ataque, problemas com reagentes, baixa intensidade luminosa do padrão durante a exposição e a resolução espacial intrínseca do processo na interação da radiação com o semicondutor.

Na reação fotoeletroquímica a resolução espacial de microestruturas periódicas está limitada teoricamente pela difração da radiação utilizada, isto é, a metade do comprimento de onda da radiação usada para gerar o padrão. Na prática, ocorre outros fatores que limitam a resolução espacial do processo.

Reações do tipo fotoeletroquímicas em junções de eletrólito de semicondutor são fortemente influenciadas pelo perfil da região de cargas espaciais geradas no semicondutor, próximo à superfície do eletrólito. A largura da região é determinada pelo grau de dopagem do semicondutor e pelo campo elétrico externo aplicado ao semicondutor⁽³³⁾. Uma região maior facilita a separação dos pares fotogerados (e^- , h^+), melhorando a eficiência quântica da reação de ataque, diminuindo a recombinação dos h^+ (buracos) provenientes das camadas mais internas do semicondutor. Este efeito é obtido experimentalmente ao diminuir o grau de dopagem do semicondutor ou aumentando o campo elétrico positivo aplicado.

A velocidade da reação de ataque fotoeletroquímica também é um fator importante na definição da resolução de microestruturas. Uma reação de alta velocidade vai consumir os buracos fotogerados muito rapidamente quase no mesmo instante de sua geração, impedindo a sua difusão lateral, aumentando a resolução espacial

da reação. A velocidade da reação é determinada principalmente pela reatividade do eletrólito⁽³⁴⁾.

Um fator importante é a radiação (λ) utilizada para produzir a reação fotoeletroquímica, ou seja a energia dos fótons é pequena (faixa infravermelho) mas o suficiente para gerar os pares (e^- , h^+) tornando o coeficiente de absorção (α^{-1}) do semiconductor pequeno. Neste caso os portadores minoritários (h^+) gerados mais profundamente, ou seja fora da região de carga espacial, difundiram-se lateralmente, não havendo tempo para ocorrer a reação de ataque superficial. Este fenômeno produz uma perda de resolução espacial do processo. No caso contrário, onde a energia dos fótons é grande (ultravioleta), os portadores minoritários (h^+) são gerados muito próximos à superfície e com muita energia. Logo, podem movimentar-se muito rapidamente para as laterais, não havendo tempo para ocorrer a reação de ataque superficial, reduzindo também a resolução espacial do processo. Outros fatores causadores da perda de resolução espacial são: instabilidades mecânicas no sistema de exposição holográfica, ruídos na fonte de radiação (laser) e gradientes de concentração produzidos pelos produtos da reação.

3.7) CONCLUSÃO

Apresentamos os resultados parciais de uma pesquisa que se mostra bastante promissora para o futuro e com aplicações importantes para a óptica e microeletrônica. Sendo o único grupo de pesquisa no país nesta área, e contando com as nossas

limitações experimentais, acho importante os resultados obtidos até o presente trabalho, onde comprovamos a viabilidade do método. A pesquisa vai continuar no trabalho de pesquisa do David (Inst de Química) junto ao Lab. Óptica. Serão estudados os processos mais intrínsecos da reação fotoeletroquímica, por exemplo, a resolução temporal da reação.

CAPÍTULO IV

ESTABILIZAÇÃO ELETRÔNICA DAS MONTAGENS HOLOGRÁFICAS

4.1) INTRODUÇÃO

Foram apresentados nos Capítulos II e III duas montagens holográficas como características distintas. Ambas geram padrões periódicos. Gravamos microestruturas periódicas em substratos semicondutores, utilizando duas técnicas distintas.

Neste Capítulo, continuamos o estudo do registro de padrões periódicos usando filme de fotorresina em substrato de vidro. Neste caso, registramos uma modulação periódica de índice de refração na fotorresina e, quando revelamos este material, transformamos a modulação de índice em modulação em relevo. Desta forma as microestruturas ficam gravadas em fotorresinas não havendo transferência ao substrato.

Propomos o uso de um sistema de estabilização eletrônica de montagens holográficas⁽³⁵⁾, que permite o monitoramento do registro dos padrões durante o processo de exposição (tempo real), assim, pode-se acompanhar a formação da rede e as correções das instabilidades surgidas no sistema durante o registro.

Utilizando-se o sistema estabilização eletrônica na montagem apresentada no Capítulo II (colimação por espelho), foi possível obter redes de difração holográficas de 1200 ℓ /mm em fotorresina positiva (AZ-1350) de tamanho razoável (100x100mm²) com uma excelente reprodutibilidade, garantido pela estabilização eletrônica. As redes holográficas⁽¹⁾ são um importante (E.O.H), pois sua produção têm vantagens em relação as redes produzidas por métodos mecânicos, tais como: ausência de fantasma, defeitos nas linhas, menor custo, área maior com períodos menores. As redes de difração holográficas são os principais componentes ópticos

utilizados na produção de espectrômetro e espectrofotômetro instrumentos analíticos amplamente empregados pela indústria.

4.2) ESTABILIZAÇÃO DE UM SISTEMA HOLOGRÁFICO

Em holografia o problema da instabilidade do sistema é muito complexo, principalmente quando existe a necessidade de tempos longos para exposição, vibrações e variação de temperatura são os principais causadores destas instabilidades. Como estamos registrando um padrão periódico (franjas) holográfico de período muito pequeno a garantia de estabilidade do sistema é fundamental. As franjas de interferência necessitam permanecer imóveis durante todo o tempo de exposição, pois a existência de instabilidades (vibrações mecânicas) pode levar a deslocamento do padrão e, conseqüentemente, a um apagamento do padrão uma franja sobrepõe a outra, causando uma perda da resolução da gravação. Por exemplo, basta ocorrer uma variação de $\lambda/2$ no caminho óptico entre os feixes para uma franja ocupar o lugar da outra (o padrão desloca-se de $1/2$ interfranja). Diferenças dessa ordem podem facilmente ser produzidas por variações térmicas entre os feixes, provocando mudanças no índice de refração do meio. Vibrações mecânicas dos componentes ópticos da montagem também produzem tais alterações. A estabilidade torna-se crítica à medida que aumenta o tempo de exposição em relação ao tempo de duração da perturbação. Os materiais de melhor resolução e mais eficientes para o registro são geralmente os menos sensíveis.

Pelos motivos citados, temos a necessidade de estabilizar

eletronicamente o sistema para garantir a estabilidade dos padrões durante o registro. Isto é fundamental para a reprodutibilidade das estruturas gravadas e para manter a qualidade das redes holográficas produzidas. A estabilização eletrônica consiste em detetar o deslocamento das franjas e corrigi-lo através de uma realimentação negativa de fase via um translador piezoelétrico ou um outro dispositivo capaz de produzir uma variação de fase numa frente de onda. Um breve histórico da evolução do estudo da estabilização eletrônica em sistemas holográficos é apresentado.

Na década de sessenta⁽³⁶⁾ foi proposto um sistema para o controle dos padrões periódicos (franjas). Durante a exposição, detetava-se as perturbações e, simultaneamente, procurava-se a sua correção através de um sistema eletrônico realimentador. Assim introduz-se, na montagem, um elemento que produz um deslocamento na fase, de forma a compensar as perturbações externas, mantendo-se estável o padrão de franjas periódicas (imóvel). O sistema apresentou algumas limitações principalmente para deteção e estabilização do sinal.

Na década de setenta⁽³⁷⁾ foi proposto um método que se baseava na formação do interferograma de Moire⁽³⁸⁾. O mesmo é gerado pela interferência de um padrão periódico usado na exposição (vivo) com o padrão periódico já registrado no filme (rede). Na prática isto ocorre quando uma rede previamente revelada é reposicionada na região onde foi gerada (exposição). Logo surgirá um Moire entre esta rede e o padrão atual (vivo), nas direções de difração.

A Fig.25 ilustra formação do Moire. A interferência entre os feixes incidentes I_1 e I_2 produzem o padrão periódico atual

(vivo). Uma rede (padrão já gravado) e recolocada na região de sua formação (padrão vivo). As frentes de ondas transmitidas e difratadas por esta rede são representadas por W_j^i , onde i indica respectivamente feixe transmitido, feixe difratado em 1ª ordem e feixe difratado em 2ª ordem, $j=1,2$ indica o feixe incidente I_1 e I_2 respectivamente. A interferência entre feixe transmitido e difratado (mistura de duas ondas) origina o padrão "Moire". Na Fig.25 temos 4 conjuntos de feixes (difratado e transmitido), e todos podem produzir tal padrão.

Quando uma rede é colocada exatamente na posição onde foi gerada, o padrão Moire apresenta-se com luz uniforme. Caso ocorra um pequeno erro de posicionamento, o Moire é composto por franjas claras e escuras (visualizadas num anteparo colocado atrás da rede), cujo espaçamento entre as mesmas depende diretamente do ângulo entre o feixe transmitido e difratado. Qualquer deslocamento (variação) que ocorra com as franjas indica uma variação de posição do padrão vivo em relação ao gravado na rede. Como essas variações são muito pequenas (microscópicas) o padrão de Moire permite uma grande ampliação espacial do efeito (10^4), pois qualquer deslocamento das franjas (macroscópicas) pode ser monitorado por um detetor via a variação de intensidade do padrão. Através do acompanhamento desses deslocamentos (variações) é possível detetar as perturbações externas ao sistema.

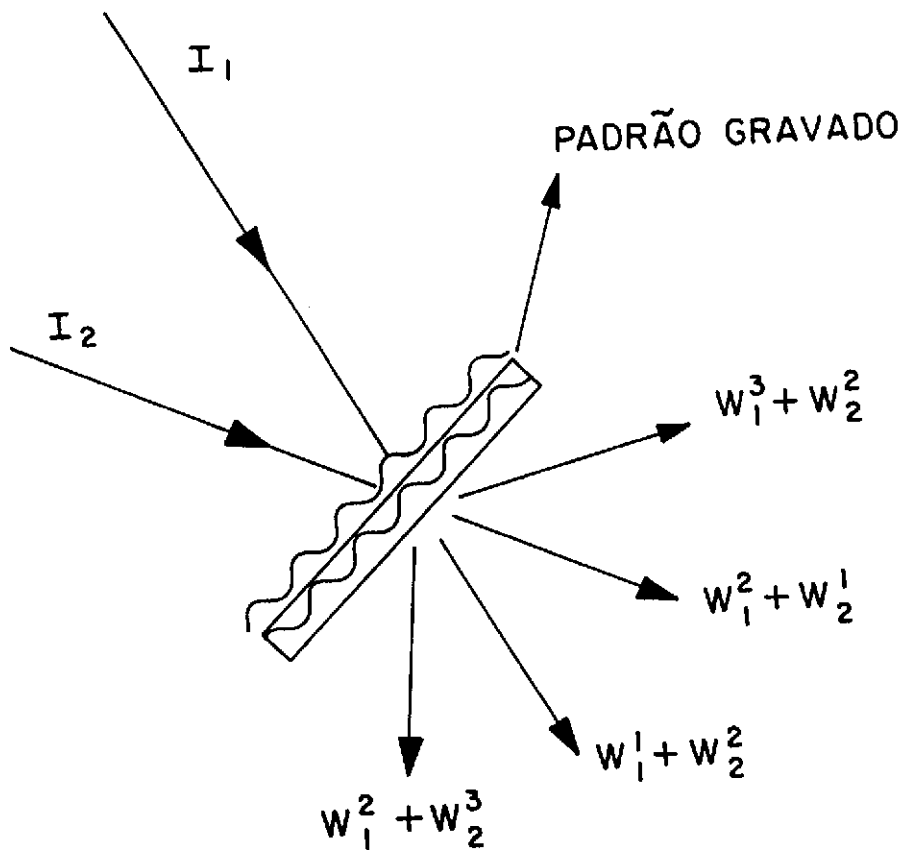


Figura 25: Ilustra a geração do padrão Moire.

Baseado no conceito discutido anteriormente, foi proposto a introdução de um sinal de fase ao sistema de estabilização e da utilização de um amplificador Lock-in para fazer a medida da derivada⁽³⁹⁾ do padrão de Moire, ao contrário da proposta feita na década de sessenta de medida direta da intensidade do padrão. Desta maneira, foi possível estabilizar o padrão em uma franja clara ou escura sem ocorrer a perturbação do fundo contínuo de luz. O maior inconveniente do método é a necessidade de produzir uma nova rede de controle sempre que alterarmos o período do padrão gravação (frequência espacial da rede l/mm).

Na década de oitenta, foi proposto um novo método para estabilização de sistemas holográficos^(35,40), que dispensa o uso da rede de controle previamente produzida. O método baseia-se na capacidade de alguns materiais de registro permanentes (fotorresinas) em produzir modulações residuais do índice de refração durante o processo de exposição do padrão, ou seja, a própria rede, em formação, vai servir para estabilizar o padrão de registro (tempo real). A interferência destas modulações residuais (gravadas no filme) com o padrão de registro produz um "Moire" de intensidade extremamente baixa. Mas, devido à alta eficiência do sistema de estabilização proposto, é possível estabilizar redes de difração com eficiência de difração extremamente baixas (10^{-5}). É o caso das redes com modulações residuais.

O sistema de estabilização eletrônico é composto por um espelho suportado por cristais piezoelétricos (PZT) controlado por uma fonte de alta tensão (BURLEIGH PZT-90) responsável pela introdução de pequena mudança na diferença de caminho óptico da montagem holográfica, através da qual se faz a correção para

Baseado no conceito discutido anteriormente, foi proposto a introdução de um sinal de fase ao sistema de estabilização e da utilização de um amplificador Lock-in para fazer a medida da derivada⁽³⁹⁾ do padrão de Moire, ao contrário da proposta feita na década de sessenta de medida direta da intensidade do padrão. Desta maneira, foi possível estabilizar o padrão em uma franja de luz. O maior inconveniente do método é a necessidade de produzir uma nova rede de controle sempre que alterarmos o período do padrão gravação (frequência espacial da rede ℓ/mm).

Na década de oitenta, foi proposto um novo método para estabilização de sistemas holográficos^(35,40), que dispensa o uso da rede de controle previamente produzida. O método basea-se na capacidade de alguns materiais de registro permanentes (fotorresinas) em produzir modulações residuais do índice de refração durante o processo de exposição do padrão, ou seja, a própria rede, em formação, vai servir para estabilizar o padrão de registro (tempo real). A interferência destas modulações residuais (gravadas no filme) com o padrão de registro produz um "Moire" de intensidade extremamente baixa. Mas, devido à alta eficiência do sistema de estabilização proposto, é possível estabilizar redes de difração com eficiência de difração extremamente baixas (10^{-5}). É o caso das redes com modulações residuais.

O sistema de estabilização eletrônico é composto por um espelho suportado por cristais piezoelétricos (PZT) controlado por uma fonte de alta tensão (BURLEIGH PZT-90) responsável pela introdução de pequena mudança na diferença de caminho óptico da montagem holográfica, através da qual se faz a correção para

Baseado no conceito discutido anteriormente, foi proposto a introdução de um sinal de fase ao sistema de estabilização e da utilização de um amplificador Lock-in para fazer a medida da derivada⁽³⁹⁾ do padrão de Moire, ao contrário da proposta feita na década de sessenta de medida direta da intensidade do padrão. Desta maneira, foi possível estabilizar o padrão em uma franja clara ou escura sem ocorrer a perturbação do fundo contínuo de luz. O maior inconveniente do método é a necessidade de produzir uma nova rede de controle sempre que alterarmos o período do padrão gravação (frequência espacial da rede l/mm).

Na década de oitenta, foi proposto um novo método para estabilização de sistemas holográficos^(35,40), que dispensa o uso da rede de controle previamente produzida. O método basea-se na capacidade de alguns materiais de registro permanentes (fotorresinas) em produzir modulações residuais do índice de refração durante o processo de exposição do padrão, ou seja, a própria rede, em formação, vai servir para estabilizar o padrão de registro (tempo real). A interferência destas modulações residuais (gravadas no filme) com o padrão de registro produz um "Moire" de intensidade extremamente baixa. Mas, devido à alta eficiência do sistema de estabilização proposto, é possível estabilizar redes de difração com eficiência de difração extremamente baixas (10^{-5}). É o caso das redes com modulações residuais.

O sistema de estabilização eletrônico é composto por um espelho suportado por cristais piezoelétricos (PZT) controlado por uma fonte de alta tensão (BURLEIGH PZT-90) responsável pela introdução de pequena mudança na diferença de caminho óptico da montagem holográfica, através da qual se faz a correção para

estabilizá-la. É usado um amplificador Lock-in (PAR-124) e um detetor PIN de resposta rápida para detecção das variações (deslocamento) do Moire.

A Fig.26 ilustra o princípio fundamental do método. Duas frentes de ondas (mistura) W_2^1 e W_1^2 ou W_2^2 e W_1^1 interferem-se com uma diferença de fase que depende da diferença da fase ψ entre o padrão de exposição (vivo) e o padrão registrado na rede de controle. Qualquer mudança de ψ provoca um deslocamento de ψ no Moire, produzindo uma mudança da intensidade medida pelo detetor. O mesmo converte esta variação em sinal elétrico, que vai ser amplificado (Lock-in) e vai operar o PZT via a fonte (HV).

Um sinal de baixa amplitude V_c e alta frequência Ω modula o PZT. O Lock-in é sintonizado em Ω e a sua saída DC é proporcional à amplitude deste sinal proveniente do detetor e que opera o PZT via fonte (HV). O padrão Moire oscila com uma amplitude V_c e frequência Ω sobre o detetor, ou seja, o Lock-in mede a derivada da intensidade do padrão no plano do detetor em relação a variação da fase ψ ($dI/d\psi$). O sistema atinge o equilíbrio (estabilizado) para uma derivada nula, isto é, para uma franja clara ou escura localizada no centro do detetor. O uso da frequência Ω gera um termo de segundo harmônico além do fundamental⁽⁴⁰⁾, que representa a derivada segunda do padrão Moire ($d^2I/d^2\psi$). Ambos os harmônicos podem ser usados para estabilizar o sistema.

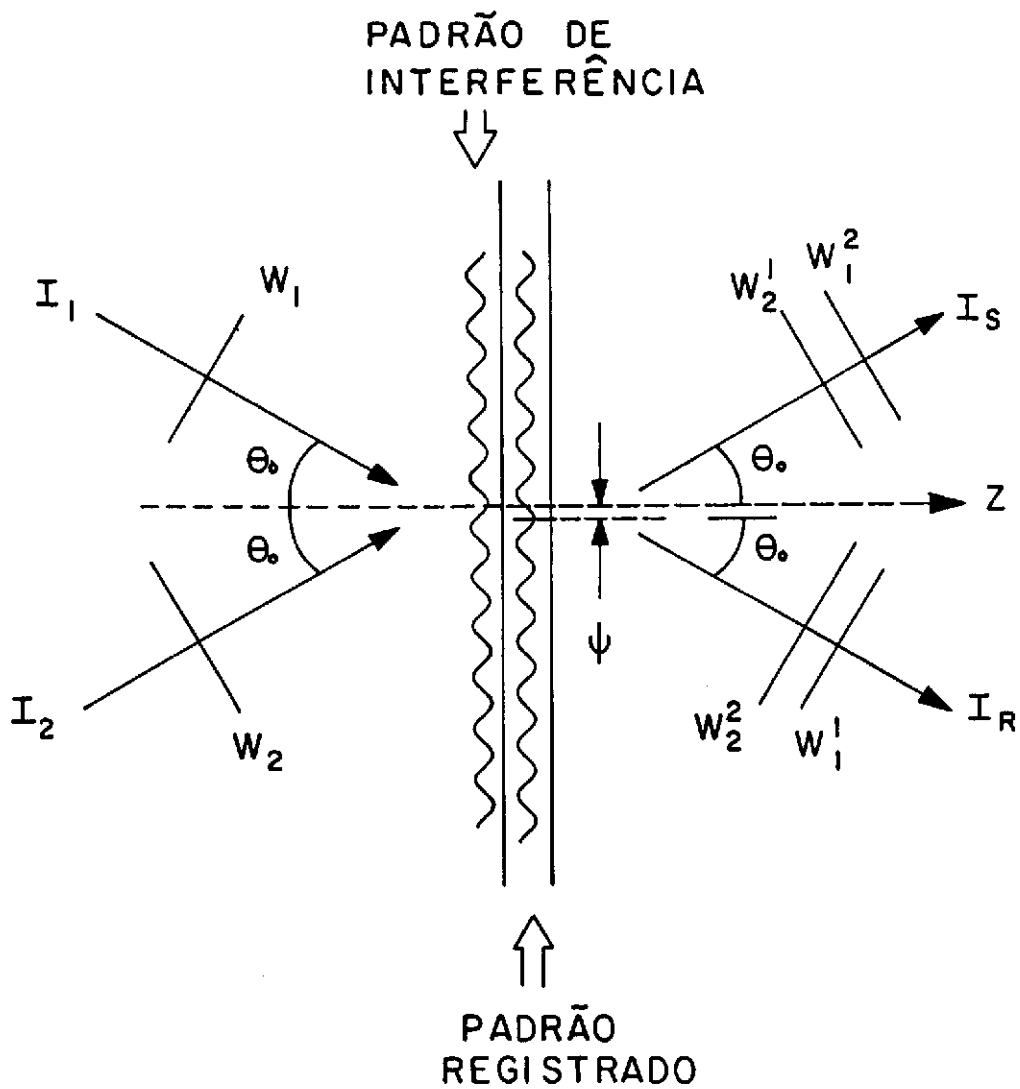


Figura 26: Ilustra a mistura de duas frentes de ondas durante a formação da modulação de índice no material (tempo real).

4.3) MONTAGEM HOLOGRÁFICA ESTABILIZADA

A Fig.27 ilustra a montagem holográfica estabilizada eletronicamente, notemos que é a mesma utilizada no Cap.II, ver Fig.2, a colimação feita pelo espelho. Houve a necessidade de trocar o espelho M_3 por um espelho suportado por cristais piezoelétricos (PZT), para estabilizar eletronicamente a montagem. O critério de alinhamento é o mesmo descrito no capítulo II, com a diferença na definição do valor ângulo θ_0 , que agora é de $\theta_0=16^\circ$. Obtemos, portanto, um padrão com frequência espacial de $1200\ell/\text{mm}$, que será utilizado na produção das redes de difração holográficas. O PZT está acoplado a um sistema eletrônico mostrado esquematicamente na Fig.28. O PZT é controlado por uma fonte de alta tensão HV (DC 500V). Um detetor (PIN) deteta as variações de intensidade do padrão, e está ligado a dois LOCK-IN (PAR 124), um dos quais, sintonizado na frequência Ω , modula o sinal enviado à fonte HV e serve de referência interna ao outro LOCK-IN, que está sintonizado na frequência 2Ω . Esse último, por sua vez, realimenta a fonte (HV) do PZT. O LOCK-IN, sintonizado em Ω , mede a evolução da amplitude V_Ω , que vai aumentando durante a geração da rede, V_Ω pode ser monitorado num registrador. O LOCK-IN em 2Ω mantém a estabilização do sistema, isto é, a derivada segunda deverá ser nula durante todo o tempo de registro, assim será possível garantir uma completa estabilização do padrão. Devido às características do PZT o sinal escolhido para operar o sistema eletrônico tem uma frequência de $\Omega=1500\text{Hz}$ e uma amplitude de $V_c=3\text{Volts}$.

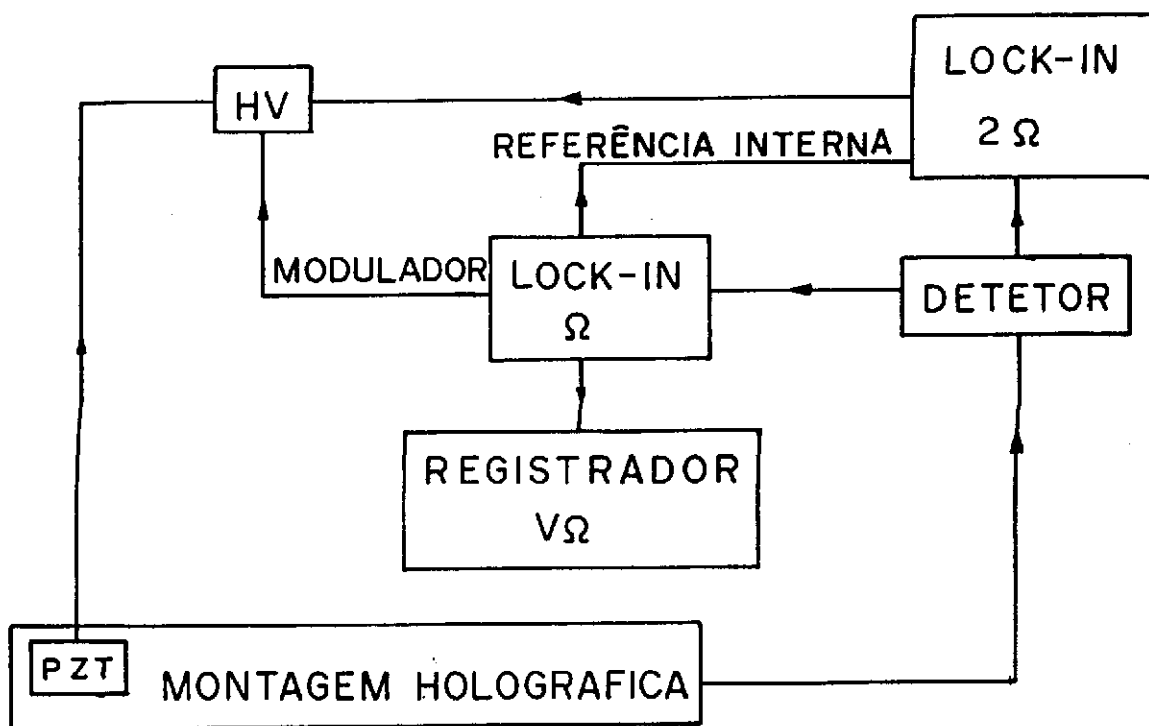


Figura 28: Esquema do sistema eletrônico de estabilização.

4.4) REDES DE DIFRAÇÃO HOLOGRÁFICAS

Nesta etapa propomos a produção de redes holográficas planas de 1200 ℓ /mm em substrato de vidro na forma circular e quadrada, usamos um filme de fotorresina para registrar o padrão holográfico gerador das redes. Passo a descrever o processo para a obtenção das redes que inclui a produção do filme, exposição, revelação e a metalização.

4.4a) FILME DE FOTORRESINA

Os substratos escolhidos são de vidro na forma circular com 35mm e 50mm de diâmetro com espessura de 10mm, de forma quadrada 100Xx100mm² de área. O tamanho da região de exposição é grande e com excelente homogeneidade da intensidade luminosa. A limpeza do substrato foi composta de quatro etapas, diferentemente para o caso de substrato semicondutor. As etapas são: 1) ferver durante 20 minutos em detergente neutro diluído 20% em H₂O, 2) lavar com H₂O deionizada corrente, 3) ferver 20 minutos em acetona, 4) secar com N₂ e levar`a estufa por 15 minutos a 80°C.

Após a limpeza, os substratos foram levados a centrifugador de fotorresina onde fora depositada a fotorresina positiva (AZ-1350J Shipley) sem diluição em AZ-Thinner. As rotações variaram de 2500 a 3000rpm para substratos circulares e 1000rpm para os substratos quadrados. Todos os filmes foram tratados termicamente a 80°C durante 20 minutos, para uma boa aderência ao substrato. Os filmes produzidos são bem espessos, na ordem de 3

microns, diferentemente dos filmes confeccionados para o cristal do Cap. II

4.4b) EXPOSIÇÃO DO FILME

Os filmes prontos são levados a região de exposição. Todo o sistema holográfico deve estar perfeitamente alinhado segundo a descrição do Capítulo II, apenas o ângulo θ_0 foi alterado para produzir padrões periódicos de $\Lambda=0,83\mu\text{m}$ e frequência espacial da ordem de $1200\ell/\text{mm}$. Assim, podemos gerar redes holográficas gravadas em fotorresina. A escolha de $1200\ell/\text{mm}$ é devido à sua aplicabilidade na produção de espectrômetros, já que essas redes têm boa seletividade no visível.

A expressão para definir o tempo de exposição foi mostrada anteriormente na eq.(2). Como a montagem está estabilizada eletronicamente os problemas de instabilidades diminuíram e o tempo de exposição deixou de ser um parâmetro crítico, como no caso dos cristais. A geração da rede foi monitorada pelo LOCK-IN, sintonizado em Ω , que mede a evolução da amplitude V_Ω . A mesma vai aumentando com a geração da rede e pode ser acompanhada pelo registrador até o ponto de saturação do filme (fotorresina AZ-1350). O tempo de exposição para formação das redes foi de aproximadamente 10 minutos e as intensidades dos feixes foram iguais a $I_1 \cong 45 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ e $I_2 \cong 45 \mu\text{w}/\text{cm}^2$.

O substrato é de vidro, portanto as reflexões provenientes da segunda face do mesmo interferem entre si formando, assim, um padrão espúrio (franjas macroscópicas), que é registrado pelo

filme de fotorresina durante a exposição. Isto compromete a qualidade da rede produzida. O problema é evitado se usarmos uma placa de vidro com uma camada anti-refletora, que é aderida ao substrato com glicerina. A mesma faz o casamento de índice com o vidro, pois possui um índice de refração muito próximo. Praticamente, toda a luz é transmitida pela segunda face do substrato, eliminando as reflexões.

4.4c) REVELAÇÃO DO FILME (FORMAÇÃO DO RELEVO PERIÓDICO)

Foi utilizada uma fotorresina positiva, logo o processo de revelação atuará nas regiões iluminadas do filme (franjas claras). O padrão holográfico usado na exposição é periódico. Portanto, após a revelação da fotorresina, obteremos a gravação em relevo de uma microestrutura periódica. Geramos uma rede de difração holográfica; neste caso, não estamos preocupados com a transferência deste padrão ao substrato; basta o registro na fotorresina. O revelador foi o AZ-303A Shipley numa proporção de 1:12 H₂O. O tempo de revelação variou de 50 a 60 segundos para as diversas redes produzidas.

4.4d) METALIZAÇÃO DA REDE DE DIFRAÇÃO

Após a revelação, as microestruturas periódicas estão registradas em fotorresina (rede difração). Mas existe a necessidade do processo de metalização para aumentar a eficiência

de difração das redes e fornecer uma proteção mecânica (deformações) ao filme, pois a fotorresina é um material pouco resistente. O processo é feito por evaporação de alumínio com uma evaporadora (Varian VE 10/14). Precisamos do controle da quantidade de alumínio usada na evaporação, pois caso seja excessiva pode cobrir completamente as microestruturas (sulcos) da rede, danificando-os de forma irreversível. Um estudo da quantidade de alumínio necessária para não danificar as redes foi feito através da medida de eficiência de difração das mesmas. A eficiência depende diretamente da profundidade dos sulcos (h). Iniciamos evaporando 60mg (Al) e usamos no máximo 250mg (Al), nesta fase inicia-se um processo de saturação da eficiência; o alumínio cobre completamente os sulcos. A quantidade definida para a metalização de todas as redes feitas no experimento foi de 100mg (Al).

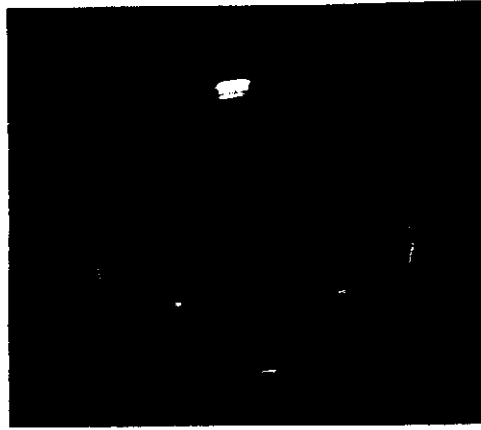
4.5. ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste experimento foram produzidas mais de 50 redes com três tamanhos diferentes (veja as Figs.29abc), na forma circular e quadrada, as dimensões já foram citadas (substrato). Tomamos trinta redes para fazer um estudo da reprodutibilidade do processo, a estabilização eletrônica garante teoricamente tal fato. Precisamos medir a eficiência de difração das 30 redes usando um laser HeNe. A eficiência da difração (η) é definida como:

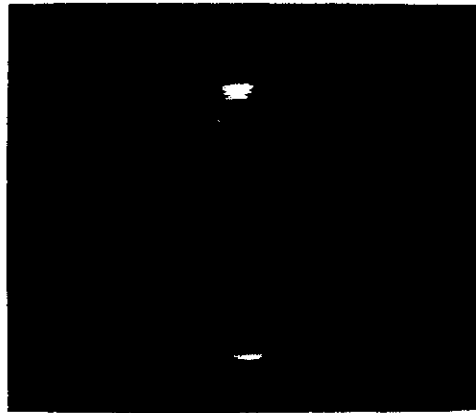
$$\eta = \frac{I_o}{I_d} \cdot 100\% \quad (3)$$

onde I_o é a intensidade do feixe laser incidente (HeNe) I_d é a intensidade do feixe difratado.

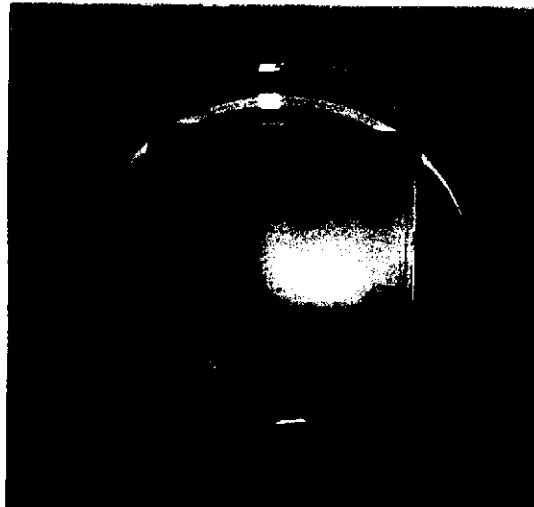
Das trinta redes em estudos, todas com frequência espacial (1200 ℓ/mm) definidas pelo ângulo θ_o da montagem e nas mesmas condições de revelação, e usando 100 mg (Al) para metalização, vinte e cinco apresentaram eficiência de difração em torno de 35 a 40% . Esta medida da eficiência das redes teve como objetivo a constatação da reprodutibilidade do método na sua produção e da homogeneidade apresentadas pelas mesmas. Sabemos que estes valores de eficiência estão abaixo das redes comerciais (80%) sendo um valor absoluto. Nossas medidas foram feitas de forma relativa pois, nesta etapa, não estávamos preocupados com a otimização do parâmetro eficiência.



(a)



(b)



(c)

Figura 29: Redes de difrações holográficas de $1200\ell/\text{mm}$ (fotorresinas) em substrato de vidro (a) com 35mm de diâmetro, (b) com 50mm de diâmetro (c) com uma área de $100 \times 100 \text{mm}^2$.

Foi testada também a precisão da frequência espacial das redes ($1200\ell/\text{mm}$), definida pelo alinhamento do sistema ($\theta_0=16^\circ$). Este aferimento foi feito depois das redes prontas. Através de um goniômetro de precisão (Zeiss) mede-se por reflexão o ângulo da ordem de difração. A radiação de referência do goniômetro é na faixa do amarelo ($\lambda=0,589\mu\text{m}$) fornecida por uma lâmpada de vapor de sódio. As medidas indicaram uma frequência espacial de $1230\ell/\text{mm}$, logo, um erro de aproximadamente 2% em relação a $1200\ell/\text{mm}$. Isto pode ser evitado se tomarmos cuidado no momento da definição do ângulo θ_0 (alinhamento). Assim, podemos obter redes com uma frequência espacial desejada.

A uniformidade das alturas (h) dos sulcos das redes produzidas depende diretamente da homogeneidade na intensidade dos feixes que produziram o padrão periódico. As fotorresinas são extremamente sensíveis em relação à variação da distribuição de intensidades. Diferença de 10 a 20% de intensidade dentro da mancha de exposição (interferência entre os feixes) já produzem diferenças de alturas (h) na área de registro após a revelação. Portanto, existem regiões no centro da rede com maior eficiência (η) do que outras, comprometendo a qualidade das redes.

No Capítulo II mostramos uma montagem holográfica que usava espelhos como colimadores e produzia feixes expandidos grandes ($100\times 100\text{mm}^2$) e de excelente homogeneidade quando comparada a colimadores comerciais fabricados pela Spectra Physics ver Fig.4. Desta forma a montagem possibilitou a produção de redes com boa homogeneidade e de tamanho padrão. Fizemos um teste qualitativo para comprovar a uniformidade das alturas (h) das redes produzidas, utilizando o método das cores de Newton⁽⁴¹⁾. Este

sistema estava montado no Lab. de Óptica e fazia parte da iniciação científica de um aluno. Vamos descrever rapidamente o método.

A profundidade h é um parâmetro fundamental para determinar a eficiência das redes. A modulação m de uma rede mede a diferença de caminho óptico máximo em radianos que uma onda pode perceber. A expressão da modulação pela teoria escalar de difração é:

$$m = \frac{4\pi h}{\lambda} \quad (4)$$

A eficiência de difração de uma rede holográfica e sua modulação estão relacionadas por:

$$\frac{I_1}{I_0} = \left| \frac{J_1(x)}{J_0(x)} \right|^2 \quad (5)$$

onde I_1 é a intensidade da ordem i difratada, I_0 intensidade incidente, $J_1(x)$ é a função Bessel de ordem i , $x=m/2$.

O sistema óptico montado para testar a uniformidade é simples. Consiste em iluminar com luz branca a rede e, através de duas lentes convergentes, projetamos a sua imagem (ordem zero) sobre um anteparo, assim podemos avaliar qualitativamente a uniformidade em toda a área da rede.

Quando iluminamos uma rede com luz branca, esta será refletida com um mínimo de intensidade para o mesmo λ , portanto, a imagem da rede projetada no anteparo (luz refletida) terá pouca cor correspondendo no λ difratado máximo. Visualmente, ocorre uma

alteração na tonalidade da imagem para uma cor complementar aquela ausente (cores de Newton). Logo, se a rede for uniforme (h constante), a imagem apresenta-se com uma única cor complementar, logicamente a mais intensamente difratada. Mas se a modulação da rede não for constante, a imagem mostrará uma região com cores diferentes, cada uma correspondendo a uma diferença de profundidade (h variável) numa mesma rede.

Com este método pode-se determinar a altura h de forma qualitativa (inspeção visual), e obtermos o mapa da homogeneidade para cada rede feita. Uma aproximação é necessária, visto que a tabela das cores⁽⁴¹⁾ é calculada para uma rede de perfil quadrado, enquanto nossas redes são de perfis senoidais. Assim, não podemos esperar que os valores absolutos das medidas estejam corretos. Apesar deste fato a modulação (h) ainda pode ser avaliada por este método de forma aproximada.

Três redes foram selecionadas de forma aleatória para serem avaliadas pelo teste. Cada uma das redes apresentava uma única tonalidade em toda a sua área indicando uma boa uniformidade dos (h). Consultando a tabela⁽⁴¹⁾, as redes apresentaram as tonalidades: rede (1) alaranjado, rede (2) azul esverdeado, e rede (3) marrom alaranjado. As cores não foram iguais para as três redes pois existem pequenas variações de intensidades (laser) dos feixes durante a exposição e a revelação é um processo de difícil controle. Assim sendo as redes certamente possuem profundidades (h) diferentes uma das outras, mas a altura é constante para toda a região de uma rede considerada isoladamente, o que indica a homogeneidade das alturas dos sulcos gerados.

4.6) CONCLUSÃO

O capítulo apresenta a viabilidade para produção de redes de difração a para utilização em aparelhos analíticos, entretanto as redes produzidas são ainda protótipos e estão longe de tornarem competitivas com as importadas. Existe a dificuldade de intercâmbio com uma indústria nacional para produção das redes, pois o mercado é pequeno e sofre com a competição do mercado externo. Para melhoria deste protótipo é necessário um estudo mais criterioso do processo de produção de redes, tais como melhorar a qualidade do substrato (planicidade), a pureza do alumínio (metalização) e o controle no processo de revelação etc...

Os resultados obtidos até o momento são satisfatórios e foram atingidos com o apoio do projeto de redes de difração holográficas financiado pelo P.A.D.C.T no Lab Óptica. Estes resultados foram apresentados na feira de tecnologia patrocinada pelo P.A.D.C.T em agosto de 1989 (São Paulo), na qual participaram todos os projetos tecnológicos financiados pelo P.A.D.C.T. Neste evento, mostramos mais de cinquenta redes holográficas e comprovamos a capacitação do Laboratório de óptica da UNICAMP em produzi-las.

CAPÍTULO V

**AVALIAÇÃO DA RESOLUÇÃO DOS FILMES FOTOSSENSÍVEIS
DURANTE O PROCESSO DE EXPOSIÇÃO**

5.1) INTRODUÇÃO

Nos capítulos anteriores, mostramos o desenvolvimento e a produção de elementos ópticos holográficos (E.O.H), e duas montagens holográficas geradoras de padrões periódicos com características distintas uma da outra, principalmente na forma de colimar o feixe, na versatilidade para variar ângulos, e na estabilidade mecânica. Até esta fase, o trabalho teve como meta o desenvolvimento de tecnologia, onde os resultados obtidos podem ter aplicação em setores produtivos.

Neste capítulo, mostraremos um estudo de pesquisa básica em materiais fotossensíveis, mas o objetivo é gerar conhecimentos que possibilitem uma melhoria da qualidade dos (E.O.H), ou seja, trata-se de uma pesquisa básica com possibilidade de aplicação.

Estudamos a resolução do mecanismo de gravação dos filmes fotossensíveis durante a sua exposição. O conhecimento de tal parâmetro é fundamental, pois determina o limite da dimensão das microestruturas que podem ser efetivamente registradas pelo material. A resolução apresenta-se na forma de uma curva de resposta do material em função das frequências espaciais (expressas em linhas por milímetros) registradas pelo material.

A resposta espacial constitui um parâmetro importante do material, devido`a sua grande aplicação em microlitografia e na produção dos componentes ópticos holográficos, principalmente devido`a necessidade de produzi-los com dimensão cada vez menores.

Utilizo para tal estudo a montagem holográfica do capítulo III. O motivo é a sua versatilidade. A montagem foi estabilizada eletronicamente, permitindo acompanhar a evolução da modulação do

índice de refração do material durante a exposição dos padrões periódicos. Nota-se uma perda no registro (diminuição do índice) quando os padrões expostos têm seus períodos diminuídos ou freqüências espaciais aumentadas, indicando uma perda de resolução no processo de gravação. O estudo concentrou-se no filme de fotorresina positiva, muito usado na produção dos E.O.H.

5.2) FILMES FOTOSSENSÍVEIS

São filmes que expostos à luz, numa determinada faixa espectral, apresentam modificações em suas propriedades físico-químicas, produzindo, assim, alterações nas suas propriedades ópticas tais como: coeficiente de absorção, índice de refração e espessura óptica. Devido às propriedades citadas, esses filmes são usados para registro e processamento de imagem em óptica.

Uma informação luminosa consiste numa modulação espacial da intensidade luminosa. Ao registrarmos esta informação, estamos transformando esta modulação em modulação das propriedades ópticas do filme fotossensível. A informação registrada pode ser recuperada por um feixe leitor de luz (não ativo) que atravessa o filme, sendo a informação recuperada sob forma de uma modulação de amplitude ou de uma modulação de fase do feixe (onda). Os filmes fotossensíveis reagem à ação da luz mudando a sua transmitância complexa, isto é, sua espessura óptica ou o coeficiente de absorção. Dependendo da alteração ocorrida no filme, o material é conhecido como material de amplitude ou de fase. Os materiais de

amplitude mais conhecidos são: as emulsões fotográficas, vidros fotocromáticos e plásticos fotocromáticos. No caso de materiais de fase, a modulação é obtida pela modulação de índice ou da espessura óptica ou de ambas. Na verdade, não existe um material exclusivamente de fase ou amplitude, pois ambas as modulações coexistem, porém em graus diferentes.

De uma forma geral, a amplitude da espessura geométrica, ou modulação superficial nas fotorresinas, ocorre devido `a alteração na solubilidade do material nas regiões expostas`a luz, associada `a reação de um revelador.

A modulação de índice é obtida por mecanismo distinto, por modificação da polaridade molecular ou por aumento da densidade de massa, qualquer um dos dois leva a um registro em volume, contrariamente ao caso anterior. O tipo de modulação do filme depende também da frequência espacial do sinal de registro (padrões), da espessura, composição química e do estado físico do filme.

Os materiais de fase mais conhecidos são: as emulsões fotográficas de prata branqueadas, gelatinas dicromadas, cristais eletro-ópticos, fototermoplásticos e as fotorresinas.

As fotorresinas possuem a qualidade de formar filmes uniformes, aderentes e, principalmente, resistentes a ácidos; portanto, apresentam vantagens em relação a alguns materiais clássicos, por exemplo, maior luminosidade, pois a modulação é predominantemente de fase e não de amplitude, sua granulação é incrivelmente pequena (nível molecular), melhorando sensivelmente a resolução e minimizando o ruído. O maior inconveniente é sua pouca sensibilidade (limitada a uma estreita faixa do

ultra-violeta). Por apresentar essas características, tornou-se o material mais utilizado na produção dos (E.O.H), por exemplo, redes de difração, lâminas corretoras de aberração, circuitos ópticos integrados guias de ondas, redes de acoplamento e polarizadores.

As fotorresinas são divididas em dois tipos: as positivas e as negativas. Ambas têm vantagens e limitações em uma dada aplicação específica. Elas diferem quanto ao mecanismo de registro, na sensibilidade`a resposta`a luz e na resolução.

As fotorresinas positivas, quando iluminadas, apresentam reações de fotosolubilização; logo, as regiões expostas `a luz, após sua revelação, se dissolvem. Com as negativas ocorre o contrário; as regiões não expostas `a luz são reveladas. As fotorresinas positivas da "série AZ-1300" vão ser utilizadas para estudar o método de resolução mencionado na introdução.

5.3) ESTUDO DA RESOLUÇÃO EM FOTORRESINAS POSITIVAS

As fotorresinas são amplamente utilizadas nos processos litográficos usados em toda indústria de microeletrônica⁽¹²⁾ e na fabricação dos (E.O.H)^(4,10). Devido `a necessidade de gerar estrutura cada vez menores, tanto em microeletrônica quanto em óptica integrada, faz-se necessário um melhor conhecimento dos limites de resolução da fotorresina empregada, e do processo de registro como um todo.

A resolução de um processo em microeletrônica é definido como a menor estrutura que litograficamente pode ser resolvida

(registrada), também conhecida como geometria mínima. Mas de uma forma mais geral, a resolução no processo de registro pode ser descrito como a resposta elementar do material⁽⁴²⁾ de registro a uma exposição periódica senoidal, para diversas frequências espaciais.

O processo de registro em fotorresinas é composto de duas partes: a exposição e a revelação. Durante a exposição podem ocorrer dois fatores limitantes para a resolução: a resolução do padrão periódico gerado holograficamente e usado para a exposição, ou a resolução intrínseca da fotorresina. O processo de revelação sofre a influência de diversos parâmetros físico-químicos tais como: concentração do revelador, temperatura, agitação e grau de saturação do revelador etc. Todos esses parâmetros são extremamente difíceis de controlar, tornando-se impossível investigar a resolução do processo de registro separadamente, isto é, exposição da revelação.

Quando uma fotorresina é exposta à luz ocorrem mudanças nas propriedades físico-químicas, produzindo alterações no seu índice de refração complexo. Se as alterações são linearmente proporcionais à intensidade da luz, uma modulação no índice de refração complexo é gerada neste material. Quando a exposição é feita com um padrão periódico senoidal, as modulações geradas descrevem a resposta da fotorresina a este padrão com uma distribuição de frequência espacial definida.

Através da medida da evolução das modulações em função da variação das frequências espaciais, podemos estimar a resolução do processo de exposição independente do processo de revelação. Aqui reside a grande vantagem do método em relação a métodos

convencionais⁽⁴²⁾, pois estes necessitam revelar o material para avaliar sua resolução.

O método consiste na medida da evolução da modulação do índice de refração do filme em função da energia absorvida para diversas frequências espaciais do padrão. As modulações de índices são medidas através da variação da intensidade do padrão de Moirê, produzido pela interferência dos feixes difratados e transmitidos que são gerados pela rede de difração em formação durante a exposição (Capítulo IV). Para determinar a energia média absorvida durante a exposição, temos que considerar os efeitos de absorção e reflexão do filme.

5.3a) MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO COMPLEXO DO FILME

A Fig.30 ilustra a exposição holográfica de um padrão periódico. Para cada direção do feixe I_r e I_s atrás do filme, temos a interferência entre os feixes transmitido e o difratado proveniente dos feixes I_1 ou I_2 . O feixe difratado é gerado pela formação de uma rede de difração na fotorresina (modulação do índice de difração). As fotorresinas apresentam modulações residuais, permitindo a obtenção do efeito.

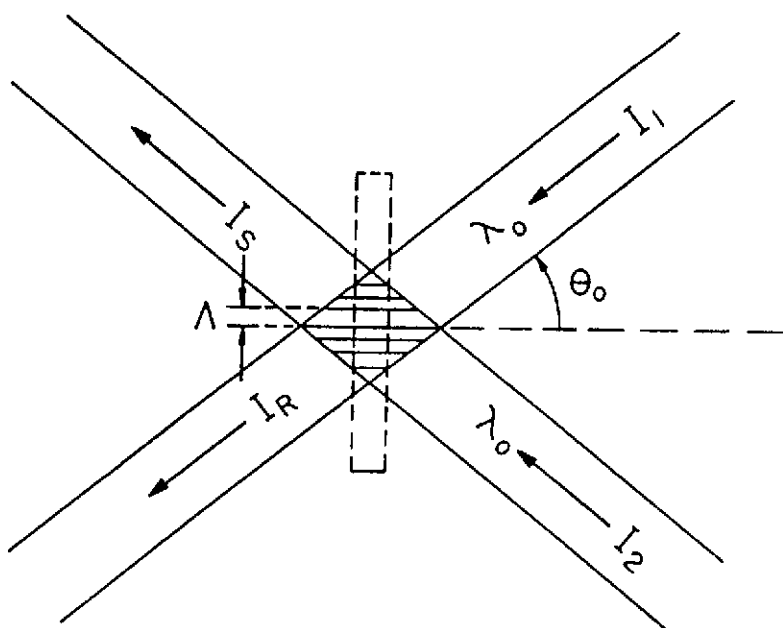


Figura 30: Ilustra a exposição do padrão ao filme e a formação dos feixes difratados e transmitidos.

Assumindo que os feixes difratados têm intensidades muito menores do que os feixes transmitidos, devido às modulações residuais existentes no filme, podemos definir I_r e I_s como:

$$I_r = I_1 + \eta I_2 + 2 \sqrt{\eta I_1 I_2} \text{ SEN } (\psi) \quad (6)$$

$$I_s = I_2 + \eta I_1 - 2 \sqrt{\eta I_1 I_2} \text{ SEN } (\psi)$$

onde I_1 e I_2 são as intensidades dos feixes incidentes, ψ é a diferença de fase entre o padrão de exposição (vivo) e o padrão já registrado, η é a eficiência de difração da rede em formação.

Se modularmos a fase ψ no tempo, introduzindo um sinal de fase com frequência Ω e amplitude V_c (através do sistema PZT) de forma a compensar as instabilidades da montagem, poderemos medir as variações dos sinais I_r e I_s através do detetor e amplificá-los num Lock-in sintonizado em Ω . As variações do sinal são proporcionais ao termo de interferência produzido pela diferença de fase ψ entre os padrões. Com este sinal, podemos estabilizar a montagem holográfica e simultaneamente medir a evolução da eficiência de difração⁽⁴³⁾. O sistema eletrônico é o mesmo do Capítulo IV.

A amplitude do sinal medida pelo amplificador Lock-in é monitorada pelo registrador (Fig.31) que é dado por:

$$V_\Omega = K.I.\sqrt{\eta} \quad (7)$$

onde $I = \sqrt{I_1 I_2}$, e K é a constante opto-eletrônica do sistema.

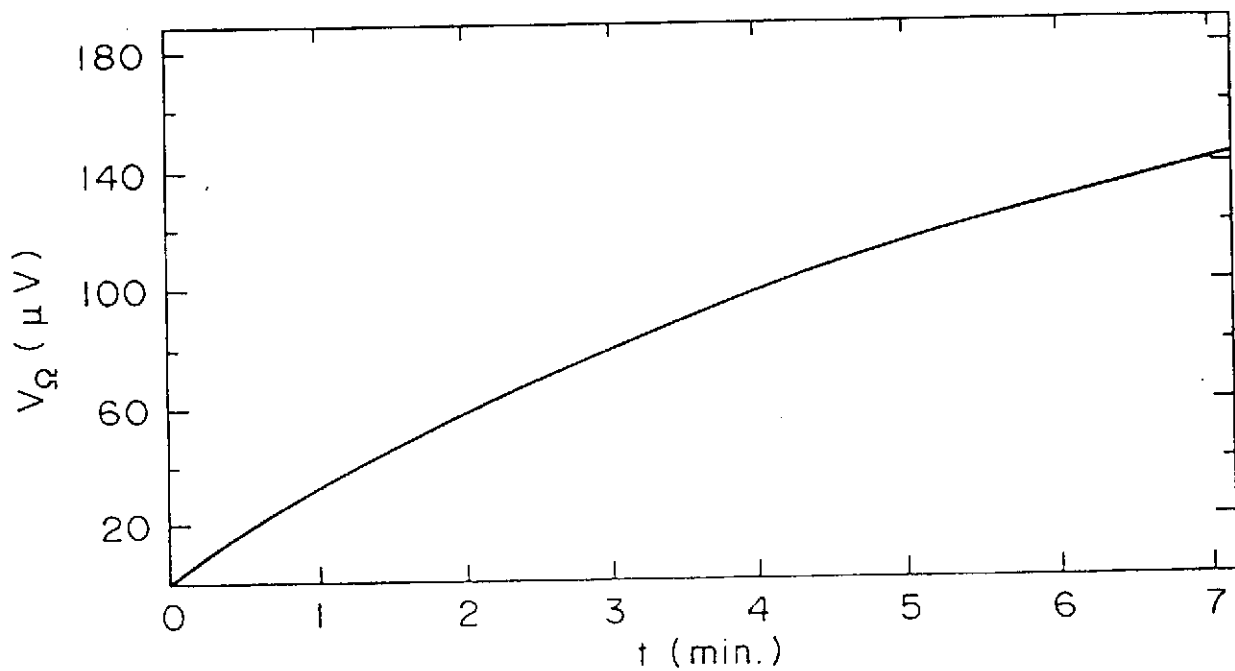


Figura 31: Evolução da amplitude do sinal (V_{Ω}) em função do tempo de exposição do padrão.

A intensidade medida atrás do filme varia com o ângulo de incidência (θ_0), devido à perda por reflexão na interface de absorção da fotorresina; logo, pode-se substituir I da eq.(7) por:

$$I' = I \mathcal{T}(\theta_0.d) \quad (8)$$

onde

$$\mathcal{T}(\theta_0.d) = A(\theta_0.d) \left[1 - \left| \Gamma(\theta_0) \right|^2 \right] \quad (9)$$

$\Gamma(\theta)$ é o coeficiente de reflexão para polarização TE⁽⁴⁴⁾ e $A(\theta_0.d)$ e absorvância da fotorresina dado por:

$$A(\theta_0.d) = e^{-\alpha d / \cos(\theta)} \quad (10)$$

onde $\cos(\theta) = \sqrt{1 - \text{SEN}^2(\theta_0)/n^2}$ é obtido usando a Lei de Snell na interface do filme com o ar. θ é o ângulo incidente dentro do filme, α é o coeficiente médio de absorção, d é a espessura do filme, n é índice médio de refração do filme.

Se a espessura (d) for suficientemente grande, pode-se considerar a rede produzida no filme como espessa. Assim, usaremos a teoria de ondas acopladas⁽⁴⁵⁾ para definir a eficiência de difração η como:

$$\eta = \left[\text{SEN}^2 (M_N) + \text{SH}^2 (M_\alpha) \right] \quad (11)$$

$$M_N = \frac{\pi n_1 \cdot d}{\lambda_0 \text{COS}(\theta)} \quad (12)$$

onde:

$$M_\alpha = \frac{\alpha_1 d}{2 \text{COS}(\theta)} \quad (13)$$

M_N é a modulação do índice de refração, M_α é a modulação do coeficiente de absorção, λ_0 é o comprimento de onda do espaço livre n_1 e α_1 são respectivamente as amplitudes de modulação da parte real e imaginária do índice de refração complexo.

Se a fotorresina (serie AZ-1300) for completamente revelada, a modulação de seu coeficiente de absorção M_α pode ser desprezado em relação a modulação do índice de refração M_N . Isto também é verdade para as fotorresinas, que não foram reveladas⁽⁴³⁾ (só expostas). Como estamos considerando modulações residuais, a modulação do índice de refração M_N é extremamente pequena. Com estas duas aproximações ($M_\alpha \ll M_N$) e ($\text{SEN}(M_N) \cong M_N$), a eq.(11) é reescrita como:

$$\eta \cong M_N^2 \cong \left[\frac{\pi n_1 d}{\lambda_0 \text{COS}(\theta)} \right]^2 \quad (14)$$

Substituindo a eq.(14) na eq.(7) e usando a Lei de Snell para $\text{COS}(\theta)$ obteremos:

$$n_1 = \frac{\lambda_0 \sqrt{1 - \text{SEN}^2(\theta_0)/n^2}}{\pi \cdot d \cdot \text{K.I.T}(\theta_0 \cdot d)} \cdot V_\Omega \quad (15)$$

A eq.(15) fornece a amplitude da modulação do índice de refração (n_1) do filme em função V_Ω , que é monitorado pelo registrador durante a exposição (Fig.31), $I = \sqrt{I_1 I_2}$ é a irradiância sobre o filme, θ_0 é o ângulo de incidência, d é a espessura do filme.

5.3b) MEDIDA DA ENERGIA ABSORVIDA PELO FILME

A modulação do índice de refração complexo depende da energia média absorvida pelo filme. Definiremos uma irradiância média incidente no filme como:

$$\bar{I} = \frac{1}{d} \int_0^d I'(z) dz \quad (16)$$

z é uma variável que representa a espessura do filme (profundidade) durante o processo de exposição.

A irradiância $I'(z)$ é definida como:

$$I'(z) = I \cdot \mathcal{T}(\theta_0, z) \cdot \text{COS}(\theta_0) \quad (17)$$

$\mathcal{T}(\theta_0, z)$ já foi definido pela eq.(9) e considera as perdas por reflexão e absorção. O $\text{COS}(\theta_0)$ é o fator de obliquidade que corrige as variações de irradiância, devido à mudança da seção transversal do feixe, quando varia-se o ângulo θ_0 .

A energia média absorvida (E_A) durante o tempo t de exposição será:

$$E_A = \bar{I} \cdot t \quad (18)$$

usando a eq.(17) e eq.(16) na eq.(18)

$$E_A = \frac{I \cdot t}{d} \cos(\theta_0) \int_0^d \mathcal{T}(\theta_0, z) dz \quad (19)$$

A eq.(19) fornece a energia média absorvida pelo filme durante a exposição em função tempo t , monitorado pelo registrador (Fig.31). Os outros fatores já foram definidos. As eqs.(15)e(19) completam o modelamento matemático previsto pelo método.

5.4) DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO

Os materiais fotossensíveis são as fotorresinas positivas AZ-1350J e AZ-1370 da Shipley. Os filmes foram produzidos por centrifugação 1500rpm durante 20s com dois substrato de vidro diferentes, e tratados termicamente por 20 minutos a 80°C. Nestas condições, produzimos filmes com espessura de aproximadamente 5 μ m. Isto permite utilizar a teoria da onda acoplada para rede espessa⁽⁴⁵⁾.

A montagem holográfica para gerar os padrões é apresentada na Fig.32, e é a mesma utilizada no Capítulo III, com uma diferença no espelho E_4 , que agora está suportado por cristais piezoelétricos (PZT), e um detetor PIN, colocado atrás do filme para detetar as variações do padrão Moire. O mesmo está conectado a um sistema eletrônico para a estabilização da montagem, sendo

igual ao usado no Capítulo IV (ver Fig.28).

Esta montagem apresenta uma incrível versatilidade, pois podemos variar o ângulo θ_0 de 8° a 55° , correspondendo na eq.(1) a uma variação de frequência espacial de $600\ell/\text{mm}$ a $3550\ell/\text{mm}$. Desta maneira, essa montagem torna-se ideal para fazer o estudo da evolução do índice de modulação, (resposta espacial), pois fornece uma enorme faixa de frequência espacial, onde podemos variar progressivamente a frequência e monitorar as alterações ocorridas na modulação do índice. Para evitar as reflexões na segunda face do substrato (vidro), usa-se um casamento de índice (glicerina) com uma placa de vidro anti-refletora.

Os feixes foram expostos com uma intensidade de $I_1=I_2=200\mu\text{w}/\text{cm}^2$. O sinal V_Ω e t são avaliados para cada frequência fixa. Na Fig.31 foi ilustrado o crescimento da estrutura periódica (rede) e a evolução da $(\sqrt{\eta})$ da raiz quadrada da eficiência, dada pelo gráfico $V_\Omega \times t$.

Usando as eqs.(15)e(19) e medindo a intensidade dos feixes incidentes e a absorção do filme para uma índice de refração medio $n=1,65$ dada para uma fotorresina que é definida pelo comprimento de onda $\lambda=0,4579\mu\text{m}^{(46)}$, podemos obter as curvas da energia absorvida (E_A) para uma dada frequência espacial definida para um ângulo (θ_0).

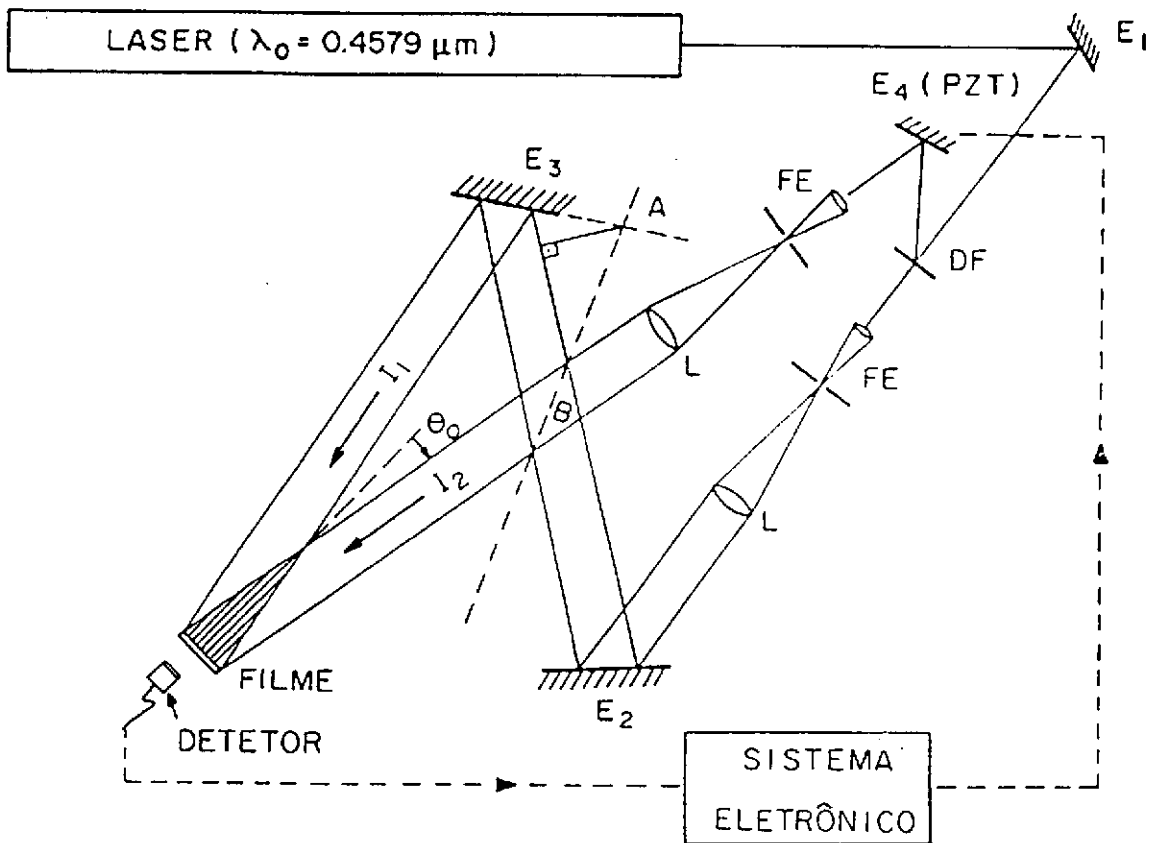


Figura 32: Montagem holográfica estabilizada eletronicamente

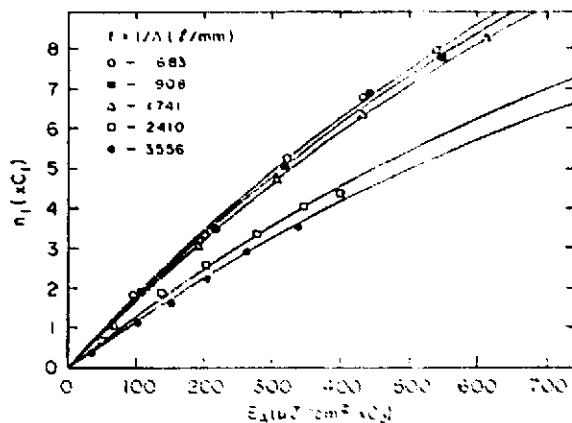
5.5) ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A Figs.33abc mostram as curvas $(n_1 \times E_A)$ para diversos valores de freqüências espaciais para redes feitas em dois substratos diferentes. Na Fig.33a, usamos um filme tipo AZ-1350J, $d=5\mu\text{m}$, em substrato circular de 35mm de diâmetro e 5mm de espessura. Na Fig.33b usamos um filme tipo AZ-1350J, $d=5\mu\text{m}$ substrato quadrado ($50 \times 50 \text{mm}^2$) com espessura de 2mm. Na Fig.33c usamos um filme tipo AZ-1370, $d=5\mu\text{m}$, substrato quadrado ($50 \times 50 \text{mm}^2$) com espessura 2mm, onde:

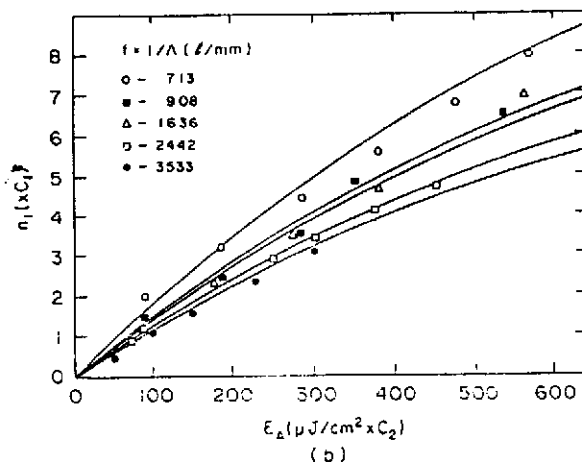
$$C_1 = \frac{\lambda_0 d \mathcal{T}(\circ, d)}{K\pi} \quad C_2 = (1/d) \int_0^d \mathcal{T}(\circ, z) dz \quad (20)$$

Para energia fixa (E_A), podemos levantar um gráfico da amplitude de modulação de índice (n_1) em função das freqüências espaciais. Por exemplo para o gráfico da Fig.34 fixamos a energia em $E_A=600\mu\text{J}/\text{cm}^2$, para os três casos descritos nas Figs.33abc, notamos a que modulação do filme (n_1) da fotorresina AZ-1370 é menor do que a fotorresina AZ-1350J, pois a mesma é mais antiga. Vemos também que o decaimento da modulação é praticamente o mesmo para ambos os tipos de filme, e este comportamento permanece o mesmo para substratos diferentes.

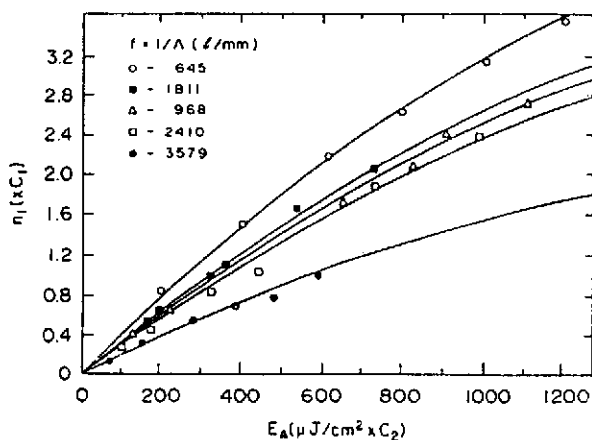
A Fig.35 mostra a normalização das curvas para três casos exibidos nas Figs.33abc, para duas energias absorvidas distintas ($E_A=200$ e $700\mu\text{J}/\text{cm}^2 \times C_2$).



(a)



(b)



(c)

Figura 33: Mostra os gráficos da modulação de índice em função da energia absorvida pelos filmes para diversas frequências, (a) filme AZ-1350J com $d=5\mu\text{m}$ em substrato vidro de 35mm de diâmetro, (b) filme AZ-1350J com $d=5\mu\text{m}$ em substrato de vidro de $50\times 50\text{mm}^2$, (c) filme AZ-1370 com $d=5\mu\text{m}$ em substrato de vidro de $50\times 50\text{mm}^2$.

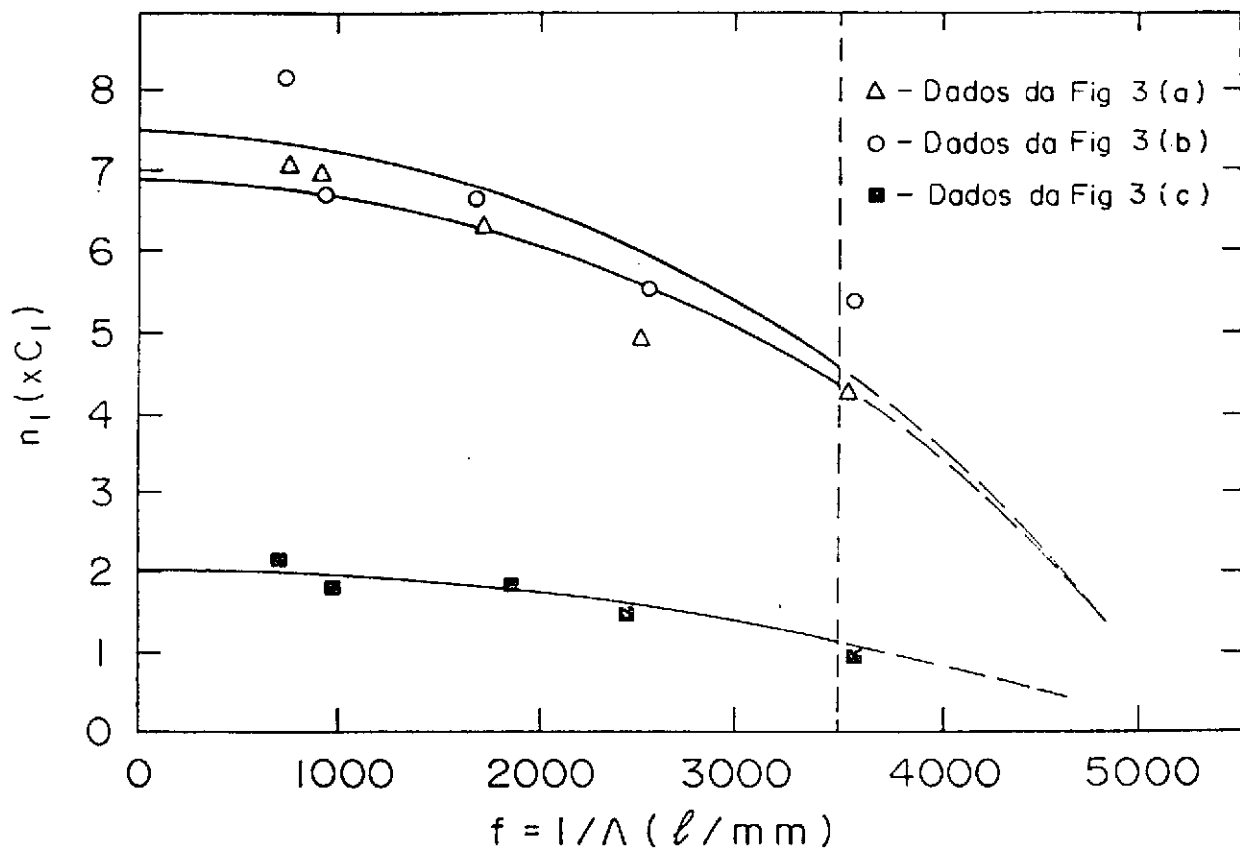


Figura 34: Mostra um gráfico da modulação de índice em função da frequências para uma energia constante (EA), nos casos citados na Figs.33abc.

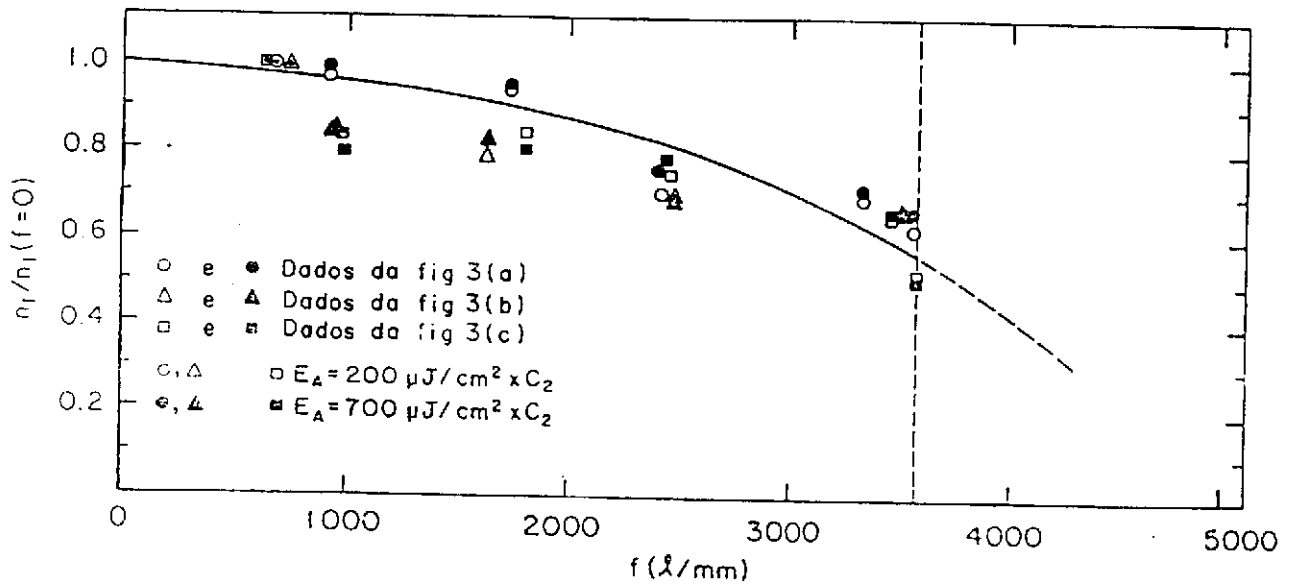


Figura 35: Mostra a normalização em $(f=0)$ das curvas da Figs.33abc considerando dois valores distintos e constante de energia (E_A) .

A amplitude de modulação (n_1) foi normalizada para valores de frequências espaciais ($f=0$) e, para três situações, as curvas indicam a mesma tendência no decaimento da modulação para diferentes energias, fotorresinas e substratos. Como não estamos revelando os filmes, existem somente duas maneiras de explicar tal comportamento: o limite de resolução do material (fotorresina) ou do processo de exposição.

Para as fotorresinas positivas da série AZ, a reação induzida pela luz não ocorre em cadeias poliméricas⁽⁴⁷⁾ e (macromoléculas), mas sim no sensibilizador da fotorresina composto de micromoléculas (algumas centenas Å). Logo, a tendência a uma frequência de corte $f_c=5000\text{ l/mm}$ e $\Lambda=0,2\mu\text{m}$ vista no gráfico Fig.35 não pode ser explicada pelo tamanho das moléculas do sensibilizador, sendo as mesmas muito menores do que o período ($0,2\mu\text{m}$) definido pela frequência de corte. Assim, descartamos a possibilidade de que a perda da resolução do material seja causada pela composição química do material, pois o mesmo é, teoricamente, capaz de registrar estruturas muito menores do que $\Lambda=0,2\mu\text{m}$. A suspeita desta tendência recai, então, sobre as instabilidades do sistema de exposição.

O sistema de estabilização corrige somente perturbações lentas, da ordem de 300ms (tempo de integração dos Lock-in), tal como uma variação de temperatura. Oscilações mecânicas muito rápidas dos componentes ópticos não podem ser corrigida pelo sistema, causando portanto uma diminuição nos contrastes das franjas de registro.

Oscilações que produzem mudança no caminho óptico geram somente um movimento relativo da franjas (uma oscilação de $\lambda/10$ de

amplitude produz uma oscilação do padrão $\lambda/5$ na franja); portanto, independe da mudança de período do padrão. As oscilações no movimento absoluto das franjas (vibrações do porta-filme) podem justificar o decaimento da visibilidade com a diminuição do período das franjas e, conseqüentemente, explicar o decaimento da amplitude da modulação (n_1).

Considerando uma oscilação periódica senoidal do padrão de interferência e supondo que a visibilidade é proporcional ao quadrado da função de Bessel de ordem zero⁽⁴⁸⁾, pode-se definir:

$$V \cong J_0^2 (2\pi b/\Lambda) \quad (21)$$

V é a visibilidade das franjas, b é a amplitude de vibração e Λ é o período do padrão.

Usando a frequência de corte (f_c) definida pelo experimento $1/\Lambda=5000\ell/\text{mm}$, e assumindo a amplitude da modulação do índice (n_1) como proporcional`a visibilidade (V). Podemos estimar a amplitude de vibração (b) pela eq.(21), considerando o primeiro mínimo de função Bessel. Obtivemos, então, $b=0,07\mu\text{m}$. Isto é bem menor do que o limite definido pela frequência de corte ($\Lambda=0,2\mu\text{m}$). Uma amplitude de vibração da ordem de (b) pode diminuir sensivelmente a visibilidade do padrão e explicar a queda do (n_1) mostrada pelos gráficos das Fig.35.

5.6) CONCLUSÃO

Propusemos um método para avaliar a evolução do índice de

refração (n_1) de um filme fotossensível durante o registro do padrão holográfico, através do qual podemos investigar a resolução do processo de exposição, independente da necessidade do uso da revelação do filme, usados em métodos convencionais⁽⁴²⁾. O método é muito sensível e podemos avaliar a resolução de processo de registro onde os materiais apresentam modulações de índices extremamente pequenas.

Nossas medidas recaíram sobre as fotorresinas devido `a sua aplicação dos (E.O.H). Os resultados mostraram um decaimento da modulação de índice (n_1)⁽⁴⁹⁾. Isto é causado por instabilidades mecânicas na montagem holográfica, gerando perda de visibilidade do padrão, principalmente quando o período do padrão decresce acentuadamente. Assumindo que as vibrações produzem oscilações no padrão de interferência⁽⁴⁸⁾ em relação `a placa fotossensível, é possível determinar a amplitude da vibração (b) da oscilação. Assim podemos estimar os limites das menores estruturas que é possível obter para um determinado filme, sempre vinculado `as limitações da estabilidade mecânica das montagens holográficas. Esta informação pode garantir uma melhoria na qualidade dos (E.O.H) produzidos.

CONCLUSÕES FINAIS

O trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de técnicas holográficas que possibilitem a produção de elementos ópticos holográficos (EOH). Apresentei duas montagens ópticas geradoras de padrões periódicos com características diferentes no que se concerne a: versatilidade, estabilidade e qualidade óptica do feixe colimado. Através destes sistemas, foi possível gravar microestruturas periódicas ($\Lambda=0,45\mu\text{m}$) em semicondutor tipo InP-n, utilizando, para tanto, duas técnicas distintas: 1) litografia usando fotorresina, 2) fotoeletroquímica sem o uso da fotorresina. A litografia permitiu a gravação de microestruturas em InP, com excelentes propriedades (resolução, reprodutibilidade), o que levou ao CPqD-Telebrás a produzir o primeiro laser semicondutor monomodo (DFB) no país. A possibilidade da gravação de microestruturas via uma reação fotoeletroquímica foi comprovada no capítulo III. Logicamente, as microestruturas registradas apresentam uma qualidade inferior às obtidas por técnicas litográficas. O resultado é perfeitamente compreensível, já que o processo de reação fotoeletroquímica em semicondutores está em estudo.

Estabilizando eletronicamente montagens holográficas foi possível obter redes de difração holográficas (EOH), com $1200\ell/\text{mm}$ de razoável tamanho e excelente homogeneidade. Um estudo de resolução de materiais fotossensíveis foi desenvolvido, principalmente em fotorresinas positivas, devido à sua grande utilização na produção dos (EOH) Este estudo é importante para se determinar um possível limite de dimensão da microestrutura a ser gravada, pois existe uma perda de resolução do processo de registro.

O trabalho atingiu plenamente os objetivos propostos inicialmente, principalmente no que se concerne ao desenvolvimento e produção dos elementos ópticos holográficos para aplicação direta a setores industriais. O interesse por esta tecnologia é crescente a nível mundial, devido`a sua aplicabilidade na produção de microcomponentes ópticos, largamente utilizados na óptica integrada e em toda a optoeletrônica. Setores que provavelmente produziram uma grande revolução tecnológica na área da computação moderna (computadores ópticos).

O Lab de Óptica continua pesquisando e desenvolvendo os (EOH), tais como: as redes de difração, um novo grupo de componentes (polarizadores) e o estudo da gravação de microestruturas através do efeito fotoeletroquímico.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

- (1) M. C. Hutley - "Diffraction Grating", Academic Press (1982)
- (2) O. Brynddahl and W. H. Lee - Appl Opt 15, 183 (1976)
- (3) J. M. Hammer et al - Appl Phys Lett 28, 192 (1976)
- (4) R. C. Enger and S. Case - Appl Opt Vol. 22 No 20 (1983)
- (5) G. Pauliat and G. Roosen - Proceedings of IOCC Spie Vol. 700 Israel (1986)
- (6) R. Kostuk, J. W. Goodman and L. Hesselink - Appl Optics 25, 4362 (1986)
- (7) S. Wang. - J. Appl Phys 44, 767 (1973)
- (8) M. Nakamura, K. Aiki, J. Umeda and A. Yariv - Appl Phys Lett 27, 403 (1975)975)
- (9) Y. Yamamoto, T. Kimura, - IEEE, J. Quant Elect (QE) 17, 919 (1981)
- (10) L. A. Jenkins, R .R. August, and D. B. Anderson - Rockwell International Corp 55, (1974)
- (11) M. I. Buraschi, L. Bacci and G. Santi - Opt Eng V. 28, No. 6 (1989)
- (12) D. J. Elliott - "Integrated Circuit Fabrication Technology" MC Graw-Hill, Inc. New York (1982)982)
- (13) W. J. Smith - "Modern Optical Engineering", Mc Graw-Hill New York (1966)
- (14) J. C. Dainty - "Laser Speckle and Related Phenomena", Springer Verlag (1975)
- (15) Catálogo Shipley Company (1988)
- (16) L. Li, M. Xu, G. I. Stegeman and C. T.Seaton - Spie Vol. 835 (1987)
- (17) W. T. Tsang and S. Wang - Appl Phys Lett Vol. 24, No 4 (1974)
- (18) H. Kogelnik and C. V. Shank - Appl Phys Lett. 18, 152 (1971)
- (19) T. Matsuoka, H. Nagai, Y. Itaya, Y. Noguchi, V. Suzuki and T. Ikegami - Elect Lett Vol. 18 , pg. 27 (1982)
- (20) K. Sakai, K. Utaka and V. Matsushima - IEEE J. Quantun Elect Vol. QE 18 pg. 1272 (1982)
- (21) K. Utaka, S. Akiba, K. Sakai and Matsushima - IEEE J. Quant Elect Vol. QE 20, pg 236, No. 3 (1984)
- (22) M. S. Sthel, G. F. Mendes, J. H. Clereci, I. A. Pereira, P.C. Silva, H. C. Carvalho, I. F. Faria, - Revista Brasileira de Física Aplicada e Instrumentação, Vol. 4, n^o 3, (1990)

- (23) L. D. Westbrook, A. W. Nelson and C. Dix - Elect Lett Vol. 18, n^o 20, (1982)
- (24) R. W. Haynes, G. M. Metze, Y. G. Kreismanis and L. F. Eastman Appl Phys Lett, 37, 344 (1980)
- (25) F. W. Ostermayer and P. A. Kohl - Appl Phys Lett, 39, 71 (1981)
- (26) P. A. Kohl, C. Wolowodiuk and F. W. Ostermayer J. Electrochem Soc 130, 2288 (1983)
- (27) R. M. Lum, A. M. Glass, F. W. Ostermayer, P. A. Kohl, A. A. Ballman and R. A. Logan, - J. Appl Phys 57(1), 1, (1985)
- (28) L. Backlin - Elet Lett Vol. 23, n^o 12 (1987)
- (29) R. Matz and J. Zirrgiebel - J. Appl Phys 64(7), 1, (1988)
- (30) W. J. Tomlinson and L. F. Mollenaver - Appl Opts 16, 1906, (1977)
- (31) H. Gerischer - J. Electrochem Soc 113(11), 1174 (1966)
- (32) H. Gerischer and W. Windt - Electrochem Acta 13, 1329 (1968)
- (33) S. R. Morrison - "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press. New York (1980)
- (34) F. W. Ostermayer, P. A. Kohl and R. M. Lum, - J. Appl Phys 58(11) 4390 (1985)
- (35) L. H. Cescato Tese Doutorado - I.F.G.W (1987)
- (36) D. B. Neuman and H. W. Rose - Appl Opt 6, 1097 (1967)
- (37) S. Johanson et al - Proceeding of the Conference on Application of Holography and Optical Data Processing. pg. 521, Jerusalém (1976)
- (38) D. Malacara - "Optical Shop Testing", John Wiley Sons. New York (1978)
- (39) D. R. Mac Quigg - Appl Opt, 16, 291 (1977)
- (40) J. Frejlich, L. H. Cescato and G. F. Mendes - Appl Opt Vol.27 n^o 20 (1988)
- (41) J. M. C. Jonathan - Opt Comm, Vol 20, n^o 2, 253 (1977)
- (42) B. G. Brandes and R. K. Curran - Appl Opt, Vol. 10, n^o 3 (1971)
- (43) L. H. Cescato and J. Frejlich - Appl Opt Vol. 27, n^o 10 (1988)
- (44) G. R. Fowles - "Introduction to Modern Optics", Hold Rinehart and Winston U.S.A (1975)

- (45) H. Kogelnik - The Bell System Journal, Vol. 48, n^o 9 (1969)
- (46) E. A. Oliveira and J. Frejlich - Appl Opt, Vol 28, n^o 7 (1989)
- (47) W. S. Forest - "Photoresist Material and Process", Mc Graw Hill (1975)
- (48) S. P. Vorobev - Sov. J. Opt Technol, 50(9), 539, (1983)
- (49) M. S. Sthel, C. R. A. Lima, L. Cescato - "Photoresist Resolution Measurement During the Exposure Process" Aceito para publicação Appl. Opt. (1991)