

"MODULAÇÃO SIMULTÂNEA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E DA
ESPESSURA EM FOTORRESINAS NEGATIVAS COMERCIAIS"

Lucila Helena Dellesposte Cesato

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin" pa-
ra a obtenção do Título de
Mestre em Física

Dezembro de 1980

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA
BIBLIOTECA

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Jaime Frejlich pela orientação eficaz e ativa participação durante todo o decorrer deste trabalho.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de São Carlos que possibilitou a conclusão deste trabalho.

À Edna pelo incentivo e pela nossa amizade.

Ao pessoal do L.E.D. pela colaboração.

À Oficina Mecânica pelos eficientes serviços e ao Teodoro pela ajuda no polimento de equipamentos ópticos.

Ao Prof. Ram S. Katiyar pela utilização do Espectrofotômetro.

Ao Prof. Erik Bochove pelas sugestões úteis.

Ao Prof. Nicolao Jannuzzi e ao Prof. Carlos A. Argüello pelo apoio ao trabalho.

À Ana e a Loritilde pela datilografia.

E a todos que de um modo ou de outro colaboraram para a execução deste trabalho.

Ao meu pai Enéas e à minha mãe Helena,
pela ajuda e pelo carinho que sempre me deram.

Ao Eval

e ao nosso querido Hervalzinho.

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO	1
I - 1 Materiais Fotossensíveis	1
1.1 Materiais de Amplitude	2
1.2 Materiais de Fase	2
I - 2 Fotorresinas	5
2.1 Fotorresinas Positivas	5
2.2 Fotorresinas Negativas	6
2.3 Vantagens e Aplicações das Fotorresinas	8
I - 3 Registro em Tempo Real	9
II - MODULAÇÃO DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO NA FOTORRESINA NEGATIVA KMR-747: REGISTRO EM TEMPO REAL	10
II - 1 Modulação da Espessura Geométrica	10
II - 2 Modulação do Índice de Refração	10
II - 3 Tempo Real	11
II - 4 Modulação Simultânea do Índice de Refração e da Espessura Geométrica	12
III - FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FOTOPOLÍMEROS	14
III - 1 Formação de Filmes	14
III - 2 Determinação das Características Físicas e Ópticas dos Filmes	18
2.1 Métodos de Determinação do Índice de Refração	19
2.2 Métodos de Determinação da Espessura	25
2.3 Método de Determinação do Coeficiente de Absorção	26
2.4 Método de Determinação da Homogeneidade de Filmes	28

IV - SISTEMAS PARA PROJEÇÃO DE PERFIS LUMINOSOS SOBRE O FILME DE FOTOPOLÍMERO	30
IV - 1 Montagem de Interferência	31
IV - 2 Condições de Registro sobre o Filme de Fotorresina	34
V - MEDIDA E INTERPRETAÇÃO DAS MODULAÇÕES OBTIDAS	38
V - 1 Montagem Experimental para as Medidas	38
V - 2 Cálculo da Modulação	40
VI - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
VI - 1 Modulação de Índice na Fotorresina KMR-747	50
VI - 2 Evolução Temporal da Modulação de Índice na Fotorresina KMR-747	58
2.1 Influência da Temperatura	63
2.2 Influência da Frequência Espacial	66
VI - 3 Discussão de Resultados	68
3.1 Natureza do Fenômeno Causador da Modulação de Índice	68
3.2 Utilização da Fotorresina KMR como Material de Registro em Tempo Real	76
VII - CONCLUSÕES	79
Apêndice 1	81
Apêndice 2	84
Apêndice 3	88
Apêndice 4	91
Apêndice 5	95
Apêndice 6	98
Apêndice 7	106
REFERÊNCIAS	108

ABSTRACT

We study an index of refraction modulation process in a commercial negative photoresist. Through this process, which need no chemical development, the photoresist can be used as a real time optical recording material.

We describe the temporal evolution of the process and the influence of the temperature and the spatial frequency of the recorded signal on its velocity.

For these purposes we have developed systems and methods to produce and characterize photoresist films.

An experimental set-up, that allows the measurement of changes of less than 10^{-3} μm in the optical pathlength of a thin transparent film, has been developed.

SUMÁRIO

É estudado um processo de modulação de índice de refração numa fotorresina negativa comercial (KMR-747), utilizada convencionalmente como material de registro sob forma de modulação na espessura geométrica.

Esta modulação de índice, que não necessita de revelação posterior, permite a utilização desta fotorresina como material de registro em tempo real, isto é, onde a observação da gravação pode ser feita simultaneamente ao registro; no modo de utilização usual isto não é possível, pois é exigida uma revelação química após a exposição luminosa.

Foi feita a descrição da evolução temporal desta modulação de índice, e da influência de parâmetros como temperatura e frequência espacial do sinal registrado na velocidade desta evolução.

Para a execução dos objetivos acima, foram desenvolvidos sistemas para a produção de filmes, assim como para sua caracterização: determinação do índice de refração, coeficiente de absorção, espessura e homogeneidade; foi feita também uma montagem experimental, que nos permite medir variações menores que 10^{-3} μm no caminho óptico de um filme fino transparente.

CAPÍTULO I

I - INTRODUÇÃO

As Fotorresinas são materiais fotossensíveis, onde a informação óptica é registrada convencionalmente, sob forma de modulação em sua espessura geométrica, por meio de uma revelação posterior à exposição. O objetivo deste trabalho foi o estudo do aparecimento de uma modulação no índice de refração destes materiais. Embora esta modulação de índice seja instável à luz de comprimento de onda pequeno, ela não necessita de revelação posterior à exposição luminosa, o que permite a observação simultânea ao registro: "Registro em Tempo Real".

I.1 - Materiais Fotossensíveis

Os materiais fotossensíveis reagem à ação da luz com mudanças em suas propriedades ópticas, por isto são utilizados para registro (permanente ou reversível) de informação óptica.

O registro de informação óptica consiste na transformação de uma informação, sob forma de modulação espacial de luz, em modulações de propriedades ópticas de um filme. A recuperação desta informação é feita pela passagem de uma "onda de leitura" através do filme, na qual reaparece a informação sob forma de modulação de alguma característica desta onda (fase ou amplitude).

Desta forma, filmes homogêneos de material fo

tossensíveis podem ser representados como reagindo à ação da luz com mudanças em sua transmitância complexa, dada por ⁽¹⁾:

$$\tau = T(x,y) \cdot \exp \left[- \frac{2 \pi i}{\lambda} \int_{z=0}^t n(x,y,z) dz \right]$$

onde

$$T(x,y) = \exp \left[- \int_{z=0}^t \alpha \cdot dz \right]$$

t = espessura do filme fotossensível

n = índice de refração do filme fotossensível

α = coeficiente de absorção do filme fotossensível

De acordo com o parâmetro da transmitância que muda sob a ação da luz, os materiais fotossensíveis podem ser classificados em dois tipos:

1.1 - Materiais de Amplitude

Onde o registro é feito por variações locais no coeficiente de absorção (α), resultando numa modulação na amplitude da "onda de leitura", motivo pelo qual é chamado de "registro por modulação de amplitude".

Exemplos típicos destes materiais são as emulsões fotográficas de halogenetos de prata, e os vidros e plásticos fotocromáticos.

1.2 - Materiais de Fase

Nestes materiais o registro é produzido atra-

vês de modulação em sua espessura óptica

($\int_{z=0}^t n(x,y,z) dz$), causando uma modulação na fase da "onda de leitura", e sendo por isto o registro chamado de "registro por modulação de fase".

A modulação nestes materiais pode ser tanto no índice de refração como na espessura geométrica do filme, ou em ambos simultaneamente.

A modulação da espessura geométrica ocorre, geralmente, pela modificação da solubilidade do material nas regiões expostas à luz, associada à ação posterior de um solvente adequado, enquanto que a modulação de índice pode ser obtida de dois modos: por mudanças na polarizabilidade molecular ou por aumento da densidade de massa.

Desta forma, a modulação de índice só é interessante em filmes grossos, pois há necessidade de uma grande quantidade de massa para se obter uma modulação razoável, ao passo que a modulação geométrica já é eficaz em filmes finos, pois aproveita a diferença (geralmente grande) entre os índices do filme e do ar. Consequentemente, a modulação na espessura geométrica produz apenas uma estocagem de informação em superfície, enquanto que a modulação de índice armazena informação em volume. A armazenagem de informação em volume, é mais interessante porque possui maior capacidade de estocagem de informação⁽²⁾, e possibilita o registro simultâneo de diversas cores⁽³⁾.

Os materiais de fase mais conhecidos são:

- a) Emulsões Fotográficas de Prata Branqueada - cujo princípio consiste em substituir os grãos de prata por um sal transparente. Seu maior inconveniente é a pouca estabilidade à luz; o registro nestes materiais é irreversível.
- b) Gelatinas Dicromadas - sob ação da luz sofrem reações de "cross-linking", que aumenta a densidade de massa nas regiões atingidas pela luz, provocando mudanças locais no índice de refração; o registro nestes materiais também é irreversível.
- c) Cristais Eletro-ópticos - onde a modulação é reversível e se faz quando o campo elétrico da luz incidente produz um deslocamento nos portadores de carga, alterando o índice de refração do material.
- d) Termo-Plásticos - nos quais a modulação espacial da luz incidente provoca uma modulação na superfície, devido às variações da temperatura. Possuem grande sensibilidade, mas a resposta às frequências espaciais é muito limitada; também são materiais reversíveis.
- e) Fotorresinas - são compostos macromoleculares que sob ação da luz sofrem mudanças na estrutura molecular, alterando sua solubilidade num determinado líquido (revelador). Assim, a ação conjugada da luz e do solvente produz uma modulação na espessura do filme.

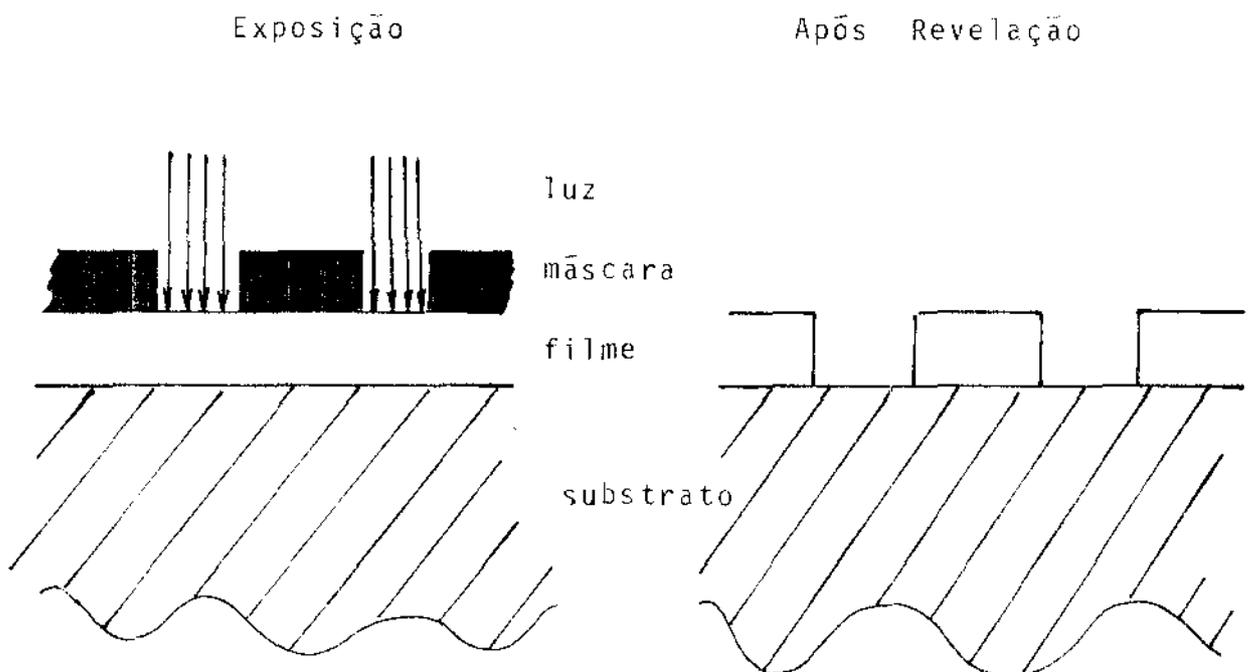
Trabalhos recentes⁽⁴⁾ entretanto, utilizando gelatinas, mostram a possibilidade de se obter uma modulação de índice de refração em Fotorresinas, através de uma sensibilização com halogenetos de prata e um tratamento químico posterior.

I. 2 - Fotorresinas

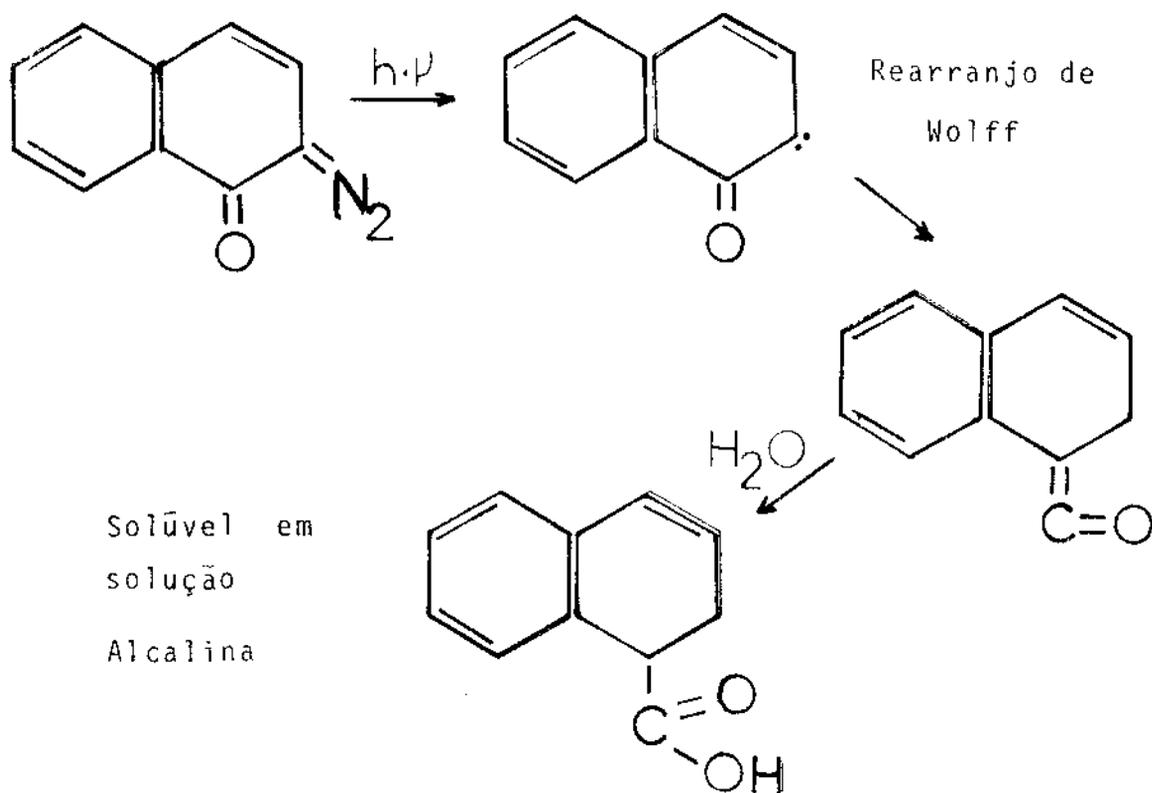
As fotorresinas podem ser divididas em dois tipos:

2.1 - Fotorresinas Positivas

São caracterizadas por uma reação de foto-solubilização; deste modo as regiões expostas à luz, após reveladas, se dissolverão:



Exemplo de uma reação de foto-solubilização⁽¹⁾:



2.2 - Fotorresinas Negativas

Nas fotorresinas negativas o processo de registro ocorre por fotopolimerização, fotorreticulação, ou por ambas simultaneamente.

Elas são formadas por monômeros ou polímeros que, quando expostos à luz, se polimerizam ou se reticulam, produzindo modificações físicas e químicas; em particular há uma diminuição da solubilidade nas regiões expostas, havendo então, após a revelação, uma modulação espacial:

2.3 - Vantagens e Aplicações das Fotoresinas

Além da grande luminosidade, por serem transparentes no domínio visível, pois modulam apenas a fase da onda de restituição e não sua amplitude, (atingindo uma eficiência de difração de 100%, enquanto que em materiais de amplitude a eficiência é cerca de 6% ⁽⁵⁾), possuem também outras vantagens que são: ausência de ruído por granularidade, dado que as transformações se realizam a nível molecular e não em grânulos coloidais ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾, e um intervalo de resposta linear largo ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾.

As aplicações destes materiais são inúmeras:

- a) Na síntese de componentes ópticos, tais como: redes de difração para espectroscopia (por causa da grande transmissão de luminosidade, alta qualidade, e possibilidade de serem produzidas em forma massiva, por meios fotográficos, sem participação mecânica), lentes quinoformes, lâminas corretoras de aberrações e filtros luminosos; podem também ser utilizados como materiais de fase para registro óptico, como por exemplo para codificação de cores na forma de estruturas de fase ⁽⁹⁾.
- b) No campo da Óptica Integrada, pode-se pensar em realizar circuitos ópticos integrados, guias de onda de perfis adequados, e as correspondentes redes de acoplamento, sobre uma mesma placa de fotoresina.

No entanto, existem ainda desvantagens que limitam sua utilização, tais como: intervalo de resposta espectral limitado, baixa sensibilidade e a necessidade de uma revelação posterior.

Existem fotopolímeros que não necessitam de revelação química posterior; alguns deles são baseados em mecanismos de difusão de massa⁽⁷⁾, somados às mudanças na polarizabilidade molecular⁽¹⁰⁾, outros são baseados em variações locais na densidade de massa, devido às reações químicas de "cross-linking"⁽⁶⁾.

1.3 - Registro em Tempo Real

Quando o registro não precisa de revelação posterior à exposição, existe a possibilidade de se observar o registro durante o processo de gravação (tempo real)⁽⁷⁾, o que permite corrigir o processo de registro sobre a marcha, isto é, enquanto ele está sendo feito (através do controle de parâmetros como fluxo luminoso e temperatura). Isto permitiria a fabricação de componentes ópticos com desempenho pré-determinado e facilitaria as técnicas de comparação de imagens.

CAPÍTULO II

MODULAÇÃO DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO NA
 FOTORRESINA NEGATIVA KMR-747: REGIST
 TRO EM TEMPO REAL

II.1 - Modulação da Espessura Geométrica

A fotorresina KMR-747 produzida comercialmente pela Kodak é uma fotorresina negativa utilizada quase que exclusivamente em microeletrônica como máscara para foto-gravação, e em óptica como material de registro por modulação na espessura geométrica.

Após a exposição de um perfil luminoso, as regiões atingidas pela luz sofrem uma reação de reticulação que as torna insolúveis em certos solventes. Desta forma, após uma revelação apropriada, as regiões não expostas à luz serão dissolvidas, gerando uma modulação na espessura geométrica.

II.2 - Modulação de Índice de Refração

Recentemente (1) (11) observou-se o aparecimento de uma modulação, independente da revelação, na fotorresina negativa KMR-747.

Este trabalho concentrou-se no estudo desta modulação:

2.1) Considerações teóricas, associadas a resultados experimentais, indicam que esta modulação é consequência de variações locais no índice de refração da fotorresina; embora

a natureza microscópica do processo seja ainda desconhecida, parece existir uma diminuição no índice de refração da fotorresina nas regiões atingidas pela luz.

2.2) Observou-se que esta modulação de índice evolue exponencialmente no tempo até atingir um valor de saturação, e este valor é muito dependente das condições experimentais. Esta evolução é caracterizada por uma constante de tempo que representa a velocidade do processo.

2.3) Nossos resultados mostraram que a velocidade do processo (constante de tempo) é fortemente dependente da temperatura; entretanto observou-se que ela não depende da frequência espacial registrada. Este fato nos leva a exigir uma difusão de massa como processo causador da modulação, pois tal fenômeno resultaria numa dependência da constante de tempo com o quadrado da frequência espacial registrada^{(1) (11) (12)}. Portanto, estes resultados indicam que a modulação de índice é causada por mudanças locais na estrutura molecular, ou por alguma reação química onde não há qualquer tipo de difusão de massa envolvida.

Fazendo algumas hipóteses e aceitando um modelo simples para o processo, podemos calcular uma energia de ativação para esse processo da ordem de: $E_a \sim 43 \text{ Kcal/mol}$.

II.3 - Tempo Real

Como esta modulação de índice não necessita de revelação posterior, o registro pode ser observado enquanto está sendo feito. A forte dependência do processo com a tempera

tura pode ser utilizada para o controle de sua velocidade.

Para ilustrar esta forte dependência com a temperatura temos que: à temperatura ambiente ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) a modulação leva a cerca de 3 semanas para atingir 90% de seu valor final, enquanto que à 80°C , apenas 4 segundos.

Deste modo, pode ser escolhida uma temperatura de acordo com a velocidade adequada às necessidades do registro.

Deve ser notado entretanto, que como não existe processo de fixação, o registro é instável à luz. Foi observado também um decaimento muito lento na modulação, que se acentua com o aumento da temperatura.

II.4 - Modulação Simultânea do Índice de Refração e da Espessura Geométrica

Dos resultados mostrados anteriormente, convém notar que: a modulação na espessura geométrica produz uma diminuição na espessura óptica ($\int_{z=0}^t n \cdot dz$) dos filmes na região não exposta à luz, pois após a revelação há uma diminuição da espessura nesta região, enquanto que na modulação de índice de refração, há uma diminuição na espessura óptica nas regiões expostas à luz (vide secção VI.1.), portanto temos duas modulações que produzem efeitos contrários na espessura óptica do filme. No entanto, como a modulação da espessura geométrica é muito mais intensa que a de índice, os dois processos podem ser usados simultaneamente sem que haja grande prejuízo na

modulação final.

A vantagem da utilização simultânea dos dois processos é que numa primeira etapa, o registro poderia ser observado durante a gravação (tempo real), sendo feitas as correções necessárias, durante esta etapa de modulação de índice; posteriormente, numa segunda etapa, o registro poderia ser fixado e amplificado com uma revelação, sob forma de modulação da espessura geométrica.

CAPÍTULO III

FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA
DE FILMES DE FOTOPOLÍMEROS

Os materiais fotossensíveis são utilizados para o registro de informação óptica, sob forma de filmes uniformes, depositados sobre substratos de vidro.

A qualidade do registro depende da uniformidade, espessura e índice de refração dos filmes. Por isto foi necessário desenvolver métodos para a produção e caracterização óptica dos filmes a serem estudados.

III.1 - Formação de Filmes

Foi preciso desenvolver e instrumentar um método para fazer filmes de boa uniformidade e características reprodutíveis.

Os métodos existentes podem ser divididos em em quatro tipos ⁽¹⁾:

- Imersão
- Pulverização
- Centrifugação
- Deposição

Os métodos de deposição, principalmente os aparelhos baseados em máquinas de rolo ⁽¹⁾, foram preferidos por nós devido à boa uniformidade dos filmes obtidos ⁽¹³⁾ e facilidade de construção do aparelho.

Baseado nos já existentes ⁽¹⁾ ⁽¹³⁾, foi construí

do um aparelho para a confecção de filmes: o aparelho consiste num cilindro que rola com a velocidade constante (acionado por um motor reversível) sobre um substrato de vidro, espalhando a resina, depositada líquida, no início do substrato (Figura III-1).

O aparelho está mostrado na Fotografia III-1.

Os parâmetros mecânicos significativos, que determinam a espessura e a homogeneidade do filme são⁽¹⁾:

- 1) Ângulo de inclinação
- 2) Velocidade do cilindro
- 3) Volume de resina utilizado

Além de parâmetros intrínsecos tais como: viscosidade, tensão superficial e porcentagem de material sólido na solução de fotorresina utilizada.

Assim, se estes parâmetros forem mantidos constantes, a reprodutividade dos filmes será previsivelmente boa.

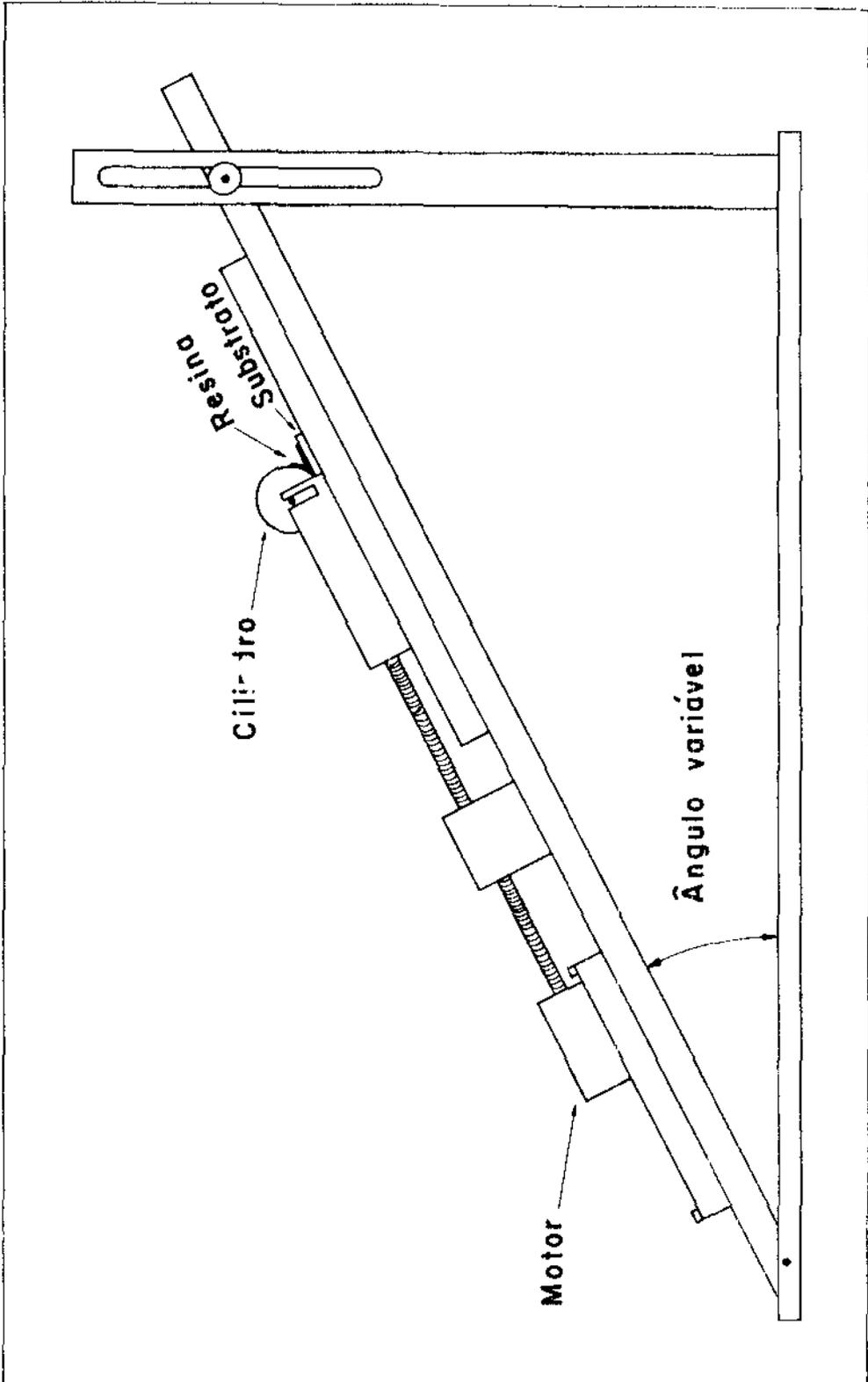
Secagem - Após a deposição, o filme permanece alguns minutos horizontalmente sobre uma placa quente para que se homogeneíze e para que a secagem comece da interface resina-substrato até a interface resina-ar; depois é levado a uma estufa por 40 minutos à temperaturas entre 60 e 70°C.

Como exemplo da qualidade dos filmes obtidos com este sistema temos:

- para um ângulo de inclinação de 30° do aparelho, uma velocidade do cilindro de 3 cm/min aproximadamente, e uma solução de resina de 100 cp de viscosidade e com 12% de conteúdo sólido, são obtidos filmes com espessuras entre 1,2 e

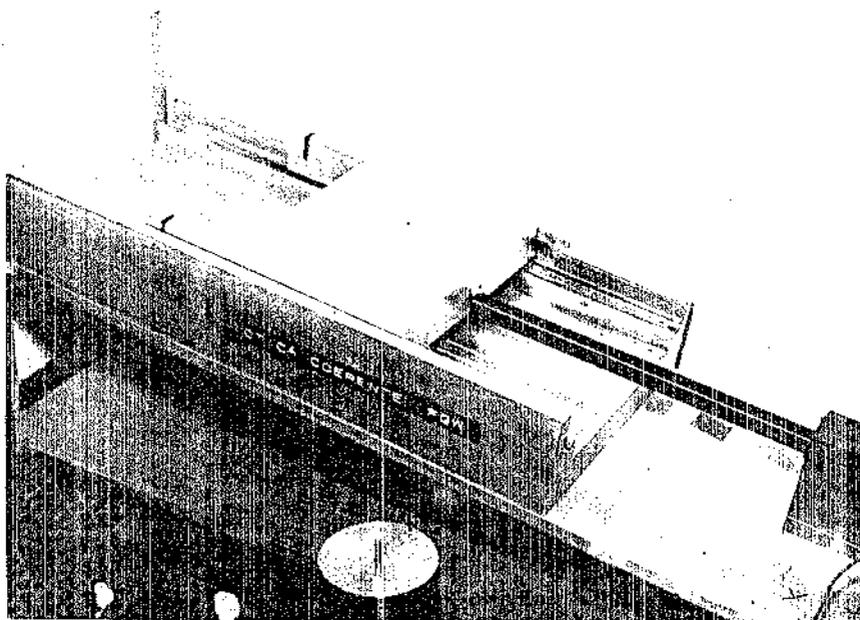
Figura III-1

Esquema da Máquina à Rolo para Deposição de Filmes de Fotopolímeros



Fotografia III-1

Mãquina a Rolo



1,8 μm , sobre substratos de vidro de 1,5 mm de espessura, com cerca de 10% de homogeneidade (Apêndices 2 e 3).

Para um melhor funcionamento do sistema seria necessário:

- a) Utilizar substratos mais planos, pois a homogeneidade do filme depende do substrato.
- b) Uma velocidade mais uniforme do cilindro durante a deposição do filme.
- c) Melhorar as condições de limpeza das placas de vidro, possivelmente com ultrassom⁽¹⁾.
- d) Realizar a deposição em atmosfera fechada e saturada de solvente, porque desta forma, além de não termos poeira, não haveria evaporação durante a deposição⁽¹⁾.

Para os objetivos deste trabalho, a qualidade e homogeneidade dos filmes produzidos não é de grande importância; entretanto, para futuras aplicações dos filmes a influência destes fatores é crítica.

III.2 - Cálculo das Características Físicas e Ópticas do Filme

Essencialmente são quatro as características do filme que precisamos conhecer:

- Índice de Refração
- Espessura
- Coeficiente de Absorção
- Homogeneidade

Como estamos interessados em estudar variações

nestes parâmetros (modulações), e temos um método que permite a medida destas modulações, sem que o valor absoluto seja conhecido, não é necessário conhecer com muita precisão os valores médios destes parâmetros.

2.1 - Métodos de Determinação do Índice de Refração de Filmes

- a) Método Clássico (Espectrofotométrico) - utiliza a medida da refletância e da transmitância, que estão relacionadas com o índice de refração complexo ($n + ik$),

onde: n = índice de refração

k = coeficiente de absorção ou extinção

Estas relações podem ser resolvidas numericamente, obtendo-se n , e k simultaneamente.

Para casos em que o filme não absorve, tem espessura maior que $\lambda/4$ (λ = comprimento de onda) e o índice de refração (n) satisfaz: $n^2 > n_s$ (n_s = índice de refração do substrato), podemos obter o índice de refração diretamente de relações simples, através da medida de um extremo de refletância, com um erro menor que 1% (14) (15).

- b) Método de Brewster - utiliza a medida do ângulo de Brewster⁽¹⁶⁾:

ângulo de incidência, da luz polarizada no plano de incidência, para o qual a reflexão se extingue. Podemos dividi-lo em 2 tipos:

- b.1 - Não destrutivo (ou de Observação da Intensidade Refletida Mínima) - medindo-se o ângulo de

Brewster (θ_B) temos diretamente o índice de refração (n) pela relação⁽¹⁶⁾:

$$\theta_B = \text{arc tg } n$$

onde para o ângulo de incidência igual ao ângulo de Brewster temos um mínimo na reflexão.

A intensidade refletida não é nula porque, além de não termos luz completamente polarizada no plano de incidência, há uma intensidade adicional de luz devido à reflexão no substrato de vidro; fatores estes que diminuem a sensibilidade da medida. Este método foi utilizado para medidas do índice de refração no substrato de vidro e no filme de fotorresina. A montagem experimental está descrita no Apêndice 1.

As medidas dos índices para alguns comprimentos de onda, e seus respectivos erros experimentais, variando entre 0,01 e 0,02 (Apêndice 1), estão mostradas nas Figuras III-2 e III-3 para o substrato de vidro e para o filme de fotorresina respectivamente.

b.2 - Destrutivo (ou Comparação das Intensidades Refletidas: Método de Abelès)^{(14) (15)} - retirando-se a película de uma parte do substrato e incidindo-se luz polarizada no plano de incidência com o mesmo ângulo em ambos filme e substrato:

Figura III-2

Índice de Refração do Substrato de
Vidro (Método de Brewster)

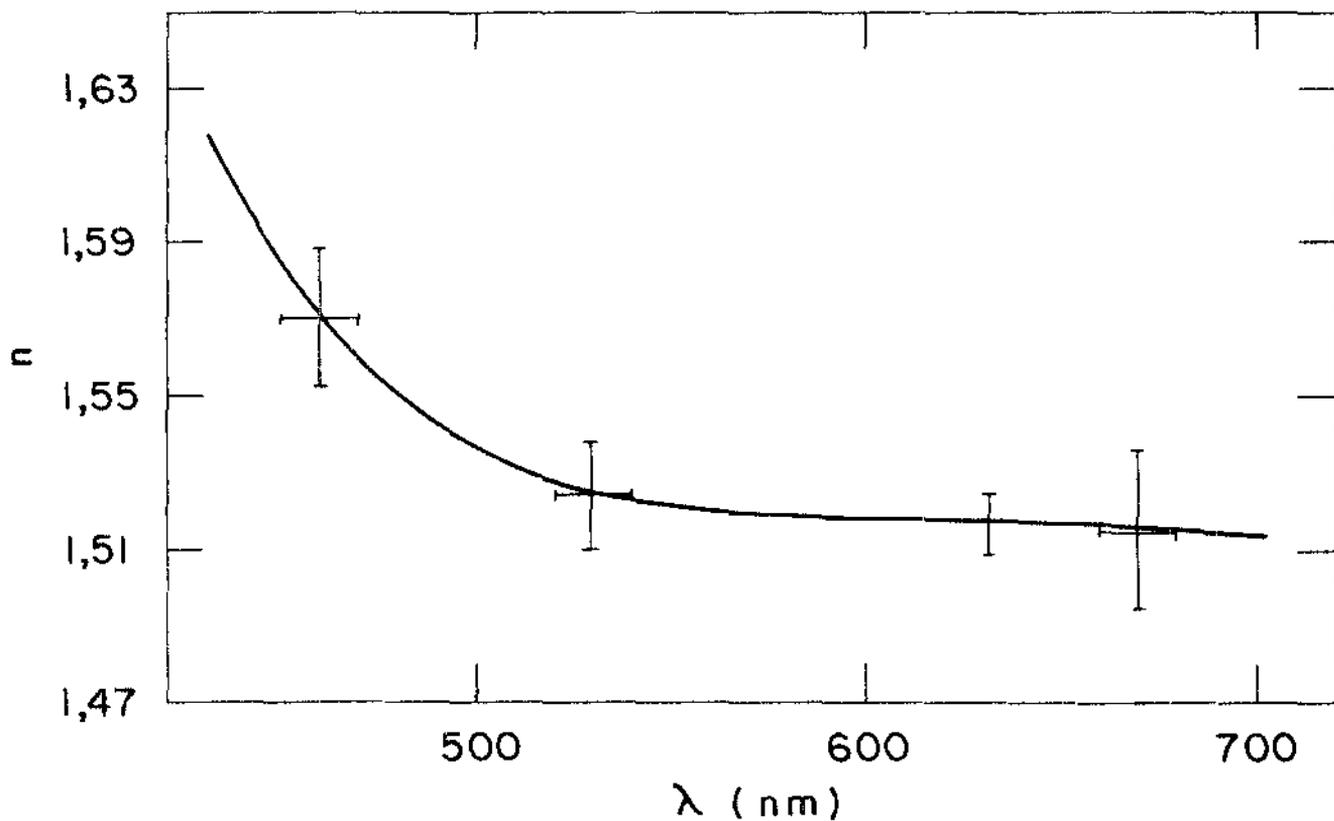
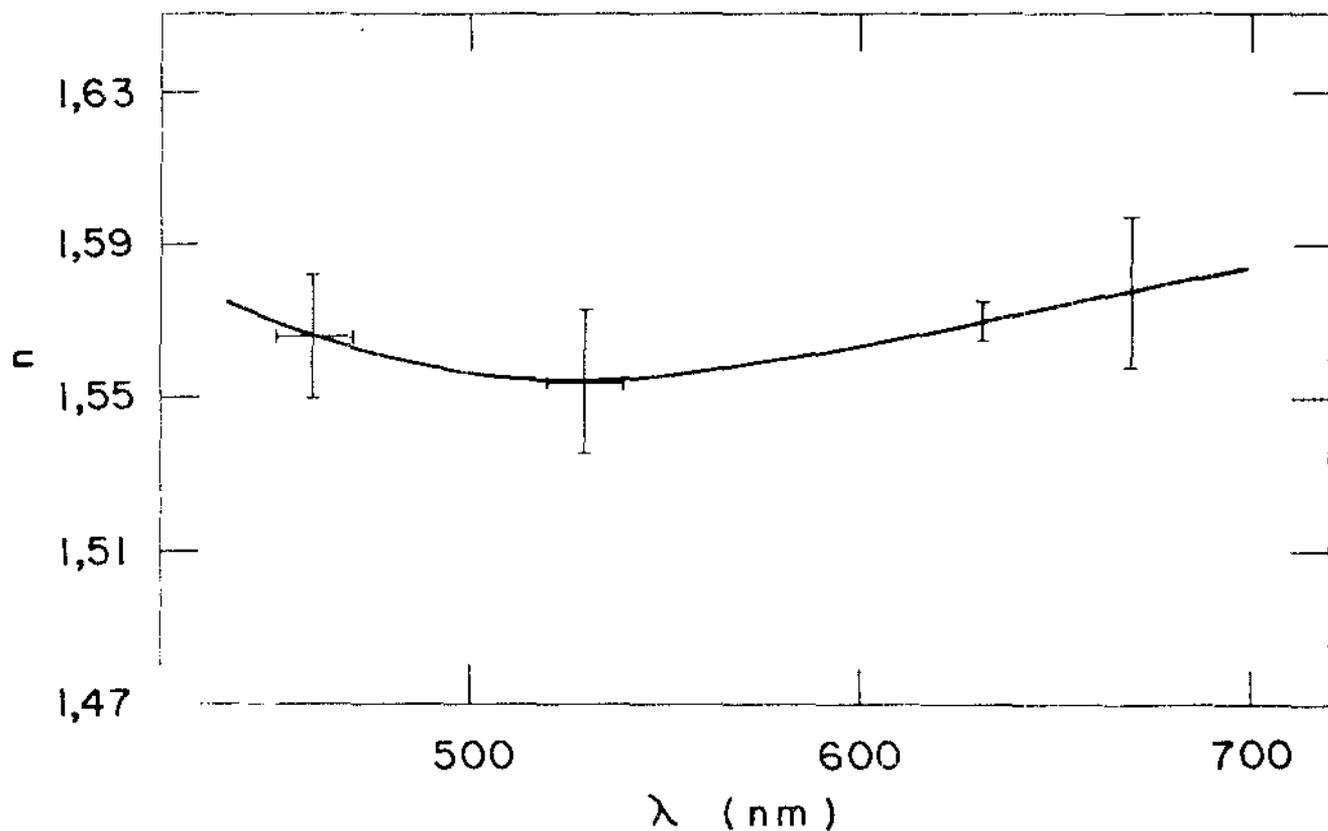
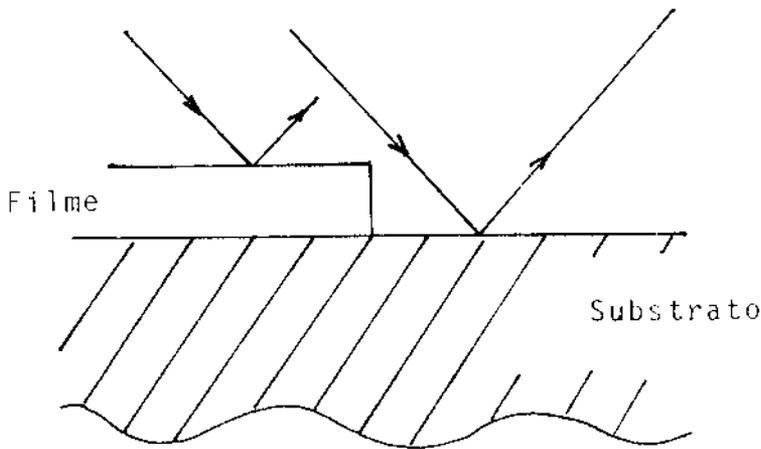


Figura III-3

Índice de Refração do Filme de Fotorresina
KMR - 747 (Método de Brewster)





varia-se o ângulo de incidência até que as intensidades refletidas coincidam. Nesta situação temos:

$$\theta_i = \text{ângulo de incidência}$$

$$\text{tg } \theta_i = n_f$$

$$n_f = \text{índice de refração do filme}$$

Desta forma medindo o ângulo de incidência temos diretamente o índice de refração do filme.

A precisão do método depende da espessura óptica ($n \cdot t$); tem um máximo quando $n \cdot t = \lambda/4$ e um mínimo quando $n \cdot t = \lambda/2$ ⁽¹⁴⁾; de um modo geral, para um filme qualquer, o erro na medida do índice de refração é de $\pm 0,002$ ⁽¹⁴⁾.

c) Refratômetro de Abbe⁽¹⁵⁾ - utiliza a medida do ângulo de reflexão total: θ_c .

$n_<$ = índice de refração menor

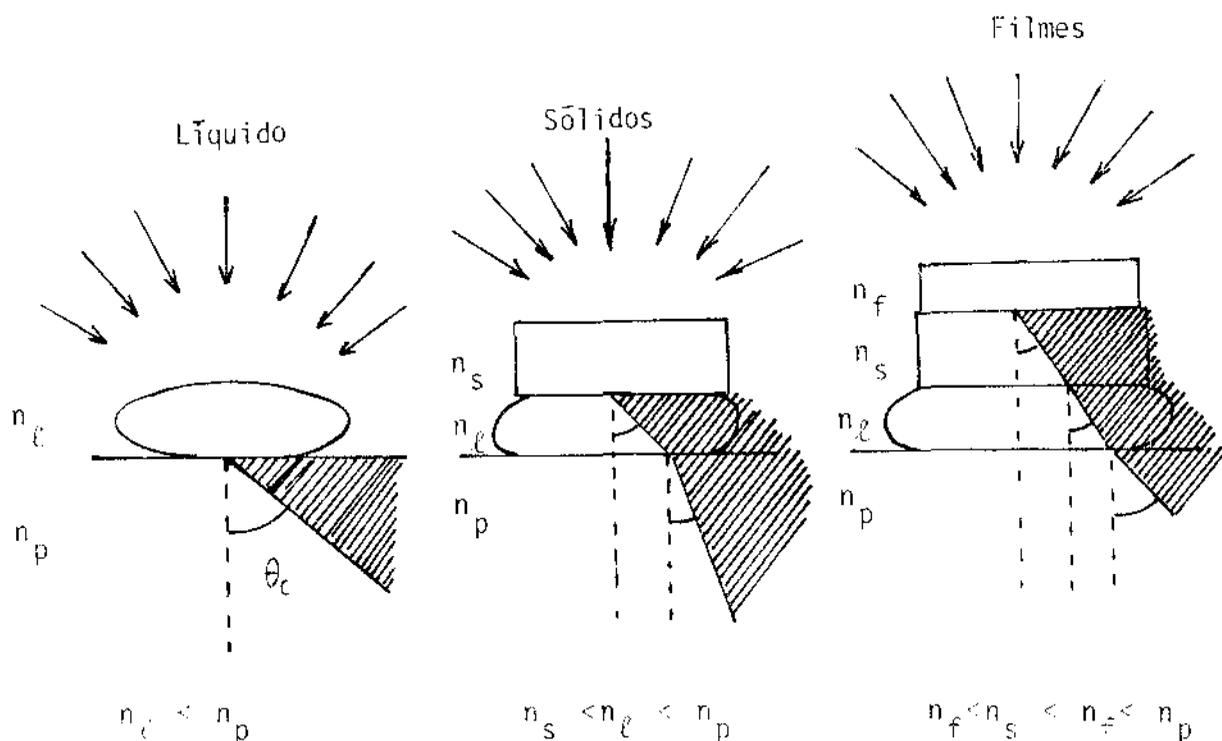
$$\text{sen } \theta_c = \frac{n_<}{n_>}$$

$n_>$ = índice de refração maior

Este método é utilizado geralmente para medida do índice de refração de líquidos pois é necessário contato direto entre a substância a ser medida e outra de índice maior e conhecido. Pode no entanto ser utilizado para medida de índices de refração de sólidos (com uma face plana) desde que seja colocado um líquido em contato entre a amostra e o aparelho, de índice de refração maior que o da amostra, e menor que o do material do aparelho.

Este método pode também ser utilizado para medidas de índice de refração em filmes, desde que o filme seja depositado sobre substratos de maior índice de refração que o filme, e de menor que o líquido de contato.

Estas três situações podem ser representadas esquematicamente como segue:



n_f = índice de refração do filme

n_s = índice de refração do substrato

n_p = índice de refração do aparelho

A precisão do método chega facilmente à terceira casa do índice de refração (erro de $\pm 0,03\%$ vide Tabela VI-2 da secção VI-1).

Por causa desta grande precisão, este método foi utilizado para medidas do índice de refração ($\lambda \sim 540$ nm) no filme de fotorresina antes da exposição luminosa, após aquecimento e após exposição luminosa até a saturação, para observarmos possíveis mudanças no índice de refração (medidas na Tabela VI-2 secção VI-1).

2.2 - Métodos de Determinação da Espessura de Filmes

a) Microscópio Interferencial⁽¹⁷⁾ - (método destrutivo)

Fazendo-se um pequeno sulco no filme até atingir o substrato, e medindo num microscópio interferencial o deslocamento das franjas de interferência na região do sulco, obtemos diretamente a espessura do filme (t) pela relação:

$$t = n \cdot \lambda \quad \lambda = \text{comprimento de onda da luz}$$

$$n = \text{número de franjas deslocadas}$$

O princípio do aparelho é bastante simples, mas exige que os filmes tenham boa uniformidade, e sua resolução é limitada pela espessura do filme (espessura máxima de alguns microns). A precisão do método é grande e é aproximadamente dada pela resolução do aparelho na medida do deslocamento das franjas, chegando facilmente a $\lambda/20$.⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁷⁾

b) Espectrofotometria - (não destrutivo)

Dentre os métodos espectrofotométricos⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾, nós utilizamos um método simples⁽¹⁸⁾, que utiliza os extremos de interferência da transmitância ou refletância. Embora o método seja simples, ele possui algumas limitações: é preciso conhecer o índice de refração do filme, a medida só é possível quando praticada em filmes de relativamente boa uniformidade, e para determinados limites de espessura. Também é suposto que ambos; filme e substrato, não absorvem nem espalham luz na região do espectro estudada.

A precisão do método depende da precisão com que se conhece o índice de refração do filme, e da resolução na determinação dos comprimentos de onda correspondentes aos extremos de interferência, resolução esta que será melhor, quanto maior a diferença de índices de refração entre o filme e o substrato.

Nós utilizamos os espectros de transmitância de filmes de fotorresina KMR - 747, obtidos com um Espectrofotômetro Mac Pherson, com 0,5 mm de largura de fenda, para a aplicação do método. Os índices de refração do filme e do substrato são de aproximadamente 1.57 e 1.51 para $\lambda = 633 \text{ nm}$, e foram obtidas espessuras para os filmes entre 1.2 e 1.8 μm , mostradas na Tabela III-1.

Considerando cerca de 1% a incerteza no índice de refração entre os extremos utilizados, e também 1% na determinação do comprimento de onda temos para o método uma precisão de 5%.

O método e suas limitações estão discutidos no Apêndice 2.

2.3 - Método de Determinação do Coeficiente de Absorção

As medidas do coeficiente de absorção de substâncias são feitas através do espectro de transmissão do material.

Medindo-se a intensidade transmitida e a intensidade incidente temos a densidade óptica do mate-

TABELA III-1

Espessura dos Filmes de Fctorresina

Amostra	n.t (μ)	n	t (μ)
1	2.24	1.57	1.43
2	1.85	1.57	1.18
3	1.82	1.57	1.16
4	2.69	1.57	1.71

rial, com a qual, conhecendo-se a espessura do material, obtemos seu coeficiente de absorção.

A precisão do método depende da incerteza na espessura e da precisão na determinação da densidade óptica (que depende da absorção do material - vide Apêndice 3).

Para nossas medidas foi utilizado um Espectrofotômetro Mac Pherson que nos dá diretamente a densidade óptica do material, entretanto, devido ao valor muito pequeno do coeficiente de absorção na região de interesse, só é possível afirmar que para $500 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$

$$\alpha < .0,01 \mu\text{m}$$

A descrição do método, discussão de alguns resultados e da precisão da medida estão no Apêndice 3.

2.4 - Métodos de Determinação da Homogeneidade de Filmes

Baseado num artigo proposto por A. Goodman (18) para a medida da espessura de filmes transparentes (Apêndice 2), foi desenvolvido um método não destrutivo para avaliar a uniformidade dos filmes, através da comparação entre os extremos de interferência observados e os esperados teoricamente. (19) É necessário entretanto que sejam conhecidos os índices de refração do filme e do substrato, pois a precisão do método está ligada à precisão deste índices.

Definindo-se \bar{x} como a espessura óptica média do filme ($\bar{x} = \bar{n} \cdot \bar{t}$) e Δx a variação em torno dela;

sua uniformidade é definida como: $\frac{\bar{x}}{\Delta x}$, sendo que valores típicos encontrados foram de

$$\frac{\bar{x}}{\Delta x} \sim 10.$$

As limitações à aplicação deste método são dadas por:

$$\frac{\Delta x}{x} \ll 1 \quad ; \quad \frac{\Delta x}{\lambda} < 0,5$$

E o valor mínimo para $\frac{\Delta x}{\lambda}$ depende das condições da medida, para nosso caso

$$\frac{\Delta x}{\lambda} > 0,1 \quad (\text{Apêndice 4})$$

O método e as limitações estão descritas em de talhe no Apêndice 4.

CAPÍTULO IV

SISTEMAS PARA PROJEÇÃO DE PERFIS LUMI-
NOSOS SOBRE O FILME DE FOTOPOLÍMERO

Devido à facilidade e simplicidade de se analisar os resultados, escolhemos registrar sobre os filmes estruturas periódicas de altas frequências espaciais (redes de difração). Desta forma, o desempenho da fotorresina é estudado através da difração de um feixe luminoso pela rede produzida na fotorresina.

Além disto, os perfis periódicos possuem a vantagem de que as imperfeições pontuais do filme não intervêm no espectro a ser estudado.

Outro perfil interessante que poderia ser utilizado seria o "Speckle"⁽²⁰⁾ (Granularidade do feixe de "Laser"); assim, em vez de incidir uma frequência bem definida, como no caso das franjas de interferência, seriam projetadas frequências espaciais compreendidas numa ampla faixa. Este tipo de perfil, que utilizaria uma montagem experimental bem mais simples, permitiria estudar a resposta do filme a um largo intervalo de frequências espaciais simultaneamente. Por outro lado, no entanto, aumentariam as dificuldades para a medida do registro e para a interpretação dos resultados, por isto optamos pelo perfil periódico.

Existem duas maneiras simples de se projetar - uma rede de difração sobre o filme:

- Com uma máscara fotográfica que pode ser microreduzida e projetada sobre o filme, como nos sistemas utilizados em mi

croeletrônica,

- ou, formando franjas de interferência sobre o filme.

Um ensaio preliminar permitiu descartar a primeira alternativa em favor da segunda, devido às dificuldades experimentais e qualidade dos resultados.

IV.1 - Montagem de Interferência

Nossa montagem é composta basicamente de uma fonte coerente (Laser), um divisor de feixe, dois espelhos para reunir novamente os feixes e produzir a interferência e dois filtros - expansores com suas respectivas lentes colimadoras, para que a interferência seja produzida numa região suficientemente grande do filme (~ 5 cm de diâmetro).

A montagem está esquematizada na Figura IV-1, e mostrada na Fotografia IV-1.

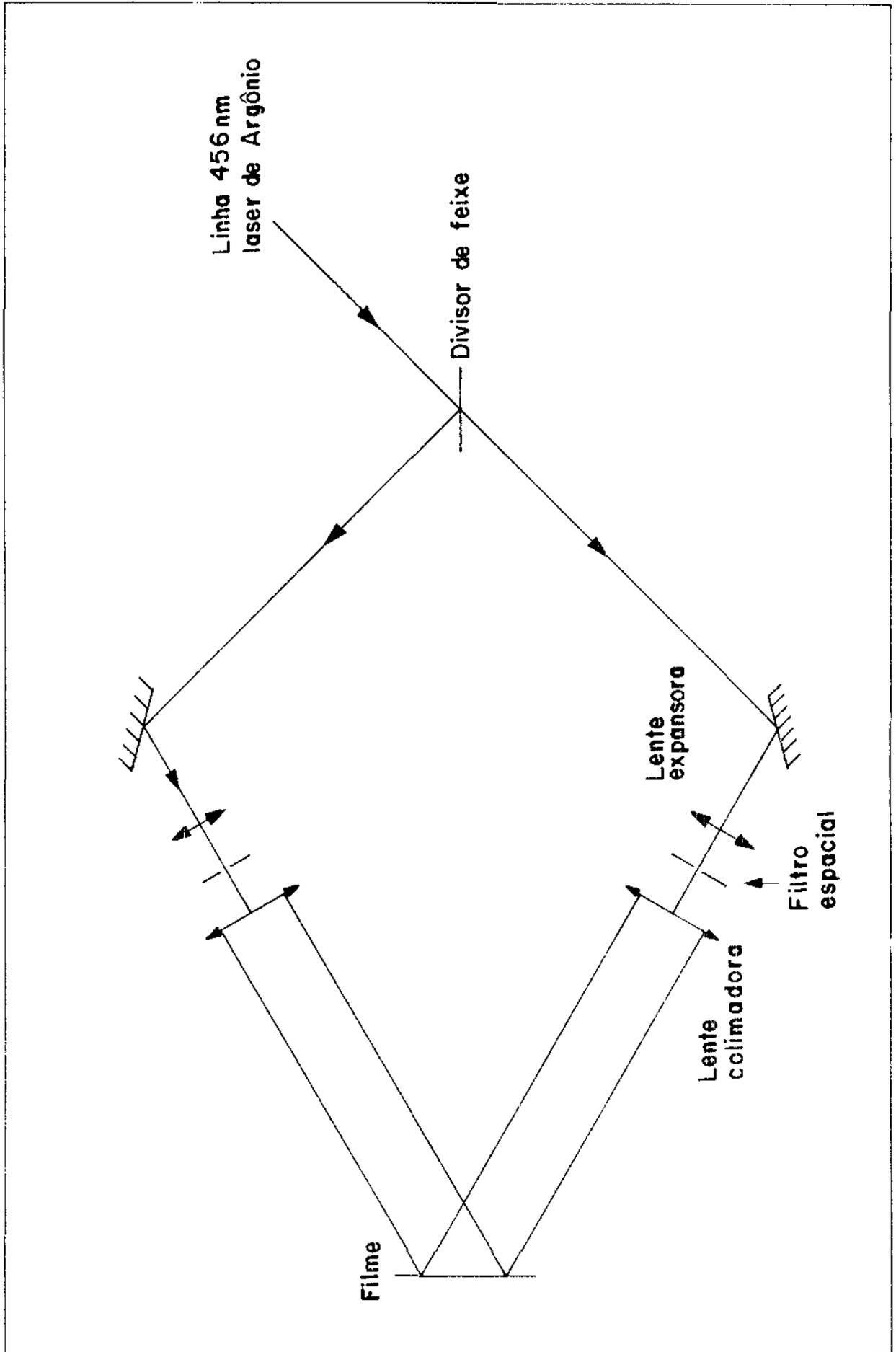
A frequência espacial das franjas de interferência (f) projetadas sobre o filme, para cada ângulo (θ) entre os feixes é dada por:

$$f = \frac{2 \cdot \text{sen } \theta}{\lambda} \quad \text{onde } \lambda = \text{comprimento de onda da luz utilizada} = 456 \text{ nm}$$

Desta forma, a variação da frequência espacial projetada no filme é feita variando-se o ângulo de interferência (θ).

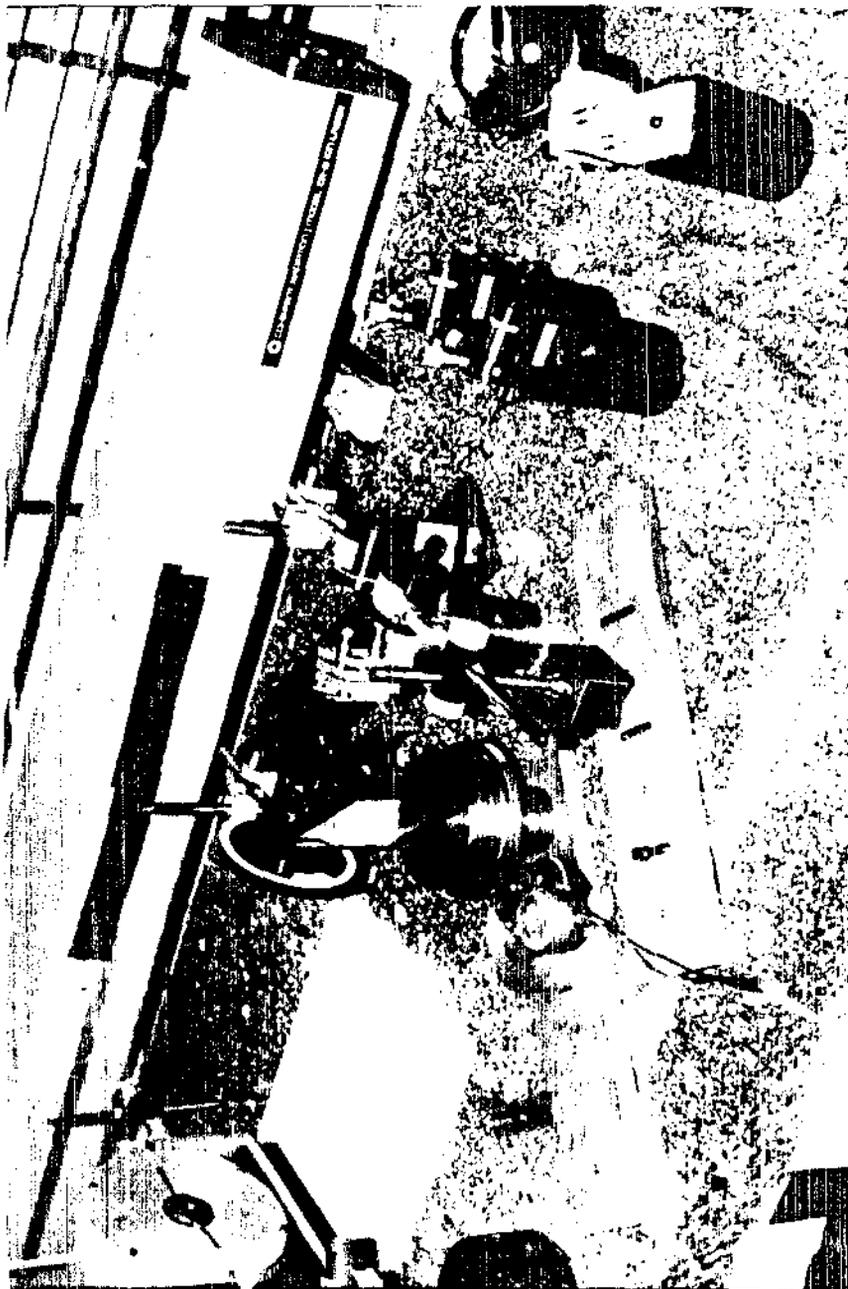
No entanto, existem ainda diversas dificuldades em relação à montagem:

1) Pouca estabilidade mecânica em vista do grande número de

Esquema da Montagem de Projeção de Franjas
de Interferência sobre os Filmes

Fotografia IV-1

Montagem de Interferência



componentes e possíveis vibrações.

- 2) Pequena sensibilidade da resina ao comprimento de onda utilizada ($\lambda = 456 \text{ nm}$), necessitando de tempos de exposição muito grandes, o que dá margem a maiores problemas de vibrações.
- 3) Pouca visibilidade das franjas por causa da diferença de polarização dos feixes interferentes (pois apenas frentes de onda de mesma polarização interferem). Este problema foi reduzido com a introdução de um rotador de polarização para otimizar.

As dificuldades acima descritas diminuem a eficiência da nossa montagem, mas não impedem a observação do registro. Entretanto, sob o ponto de vista de futuras aplicações, estas dificuldades precisam ser sanadas, de modo a aumentar a eficiência da montagem.

IV.2 - Condições de Registro sobre o Filme de Fotorresina

A fotorresina utilizada neste trabalho é produzida comercialmente pela Kodak, sob a designação de KMR ("Kodak Micro-Resist") - 747; suas principais características estão descritas no Apêndice 4.

Resultados de pesquisas anteriores⁽¹⁾ mostram que determinadas condições influem de maneira decisiva no registro em filmes de fotopolímeros:

- a) Quase todos os fotopolímeros apresentam maior sensibilidade na região próxima ao ultra-violeta (300 - 450 nm). Portanto, como estamos utilizando a linha 456 nm do Laser de Argô-

nio, não estamos trabalhando em condições ideais.

- b) Existem substâncias que ampliam o intervalo espectral de sensibilidade das fotorresinas : fotossensibilizadores⁽¹⁾(21).
- c) A atmosfera ambiente diminui a sensibilidade dos filmes, pois o oxigênio inibe a reação de fotoiniciação⁽¹⁾, por isto é conveniente manter o filme em atmosfera inerte antes da exposição. Com este objetivo e também para permitir um controle sobre a temperatura do filme, foi construído uma câmara cilíndrica, onde o filme-substrato é colocado formando uma das janelas (com a película voltada para dentro). Através desta câmara circula e é aquecido nitrogênio (gás inerte) antes da exposição. Esquema da câmara - Figura IV 2 e Fotografias IV-2 e IV-3.

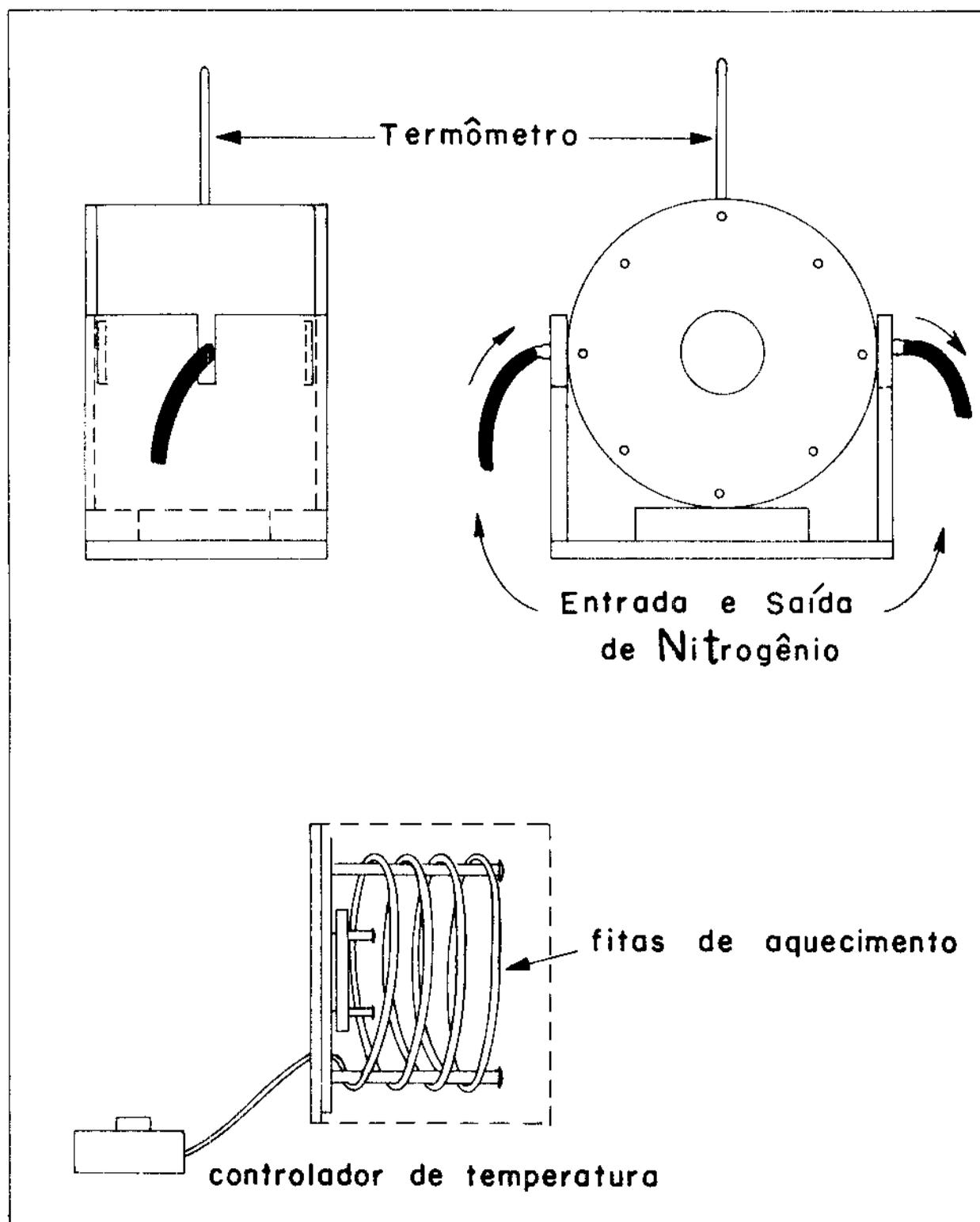
Antes de se iniciar a exposição, os filmes foram aquecidos em atmosfera de nitrogênio, por cerca de uma hora e depois resfriados até a temperatura ambiente, quando então são feitas as exposições.

As exposições foram de cerca de 5 minutos, resultando numa densidade de energia $0,5 \text{ J/cm}^2$ em cada exposição.

Com a montagem descrita neste capítulo, foram realizadas redes de difração de 230 linhas/mm até 1040 linhas/mm de boa qualidade em placas fotográficas e de bem menor qualidade em placas de fotorresina (por causa da baixa sensibilidade desta última).

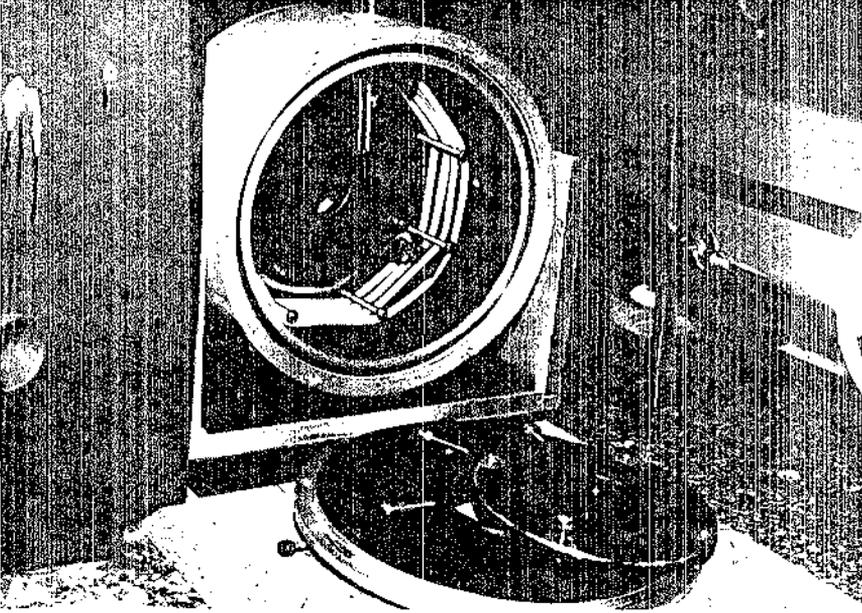
Figura IV-2

Esquema da Câmara para Aquecimento



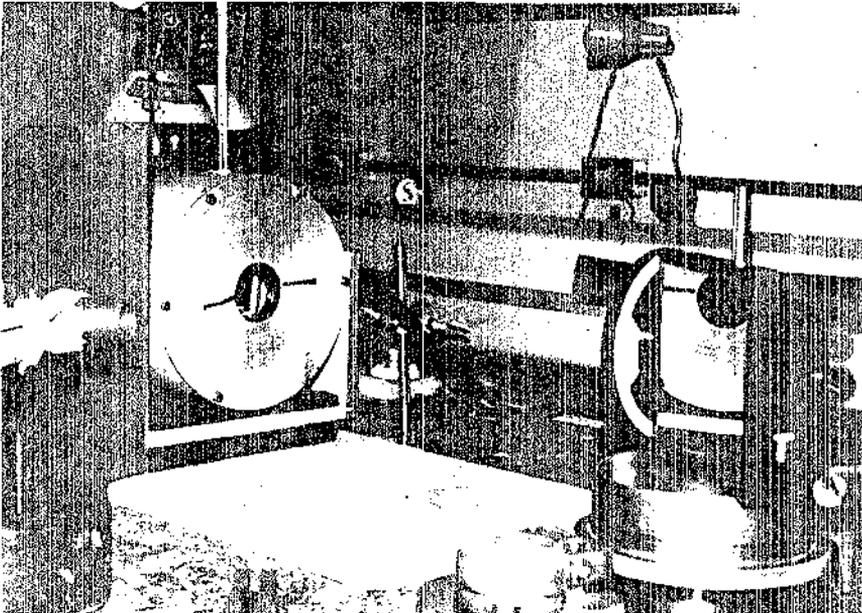
FOTOGRAFIA IV-2

Câmara de Aquecimento Desmontada



FOTOGRAFIA IV-3

Câmara de Aquecimento Montada



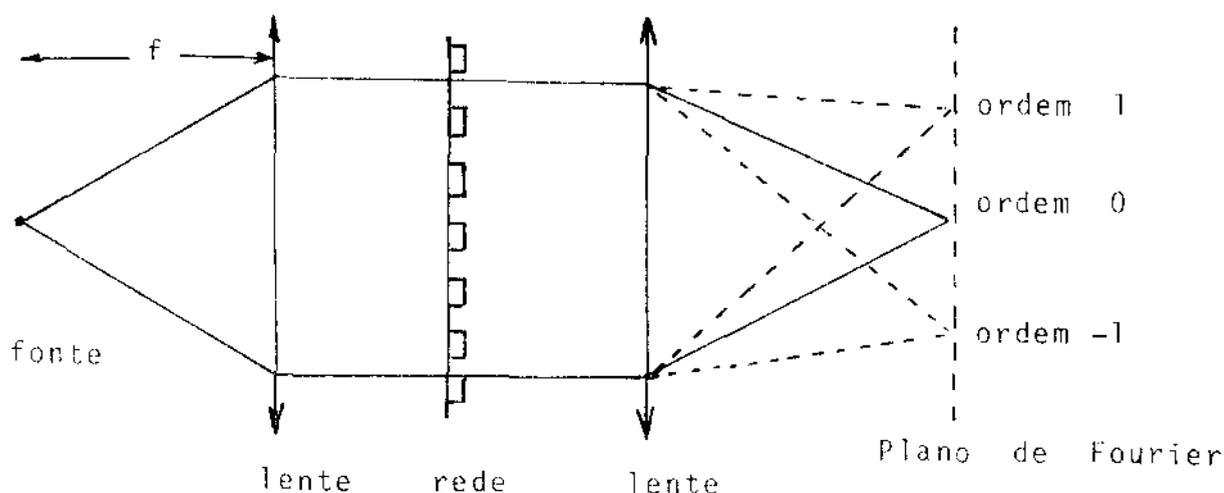
CAPÍTULO V

MEDIDA E INTERPRETAÇÃO DAS
MODULAÇÕES OBTIDASV.1 - Montagem Experimental para as Medidas

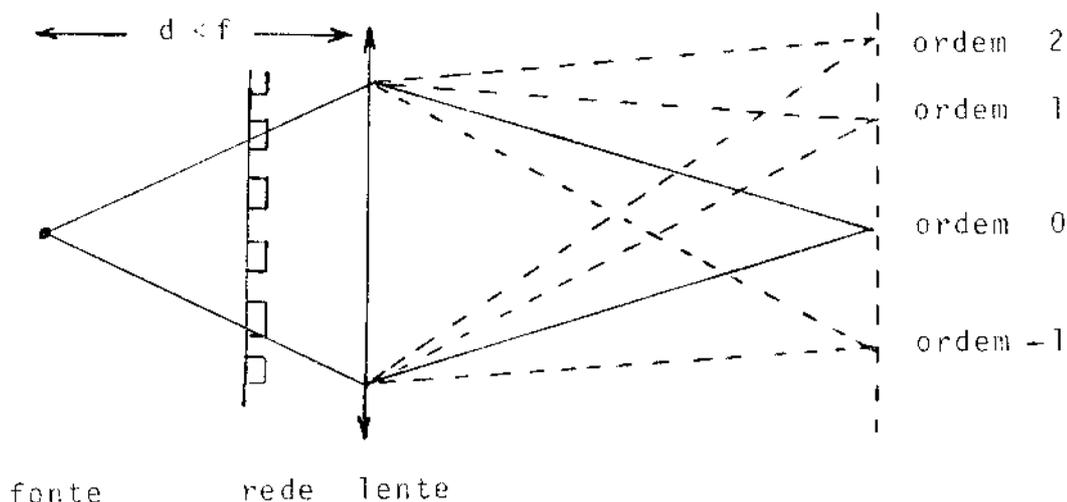
Como o perfil luminoso projetado sobre o filme é periódico, após a exposição, o filme se comporta como uma rede de difração; portanto estudar o filme consiste em estudar uma rede através da luz difratada por ela.

Assim, medindo-se as intensidades das ordens difratadas e utilizando-se a Teoria Escalar da Difração (dentro das aproximações permitidas⁽²²⁾), pode-se calcular a modulação do filme⁽²²⁾ (Apêndice 5), e registrar com precisão as variações na modulação, sem que seja necessário conhecer a espessura óptica e coeficiente de absorção médios com muita precisão.

O método em Teoria Escalar consiste em fazer opticamente a Transformada de Fourier das redes⁽²²⁾:

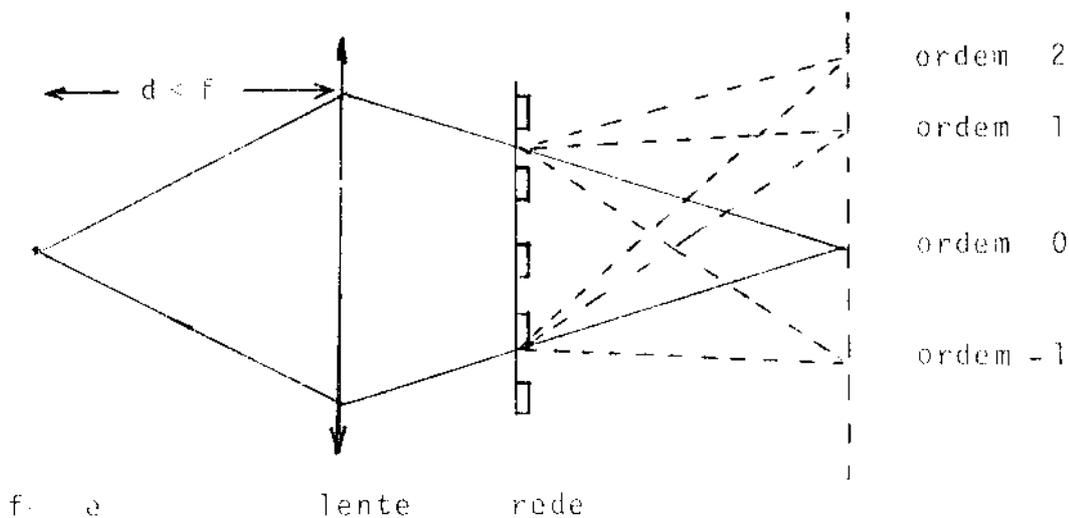


Recentemente foi sugerido um novo método denominado Transformada de Fourier Virtual⁽²³⁾, simplificando muito a montagem pois utiliza somente uma lente:



No entanto, deste modo a montagem não foi possível por problemas de espaço. Foi feita então uma modificação no esquema acima, invertendo as posições da lente e da rede. Um novo tratamento matemático foi feito (Apêndice 5), mostrando que os resultados permanecem os mesmos, em intensidade, que para o caso de estarmos no Plano de Fourier⁽²²⁾.

Esquemáticamente temos o seguinte para nossa montagem:



Como fonte luminosa para as medidas, foi utilizado um Laser de He - Ne, com comprimento de onda de 633nm, e uma lente de 500 mm de distância focal.

Foi construído um espelho rotatório, para fazer a varredura das ordens sobre o detector (Fotografias V-1 e V-2). Como a ordem zero é muito mais intensa que as outras, foram inseridos dois polarizadores cruzados para atenuá-la e estabilizá-la, permitindo a medidas das ordens difratadas na mesma escala. Exemplos de medidas obtidas com um só polarizador e com dois polarizadores cruzados, melhorando muito a estabilidade da ordem zero, podem ser vistos nas Figuras V-1 e V-2 respectivamente.

O esquema da montagem de medida está mostrado na Figura V-3, e a montagem aparece na Fotografia V-3.

A montagem de medida das modulações produzidas foi feita acoplada à montagem de projeção de perfis luminosos, permitindo assim a medida da modulação simultânea ao registro. As montagens acopladas aparecem no esquema da Figura V-4 e na Fotografia V-4.

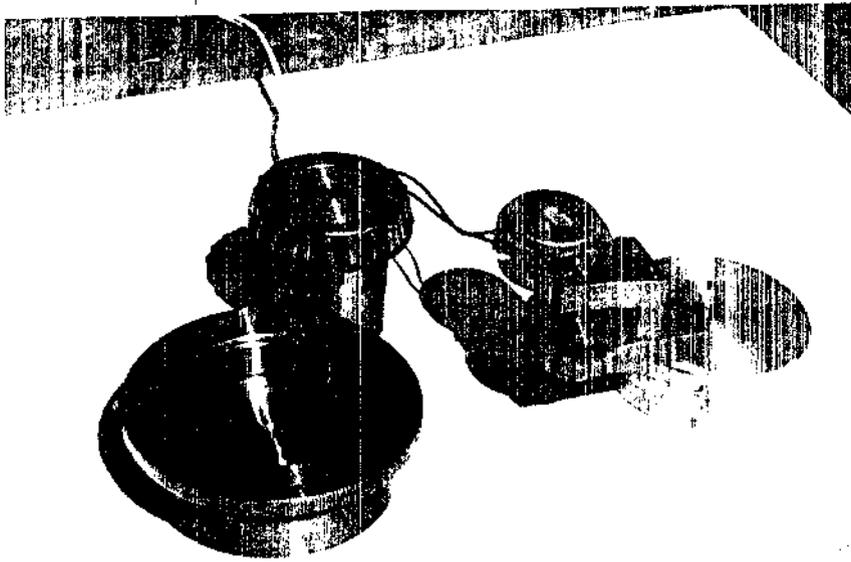
V.2 - Cálculo da Modulação

Para o cálculo da modulação da rede produzida na Fotoresina medimos a razão entre as intensidades da ordem um e da ordem zero (I_1 / I_0), e através das relações obtidas no Apêndice 5, obtemos a modulação.

Com esta montagem de projeção de franjas de interferência, se o material utilizado para o registro for li

FOTOGRAFIA V-1

Espeelho Rotat6rio Desmontado



FOTOGRAFIA V-2

Espeelho Rotat6rio Montado

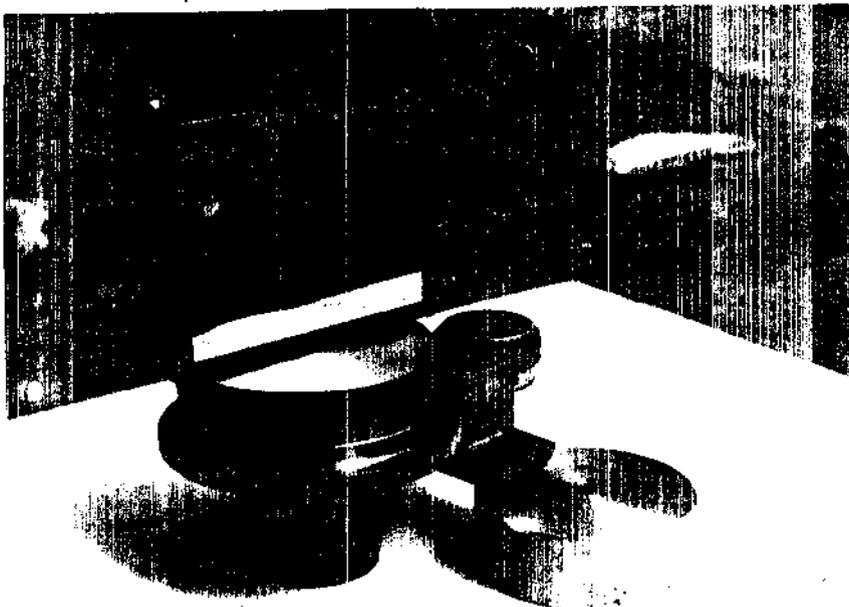


FIGURA V-1

Varredura de Difração Utilizando apenas um polarizador: Pequenas Oscilações da Direção da Polarização do Laser, possivelmente por Flutuações de Temperatura, provocam grandes Variações na Intensidade da Luz ao passar pelo Polarizador.

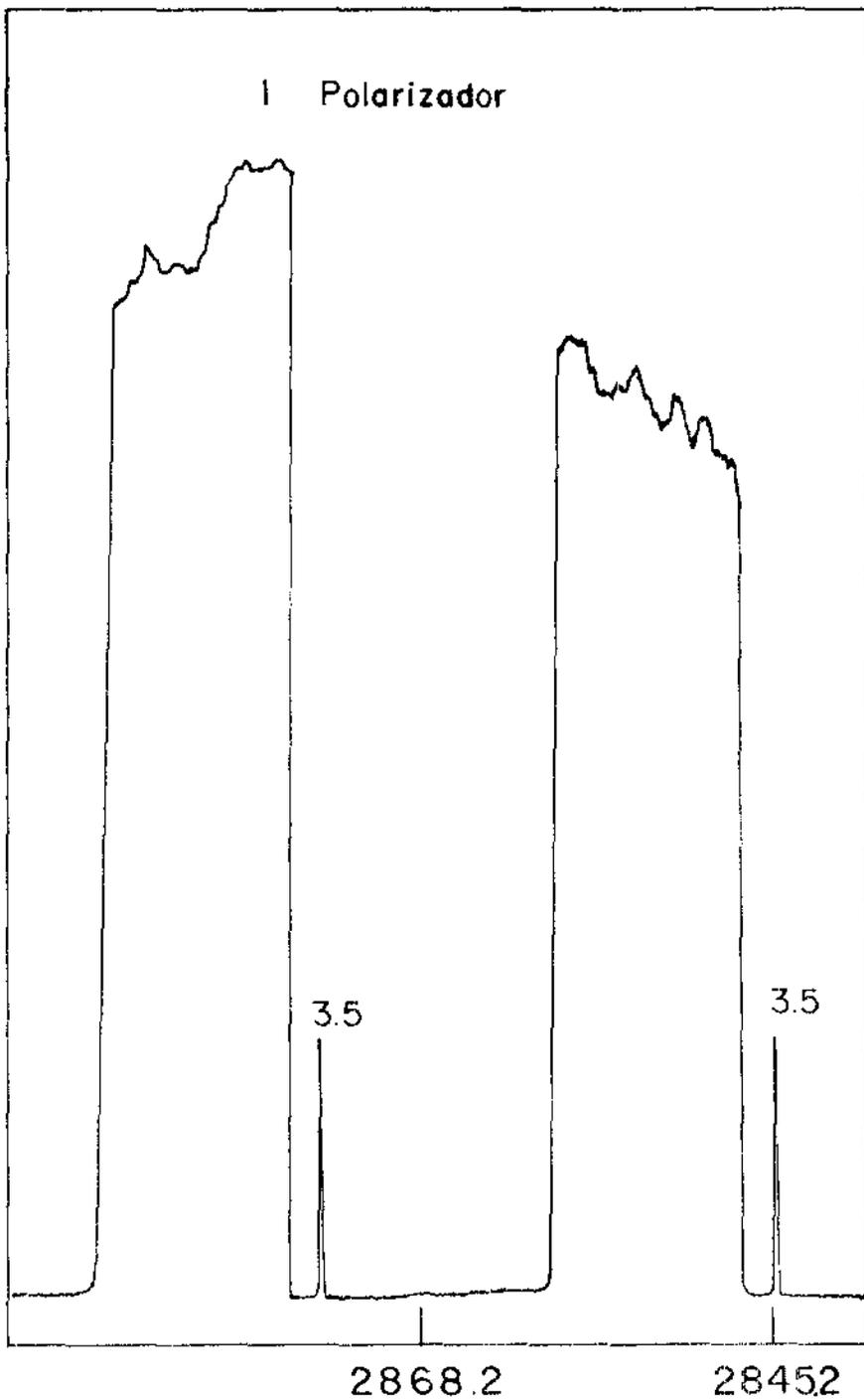


FIGURA V-2

Varredura da Difração Utilizando dois Polarizadores, Mostrando muito maior Estabilidade da Ordem Zero após a Adição do Segundo Polarizador, pois este Permite ao Conjunto Atuar numa Região de Direções de Polarização onde a Influência das Variações é menor.

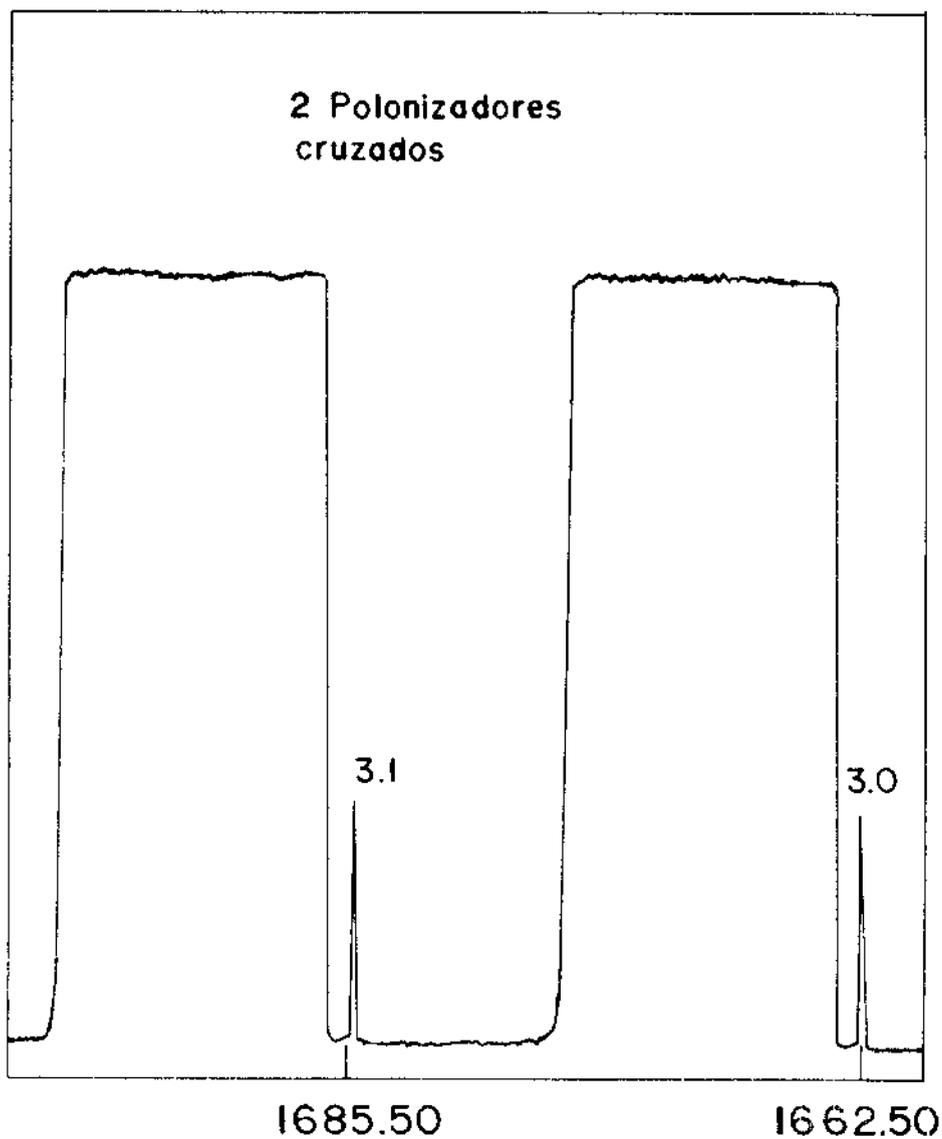
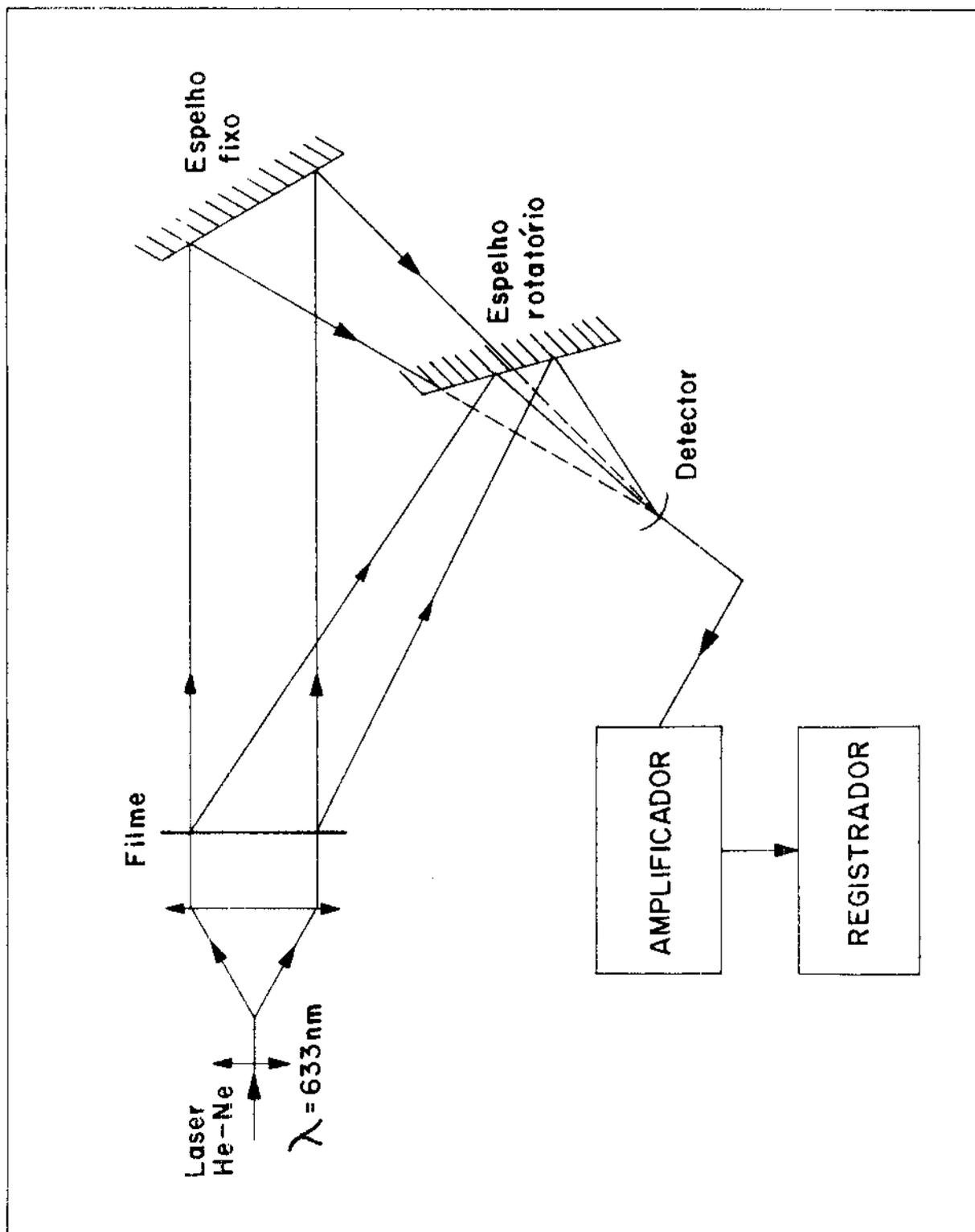
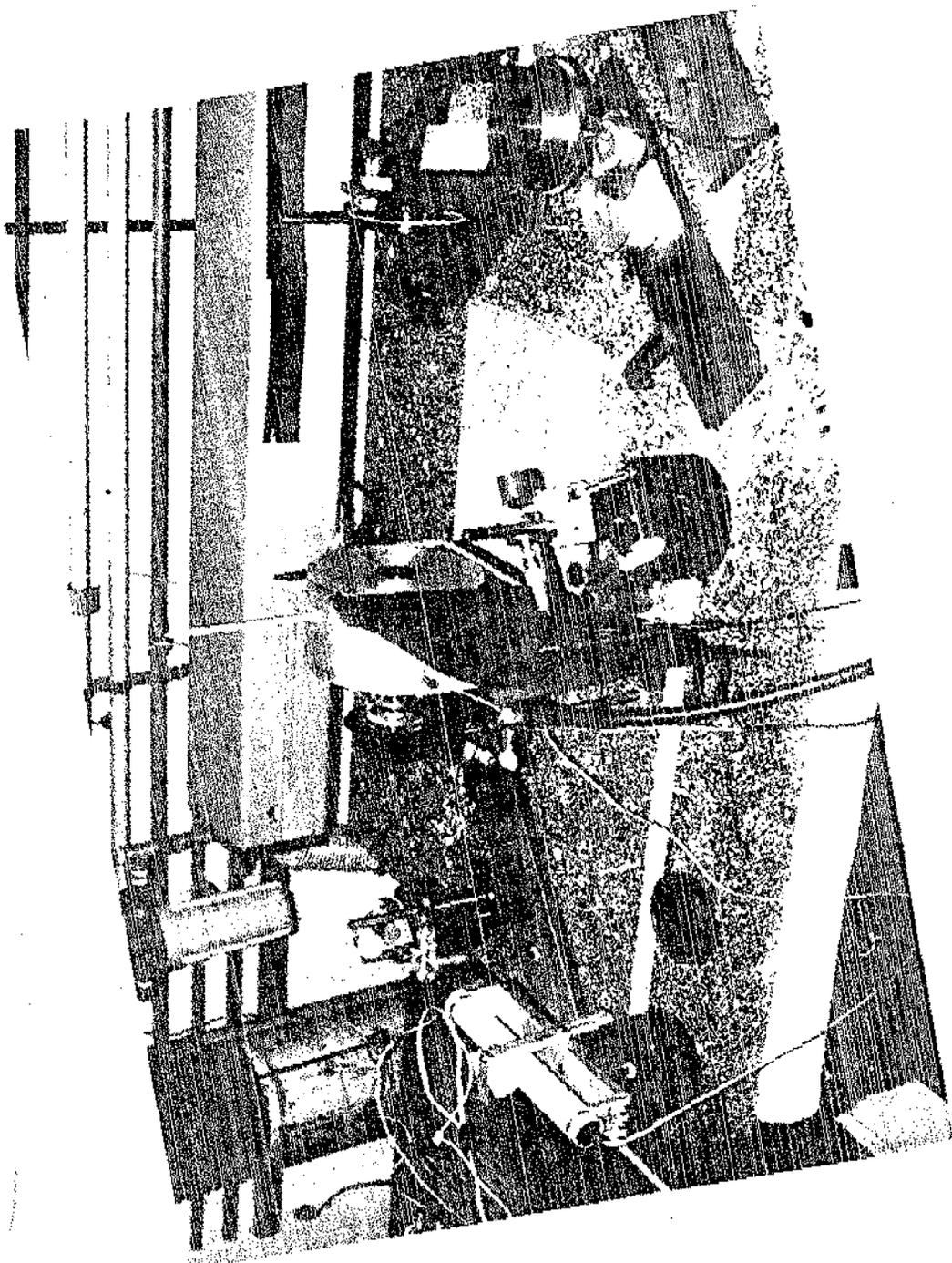


FIGURA V-3

Esquema da Montagem de Medida Mostrando o
Espelho Rotatório Fazendo a Varredura da
Primeira Ordem, quando Interrompe a Or-
dem Zero no Detector.

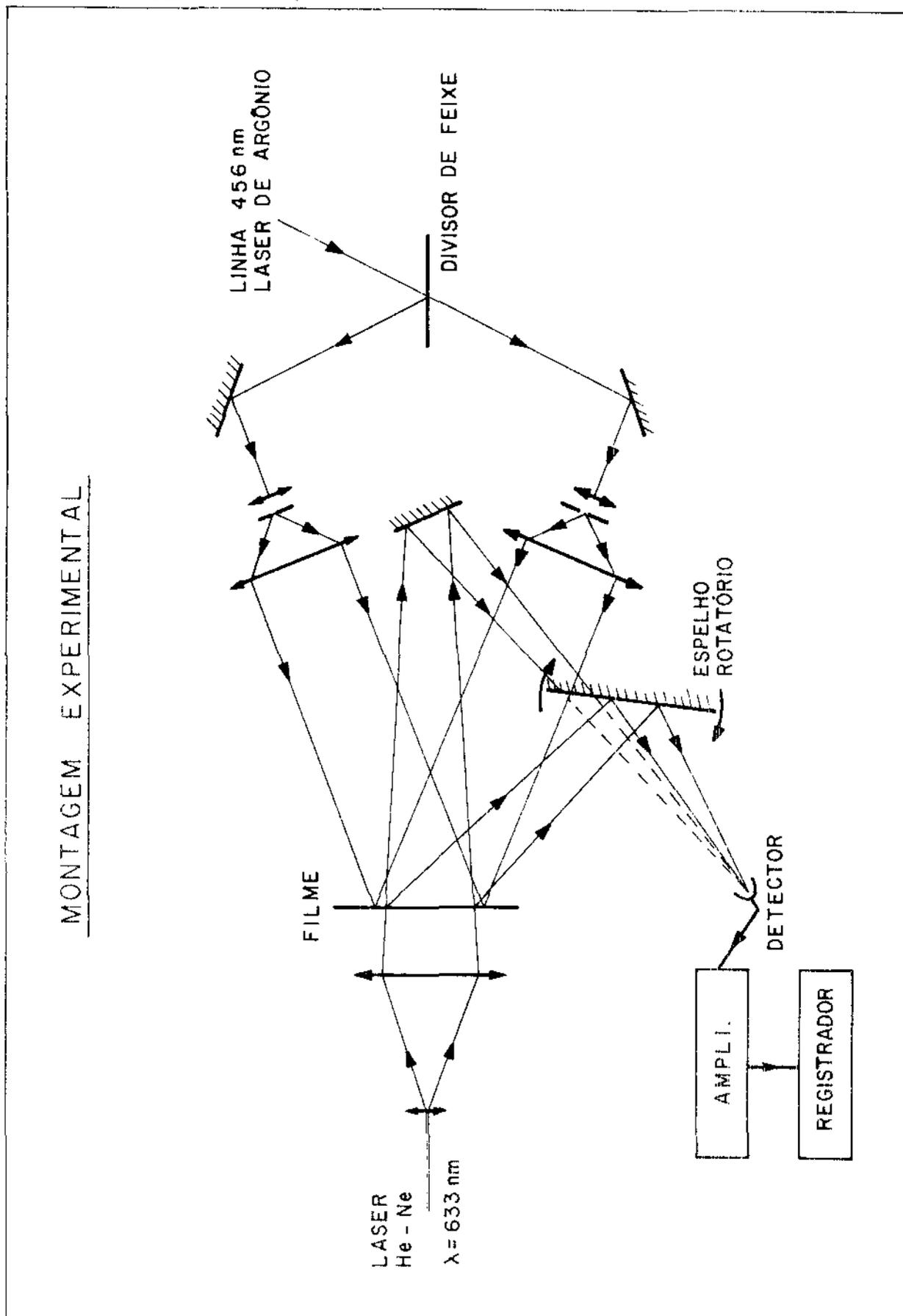


FOTOGRAFIA V-3
Montagem de Medida



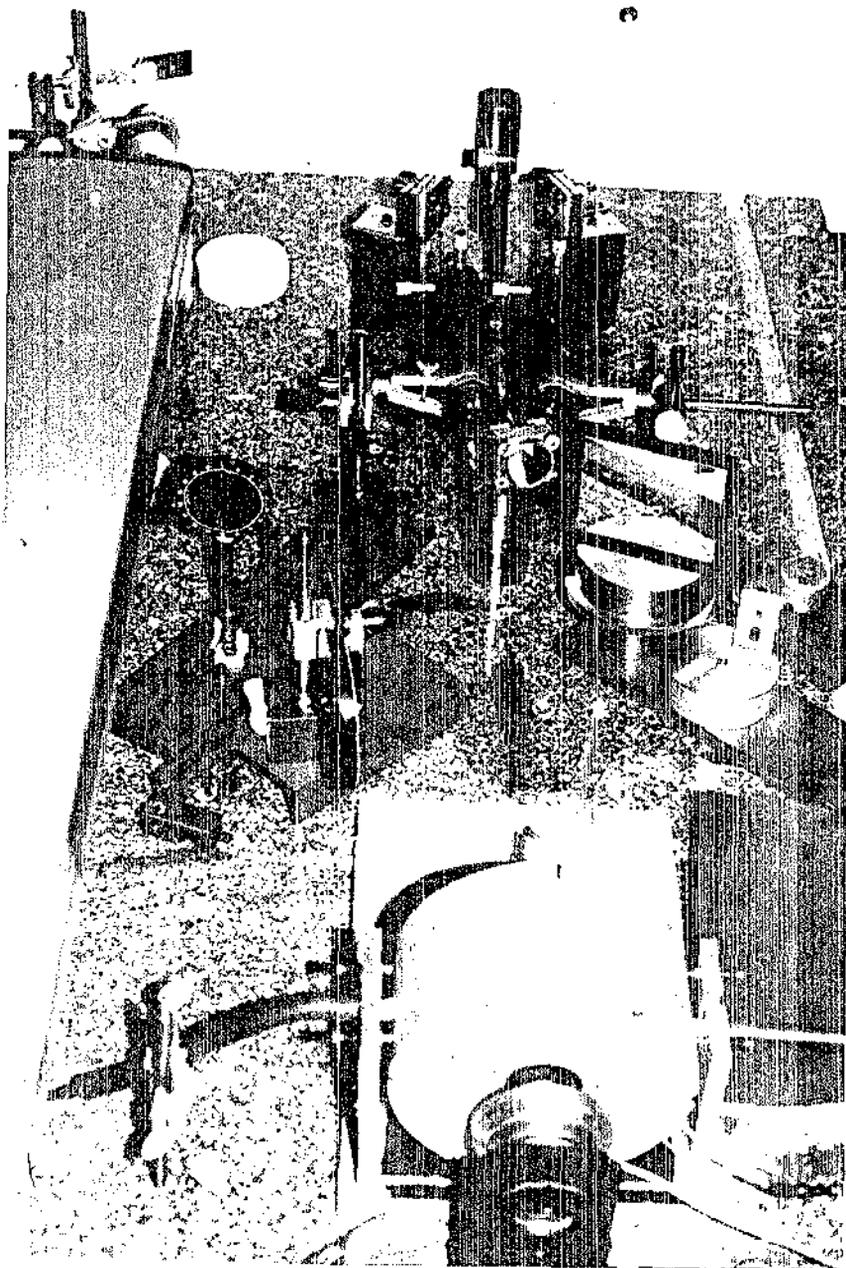
.FIGURA V-4

Esquema de Montagem de Projeção de Perfis Luminosos Acoplado à Montagem de Medida das Modulações.



FOTOGRAFIA V-4

Montagem de Projeção Acoplada à Montagem
de Medida



near, obteremos redes senoidais; dependendo do material fotossensível utilizado, poderão ser de amplitude ou de fase:

a) Redes Senoidais de Amplitude - obtidas quando utilizamos placas fotográficas.

A modulação pode ser obtida diretamente da fórmula:

$$m = 2 \sqrt{\frac{I_1}{I_0}} \quad \begin{array}{l} \text{(Apêndice 5)} \\ \text{(V-1)} \end{array}$$

b) Redes Senoidais de Fase - obtidas com materiais de fase, em nosso caso particularmente a fotorresina, que pode ser aceita como um material fotossensível de resposta linear, nas regiões de baixas modulações em que estamos trabalhando (10^{-2}). Neste caso a modulação (m) está relacionada com a razão I_1/I_0 por:

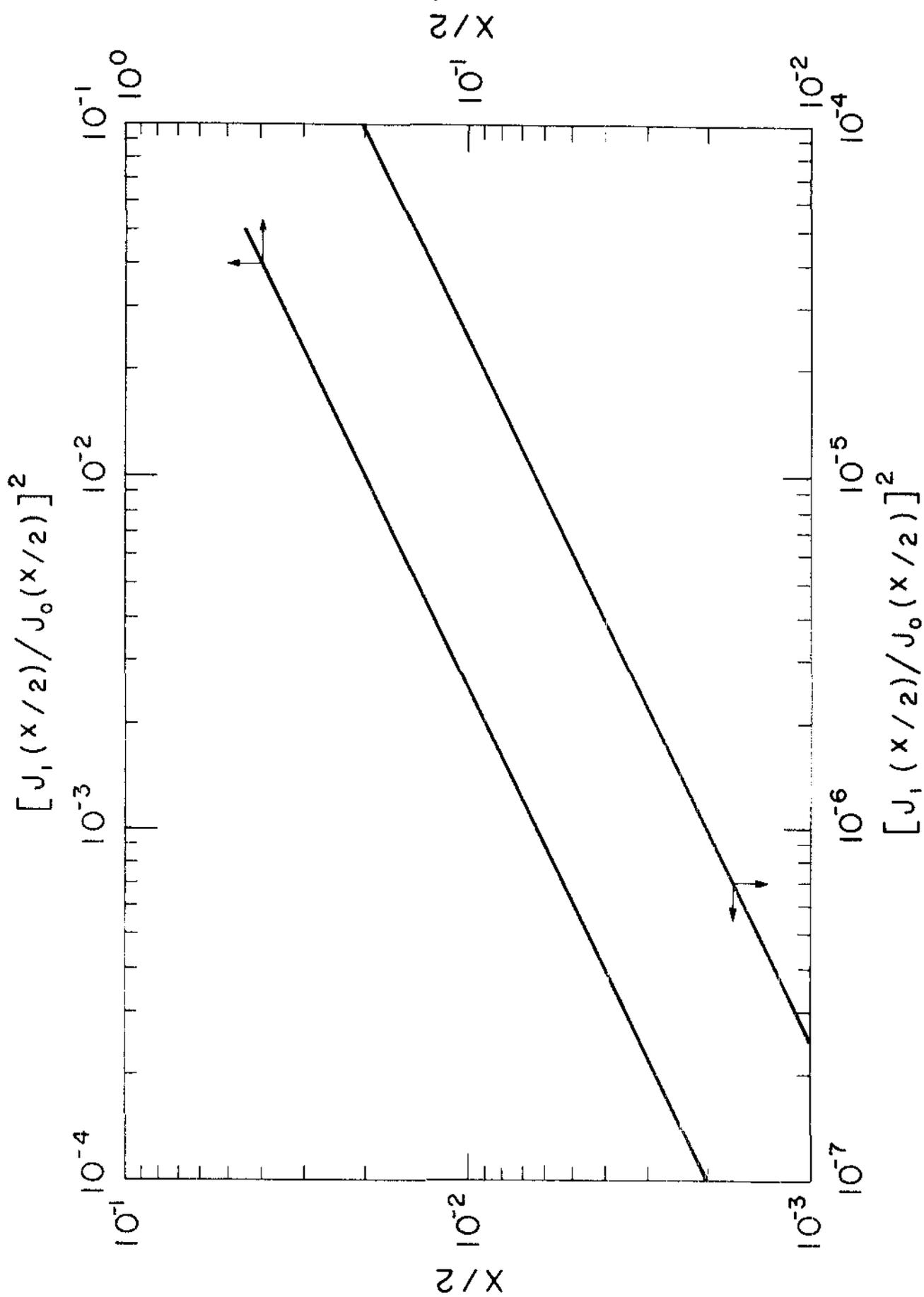
$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{J_1^2\left(\frac{m}{2}\right)}{J_0^2\left(\frac{m}{2}\right)} \quad \begin{array}{l} \text{(Apêndice 5)} \\ \text{(V-2)} \end{array}$$

onde J_i = função de Bessel de ordem i

Para simplificar os cálculos foi traçado um gráfico de $\left[J_1(m/2) / J_0(m/2) \right]^2$ por $m/2$, onde a modulação (m) pode ser lida diretamente no gráfico para cada razão (I_1/I_0).

Figura V-5.

FIGURA V-5
Gráfico Para Leitura da
da Modulação



CAPÍTULO VI

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Após a fotorresina receber a exposição do perfil luminoso, durante cerca de cinco minutos, foram feitas medidas da evolução da razão I_1/I_0 das intensidades difratadas.

Exemplos dos espectros obtidos podem ser vistos nas Figuras VI-1 e VI-2.

Como a difração pode ser causada por uma modulação na amplitude da "onda de leitura" como consequência de uma modulação no coeficiente de absorção do filme, ou na fase (devido a modulações na espessura geométrica ou no índice de refração do filme), foi necessário identificar a natureza desta modulação.

VI.1 - Modulação de Índice de Refração na Fotorresina KMR-747

Os valores obtidos para a razão I_1/I_0 , em nossas medidas, foram da ordem de 10^{-5} , sendo que os valores máximos típicos foram da ordem de 10^{-4} .

1.1 - Se supormos que esta difração é causada por uma modulação no coeficiente de absorção do filme de fotorresina, deveríamos ter para uma difração de $I_1/I_0 \sim 10^{-4}$ uma correspondente modulação de amplitude (na "onda de leitura") de

$$m = 2 \times 10^{-2} \quad (\text{utilizando a relação (V-1)})$$

FIGURA VI-1

Exemplo dos Espectros Obtidos: a Linha Fina Representa a Ordem um enquanto que a Faixa Larga é a Ordem Zero (Amortecida).

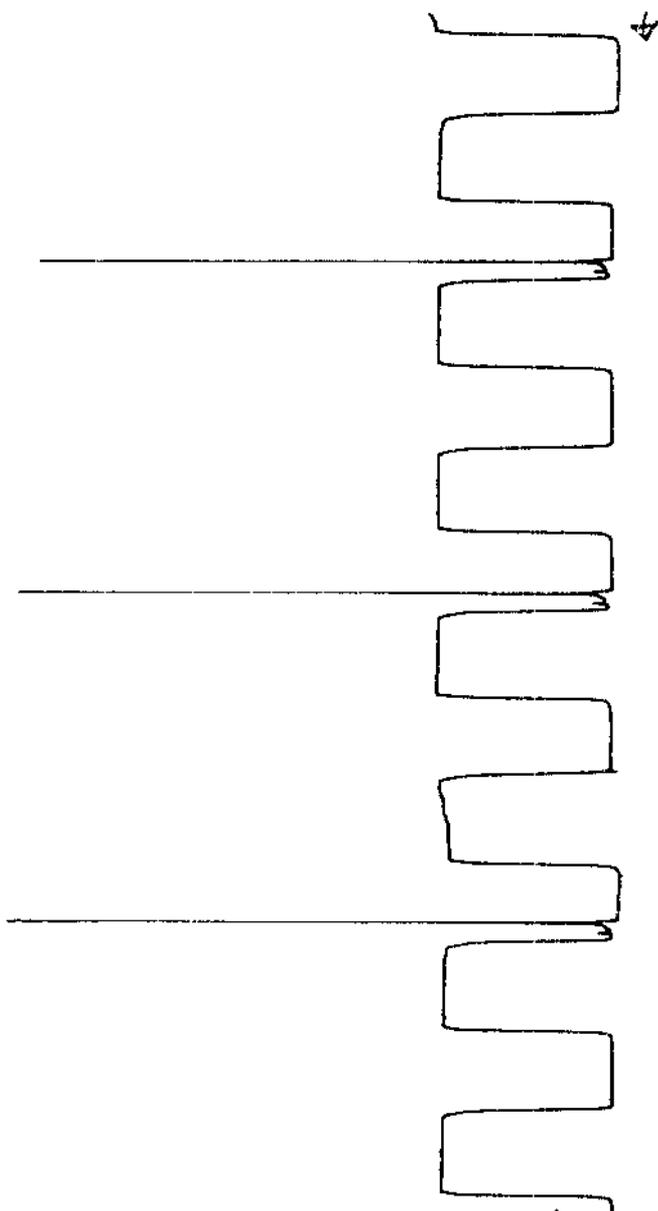
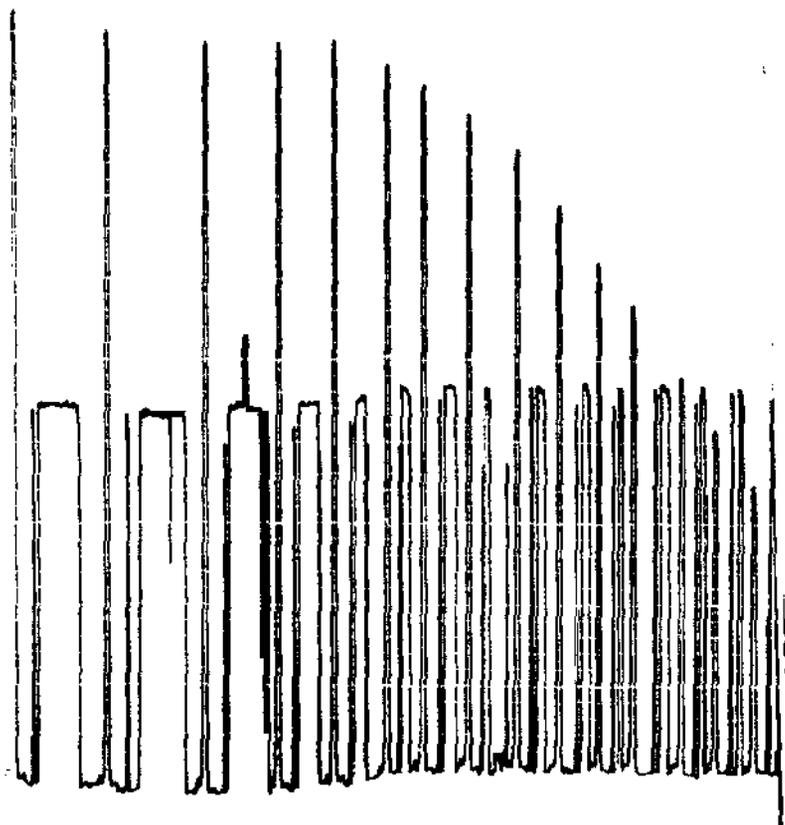


FIGURA V-2

Exemplos dos Espectros Obtidos, Mostrando um Rápido Crescimento da Primeira Ordem Difrataada.



que corresponderia a uma variação no coeficiente de absorção (α) de:

$$\Delta\alpha \sim 0,02 \mu\text{m}^{-1} \quad (\text{vide Apêndice 6}).$$

Entretanto, medidas do coeficiente de absorção (α), no filme de fotorresina antes da exposição (secção III-2.3), mostraram que para

$$500 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$$

$$\alpha < 0,01 \mu\text{m}^{-1}$$

com não podemos ter

$\Delta\alpha$ de $0,02 \mu\text{m}^{-1}$ em $\alpha < 0,01 \mu\text{m}^{-1}$, podemos concluir que a difração observada não pode ser justificada por uma modulação no coeficiente de absorção do filme.

1.2 - Por outro lado, uma modulação na fase da "onda de leitura" é definida como

$$m = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta(n.t) \quad (\text{VI-1})$$

portanto deve seguir uma relação linear com o inverso do comprimento de onda (supondo desprezível a dispersão cromática em $\Delta(nt)$).

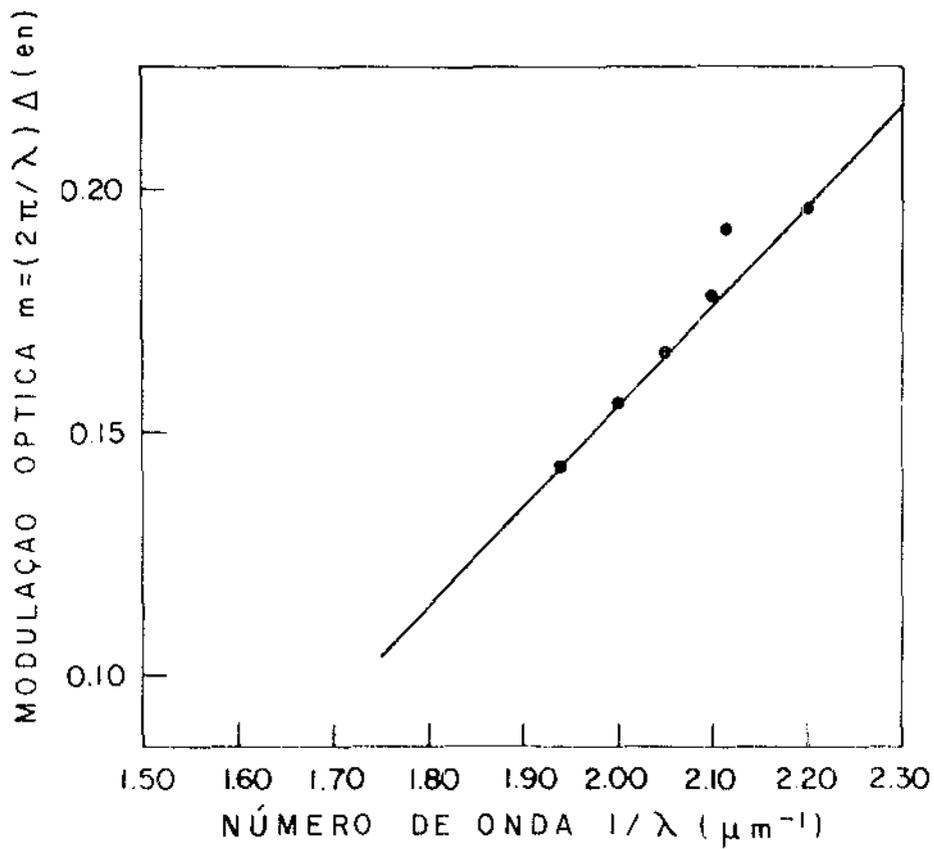
Medidas da modulação para diversos comprimentos de onda (Figura VI-3), mostram que a modulação segue relativamente bem a relação (VI-1).

Em vista dos resultados anteriores, podemos afirmar que a difração observada é provavelmente causada por uma modulação na fase da "onda de leitura".

Assim, $I_1/I_0 \sim 10^{-4}$ corresponde a uma modulação de fase $m \sim 10^{-2}$ (vide Figura V-5).

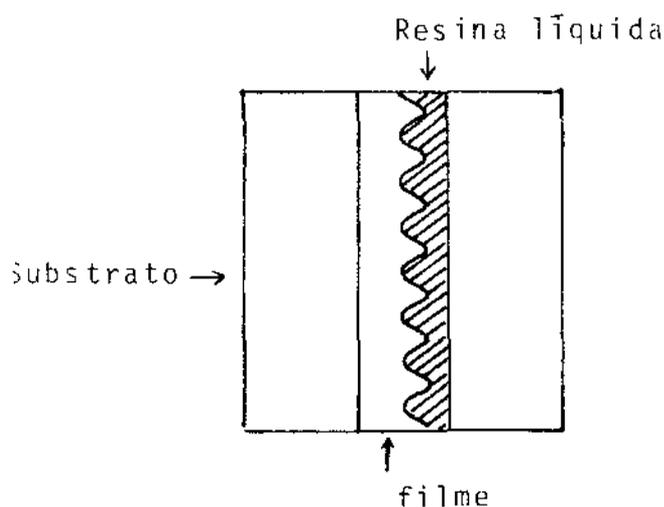
FIGURA VI-3

Dependência da Modulação Óptica
com o Comprimento.



Esta modulação de fase, por sua vez, pode ser causada por variações na espessura geométrica ou no índice de refração do filme.

Para verificarmos a existência ou não de modulação de espessura geométrica, foi utilizada uma técnica denominada "index matching" ou "liquid gate", onde é feito um acoplamento entre a rede, a resina líquida e uma outra placa de vidro:



Se a modulação observada é unicamente devido a uma modulação de espessura, a modulação do filme antes do acoplamento, será :

$$m_a = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta e (n_f - n_{ar})$$

onde

n_f = índice de refração do filme = 1,54 ($\lambda=540$ nm)

n_{ar} = índice de refração do ar = 1

Δe = variação máxima na espessura geométrica

e depois do acoplamento:

$$m_d = \frac{2\pi\Delta e}{\lambda} (n_f - n_{r\ell})$$

onde

$$\begin{aligned} n_{r\ell} &= \text{índice de refração da resina líquida} = \\ &= 1.50 \quad (\lambda = 540 \text{ nm}) \end{aligned}$$

Desta forma, substituindo-se os valores para os índices teríamos uma razão entre a modulação antes e depois do acoplamento de aproximadamente:

$$\frac{m_a}{m_d} \sim 13$$

Medidas da modulação de filmes antes e depois do acoplamento ($\lambda = 633 \text{ nm}$) resultaram nos seguintes valores:

TABELA VI-1

Amostra	I_1/I_0 antes do acoplamento	m_a	I_1/I_0 depois do acoplamento	m_d
1	$6,5 \times 10^{-5}$	$16,3 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-5}$	$18,2 \times 10^{-3}$
2	$46,5 \times 10^{-5}$	$43,5 \times 10^{-3}$	$42,5 \times 10^{-5}$	$41,5 \times 10^{-3}$

Destes resultados, levando-se em conta os erros experimentais, não podemos afirmar que houve variação na modulação m , ou seja, dentro da precisão destas medidas temos que:

$$\frac{m_a}{m_d} \sim 1$$

Isto nos leva a afirmar que, qualquer modulação de espesura existente, não contribui significativamente para a modulação observada.

Sõ nos resta portanto, a hipótese de uma modulação de índice de refração da fotorresina.

Medidas do índice de refração nos filmes de fotorresina ($\lambda = 540 \text{ nm}$) mostraram:

TABELA VI-2

\bar{n} antes da exposição	\bar{n} exposto a 1 mW/cm^2	\bar{n} aquecido $70^\circ\text{C}/1 \text{ hora}$	\bar{n} exposto à saturação	\bar{n} aquecido à $70^\circ\text{C}/1 \text{ hora}$
1,5432	1,5430	1,5424	1,5400 $\pm 0,0006$	1,5370 $\pm 0,0002$

Resultando numa variação final de 0,4% no índice de refração (entre o filme antes da exposição e o filme depois de uma exposição uniforme à saturação e aquecimento).

Convém notar que este (0,4%) pode ser bem diferente das variações de índice de refração a altas frequências espaciais; portanto os valores de índices acima, servem apenas de orientação, indicando que é viável a hipótese de modulação de índice, uma vez que uma variação no índice de refração de 0,4%, tal como foi observado, seria suficiente para justificar modulações de fase da ordem de: $m = 9,2 \times 10^{-2}$.

Concluindo, com base nos resultados anteriores, podemos afirmar que a modulação independente de revelação detectada na fotorresina KMR-747 é provavelmente uma modulação de índice de refração.

VI.2 - Evolução Temporal da Modulação de Índice na Fotorresina KMR-747

A modulação de índice (m) definida como:

$$m = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot e \cdot \Delta n$$

onde

e = espessura do filme

λ = comprimento de onda de "leitura"

Δn = variação "pico a pico" no índice de refração

evolui exponencialmente no tempo, seguindo razoavelmente a relação:

$$m = m_0 (1 - A \cdot e^{-K \cdot t}) \quad (\text{VI-2})$$

$$1 - \frac{m}{m_0} = A e^{-K \cdot t} \quad (\text{VI-3})$$

onde

m_0 = valor limite para a modulação (muito dependente das condições de exposição)

K = constante de tempo do processo (que representa uma medida de velocidade de evolução)

A = coeficiente relacionado com as condições iniciais.

Este tipo de relação (VI-3) pode caracterizar também processos de difusão de massa⁽¹⁾ (11), reações químicas de 1.ª ordem⁽²⁴⁾, ou qualquer outro fenômeno formalmente análogo.

A Figura VI-4 ilustra como os dados seguem a relação (VI-3); o coeficiente de correlação é uma medida de quanto os dados se ajustam à relação utilizada (quanto mais próximo de 1, melhor é o ajuste).

No início do processo, como a temperatura da amostra ainda não está estabilizada, os pontos se afastam da relação VI-3 (Figura VI-5), o mesmo acontecendo no final da curva devido ao aparecimento de um lento processo de decaimento, que se acentua com o aumento da temperatura (Figuras VI-5, VI-6). Por estas razões, os pontos iniciais (até uma certa estabilização da temperatura) e os pontos finais ($m > 0,9.m_0$) não foram considerados para os cálculos dos parâmetros da curva: \underline{m}_0 , \underline{K} , \underline{A} .

Como \underline{m}_0 não é medido experimentalmente, devido à concorrência do processo de decaimento que impede a modulação de atingir seu valor final, ele é calculada a partir da curva que melhor se ajusta aos dados: a partir de um m_0 inicial e após sucessivos incrementos, ajusta-se os dados através de regressão linear à expressão (VI-3) na forma:

$$\ln y = \ln A - K.t \quad ; \quad y \equiv 1 - m/m_0$$

FIGURA VI-4

Ajuste dos Dados à Expressão

$$1 - \frac{m}{m_0} = A e^{-Kt}$$

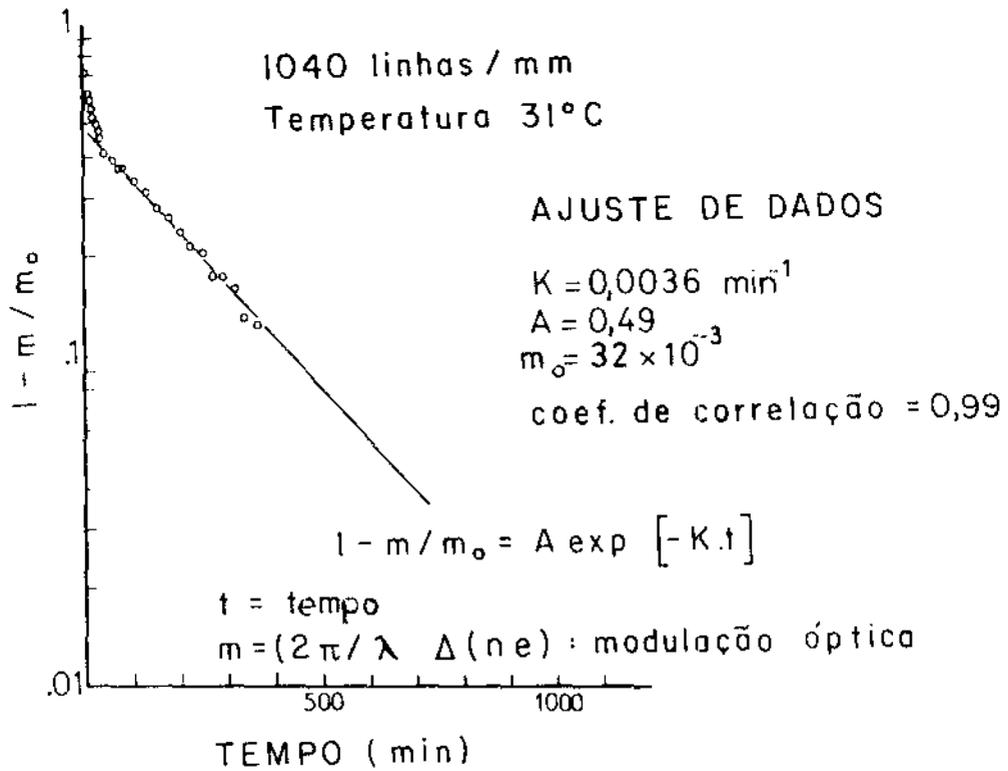


FIGURA VI-5

Evolução das Temporais Ajustadas à Relação $1 - m/m_0 = Ae^{-Kt}$ para 2 Temperaturas, Mostrando um Afastamento dos Pontos Iniciais

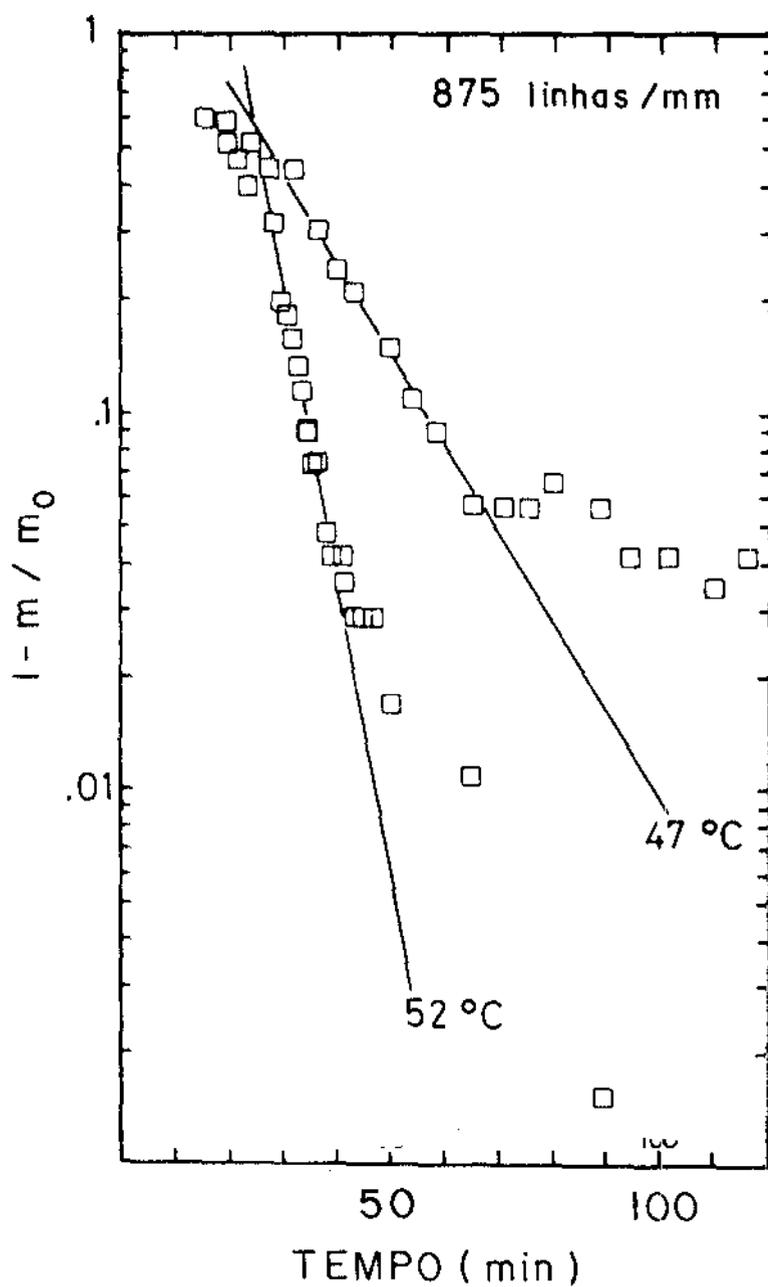
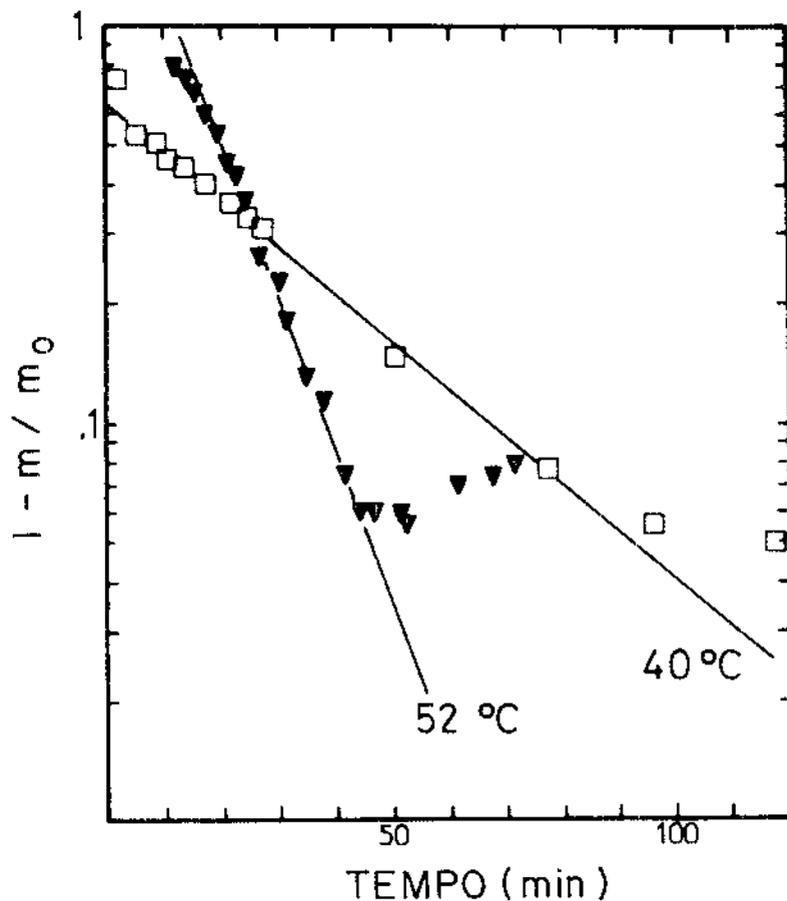


FIGURA VI-6

Ajuste dos Dados à Relação $1 - m/m_0 = Ae^{-Kt}$ para duas Temperaturas Mostrando um Afastamento das partes Finais à Relação que se acentua com o Aumento da Temperatura.



Obtendo-se uma curva para cada m_0 ; o critério de escolha da curva é determinado pelo melhor coeficiente de correlação (r^2).

Alguns dos resultados obtidos estão mostrados na Tabela VI-3.

2.1 - Influência da Temperatura na Evolução da Modulação de Índice

Pela tabela VI-3 e pelas Figuras VI-5, VI-6, pode ser observado que a velocidade de evolução da modulação (caracterizada por K) é fortemente dependente da temperatura.

Para determinarmos a relação entre a constante de tempo (K) e a temperatura, precisamos determinar com precisão a temperatura do filme pois, em nosso sistema de aquecimento, a temperatura desejada não é atingida rapidamente; isto influencia muito a evolução da modulação, principalmente a temperaturas mais altas (-60°C) onde a evolução é tão rápida, que fica praticamente limitada pelo tempo de resposta do sistema de aquecimento.

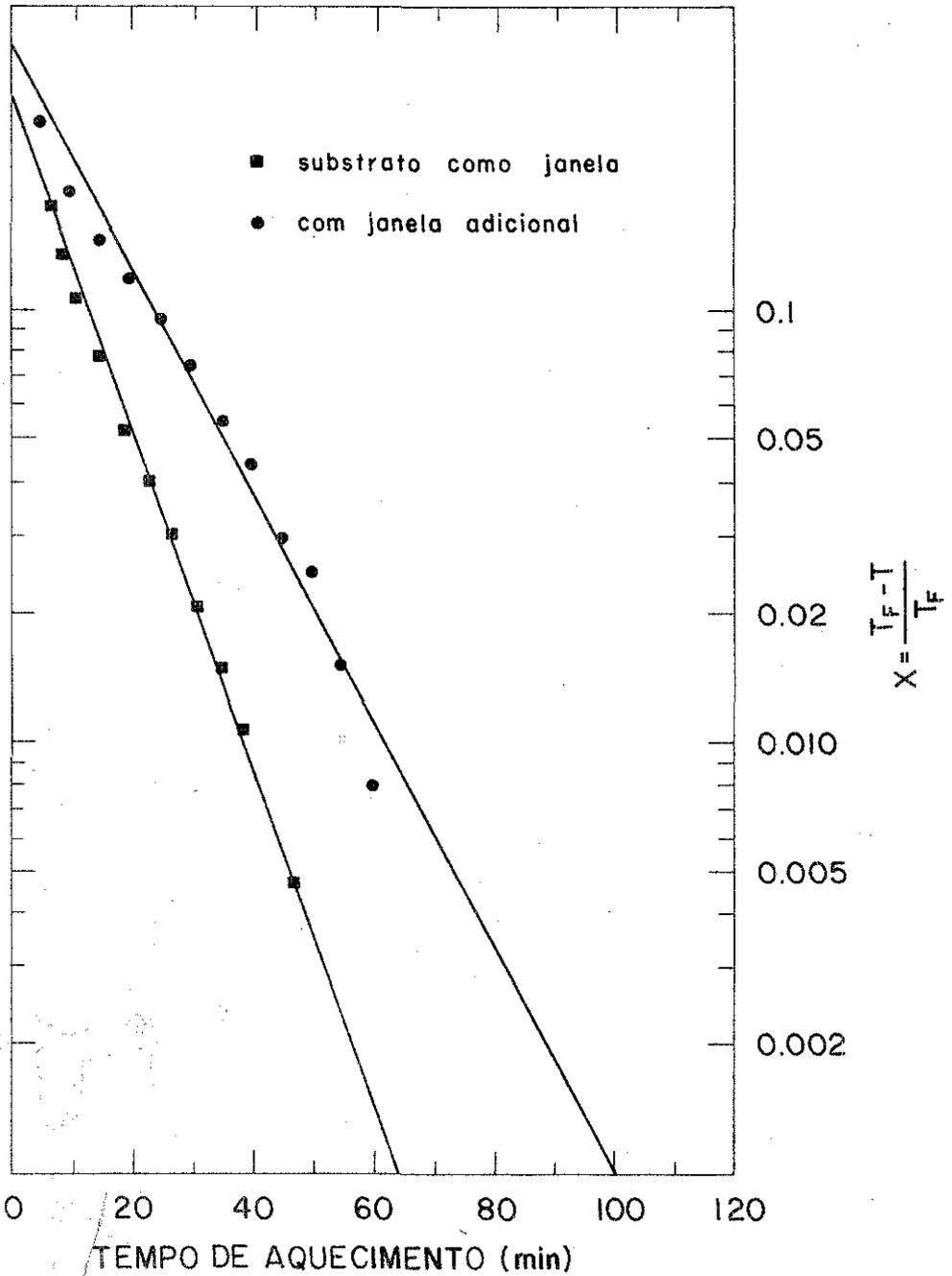
Por este motivo, foi feita uma calibração do sistema de aquecimento, utilizando um termo-par em contato térmico com o filme, acoplado a um registrador, medindo o tempo para várias temperaturas finais do filme.

Deste modo, foi feito um gráfico de $x = \frac{T - T_f}{T_f}$ por t, onde T = temperatura no instante t, T_f = temperatura final, para duas situações: a primeira onde o filme - substrato é utilizado como janela e a segunda com uma janela adicional de vidro (Figura VI-7).

Frequência espacial (ℓ/mm)	Temperatura média da amostra ($^{\circ}C$)	Número de pontos experimentais	Melhores parâmetros de ajuste dos dados			
			Metade da modulação óptica $m_0/2(\times 10^{-3})$	Constante de tempo $K(\times 10^{-3}min^{-1})$	Coefficiente A	Coefficiente de correlação
805	40,5	17	20,2	14	0,93	0,97
806	36	31	14,7	2,01	0,55	0,90
1040	31	14	16	3,61	0,49	0,99
1040	42	7	13,7	28,7	0,89	0,97
1040	42	6	13,6	30,21	0,94	0,97
1040	40	10	11,5	33,25	1,079	0,985
720	31	36	12	0,426	0,56	0,97
380	31	9	19,4	0,838	0,69	0,995
380	30,5	19	8,9	0,574	0,521	0,98
875	48	5	11,2	86	1,57	0,998
875	47	8	12,95	54,5	2,2	0,987
875	52	10	16,17	180	47	0,98
875	40,5	10	18	27,5	0,64	0,997
238	29	25	16,2	0,92	0,86	0,99
238	39	35	35,5	3,2	0,868	0,995
238	44	13	21,8	23,5	0,97	0,99
238	32,5	16	11,8	3,1	0,99	0,99
970	22	45	18	0,10	0,526	0,92

FIGURA VI-7

Calibração do Sistema de Aquecimento



Assim, para uma dada temperatura final (TF), escolheu-se apropriadamente um conjunto de dados, num determinado intervalo de tempo.

Lê-se então no gráfico (Figura VI-7) a temperatura correspondente aos tempos final e inicial.

A temperatura da evolução é tomada então como a média aritmética entre estas duas temperaturas, correspondendo portanto a cada constante de tempo (K) de uma evolução temporal uma temperatura média.

As constantes de tempo se ajustam razoavelmente numa relação do seguinte tipo com a temperatura:

$$K = ae^{-b/T} \quad a, b = \text{constantes} \quad (\text{VI-4})$$

como pode ser visto na Figura VI-8 onde está graficado $\ln(K) \times 1/T$ para diversas frequências espaciais.

Através de um ajuste por regressão linear dos dados, obtivemos os seguintes valores para os parâmetros a e b :

$$a = 3,13 \times 10^{28} \text{ min}^{-1}$$

$$b = 21971^{\circ}\text{K}$$

onde o coeficiente de correlação dos dados

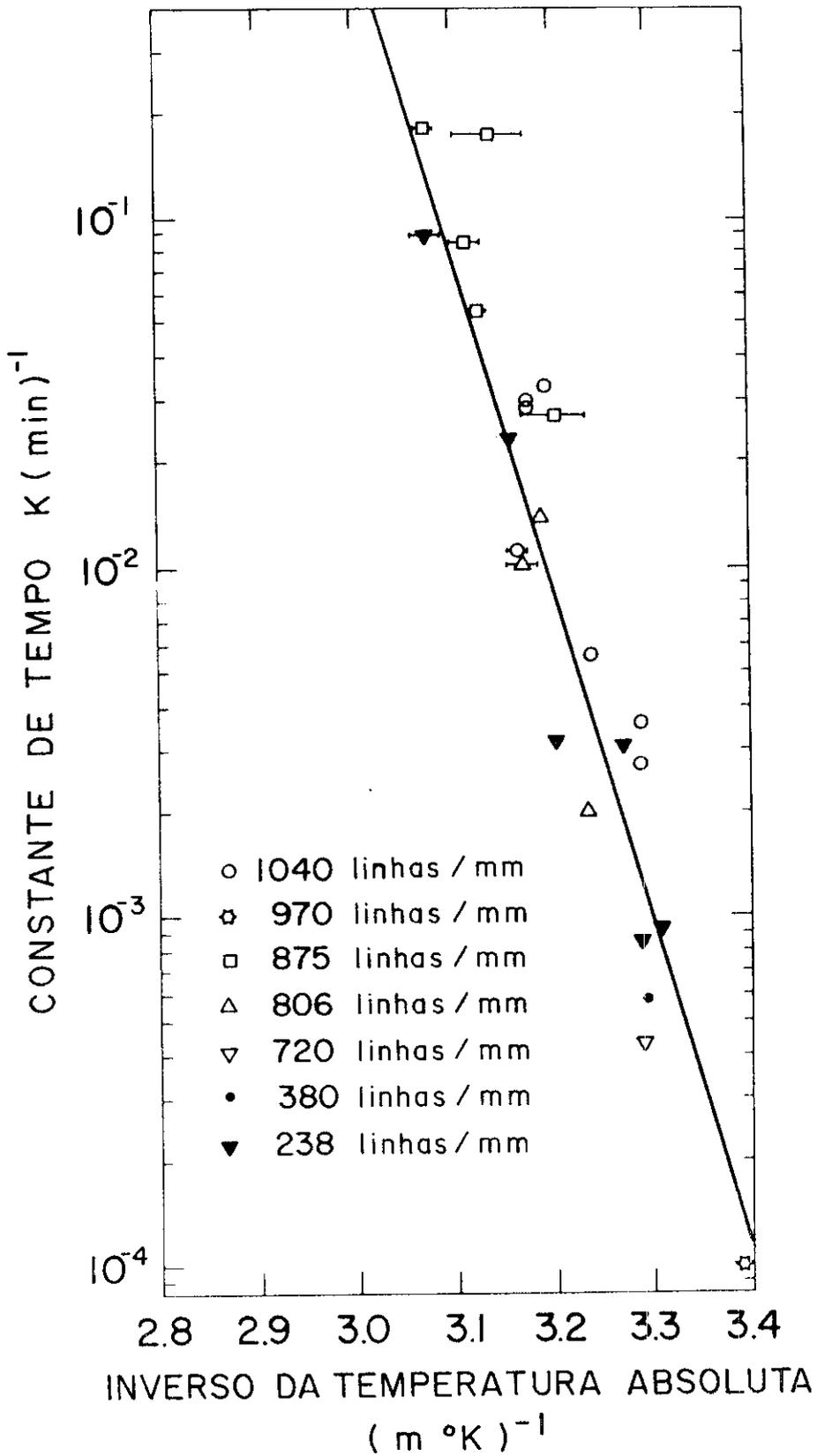
$$r^2 = 0,89$$

2.2 - Influência da frequência Espacial na Evolução da Modulação.

Como pode ser observado na tabela VI-3 e pela Figura VI-8, não há variações significativas de K com a frequência espacial no intervalo de frequências estudada.

FIGURA VI-8

Ajuste da Variação da Constante de Tempo com a Temperatura à Relação $K = a.e^{-b/r}$



do (238 linhas/mm a 1040 linhas/mm).

Na Figura VI-8 pode-se comparar os valores de K correspondentes às duas frequências espaciais extremas (238 linhas/mm e 1040 linhas/mm) na mesma região de temperatura, não mostrando variações significativas.

VI.3 - Discussão dos Resultados

3.1 - Natureza do Fenômeno Causador da Modulação de Índice

A não dependência da modulação de índice de refração com a frequência espacial projetada nos leva a concluir que o fenômeno causador desta modulação não é uma difusão de massa, conforme proposto anteriormente^{(1) (7) (11)}, pois segundo tal hipótese deveria haver uma dependência com o quadrado da frequência espacial projetada^{(1) (12)}. Portanto esta modulação de índice só pode ser causada por mudanças na estrutura do material ou por reações químicas onde nenhum processo de difusão esteja envolvido.

Agora, se supormos que a modulação de índice é causada por uma reação química de 1ª ordem, de modo que, a medida que varia a concentração de uma dada espécie molecular, há uma correspondente variação no índice de refração, temos que :

O índice de refração (n) de uma substância de polarizabilidade (α) está relacionado com sua concentração (N), através da relação⁽²⁵⁾

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot a \quad (\text{VI-5})$$

(Relação de Lorentz - Lorenz)

A modulação \underline{m} pode ser obtida a partir desta relação para $\frac{\Delta n}{n} \ll 1$ como:

$$\underline{m} = \frac{2\pi \cdot e \cdot \Delta n}{\lambda} = Z \cdot a (N_0 - N) \quad (\text{VI-6})$$

onde

$$Z = \frac{4\pi^2}{9} \frac{e}{\lambda} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \quad (\text{VI-7})$$

$N_0 - N$ = variação da concentração molecular
da substância de polarizabilidade \underline{a}

A variação da modulação \bar{e} é dada então por:

$$dm = -Z \cdot a dN \quad (\text{VI-8})$$

Para uma reação química de 1.ª ordem, a variação da concentração de uma substância tem a forma ⁽²⁴⁾:

$$dN = -K_v \cdot N dt \quad (\text{VI-9})$$

onde

K_v = constante de velocidade da reação.

Substituindo-se (VI-9) em (VI-8) temos:

$$dm = + K_v \cdot N \cdot Z \cdot a \cdot dt \quad (\text{VI-10})$$

Da relação (VI.2), obtida experimentalmente temos:

$$dm = m_0 \cdot A \cdot K \cdot e^{-Kt} \cdot dt \quad (\text{VI-11})$$

Igualando-a a relação (VI.9):

$$m_0 \cdot A \cdot K e^{-Kt} = K_v \cdot N \cdot Z \cdot a \quad (\text{VI-12})$$

onde $Ae^{-Kt} = 1 - \frac{m}{m_0}$

$$(m_0 - m) K = K_v \cdot N Z \cdot a \quad (\text{VI-13})$$

como: $m = Z \cdot a (N_0 - N)$

$$m_0 = Z_0 \cdot a \cdot N_0 \quad (\text{VI-14})$$

$$m - m_0 = Z \cdot a \cdot N \quad (\text{VI-15})$$

substituindo-se na expressão (VI-13):

$$K = K_v$$

ou seja, podemos identificar a constante de tempo de nosso processo com a constante de velocidade da relação desconhecida

A constante de velocidade de uma reação segue geralmente a seguinte relação com a temperatura⁽²⁴⁾.

$$K_v = K_{v0} e^{-E_a/RT} \quad (\text{VI-16})$$

onde

E_a = energia de ativação da reação

R = constante universal dos gases

Comparando-se nossa relação experimental para K , podemos igualar a constante b (experimental) ao coeficiente E_a/R , calculando assim uma energia de ativação para a reação:

$$E_a = 43,6 \text{ Kcal/mol}$$

Esta energia de ativação concorda com as energias de ativação encontradas para reações em fotopolímeros⁽²⁶⁾.

Reações químicas de primeira ordem são comuns em moléculas de elevado peso molecular.

Embora as reações de primeira ordem sejam de natureza unimolecular, o mecanismo da reação não está totalmente esclarecido, principalmente sob o aspecto de como a energia de ativação é adquirida.

Se pensarmos que a reação envolve 2 moléculas já estamos tratando de reações de 2a. ordem, ou seja, onde a velocidade da reação depende do quadrado do número de moléculas⁽²⁴⁾.

Supondo que o fenômeno causador desta modulação de índice é uma reação química de 2a. ordem temos:

$$m = 2\pi \cdot \frac{t\Delta n}{\lambda} = Z \cdot a(N_0 - N) \quad \text{relação (VI-6)}$$

onde Z é uma constante dada pela relação (VI-7).

$$m_0 = Z \cdot aN_0 \quad \text{(VI-14)}$$

para uma reação de 2a. ordem temos⁽²⁴⁾:

$$\frac{dN}{N^2} = -K_v \cdot dt \quad \text{onde } N \text{ é o número de moléculas envolvidas} \quad \text{(VI-17)}$$

$$-\frac{1}{N} \Big|_{N_0}^N = -K_v \cdot t \quad \rightarrow \quad \frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = K_v t$$

$$\frac{N_0 - N}{N \cdot N_0} = K_v t \quad (\text{VI-18})$$

substituindo-se (VI-6), e (VI-14) em (VI-18) temos:

$$\frac{\frac{m}{Z \cdot a}}{\left(\frac{m_0}{Z \cdot a} - \frac{m}{Z \cdot a}\right) \left(\frac{m_0}{Z \cdot a}\right)} = K_v \cdot t$$

$$\frac{m/m_0}{m_0 - m} = K_v \cdot Z \cdot a \cdot t \quad (\text{VI-19})$$

Portanto, a evolução da modulação no tempo não deve ser mais uma exponencial, e sim seguir a relação (VI-19).

Do mesmo modo, descrito na secção VI-2, para uma relação exponencial, nossos dados foram ajustadas linearmente à relação (VI-19).

Como pode ser visto, comparando-se a Figura VI-4 e na Figura VI-9 os dados se ajustam tão bem para a relação (VI-3) como para a relação (VI-19).

Onde agora, valores das constantes de tempo obtidas para a evolução temporal estão ligados à constante de velocidade de reação pela relação:

$$K = K_v \cdot Z \cdot a$$

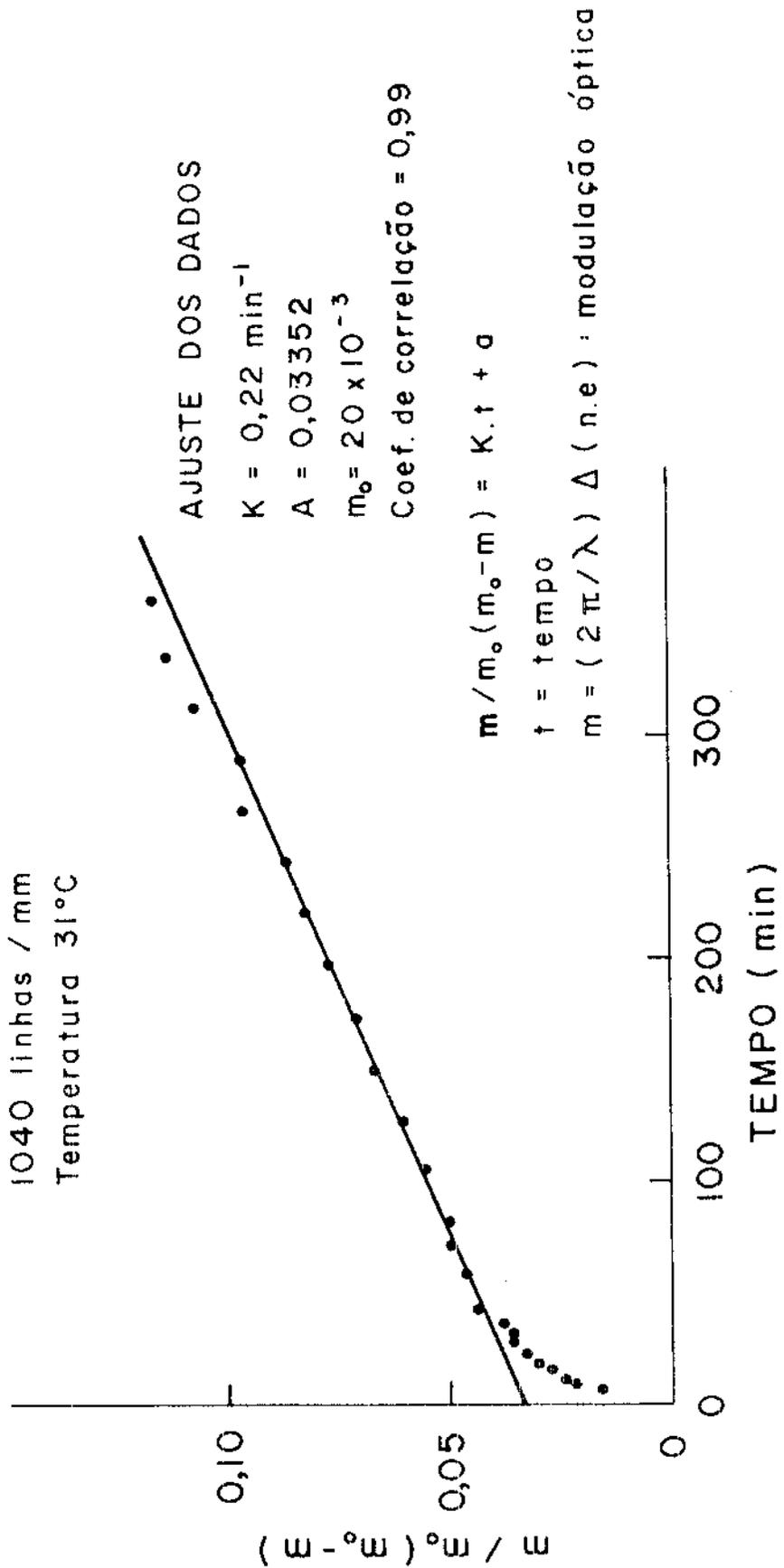
onde \bar{Z} é dado pela relação (VI-7) e \underline{a} = polarizabilidade molecular.

Se aceitamos que K_v segue a relação de Arrhenius (VI-16):

FIGURA VI-9

Ajuste da Evolução Temporal da Modulação ã

$$\text{Relação} = \frac{m/m_0}{m_0 - m} = K.t$$



$$K_v = K_{v0} e^{-E_a/RT}$$

Nossa constante de tempo também deve seguir esta relação:

$$K = \alpha \cdot e^{-\beta/T} = K_{v0} \cdot Z \cdot a \cdot e^{-E_a/RT}$$

O ajuste das constantes de tempo obtidas pela relação (VI-19) para diversas temperaturas à relação acima (mostrado na Figura VI-10) resultaram:

$$\alpha = 8,796 \times 10^{26} \text{ min}^{-1}$$

$$\beta = 23510^0 \text{ K}$$

$$r^2 = 0,67$$

correspondendo a

$$E_a \cong 47 \text{ Kcal/mol}$$

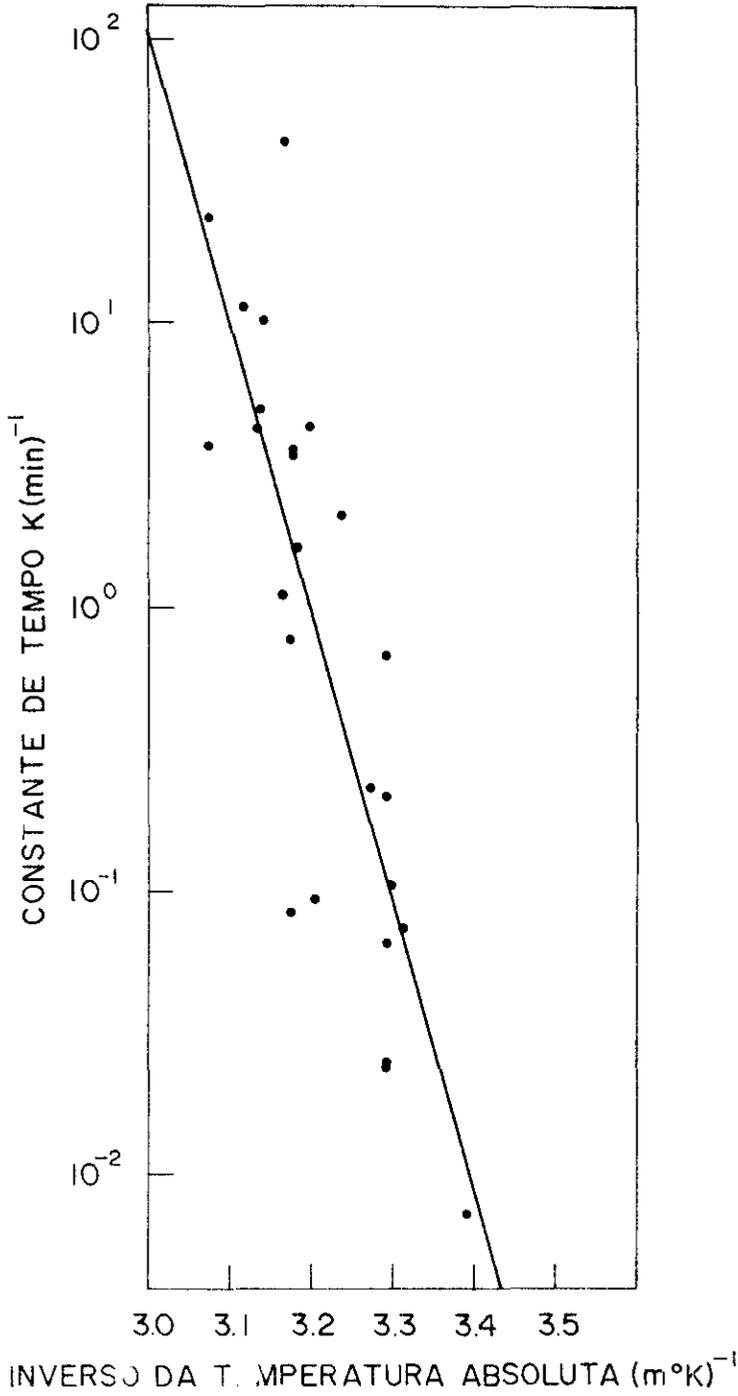
$$K_{v0} = \frac{\alpha}{Z \cdot a}$$

Dos resultados acima podemos concluir o seguinte:

- A evolução temporal da modulação de índice pode ser ajustada tanto a uma relação de 1ª. ordem como a uma relação de 2ª. ordem.
- Quanto à influência da Temperatura, sobre a velocidade de reação; as constantes do 1º caso se ajustam melhor que as do 2º caso à relação:

FIGURA VI-10

Variaco da Constantes de Tempo Calculadas
 Relaco $\frac{m - m_0}{m - m_0} = Kt$ com a Temperatura, Ajustada a Relaco $K = \alpha e^{-\beta/T}$.



$$K_v = K_{v0} e^{-E_a/RT}$$

que é obedecida para a maioria das reações químicas, onde o fator de Boltzman ($e^{-E_a/RT}$) representa a porcentagem de moléculas que possuem energia maior que a energia de ativação (portanto que possam reagir) e a constante K_{v0} , representa numa ação bimolecular, o nº de moléculas que colidem por unidade de tempo, sendo que para uma reação unimolecular seu significado não é bem conhecido.

O melhor ajuste das constantes de tempo à relação (VI-16) para uma reação de primeira ordem, nos leva a escolhê-la como melhor representando o fenômeno.

Entretanto, como pode ser observado, as energias de ativação obtidas para os dois casos, são praticamente as mesmas.

3.2 - Utilização da Fotorresina KMR-747 como Material de Registro em Tempo Real

Como a modulação de índice de refração na fotorresina KMR-747 não necessita de revelação posterior à exposição luminosa, ela pode ser observada durante o registro, permitindo, desta forma, a utilização da fotorresina como material de registro em Tempo Real.

O fato da velocidade de evolução desta modulação ser muito dependente da temperatura, permite escolher a velocidade do processo adequada às condições do trabalho,

fixando-se uma temperatura adequada.

Para ilustrar a utilização da temperatura para o controle do processo, a Tabela VI-4 mostra os tempos necessários para se atingir 90% do valor final da modulação para algumas temperaturas.

Não sendo possível fixação, a modulação de índice é instável à luz de comprimento de onda próximos ao ultra-violeta.

Deve-se notar, que as duas modulações (índice e espessura geométrica) são opostas, pois enquanto na modulação de espessura as regiões expostas à luz ficam insolúveis, diminuindo (após revelação) a espessura óptica das regiões não expostas, a modulação de índice diminui o índice de refração (e conseqüentemente a espessura óptica) das regiões expostas (vide secção VI.1; entretanto, isto quase não afeta a modulação final, pois a modulação de espessura é muito maior que a modulação de índice em nossas condições atuais.

Do ponto de vista de aplicações, será necessário futuramente aumentar o valor desta modulação de índice de refração, melhorando as condições do registro como por exemplo:

- melhorando as condições de estabilidade da montagem de registro.
- trabalhando numa região do espectro onde haja maior sensibilidade: mais próximo do ultravioleta.
- estudando a influência de sensibilizadores.
- utilizando filmes espessos, onde a modulação de índice de refração deve ser mais intensa.

TABELA VI-4

$K = a \cdot \exp(-b/T)$ $a = 3,13 \times 10^{28} \text{ min}^{-1}$ $b = 21971 \text{ }^\circ\text{K}$		
KMR - 747 como material de registro em "Tempo Real"		
Temp. $^\circ\text{C}$	K min^{-1}	Tempo para atingir 90% da modulação final
20	$8,5 \times 10^{-5}$	27000 min
30	$1,0 \times 10^{-3}$	2300 min
40	$1,0 \times 10^{-2}$	230 min
50	0,1	23 min
60	0,69	3,3 min
70	4,75	0,5 min
80	29,0	4 seg
100	820	0,2 seg

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Foi estudado um processo de modulação na fotorresina negativa KMR-747 que não precisa de revelação, e que tudo indica ser causado por variações no índice de refração do material, não sendo conhecida a natureza microscópica do fenômeno causador:

A velocidade do processo é muito dependente da temperatura, mas não depende da frequência espacial do sinal, o que nos leva a excluir a possibilidade de um mecanismo baseado numa difusão de massa.

Dentre as alternativas mais simples para interpretar o fenômeno estudado, é possível aceitar um formalismo matemático correspondente a uma reação química de primeira ordem. Nessas condições é possível calcular uma "Energia de Ativação" para o processo. O valor calculado desta energia corresponde ao que se esperava para uma reação "lenta", no entanto a interpretação de alguns dos coeficientes numéricos apresenta-se duvidosa.

O valor da modulação que também depende da temperatura, pode entretanto, diferentemente da velocidade do processo, depender da frequência espacial projetada. Estudos posteriores desta modulação serão necessários para melhor caracterizar o processo.

A não necessidade de revelação posterior permite utilizar este material para registro em tempo real. A forte dependência da velocidade do processo com a temperatura per

Como o processo de registro não passa por uma etapa de "fixação" o filme deve ser armazenado e lido em condições apropriadas, pois é instável à luz de curto comprimento de onda. Porém não se deteriora quando iluminada por um Laser de He-Ne ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) à temperatura ambiente, durante pelo menos vários dias. E também não foi observada alteração em informações registradas e guardadas durante um ano, no escuro à temperatura ambiente.

Pelos motivos acima descritos, este processo parece pouco interessante para a síntese de componentes ópticos que devem possuir grande estabilidade, mas poderia ser sumamente interessante para o registro e processamento de informação óptica. A este respeito seria muito mais interessante ainda o uso de filmes espessos, por um lado porque aumentaria o valor absoluto da modulação óptica e por outro porque aumentaria a capacidade de armazenamento de informação.

Além da pura descrição da evolução do processo de modulação obtido, o método por nós utilizado revelou-se interessante, pela sua sensibilidade e relativa simplicidade, para o estudo de processos fotoquímicos em geral, quando alguns dos parâmetros ópticos sofrem modificações.

APÊNDICE 1

Medida do Índice de Refração pelo Ângulo de Brewster

O método não é destrutivo e está baseado na determinação do ângulo de Brewster.

Nos limitaremos a descrever a montagem experimental utilizada, uma vez que o tratamento teórico está amplamente descrito na literatura.^{(14) (15)}

A placa a ser medida é presa no centro de uma circunferência graduada contendo um nonius que permite a leitura dos minutos. Incide-se luz de polarização T.M. sobre a placa e, observando-se a reflexão numa tela gira-se o disco (variando-se o ângulo de incidência) até atingir o ângulo de Brewster, para o qual a reflexão é mínima. Lê-se então o ângulo de Brewster (graus e minutos) diretamente na circunferência graduada.

Foram feitas duas montagens conjugadas: uma com um Laser de He-Ne ($\lambda = 6326 \text{ \AA}$) outra com uma fonte de luz branca utilizando-se filtros para estudar a dispersão. (Esquema mostrado na figura A-1 e Foto A-1).

Para as medidas com o Laser He-Ne temos erros de cerca de 0,01 nos índices enquanto que com os filtros os erros giram em torno de 0,02 (o erro para as medidas com os filtros é maior devido à menor intensidade da luz e maior largura da faixa de frequências utilizadas).

Esquema da Montagem para Medida do Ângulo de Brewster

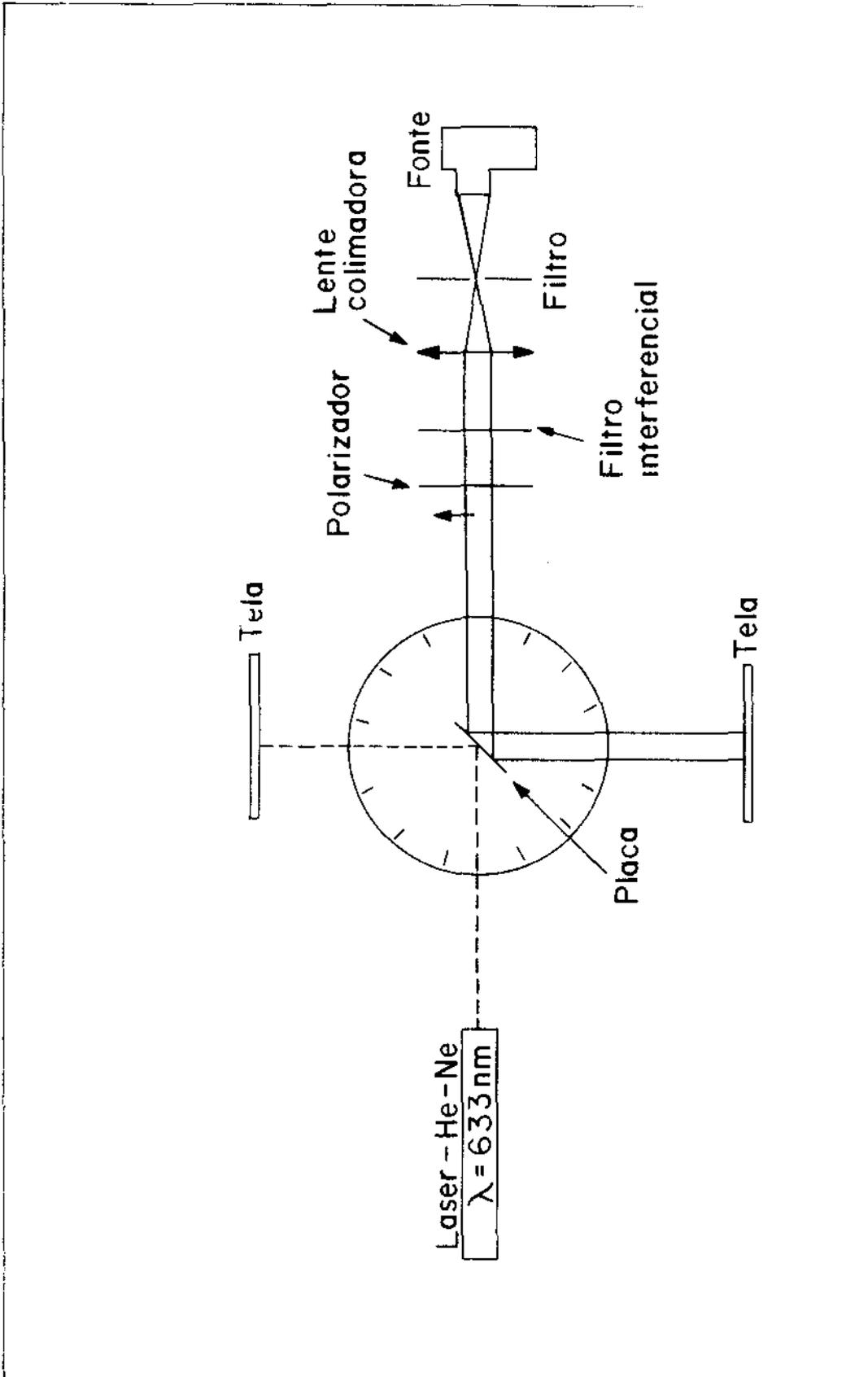
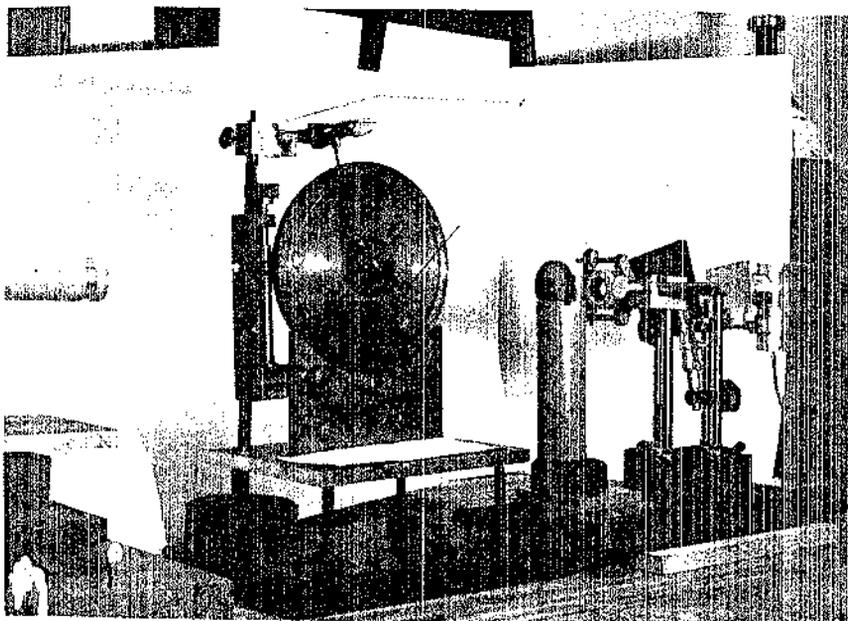


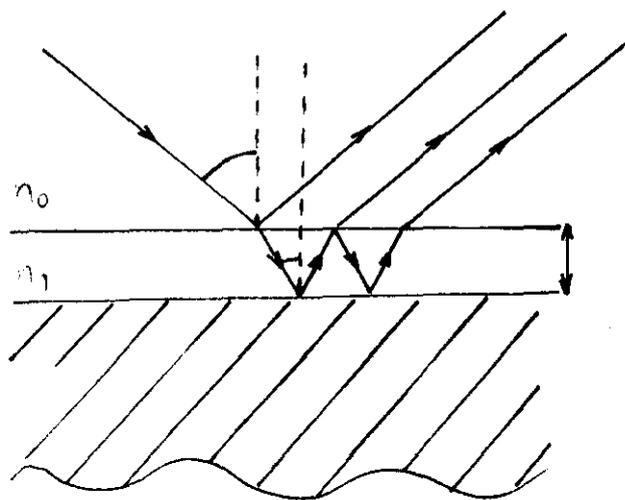
Figura A-1
Montagem para Medida do
Ângulo de Brewster



APÊNDICE 2

Cálculo da Espessura de um Filme Utilizando-se os Máximos de Reflexão ou Transmissão (18)

Dado um filme plano sobre um substrato, a reflexão terá extremos quando:



$$m \cdot \lambda = 2n_1 t \cos\theta_1$$

$$(m + 1/2)\lambda = 2n_1 t \cos\theta_1$$

$$m = \text{inteiro}$$

como:

$$\cos\theta_1 = (1 - \text{sen}^2\theta_1)^{1/2}$$

e

$$\frac{\text{sen}\theta_0}{\text{sen}\theta_0} = n_1 \rightarrow \text{sen}\theta_1 = \frac{\text{sen}\theta_0}{n_1}$$

$$\cos\theta_1 = \left(1 - \frac{\text{sen}^2\theta_0}{n_1^2}\right)^{1/2} = \frac{1}{n_1} \cdot (n_1^2 - \text{sen}^2\theta_0)^{1/2}$$

$$\begin{cases} m \cdot \lambda = 2 \cdot t \cdot (n_1^2 - \text{sen}^2\theta_0)^{1/2} \\ (m + 1/2)\lambda = 2 \cdot t \cdot (n_1^2 - \text{sen}^2\theta_0)^{1/2} \end{cases}$$

sendo que no caso da transmissão os máximos e mínimos são invertidos.

Se tomarmos dois máximos (ou mínimos) consecutivos, obteremos uma expressão para a espessura:

$$t = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2) (n_1^2 - \text{sen}^2 \theta_0)^{1/2}}$$

Para o caso de incidência normal:

$$\theta_0 = 0 \quad , \quad \text{sen} \theta_0 = 0$$

$$t = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2n_1 (\lambda_1 - \lambda_2)}$$

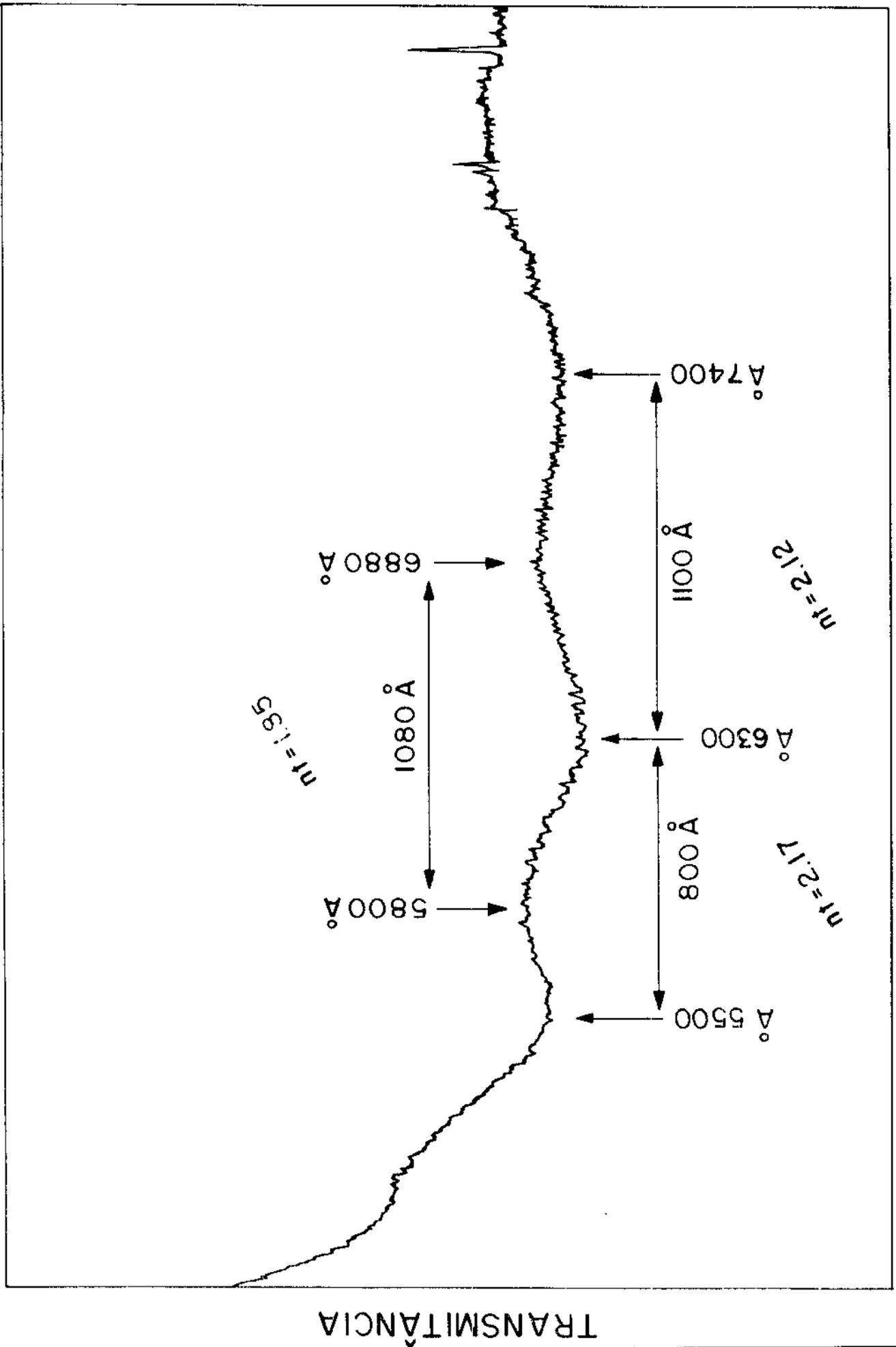
Os espectros de transmitância utilizados foram obtidos num Espectrofotômetro Mac Pherson; um exemplo destes espectros está mostrado na Figura A-2.

Entretanto, o método possui algumas limitações:

a) Existe um limite mínimo de espessura permitida para o filme, pois é necessário que tenhamos ao menos um máximo e um mínimo de interferência dentro da região do espectro onde a dispersão do índice de refração do filme possa ser desprezada. Este valor limite depende do aparelho utilizado, do índice de refração do filme e do comprimento da onda em que ele começa a absorver.

Para nosso caso em que o espectrofotômetro varre o espectro no visível (350 - 750 nm aproximadamente), e o filme (KMR - 747) começa a absorver a 450 nm, o valor mínimo da espessura para a aplicação do método é de 0,3 μm .

Espectro de Transmitância obtido
 com um Espectrofotômetro Mac Pherson
 (largura de Fenda - 0,5 mm)



b) Existe uma espessura máxima determinada pela resolução dos máximos e mínimos de interferência que depende do aparelho utilizado. Para o nosso caso considerando-se uma resolução mínima de 5 nm na determinação dos comprimentos de onda dos extremos da Transmitância, este limite máximo é de aproximadamente 12 μm .

c) O filme deve ser homogêneo suficiente para que haja resolução nos máximos e mínimos; podemos calcular a rugosidade máxima que destrói os extremos de interferência ou seja que faz $|\langle 1/T_M \rangle - 1/T_m| = 0$ (19) onde T_M = transmitância máxima e T_m = transmitância mínima.

Obtendo um valor para a variação máxima na espessura óptica de : $\Delta x = \Delta(n.t) = \lambda/2$ (19).

d) O substrato e o filme precisam ser transparentes e limpos, para não absorver nem espalhar luz na região do espectro estudada.

A precisão do método depende da precisão com que se conhece o índice de refração, e da precisão com que se determina a posição dos extremos na transmitância, precisão esta última que pode ser melhorada utilizando-se substratos de índice de refração o mais diferente possível que o do filme, pois a largura dos picos depende da refletividade da interface filme-substrato (27).

Para nossa situação onde o índice de refração do filme é $\sim 1,57$ e do substrato 1,51, considerando-se um erro de 1% na determinação do comprimento de onda de 1% na determinação do índice de refração, teremos um erro na determinação da espessura em torno de 5%.

APÊNDICE 3

Método de Determinação do Coeficiente de Absorção de Filmes

A densidade óptica de um material definida como:

$$D = \alpha \cdot t \quad (\text{I}) \quad \text{onde } \alpha = \text{coeficiente absorção}$$

$$t = \text{espessura do filme}$$

pode ser obtida das intensidades incidente (I_0) e transmitida (I) através da relação: $I = I_0 \cdot 10^{-D}$

$$D = - \log \frac{I}{I_0} \quad (\text{II})$$

Para a medida em filmes são necessários duas etapas: uma medida para o conjunto filme - substrato, e outra apenas para o substrato, pois para o conjunto filme-substrato temos:

$$I = I_0 \cdot 10^{-D_f} \cdot 10^{-D_s} = I_0 \cdot 10^{-(D_f + D_s)} = I_0 \cdot 10^{-D_m}$$

onde D_f = densidade óptica do filme

D_s = densidade óptica do substrato

D_m = densidade óptica da medida para o conjunto

assim temos que

$$D_f = D_m - D_s \quad (\text{III})$$

Para nossas medidas foi utilizado um espectrofotômetro Mac Pherson onde obtém-se diretamente a densidade

óptica D . Deste modo, conhecendo-se a espessura do filme, que pode ser calculada do mesmo espectro (vide Apêndice 2), temos o coeficiente de absorção dado pela relação (I).

Deve-se observar entretanto, que na medida da densidade óptica, supõe-se que toda a diminuição na luz transmitida é causada unicamente pela absorção no material, não sendo consideradas as perdas por reflexão nas interfaces. É necessário portanto uma correção⁽²⁸⁾ devido à essas reflexões, que depende dos índices de refração dos materiais envolvidos.

Para o nosso caso particular, com incidência normal, onde os índices de refração do substrato $n_s \approx 1.51$, e do filme $n_f \approx 1.57$ ($\lambda = 633 \text{ nm}$) onde podemos desprezar a reflexão na interface filme-substrato, temos uma correção na densidade óptica de $\pm 0,007$ ⁽²⁸⁾.

Nas regiões do espectro onde a densidade óptica é muito grande, por exemplo

$$\text{a } \lambda = 400 \text{ nm} \quad \text{onde } D \approx 0,12$$

esta correção representa apenas 4% .

Já na nossa região de interesse ($\lambda = 633 \text{ nm}$) temos que a correção é maior que a própria medida portanto, só podemos concluir que para $\lambda > 500 \text{ nm}$ e $< 700 \text{ nm}$ a densidade óptica do filme (D):

$D < 0,02$ onde $0,02$ é aproximadamente a menor medida que pode ser feita por este método, com um termo de correção de $\pm 0,007$. Correspondentemente para o coeficiente de absorção, considerando-se nossos filmes com uma espessura média de $1,5 \mu\text{m}$.

temos:

$$\alpha < 0,01 \mu\text{m}^{-1}$$

Se não fizermos e fizermos esta correção, o erro resultante devido à perda por reflexão será de $\pm 0,005 \mu\text{m}^{-1}$ no coeficiente de absorção (α).

APÊNDICE 4

Cálculo da Homogeneidade dos Filmes⁽¹⁹⁾

Reanjoando as equações apresentadas na referência (18) obtemos para o inverso da Transmitância:

$$\frac{1}{T} = (K_1 + K_3 - 1) \cdot K_2 \cdot \cos \left(2 \pi \frac{1}{\lambda} \cdot x \right) \quad (1)$$

$$\text{onde } K_1 = \frac{(n_0^2 + n_1^2) \cdot (n_1^2 + n_2^2) + 4 n_0 \cdot n_1 \cdot n_2}{8 \cdot n_0 \cdot n_1^2 \cdot n_2^2}$$

$$K_2 = \frac{(n_0^2 - n_1^2) \cdot (n_1^2 - n_2^2)}{8 \cdot n_0 \cdot n_1^2 \cdot n_2^2}$$

$$K_3 = \frac{(n_0 + n_2)^2}{4 n_0 \cdot n_2}$$

$$x = n_1 \cdot t_1$$

Calculando-se $\langle 1/T \rangle$ sobre todas as espessuras ópticas possíveis, (considerando-se uma distribuição uniforme de probabilidades para simplificar os cálculos) obteremos:

$$\langle \frac{1}{T} \rangle = (K_1 + K_3 - 1) + K_2 \frac{1}{2 \Delta x} \int_{\bar{x} - \Delta x}^{\bar{x} + \Delta x} \cos(2\pi x \cdot 1/\lambda dx) \quad (2)$$

onde \bar{x} é o valor médio para x .

$$\langle \frac{1}{T} \rangle = (K_1 + K_3 - 1) + K_2 \cos(2\pi \bar{x} \cdot \frac{1}{\lambda}) \text{sinc} \left(\frac{2\Delta x}{\lambda} \right) \quad (3)$$

$$\text{onde } \text{sinc } x = \frac{\text{sen } \pi x}{\pi x}$$

nos extremos de transmitância:

$$\cos(2\pi \bar{x} l/\lambda) \approx 1 \text{ pois } \Delta x \ll \bar{x} \quad (4)$$

Calculando-se então as diferenças entre as transmitâncias máxima e mínima teóricas médias esperadas:

$$\left\langle \frac{1}{T} \right\rangle_{\max} - \left\langle \frac{1}{T} \right\rangle_{\min} = K_2 \left\{ \operatorname{sinc} \frac{2 \cdot \Delta x}{\lambda_{\max}} + \operatorname{sinc} \frac{2 \Delta x}{\lambda_{\min}} \right\} \quad (5)$$

Portanto, utilizando-se $\frac{1}{T_{\max}}$ e $\frac{1}{T_{\min}}$ experimentais

tirados do gráfico de transmissão, pode-se resolver numericamente esta equação, (através de uma simples calculadora), calculando-se a rugosidade do filme Δx .

Δx precisa satisfazer 3 condições para caracterizar realmente a inhomogeneidade do filme:

- $\frac{\Delta x}{x} \ll 1$ - para verificar a equação (4)
- $\frac{\Delta x}{\lambda} < 0,5$ - condição para que a média dos extremos não seja nula (eq.(3)(para que haja máximos e mínimos).
- $\frac{\Delta x}{\lambda}$ - deve ser maior que as estimações das incertezas experimentais na determinação dos índices e na determinação dos extremos na transmitância.

Para nosso caso em que temos erros na determinação da constante K_2 (devido às incertezas dos índices de refração), e na transmitância da ordem de 8% cada um, a rugosidade mínima possível de se detectar é da ordem de $\Delta x = \frac{\lambda}{10}$ (T9)

Este limite pode ser diminuído utilizando-se substratos de índice de refração bem diferente do índice do filme, pois isto

diminuiria a largura dos picos⁽²⁷⁾, melhorando a precisão na determinação da transmitância.

Resultados Experimentais

Foi utilizado o Espectro da figura A₂, da qual foram graficados os dados $\langle 1/T \rangle$ vs. $1/\lambda$, mostrado na Figura A-3, mostrando que efetivamente o gráfico se aproxima das previsões teóricas (equação (3)) de uma cosenoidal modulada. Os parâmetros mostrados nesta Figura permitem os cálculos:

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= 1,57 \pm 0,01 \\ n_0 &= 1 \\ n_2 &= 1,515 \pm 0,005 \end{aligned} \right\} K_2 = -0,0083$$

onde n_1, n_0, n_2 são os índices do filme do ar e do substrato
 t_1 = espessura do filme.

$$\bar{x} = \frac{1}{n_1 \cdot t_1} = 1.85 \mu\text{m}$$

Resolvendo-se numericamente a equação (5) para 3 extremos adjacentes obtivemos:

$$\Delta x = 0,17 \mu\text{m}$$

$$\Delta x = 0,21 \mu\text{m}$$

Tirando a média

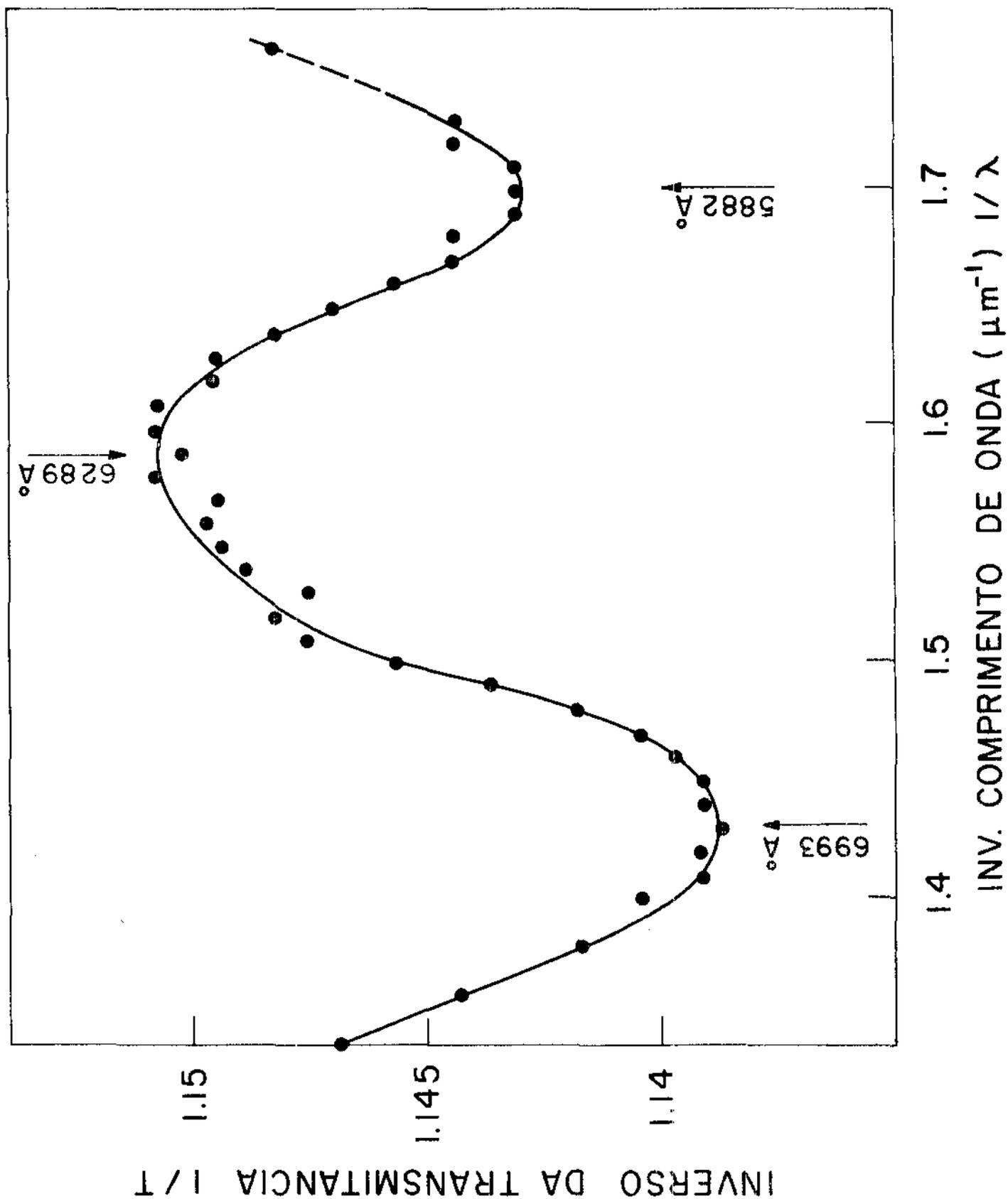
$$\bar{\Delta x} = 0,19 \mu\text{m}$$

sendo obtido para a uniformidade $\frac{\bar{x}}{\Delta x} = 10$

que verifica as 3 condições exigidas.

FIGURA A-3

Inverso do Espectro da Transmitância
para o Cálculo da Homogeneidade.



APÊNDICE 5

Características da Fotorresina Negativa Comercial - KMR-747⁽¹⁾1. Composição⁽¹⁾

- Xilol : Solvente pouco volátil a baixas temperaturas e inerte fotoquimicamente, no qual está dissolvido o polímero.
- Poli-cis-isopreno cíclico : à concentração de 11 a 13 % , de peso molecular aproximadamente 60.000
- 6 di(4 Azido-benzol) Ciclo-hexano : fotoiniciador

A reação se processa na presença de luz é uma fotoreticulação do polímero (Poli-cis-isopreno cíclico), sendo o fotoiniciador o agente da reticulação.

2. Revelação⁽¹⁾ (11)

O solvente mais eficaz para a resina não reticulada é naturalmente o Xilol, e a revelação é feita da seguinte maneira:

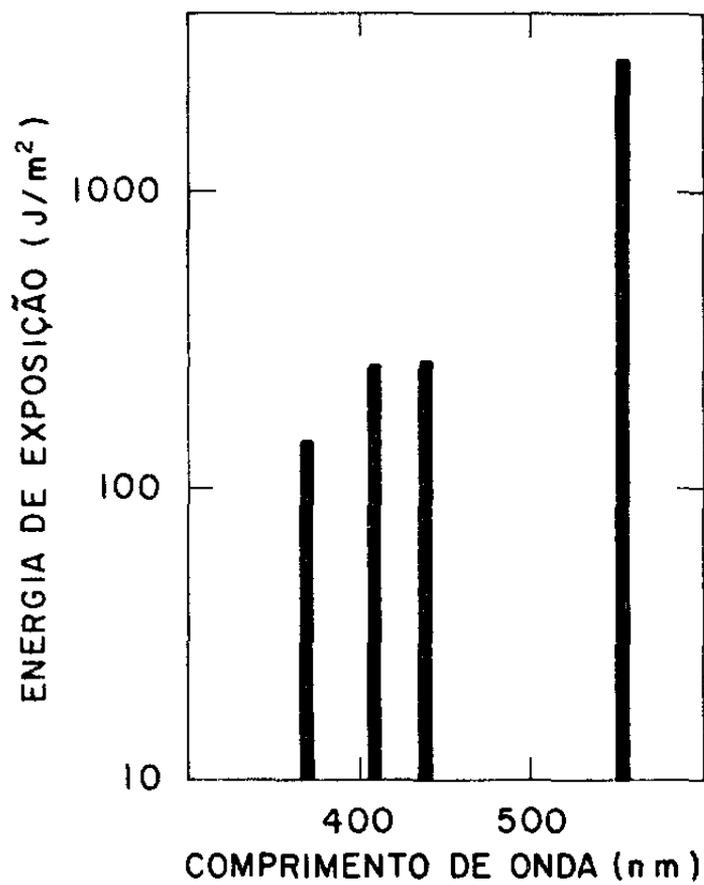
- a) Imersão em KMR - Developer (éter de petróleo) durante 2 minutos num agitador magnético.
- b) Imersão no KMR - Rinse (acetato de butila) nas mesmas condições durante 1 minuto.

3. Sensibilidade Espectral⁽¹⁾ (21)

Como quase todos os fotopolímeros a fotorresina

KMR-747 é sensível na região próxima ao ultravioleta (300 nm até 450 nm). Vide Figura A-4 mostrando as energias necessárias para haver sensibilização para os diversos comprimentos de onda.⁽¹⁾

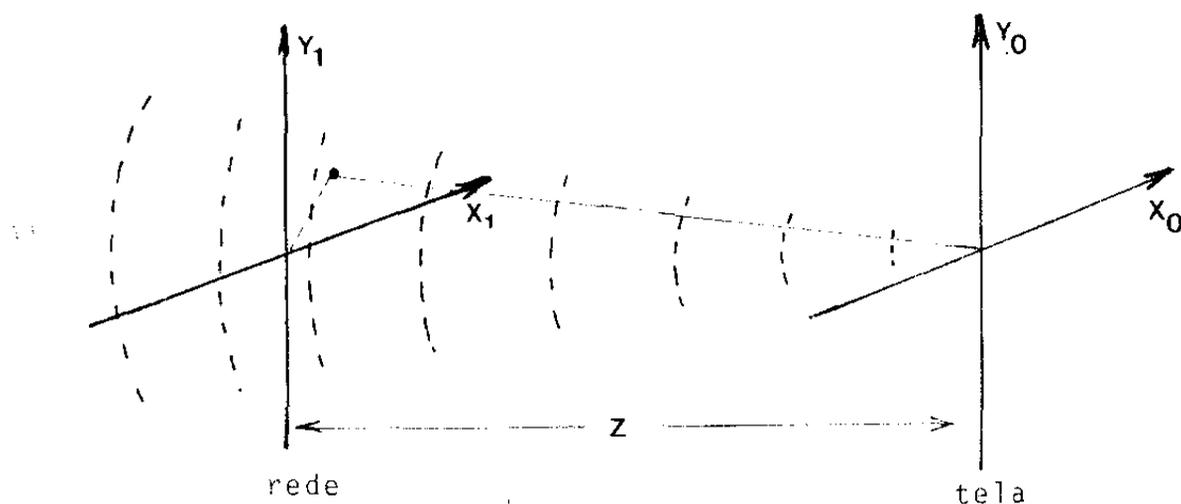
FIGURA A-4
Sensibilidade Espectral da
Fotorresina KMR - 747.



APÊNDICE 6

Cálculo da Modulação a Partir das Intensidades Difrata-
das Utilizando-se um Feixe Convergente para a Transformada de Fourier
da Rede (Fase e Amplitude)

Observemos nossa situação:



Temos um feixe convergente que pode ser encarado como uma onda esférica convergindo para o ponto P_0 , ou seja:

$$u = \frac{e^{-ikr_{01}}}{r_{01}}$$

u = onda incidente

r_{01} = distância do ponto da tela P_0 ao ponto da rede P_1 .

Para distâncias "z" grandes e abertura na rede pequenas, temos r_{01} é aproximadamente igual a z.

$$u = \frac{e^{-ikr_{01}}}{z}$$

(no presente esta aproximação não pode ser feita pois k é muito grande)

mas

$$r_{01} = \sqrt{z^2 + x_1^2 + y_1^2} = z \sqrt{1 + \left(\frac{x_1}{z}\right)^2 + \left(\frac{y_1}{z}\right)^2}$$

como $z \gg x_1$

$$\sqrt{1 + a^2} = 1 + \frac{1}{2} a^2 \quad (\text{se } a \ll 1)$$

portanto:

$$r_{01} = z \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{x_1}{z}\right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{y_1}{z}\right)^2 \right]$$

$$u(x_1, y_1) = e^{-iKz} \cdot e^{-\frac{iK}{2z} (x_1^2 + y_1^2)} \quad (\text{aproximação quadrática})$$

Utilizando-se agora a relação para a difração de Fresnel⁽²¹⁾:

$$u(x_0, y_0) = \frac{e^{-iKz}}{i\lambda z} e^{i \frac{K}{2z} (x_0^2 + y_0^2)} \iint_{-\infty}^{\infty} u(x_1, y_1) \cdot t(x_1, y_1) \cdot e^{-\frac{iK}{2z} (x_1^2 + y_1^2)} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{\lambda z} (x_0 x_1 + y_0 y_1)} dx_1 dy_1$$

onde x_0, y_0 são as coordenadas da tela

x_1, y_1 são as coordenadas da rede

$u(x_1, y_1)$ é a onda incidente na rede.

$t(x_1, y_1)$ é a transmitância da rede

$u(x_0, y_0)$ é a onda na tela

Substituindo-se nossa onda incidente $u(x_1, y_1)$:

$$v(x_0, y_0) = \frac{e^{iKz} e^{-\frac{iK}{2z}(x_0^2 + y_0^2)}}{i\lambda z} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iKz} \cdot e^{-\frac{iK}{2z}(x_1^2 + y_1^2)} \cdot t(x_1, y_1) \cdot e^{-\frac{2\pi i}{\lambda z}(x_0 x_1 + y_0 y_1)} \cdot dx_1 dy_1$$

$$v(x_0, y_0) = \frac{e^{-\frac{iK}{2z}(x_0^2 + y_0^2)}}{i\lambda z^2} \cdot \mathcal{F} \left\{ t(x_1, y_1) \right\}$$

nas frequências:

$$f_x = \frac{x_0}{\lambda z} \quad f_y = \frac{y_0}{\lambda z}$$

$$I(x_0, y_0) = \frac{1}{\lambda^2 z^4} \left[\mathcal{F} \{ t(x_1, y_1) \} \right]^2$$

No nesso caso como o perfil projetado (franjas de interferência) é senoidal e a modulação é pequena, o material é linear e as redes serão senoidais; e dependendo do material utilizado serão de fase ou de amplitude:

a) Seja uma rede senoidal de fase, cuja transmitância é dada por:

$$t(x_1, y_1) = e^{i \frac{\pi}{2} \text{sen}(2\pi f_0 \cdot x)} \cdot \text{circ}\left(-\frac{r}{R}\right)$$

π = modulação (distância entre um máximo e um mínimo da fase - medida em radianos).

$$\text{circ}\left(-\frac{r}{R}\right) = \begin{cases} 1 & \text{para } r < R \\ 0 & \text{para } r > R \end{cases}$$

onde R = raio da rede

f = frequência espacial da modulação (=freq.das franjas)

pois como no nosso caso a rede é circular, a função abertura é representada pela função $\text{circ}(\frac{r}{R})$.

A parte exponencial da transmitância é a que especificamente representa a rede de fase, pois a modulação estando no expoente ao ser multiplicada por uma onda (exponencial) será adicionada ao expoente, alterando assim a fase da onda incidente.

Para calcularmos então a intensidade de luz detectada precisamos calcular a Transformada de Fourier desta transmitância.

Para simplificar os cálculos, usaremos a seguinte identidade⁽¹⁾:

$$e^{i\frac{m}{2} \text{sen}(2\pi f_0 x_1)} = \sum_{q=-\infty}^{\infty} J_q\left(\frac{m}{2}\right) e^{i2\pi q f_0 x_1}$$

onde J_q é a função de Bessel de 1ª. espécie e ordem q .

$$I(x_0, y_0) = \frac{1}{\lambda z} \left[\mathcal{F}\{t(x_1, y_1)\} \right]^2$$

$$\mathcal{F}\{t(x_1, y_1)\} = \mathcal{F}\left\{ \text{circ}\left(\frac{r}{R}\right) * \sum_{q=-\infty}^{\infty} J_q\left(\frac{m}{2}\right) e^{i2\pi q f_0 x_1} \right\}$$

Sendo estas transformadas conhecidas⁽²⁾, temos:

$$\mathcal{F}\{t(x_1, y_1)\} = \frac{R \cdot J_1(2\pi\rho R)}{R \cdot \rho} * \left(\sum_{q=-\infty}^{\infty} J_q\left(\frac{m}{2}\right) \delta(f_x - qf_0, f_y) \right)$$

$$\rho = \sqrt{f_x^2 + f_y^2}$$

$$\mathcal{F}\{t(x_1, y_1)\} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{R J_1(2\pi R \sqrt{f_x'^2 + f_y'^2})}{R f_x'^2 + f_y'^2} \cdot J_q\left(\frac{m}{2}\right)$$

$$\cdot \delta(f_x - q f_0, f_y - f_y') df_x df_y'$$

$$\mathcal{F}\{t(x_1, y_1)\} = \sum_{q=-\infty}^{\infty} J_q\left(\frac{m}{2}\right) \cdot \frac{J_1(R \cdot 2\pi \sqrt{(f_x - q f_0)^2 + f_y'^2})}{\sqrt{(f_x - q f_0)^2 + f_y'^2}}$$

$$f_x = \frac{x_0}{\lambda_z} \quad f_y = \frac{y_0}{\lambda_z}$$

Considerando agora que no nosso caso $f_0 \gg \frac{2}{1}$, (frequência da rede é muito grande (1300 $\text{\AA}/\text{mm}$), a abertura angular é bastante grande, e nós podemos desprezar o recobrimento das ordens.

Portanto os termos cruzados podem ser negligenciados e:

$$I(x_0, y_0) = \frac{1}{\lambda^2 z^4} \sum_{q=-\infty}^{\infty} J_q^2\left(\frac{m}{2}\right) \cdot \frac{J_1^2(R \cdot 2\pi \sqrt{(f_x - q f_0)^2 + f_y'^2})}{(f_x - q f_0)^2 + f_y'^2}$$

(infinitas ordens)

A intensidade do pico da "q"-ésima ordem é:

$$I_q = \frac{1}{\lambda^2 z^4} J_q^2\left(\frac{m}{2}\right)$$

Pois J pode ser encarada como a função oscilatória em torno do ponto $\frac{x_0}{\lambda z} = q \cdot f_0 \rightarrow x_0 = \lambda_z q \cdot f_0, y_0 = 0$

cuja amplitude é determinada pelo valor de:

$$\frac{J_0^2\left(\frac{m}{2}\right)}{\lambda^2 z^4}$$

Por tanto, tendo-se a intensidade da ordem 1 e da ordem zero temos:

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{1}{\lambda^2 z^4} \frac{J_1^2\left(\frac{m}{2}\right) \cdot \lambda^2 z^4}{J_0^2\left(\frac{m}{2}\right)}$$

ou seja:

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{J_1^2\left(\frac{m}{2}\right)}{J_0^2\left(\frac{m}{2}\right)}$$

b) Por outro lado se tivermos uma rede de amplitude, temos que a única diferença para o tratamento será a função de transmitância que agora será da forma:

$$t(x_1, y_1) = \left[\frac{1}{2} + \frac{m}{2} \cos(2\pi f_0 x) \right] \cdot \text{circ}\left(\frac{r}{R}\right)$$

onde a modulação é feita diretamente na amplitude da onda (pois estará multiplicando a amplitude da onda incidente). O formalismo é o mesmo, portanto:

$$I = \frac{1}{\lambda^2 z^4} \{t(x_1, y_1)\}$$

O problema se reduz em calcular a nova Transformada de Fourier:

$$\{t(x_1, y_1)\} = \frac{J_1(2\pi R)}{R} * \left[\frac{1}{2} \delta(f_x, f_y) + \frac{m}{4} \delta(f_x + f_0, f_y) + \right.$$

$$\left. + \frac{m}{4} \delta(f_x - f_0, f_y) \right\}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_1(2\pi\rho'R)}{\rho'} \cdot \left\{ \frac{1}{2} \delta(f_x - f'_x, f_y - f'_y) + \frac{m}{4} \delta(f_x - f'_x + f_0, f_y - f'_y) + \right.$$

$$\left. + \frac{m}{4} \delta(f_x - f'_x - f_0, f_y - f'_y) \right\} df'_x df'_y$$

onde $\rho' = \sqrt{f_x'^2 + f_y'^2}$

$$\left\{ t(x_1, y_1) \right\} = \frac{J_1(2\pi\rho R)}{2\rho} + \frac{m}{4} \frac{J_1(2\pi\sqrt{(f_x + f_0)^2 + f_y^2} \cdot R)}{\sqrt{(f_x + f_0)^2 + f_y^2}} +$$

$$+ \frac{m}{4} \cdot \frac{J_1(2\pi\sqrt{(f_x - f_0)^2 + f_y^2} \cdot R)}{\sqrt{(f_x - f_0)^2 + f_y^2}}$$

onde $f_x = \frac{x_0}{\lambda z}$ $f_y = \frac{y_0}{\lambda z}$

Portanto notamos que sã haverã 3 ordens:

a ordem zero, a ordem -1 em $x_0 = -\lambda z f_0$, $y_0 = 0$

e a ordem +1 em $x_0 = \lambda z f_0$, $y_0 = 0$

Supondo novamente f_0 muito grande (ordens bastante espaçadas, sem recobrimento), podemos desprezar os termos cruzados e temos:

$$I = \frac{1}{\lambda^2 z^4} \left[\frac{J_1^2(2\pi\rho R)}{4(f_x^2 + f_y^2)} + \frac{m^2}{16} \cdot \frac{J_1^2(R \cdot 2\pi\sqrt{(f_x + f_0)^2 + f_y^2})}{\sqrt{(f_x + f_0)^2 + f_y^2}} \right]$$

$$+ \frac{m^2}{16} \left. \frac{J_1^2 (R \cdot 2\pi \sqrt{f_x - f_0})^2 + f_y^2}{\sqrt{(f_x - f_0)^2 + f_y^2}} \right\}$$

E temos que:

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{m^2}{4}$$

$$m = 2 \sqrt{\frac{I_1}{I_0}}$$

APÊNDICE 7

Cálculo da Modulação no Coeficiente de Absorção (α) Corres-
pondente a uma Modulação m na Amplitude.

A transmitância de uma rede de amplitude \bar{e} da-
 da por:

$$t(x,y) = \frac{a}{2} |1 - m \cos(2\pi f_0 x)|$$

onde $0 < a < 1$

m = modulação de amplitude

f_0 = frequência esp. da rede

x = coordenada da rede

A intensidade de uma onda ao atravessar um meio dispersivo \bar{e}
 dada por:

$$I = I_0 10^{-D} \rightarrow \text{sua amplitude}$$

$$\text{correspondente: } A = A_0 10^{-D/2}$$

onde $D = \alpha \cdot z$

Se temos uma variação máxima em α de $\Delta\alpha$ (e conseqüentemente em
 D de ΔD , considerando-se a espessura "z" fixa);

$$D = D_0 + \frac{\Delta D}{2} \cos(2\pi f_0 \cdot x)$$

Os máximos e os mínimos da transmitância e da densidade ópti-
 ca corresponde a

$$\frac{a}{2} (1 + m) = 10^{-\frac{D_0 - \Delta D/2}{2}} \quad (1)$$

$$\frac{a}{2} (1 - m) = 10^{-\frac{D_0 + \Delta D/2}{2}} \quad (2)$$

(máximos na transmitância correspondem a mínimos na absorção).

dividindo (1) por (2) obtemos:

$$\frac{(1+m)}{(1-m)} = 10 \frac{\Delta D}{2} = C \frac{\Delta D}{2} \ln 10 = C \cdot 2,3 \cdot \Delta D$$

$$\Delta D = \frac{2}{2,3} \cdot \ln \left(\frac{1+m}{1-m} \right)$$

para uma modulação $m = 0,02$ (em $\lambda = 6328 \text{ \AA}$)

temos um $\Delta\alpha$ correspondente de:

$\Delta D = 0,0348$; para um filme de $1,5\mu$ de espessura

$\Delta\alpha = 0,0232$ em $\lambda = 6328 \text{ \AA}$

REFERÊNCIAS

- (1) J. Frejlich - Tese de Doutorado - Universidade Pierre Marie Curie - Paris (1977)
- (2) P.J. van Heerden - Appl. Opt. 2, 393 (1963)
- (3) S. Pennington and L.H.Lin - Appl. Phys. Letters 7, 56 (1965)
- (4) W.R. Graver, J.W. Gladden and J. W. Eastes - Appl. Optics 19, 1529 (1980)
- (5) H. Kogelnik - Bell Syst. Tech. Journal 48, 2909 (1969)
- (6) A. A. Friesen et al, Appl. Opt. 16, 427 (1977).
- (7) W. S. Colburn and K.A. Haines - Appl. Opt. 10, 1636 (1971)
- (8) S.L. Norman and M.P. Singh - Appl. Opt. 14, 819 (1975).
- (9) K. Knopp - Opt. Comm. 18, 298 (1976).
- (10) W. J. Tomlinson et al - Appl. Opt. 15, 534 (1976).
- (11) J. Frejlich and J.J. Clair - J. Opt.Soc. Am. 67, 1644 (1977).
- (12) R. H. Wopschall and T.R. Pampalone - Appl. Optics 11, 2096 (1972).
- (13) J.J. Clair, J. Frejlich, J.M. Jonathan and L.H. Torrès - Nouv. Rev. Optique 6, 303 (1975).
- (14) F. Abelès - Methods for Determining Optical Parameter of Thin Films - em "Progress in Optics" vol. II - E. Wolff (1968).
- (15) O. S. Heavens - Optical Constants of Thin Films em "Physics of Thin Films" vol. 2 - Georg Hass (1964).

- (16) Introduction to Modern Optics - G.R. Fowles Holt, Rinehart and Wiston Inc. 2a. edição (1975).
- (17) Progress in Microscopy - M. Françon, Evaston (1961).
- (18) A.M. Goodman - Appl. Opt., 17, 2779 (1978).
- (19) L. Cescato and J. Frejlich - Appl. Optics 18, 1486 (1979)
- (20) Laser Speckle and Applications in Optics - M. Françon, Academic Press (1979).
- (21) J. Frejlich and R. Knoesel - Appl. Op. 18, 1135 (1979).
- (22) Introduction to Fourier Optics - J.W. Goodman, Mac Graw Hill (1968).
- (23) J. Knopp and M.F. Becker - Appl. Optics 17, 1669 (1978).
- (24) Text book of Physical Chemistry - S. Glasstone, Macmillan and Co Limited (1948).
- (25) Principles of Optics - E. Wolff and Max Born, Pergamon Press (1975).
- (26) Jan F. Rabek - Photochemistry and Photobiology 7, 5 (1968).
- (27) Spectroscopie Instrumental - P. Bousquet, Dumod (1969)
- (28) J. Frejlich and J. Clair - J. Optical Soc. Am. 67, 92 (1977).