

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

DFMC – Laboratório de Óptica.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Edson José de Carvalho.

Orientadora:

Prof^ª. Lucila Helena Deliesposte Cescato.

Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Campinas

Abril de 2003

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

C253d

Carvalho, Edson José de
Desenvolvimento de processos de replicação de
elementos ópticos difrativos / Edson José de Carvalho. --
Campinas, SP : [s.n.], 2003.

Orientador: Lucila Helena Deliesposte Cescato.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Holografia interferométrica. 2. Ótica - Difração.
3. Grades de difração. 4. Eletrodeposição.
5. Microestrutura. I. Cescato, Lucila Helena
Deliesposte. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Dedico este trabalho aos meus saudosos avós – Vô Zéza e Vô Tarcísio - e especialmente aos meus pais Maria Edith e José César, por todo exemplo de vida e dedicação.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

“Tudo vale a pena quando a alma não é
pequena.”

(Fernando Pessoa)

Agradecimentos

À Prof. Lucila Cescato pela orientação, dedicação e amizade essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

Aos companheiros de grupo de pesquisa Luis e Paulo pela contribuição e envolvimento com o trabalho. Agradecimentos especiais aos colegas Elso e Cristiano pelas discussões, conversas, ajudas e convívio diário durante a realização desta tese.

Aos colegas de laboratório, Ivan, Marcelo e Mosquera pelo companheirismo durante este período.

Aos funcionários Alcides, Selma, e, especialmente, Jorge L. Pires, Maria del Carmem e Aparecida do Carmo, pelo apoio técnico e serviços prestados.

Aos Profs. Jaime e Lunazzi, pelas ajudas, discussões e convívio agradável.

Ao Prof. Agnaldo Freschi pelos conhecimentos transmitidos durante o período do meu estágio de iniciação científica.

Aos Profs. Mario B. de Moraes, Maurício U. Kleinke e Mônica A. Cotta, pela utilização dos equipamentos de AFM e perfilômetro, disponíveis em seus laboratórios. As professoras Margarita Cardona e Annette Gorenstein pelo auxílio na montagem do sistema de eletroformação.

Aos Srs. Bruno Raffaelli Júnior, Marcelo Machado e Antônio Machado pelos testes realizados na Sonopress/São Paulo.

Ao Sr. Sérgio Nobre por toda a atenção e dedicação dispensadas na etapa de injeção realizada na Optovac/Osasco, agradeço também pelas discussões sobre a importância da física no desenvolvimento científico e sobretudo tecnológico do Brasil.

Aos meus pais, pelo exemplo de vida e pela motivação e incentivos dedicados desde os tempos da graduação. As minhas irmãs Fabiana e Flávia, e a minha sobrinha Mariana, pelo convívio, zelo e paciência dispensados ao longo destes anos.

Agradecimentos especiais a minha noiva, Renata, por toda compreensão e amor compartilhado.

Ao meu amigo Adriano sempre disposto a conversas e aconselhamentos.

Ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP).

À todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Esta tese trata do desenvolvimento de processos de replicação de elementos ópticos difrativos. Este processo pode ser dividido em três etapas: gravação do elemento óptico matriz, confecção do molde e obtenção das réplicas. O estudo conduzido foi baseado em dois tipos de elementos: matrizes de microlentes e redes de difração holográficas. As matrizes destes elementos foram gravadas em fotorresinas utilizando-se a técnica de fotogravação e amolecimento da resina, para o caso das microlentes e exposições holográfica para gravação das redes de difração com relevos sub-micrométricos. A partir destas estruturas foram confeccionados moldes em Níquel dos elementos, através de um sistema de eletroformação montado em nosso laboratório durante esta tese. As réplicas foram obtidas em equipamentos de injeção de plástico disponíveis em empresas do ramo fonográfico (Sonopress) e produção de lentes (Optovac).

Em cada etapa, dos processos os perfis em relevo das estruturas foram sistematicamente caracterizadas através de medidas de perfilometria, microscopias eletrônica de varredura (SEM) e microscopia de força atômica (AFM) assim como foram realizadas medidas das propriedades ópticas das matrizes e réplicas. Os resultados destas medições comparativas permitiram estabelecer as características dos perfis em que se pode garantir a fidelidade das réplicas.

Os avanços obtidos durante o desenvolvimento desta tese, tanto nos processos de replicação de elementos difrativos quanto na fabricação de micro-estruturas metálicas, aproximam os resultados da pesquisa desenvolvida na universidade do setor produtivo.

Abstract

The replication of diffractive optical elements is the subject of this thesis. The replication can be divided in three steps: the recording of the matrix optical element, the electroforming of the stamper and the manufacture of replicas. This study was based in two types of elements: microlenses array and holographic diffraction gratings. The microlenses arrays were recorded in photoresist by using photolithographic and melting resist techniques, while the diffraction gratings were recorded using holographic exposures. Starting from these structures, the Nickel stampers have been formed using an electroforming system mounted in our laboratory during this thesis. The replicas were manufactured in injection molding systems of a phonographic company (Sonopress) and of a lens manufacture (Optovac).

In each steps of the process, the relief profiles have been measured by profilometry, scanning electronic microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The diffraction efficiencies of both matrix and replicas were also measured. The results of the measurements allowed to establish the profile characteristics that can be accurately replicated through this process.

The development achieved in this thesis, in both replication processes and in the manufacture of metallic micro-structures, approach the results of the research developed in the university to the market.

Índice.

1 Introdução	10
1.1 Referências	12
2 Revisão dos Processos de Replicação	13
2.1 Eletroformação do Molde Metálico.....	14
2.2 Prensagem.....	15
2.3 Moldagem.....	16
2.4 Injeção de Plástico	16
2.5 Tecnologia LIGA.....	18
2.6 Referências	18
3 Sistema de Eletroformação	20
3.1 Montagem do Sistema de Eletroformação.....	20
3.1.1 Preparação da Solução Eletrolítica.....	21
3.1.1.1 Reações Químicas durante a Eletroformação	21
3.1.2 Condições de Operação.....	22
3.2 Preparação do Cátodo (Matriz).....	25
3.2.1 Construção da Célula Catódica	26
3.3 Medida da Taxa de Deposição.....	28
3.4 Confecção dos Moldes.....	29
3.5 Referências	30
4 Confecção e Replicação de Microlentes	32
4.1 Processo de Fabricação das Matrizes de Microlentes.....	32
4.1.1 Preparação dos Filmes de Fotorresina AZ-1518.....	33
4.1.2 Máscaras Utilizadas na Fotogravação	34
4.1.3 Fotogravação	34
4.1.4 Amolecimento da Fotorresina	35
4.2 Confecção dos Moldes Metálicos.....	36
4.3 Obtenção das Réplicas via Injeção de Plástico.....	36
4.4 Caracterização das Matrizes, Moldes e Réplicas.....	37
4.4.1 Microscopia Eletrônica	38
4.4.2 Microscopia Interferométrica.....	40

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

4.4.3 Perfilometria.....	42
4.4.3.1 Medida das Matrizes.....	42
4.4.3.2 Medida dos Moldes.....	44
4.4.3.3 Medida das Réplicas.....	46
4.5 Referências.....	47
5 Confeção e Replicação de Redes de Difração Holográficas....	48
5.1 Gravação e Caracterização Óptica das Matrizes em Fotorresina.....	49
5.1.1 Gravação Holográfica das Redes de Difração.....	49
5.1.2 Medida dos Espectros de Difração.....	53
5.2 Comparação das Matrizes × Moldes Metálicos.....	56
5.2.1 Medidas SEM.....	56
5.2.2 Medidas AFM.....	57
5.3 Obtenção das Réplicas pelo Processo de Fabricação de CD's.....	60
5.3.1 Caracterização das Réplicas.....	64
5.3.1.1 Microscopia AFM.....	64
5.3.1.2 Espectros de Difração das Réplicas.....	67
5.4 Referências.....	69
6 Estruturas Metálicas Resultantes da Associação das Técnicas de Fotogração e Eletrodeposição.....	71
6.1 Eletrodeposição Seletiva.....	71
6.2 Fitas Metálicas.....	72
6.3 Furos Micrométricos e Sub-micrométricos.....	75
6.3.1 Micro-furos.....	75
6.3.2 Arranjo de Furos Sub-micrométricos.....	78
6.4 Canais Sub-micrométricos.....	80
6.5 Referências.....	82
7 Conclusões e Perspectivas.....	83

Capítulo 1.

Introdução.

Elementos Ópticos Difrativos (DOE) são estruturas muito finas gravadas em relevo, ou na forma de variações do índice de refração no volume de um filme, projetadas para que a luz difratada tenha um comportamento pré-determinado. Desta forma, estes elementos podem desempenhar uma ampla gama de funções ópticas tais como separar a composição espectral da luz incidente [1], funcionar como lentes [1], ou ainda gerar padrões luminosos arbitrários tais como arranjos de pontos luminosos [1] [2], difusores [1] ou hologramas gerados por computador [1].

Quando as dimensões destas estruturas são da ordem ou muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, chamadas respectivamente de região de ressonância e de sub-comprimento de onda, a difração varia com a polarização da luz incidente [1]. Esta propriedade pode ser utilizada para fabricação de elementos que alteram o estado de polarização da luz incidente tais como polarizadores [3], lâminas de onda [4] e divisores de polarização [5] [6].

Devido ao grande potencial de aplicações destes elementos, assim como ao seu peso e tamanho reduzidos, nos últimos anos tem crescido muito o interesse comercial em elementos difrativos. Em particular, elementos em relevo possuem uma vantagem adicional pois podem ser replicados [7], reduzindo significativamente o custo de produção.

O Grupo de Óptica Difrativa do Laboratório de Óptica/IFGW/Unicamp tem desenvolvido pesquisas em elementos ópticos difrativos na região de ressonância e sub-comprimento de onda. Este desenvolvimento vai desde o projeto (utilizando-se teorias rigorosas de difração [1]

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

), sua confecção em fotorresina utilizando exposições holográficas, até a caracterização de suas propriedades ópticas. Este assunto já foi tema de teses e artigos recentes produzidos pelo grupo [6] [8] . Embora existam diversos grupos de pesquisa no mundo que possam realizar cálculos destes elementos de polarização, somos um dos poucos lugares onde além dos cálculos podemos confeccionar e caracterizar os elementos projetados. Entretanto, para que estes elementos possam se tornar comercialmente viáveis, é necessário baratear seu custo empregando se processos de replicação [7] .

Embora existam atualmente empresas que repliquem elementos difrativos [9] , a replicação de elementos de polarização nunca foi explorada comercialmente. Isto ocorre por dois motivos: primeiro porque estes elementos ainda são muito recentes (será realizada este ano a primeira conferência específica sobre estes elementos de polarização <http://physics.joensuu.fi/icopo/>) e segundo porque as propriedades de polarização são fortemente dependentes da forma do perfil em relevo, exigindo para isto processos de replicação de alta fidelidade.

Desta forma, o objetivo desta tese de mestrado é o estudo e o desenvolvimento de processos de replicação de estruturas em relevo que permitam a replicação de estruturas com alta frequência espacial (da ordem ou menores que o comprimento de onda) com a finalidade de viabilizar a replicação de elementos difrativos de polarização.

O processo de replicação consiste basicamente em três etapas: a gravação da matriz em fotorresina, a confecção de um molde metálico (que se constitui num negativo em relevo da matriz) e finalmente o uso de técnicas apropriadas para obtenção das réplicas em plástico. Durante esta tese, a gravação das matrizes em fotorresina foi feita utilizando-se o processo de gravação holográfica já existente no laboratório. Para a confecção do molde metálico, entretanto, foi necessário montar, desde o início, um sistema de eletroformação de níquel, assim como desenvolver e encontrar as condições ótimas de operação deste sistema. Por outro lado, a obtenção das réplicas por injeção de plástico requer equipamentos de grande porte, mais voltados para a produção em massa, por este motivo, esta parte do processo foi desenvolvida em parceria com duas empresas: a Sonopress-Rimo -Indústria e Comércio Fonográfica Ltda/São Paulo (fabricante de CD's e DVD's) e Optovac/Osasco (fabricante de lentes).

Esta dissertação de Mestrado está dividida da seguinte forma: No Capítulo 2 é feito um resumo da revisão bibliográfica sobre os tipos de processos de replicação. O Capítulo 3 é

dedicado ao sistema de eletroformação montado no laboratório. No Capítulo 4 é descrito o processo completo de replicação de matrizes de microlentes. Embora as dimensões destas microlentes sejam muito maiores do que a das estruturas pretendidas, por serem mais facilmente mensuráveis, elas serviram como ponto de partida para teste e montagem de todo o processo de replicação. O Capítulo 5 é dedicado essencialmente ao objetivo da tese que é a gravação e replicação de estruturas holográficas em relevo. A disponibilidade, a partir da montagem do processo de eletrodeposição, combinada às facilidades do processo de fotografações holográficas, já existentes, abriram novas possibilidades para confecção de estruturas metálicas submicrométricas e nanométricas. Um conjunto de estruturas exemplificando estas possibilidades é apresentado no Capítulo 6.

1.1 Referências.

- [1] J. W. Goodman, "Introduction to Fourier Optics", second edition (1996), Mac-Graw Hill.
- [2] T. Suhara and H. Nishihara, "Integrated optics components and devices using periodic structures", IEEE J. Quantum Elet., QE-22, 845, (1986).
- [3] B. Schnabel, E-B Kley, and F. Wyrowski, "Study on polarizing visible light by sbwavelength-period metal-stripe gratings," Opt. Eng. 38, 220-226 (1999).
- [4] L. Cescato. E. Gluch and N. Streibl, "Holographic Quarter-Wave Plate", Applied Optics, 29, 3286 (1990).
- [5] M. Schmitz, R. Brauer and O. Bryngdahl, "Grating in the resonance domain as polarizing beam splitters", Opt. Let., 20, 1830, (1995).
- [6] L. L. Soares and L. Cescato, "Metallized photoresist grating as polarizing beam-splitter", submitted to Applied Optics (2001).
- [7] M. T. Gale, "Replication techniques for diffractive optical elements" Microeletronic Engineering, 34, 321-339 (1997).
- [8] L. L. Soares, "Projeto e caracterização de componentes ópticos difrativos de alta frequência espacial", Tese de Mestrado, IFGW – UNICAMP, julho de 1999.
- [9] www.gratinglab.com

Capítulo 2.

Revisão dos Processos de Replicação.

Processos de replicação são amplamente empregados na indústria fonográfica, desde os discos de vinil até os atuais CD's e DVD's. Neste processo, os custos são reduzidos significativamente uma vez que as réplicas são obtidas a partir de uma única matriz, mesmo que a fabricação desta matriz seja complicada e dispendiosa. Atualmente, as tecnologias envolvidas neste processo são capazes de replicar estruturas de dimensões sub-micrométricas em áreas de alguns cm².

Aproveitando o conhecimento e os processos desenvolvidos na indústria fonográfica, sistemas micro-mecânicos e elementos ópticos difrativos gravados em relevo podem ser replicados com técnicas semelhantes.

O processo de replicação se inicia com a obtenção de um molde metálico a partir da estrutura em relevo original chamada de matriz. O molde metálico é construído utilizando-se um processo de eletroformação sobre a estrutura em relevo, gerando uma peça metálica com relevo complementar ao da estrutura original. Em alguns casos especiais pode-se confeccionar o molde em “wafers” de silício (por fotogravação e corrosão). Um esquema geral do processo de replicação é mostrado na Figura 1.

Uma vez obtido o molde, as réplicas podem ser obtidas por diferentes técnicas [10] [11] [12] : prensagem (“hot embossing”), injeção de plásticos (“injection molding”) [13] ou moldagem (casting) dependendo da resolução ou qualidade desejada para as réplicas. Os detalhes de cada processo específico dependem das dimensões e da razão de aspecto

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

(altura/largura) da estrutura a ser gravada. Quanto menores as dimensões e maior a razão de aspecto, maiores são as dificuldades em se obter fidelidade na réplica.

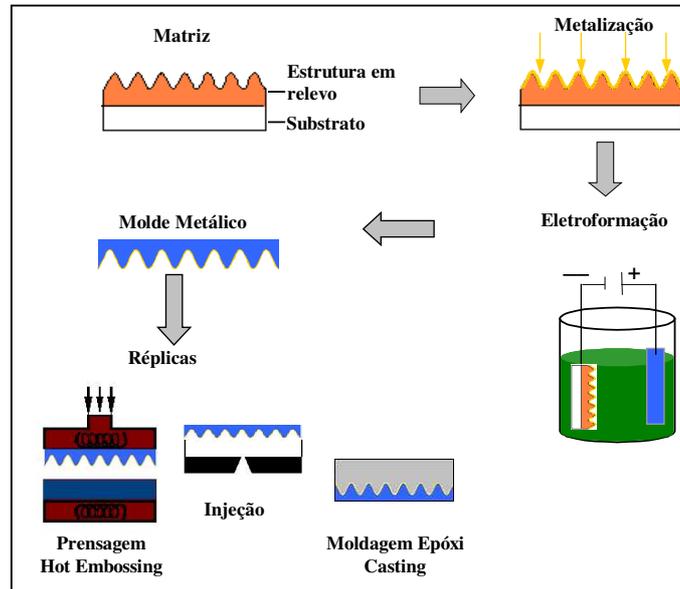


Figura 1: Esquema das etapas envolvidas no processo de replicação. Uma vez gerada a estrutura em relevo (matriz), um molde é confeccionado por eletroformação. As réplicas podem ser obtidas por diferentes técnicas, como prensagem, moldagem e injeção de plásticos.

2.1 Eletroformação do Molde Metálico.

A *eletrodeposição* ou *galvanoplastia* é um processo muito utilizado para tratamento de superfícies e deposição de camadas metálicas [14]. Neste processo uma camada metálica é depositada sobre uma determinada peça por um processo eletro-químico. A *eletroformação* [14] é o termo empregado quando se utiliza a eletrodeposição de camadas muito espessas e auto-sustentadas para confecção de peças metálicas ou moldes metálicos. Esta técnica é utilizada na indústria eletrônica (fabricação de circuitos impresso), na indústria fonográfica (confecção de matriz para discos e CD's), para preenchimento de fissuras em peças mecânicas, confecção de guias de ondas, confecção de moldes para injeção de plástico ou borracha, etc. Embora existam processos de deposição de camadas metálicas, puramente químicos (conhecidos como “electronless” [12]), as taxas de deposição alcançadas por estes métodos são bem menores que as obtidas por processos eletro-químicos. Além disso, devido às tensões mecânicas dos filmes depositados estes métodos não são apropriados para deposição de camadas espessas como as necessárias para fabricação de moldes.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Entre os diversos metais que podem ser eletrodepositados, os banhos a base de níquel são mais apropriados para aplicações que requerem resolução, resistência mecânica e baixa tensão na camada metálica. Existem diferentes tipos de banhos para eletroformação de níquel, como por exemplo o banho tipo Watts, Ni-Cr, Ni-Zn, etc [14] [15]. Entre eles, o banho tipo Watts (também conhecido como níquel fosco) e o banho a base de sulfamato de níquel são os mais utilizados na confecção de moldes e matrizes. Os banhos tipo Watts (a base de sulfato de níquel) foram largamente utilizados na indústria fonográfica gerando as matrizes utilizadas na prensagem dos discos de vinil. As principais desvantagens apresentadas pelos banhos à base de sulfato de níquel são [14] [16]: a aspereza e a baixa densidade de corrente catódica $\rho_{\text{cát}}$ utilizada na eletroformação ($\rho_{\text{cát}} < 16 \text{ A/dm}^2$). Por sua vez, os banhos a base de sulfamato de níquel [14] geram depósitos com menor aspereza e stress, além disso, a eletroformação pode ser feita com uma maior densidade de corrente ($\rho_{\text{cát}} < 32 \text{ A/dm}^2$). Por estes motivos, o banho para eletroformação a base de sulfamato de níquel são utilizados em aplicações que requerem um maior refinamento do depósito eletroformado, por exemplo na confecção das matrizes utilizadas na produção de CD's.

2.2 Prensagem.

A técnica de “hot embossing” [10] [17] consiste na prensagem a quente do molde sobre um polímero, sendo os mais comuns, policarbonato, poliéster e PVC. O polímero e o molde são aquecidos, por exemplo, para a prensagem em policarbonato deve-se ter um aquecimento entre 160 e 175°C, acima da temperatura $T_g=144^\circ\text{C}$ (“glass transition temperature”) do policarbonato. A prensagem é uma técnica bastante utilizada na replicação de estruturas micrométricas [17] até estruturas com dimensões sub-micrométricas como redes de difração e hologramas comerciais. Atualmente existem sistemas capazes de prensar áreas de algumas dezenas de cm^2 com uma velocidade de cerca de 1m/s, o que faz desta técnica o método mais barato para a obtenção de réplicas [10]. Apesar destas vantagens (custo e tempo reduzidos), a resolução da técnica de prensagem limita-se à fabricação de estruturas sub-micrométricas com baixa razão de aspecto.

2.3 Moldagem.

A moldagem (casting) [10] [11] [18] [19] [20] permite a replicação com alta resolução de estruturas sub-micrométricas. Redes de difração para espectroscopia e redes para monocromadores são exemplos de estruturas que podem ser replicadas por moldagem. A obtenção de réplicas por esta técnica inicia-se com a deposição de uma camada desmoldante sobre o molde. O passo seguinte é a deposição de uma resina líquida, geralmente resinas epóxi ou PMMA (polimetil-metacrilato), sobre o molde. Em geral, estas resinas são curadas com luz ultra-violeta (UV), existindo, entretanto resinas epóxi que curam termicamente. Após a cura, a resina pode ser separada do molde. Nesta etapa, a camada desmoldante atua como uma interface permitindo a separação sem gerar danos a superfície. Na resina fica gravado um relevo semelhante ao do componente original. A resolução deste processo está intimamente ligada as propriedades da resina e do desmoldante utilizados. A resina deve ser fluida o suficiente para preencher o relevo do molde. Por sua vez, o desmoldante deve ser eficiente o bastante para promover a separação mas a camada depositada sobre o molde deve ser fina e uniforme o suficiente para não influenciar na moldagem.

Apesar da boa resolução e fidelidade da réplica, o tempo (principalmente quando se utiliza resina epóxi térmica) e custos envolvidos neste processo são altos quando comparados aos custos do processo de replicação por injeção ou prensagem. Assim, para aplicações que não exigem altíssima resolução, ou utilizem estruturas com pequena razão de aspecto as técnicas de prensagem ou injeção de moldes são mais atrativas.

2.4 Injeção de Plástico.

A técnica de injeção de plásticos é amplamente empregada na confecção de micro-estruturas[10] [11] [12] [13] , principalmente para replicação de estruturas binárias. Os CD's são um exemplo típico de estruturas binárias obtidas por injeção. Neste caso, o "pit" (estrutura binária em relevo) possui cerca de 500 nm de largura e cerca de 125nm de profundidade com separação entre pistas de 1,6 μm . Os DVD's apresentam resolução ainda maior com "pit" de 250 nm de largura, separação entre pistas de 740 nm e mesma profundidade, cerca de 125 nm. Esta profundidade correspondente a $\lambda/4n$ onde n é o índice de refração do policarbonato, e $\lambda=750\text{nm}$ é o comprimento de onda do laser utilizado na leitura. A Figura 2 mostra uma

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

fotografia de microscopia eletrônica (feita no nosso laboratório) das informações (“pits”) gravadas num DVD.

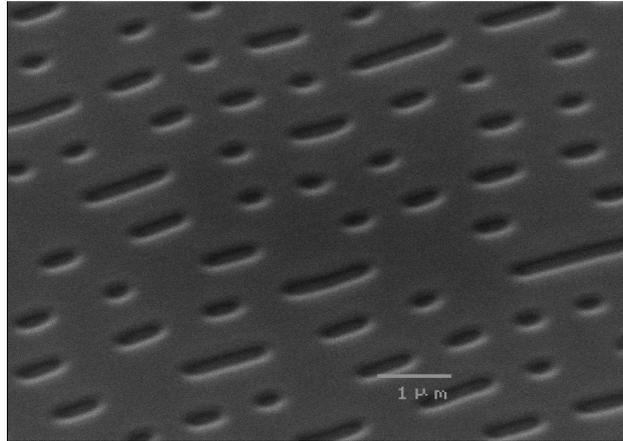


Figura 2: Microscopia eletrônica mostrando a seqüência de "pits" gravadas num DVD.

A obtenção de réplicas por esta técnica consiste na injeção de um plástico - aquecido a temperaturas superiores a T_g - em alta pressão sobre o molde. O molde é previamente fixado numa cavidade que delimita a área e a espessura, conseqüentemente o volume do material injetado. As características de resolução deste processo estão ligadas a características do material (como a viscosidade) e a condições de injeção (pressão, tempo de injeção, tempo e pressão de resfriamento). Por exemplo, para a confecção de CD's o policarbonato é aquecido a 330oC e injetado a 1400bar, o resfriamento do material dura em torno de 2s variando-se a pressão na cavidade de injeção para 470bar. Em geral, as estruturas sub-micrométricas replicáveis por esta técnica limitam-se a razões de aspecto menores que 1:1[10] . No entanto, estruturas micrométricas são replicadas com boa fidelidade [12] e repetibilidade [11] .

Os inconvenientes apresentados por esta técnica são as limitações dimensionais (razão de aspecto $< 1:1$ para estruturas sub-micrométricas) e custos envolvidos, elevados principalmente pelo alto preço das máquinas utilizadas na injeção. Em comparação com as técnicas de moldagem e hot embossing, a injeção apresenta um custo intermediário [10] : hot embossing $<$ injeção $<$ moldagem.

2.5 Tecnologia LIGA.

A tecnologia LIGA [12] [17] [18] [21] é um termo bastante utilizado em micro-mecânica. O termo LIGA, originário do alemão, significa Litografia (Lithography), Eletroformação (Galvanofornung) e moldagem (Abformtechnik) ou seja, esta tecnologia envolve etapas semelhantes às empregadas na indústria de CD's e nos processos de replicação de elementos ópticos. No entanto, aqui, as dimensões envolvidas são ordens de grandeza maiores. Para a fabricação de micro-componentes mecânicos, como por exemplo micro-engrenagens, utilizam-se filmes de fotorresina bastante espessos (cerca de 100 μ m). Espessuras tão altas constituíram uma dificuldade no início do desenvolvimento da tecnologia LIGA, pois as fotorresinas desenvolvidas para microeletrônica não atingiam esta espessura. Entretanto, atualmente existem fotorresinas especialmente desenvolvidas para aplicações em micro-mecânica como a resina SU-8 [12] que podem formar filmes tão espessos e com resistência mecânica suficiente para confeccionar estruturas com razões de aspecto de até 150:1. Por outro lado, a fotogração em filmes espessos requer o uso de fontes de radiação de alta energia (pouca absorção) e com baixa difração na máscara. Por estes motivos, os primeiros grupos de pesquisa em tecnologia LIGA surgiram nos laboratórios síncrotron, onde se utiliza raio-X para a fotogração de uma máscara metálica. Atualmente, como o avanço e refinamento dos materiais fotossensíveis, é possível utilizar radiação UV na fotogração gerando estruturas com elevada razão de aspecto (100:1) e paredes verticais [12] . Uma vez obtida a micro-estrutura em fotorresina pode-se confeccionar a partir dela um molde metálico e, a partir deste, gerar réplicas pelas 3 técnicas de discutidas anteriormente. A escolha da técnica para a obtenção da réplica deve levar em conta as características da estrutura, a resolução e limitações de cada técnica.

2.6 Referências.

- [10] M. T. Gale, "Replication techniques for diffractive optical elements" *Microelectronic Engineering*, 34, p.321-339 (1997).
- [11] J. Anagnostis, S. Payett, D. Rowe; "Replication of high fidelity surface relief structures"; *Aspe 1999 Spring Topical Meeting*.
- [12] M. Madou, "Fundamentals of Microfabrication", CRC PRESS (1997).

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

- [13] F. Nikolajeff, S. Jacobsson, S. Hard, A. Billman, L. Lundbladh, C. Lindell; “Replication of continuous-relief diffractive optical elements by conventional Compact Disc injection-molding techniques”; *Applied Optics*, vol. 36, p.4655 (1997).
- [14] P. Spiro, “Electroforming: a comprehensive survey of theory, practice and commercial applications”, 2^o edition, Robert Draper LTD (1971).
- [15] P. C. A. Oliveira, N M. Fernandes, “Fundamentos de Eletrólise e Eletrodeposição”, ETECAP (2001).
- [16] H. T. Yeh, “Fabrication and cooling test of high-aspect-ratio electroplated micro channels”, University of Califórnia, Master thesis (1998).
- [17] H. Becker, U. Heim; “Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures”, *Physical A Sensors and Actuators*, vol.83, p. 130-135 (2000).
- [18] K. H. Brenner, et al, “Application of three-dimensional micro-optical components formed by lithography, electroforming and plastic molding.”, *Applied Optics*, vol. 32, n. 32, p.6464-6469 (1993).
- [19] E. Loewen, C. Palmer; “Diffraction Grating Handbook”; Richardson Grating Laboratory, 4ed, www.gratinglab.com.
- [20] J. Jahns, et al, “Replication of diffractive microoptical elements using a PMMA molding technique.”; *Optik*, Vol. 89, No. 3, p.98-100 (1992).
- [21] A. M. Morales, L. A. Domeier, M. Gonzales, J. Hruby; “Replication of high aspect ratio microstructures in plastics, metals and ceramics” Sandia National Laboratories, comunicação encontrada no site http://www.ca.sandia.gov/liga/process_archives.html.

Capítulo 3.

Sistema de Eletroformação.

3.1 Montagem do Sistema de Eletroformação.

A parte inicial deste trabalho de mestrado consistiu na montagem e operação de um sistema de eletroformação de Ni para a confecção dos moldes. O sistema montado em nosso laboratório está mostrado na Figura 3 sendo constituído pela célula eletrolítica (banho e eletrodos), por uma placa quente, uma bomba que promove a circulação e agitação da solução, uma fonte de tensão e instrumentos auxiliares na operação e manutenção do banho. Na célula eletrolítica encontram-se o cátodo, o ânodo e a solução eletrolítica (banho).

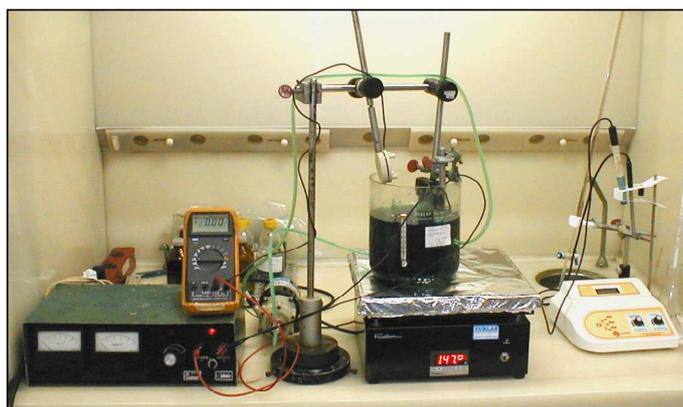


Figura 3: Sistema montado para a eletroformação de níquel. Este sistema é composto por uma célula eletrolítica, uma placa quente, um sistema de agitação e circulação da solução e uma fonte de tensão. Outros instrumentos como o multímetro digital e o ph-medro são utilizados na operação e manutenção do banho.

3.1.1 Preparação da Solução Eletrolítica (Banho).

Devido as suas propriedades, concluímos que o banho a base de sulfamato de níquel é o mais indicado para confecção das matrizes dos elementos ópticos difrativos.

Em nosso caso, devido as limitações de espaço e custo dos produtos, utilizamos um banho com um volume de 2l, cuja composição [14] [23] está mostrada na Tabela 1. Os produtos químicos utilizados no banho foram comprados na Surtec do Brasil Ltda. A solução é preparada diluindo os produtos químicos, nas suas devidas concentrações, em água deionizada. O Sulfamato de Níquel $[Ni(NH_2SO_3)_2]$ é a principal fonte de íons metálicos que serão depositados no cátodo. O Cloreto de Níquel $[NiCl_2 \cdot 6H_2O]$ sede alguns íons de níquel para a solução, mas sua principal função é fornecer íons cloreto que promovem a corrosão anódica, [15] auxiliando na manutenção do teor de níquel metálico na solução. Além disso, a presença de íons cloreto aumenta o valor máximo da densidade de corrente catódica [15] [25]. O Ácido Bórico exerce a função de tampão na solução evitando variações bruscas do ph principalmente na interface solução – cátodo, denominada filme catódico.

<i>Banho a base de Sulfamato de Níquel</i>		
<i>Componente</i>	<i>Faixa de Concentração</i>	<i>Ótimo</i>
Sulfamato de Níquel $Ni(NH_2SO_3)_2$	300 a 375 g/l	340 g/l
Cloreto de Níquel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	7,5 a 22,5 g/l	15 g/l
Ácido Bórico H_3BO_3	30 a 45 g/l	38 g/l

Tabela 1: Composição do banho para eletroformação a base de sulfamato de níquel.

3.1.1.1 Reações Químicas durante a Eletroformação.

Aplicando-se uma diferença de potencial elétrico entre o cátodo e o ânodo inicia-se o processo de eletrólise. No ânodo ocorre a reação de oxidação do ânion cloreto, promovendo a corrosão anódica. No cátodo ocorre a reação de redução do íon metálico [15] [26] :



Além desta reação que descreve o depósito do níquel metálico, outras duas reações envolvendo o hidrogênio são relevantes neste processo [26]. A primeira descreve a formação de gás hidrogênio na superfície catódica:



Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

neste caso, o gás hidrogênio é formado a partir da redução dos íons hidrogênio. A segunda reação diz respeito à dissociação da água:



Deste conjunto de reações podemos verificar que o banho não tem 100% de eficiência, pois parte do potencial elétrico aplicado é consumido na formação de gás hidrogênio (2) dissociação da água (3). A partir da reação 3 podemos verificar que durante o processo de eletroformação ocorre a formação de OH^- , o que resulta num aumento do ph da interface cátodo – solução. Neste sentido, o ácido bórico atua completando os íons de hidrogênio no filme catódico mantendo o ph local equilibrado.

3.1.2 Condições de Operação.

Alguns parâmetros são importantes na utilização, controle e manutenção do banho e devem receber uma atenção especial. A operação do banho de eletroformação provoca alterações nas concentrações iniciais dos componentes químicos que podem ser tão fortes a ponto de inviabilizar o próprio processo de eletroformação. Estas alterações são mais significativas quanto menor o volume do banho. A análise e medida das concentrações de cada componente do banho devem ser realizadas periodicamente seguindo os procedimentos de titulação encontrados no Manual Técnico Surtec [23] . A operação do banho fora das especificações gera eletrodepósitos com alta porosidade. A Figura 4 exemplifica a formação de um eletrodepósito onde percebe-se uma grande granulação, neste caso o banho operava com a concentração de ácido bórico e o teor de íons metálicos abaixo das condições ideais.

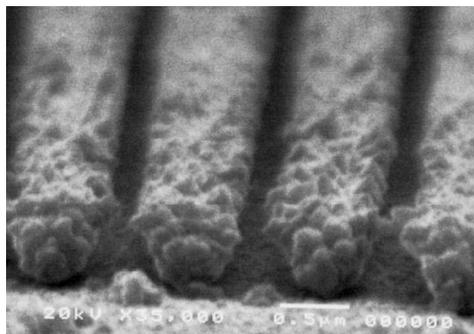


Figura 4: Exemplo de estrutura de Ni eletroformada com o banho operando com as concentrações de ácido bórico e íons metálicos abaixo das condições ideais. Nota-se a presença de uma grande granulação do eletrodepósito.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Durante o desenvolvimento deste trabalho de mestrado, analisamos a operação do banho visando obter parâmetros que otimizem a sua utilização:

- PH: O ph do banho é mantido numa faixa [23] [16] de 3,0 a 5,0 sendo 4 seu valor ótimo. O monitoramento do ph permite acompanhar as variações na composição do banho. Em nosso caso, monitoramos o ph do banho freqüentemente através de um ph-metro Quimis modelo Q-400A. Variações bruscas e aumento do ph indicam o decréscimo da concentração de sais de ácido bórico na solução. A redução do ph indica o decréscimo da concentração do cloreto de níquel na solução, conseqüentemente menor corrosão dos anodos. A correção do ph do banho pode ser feita com a adição de dois compostos [16] : para aumentar o ph de 0,1 adiciona-se 0,04g/l de carbonato de níquel; para reduzir o ph do banho de 0,1 acrescenta-se 0,06g/l de ácido sulfâmico.
- Temperatura: Operamos o banho a uma temperatura de 50°C. Variações na temperatura em torno de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ não alteram de maneira significativa as propriedades do depósito [23] . Baixas temperaturas produzem depósitos com uma maior dureza, sendo que para altas temperaturas ocorre o inverso [15] . O efeito mais significativo da temperatura é sentido na condutividade da solução. Temperaturas mais altas necessitam de uma menor tensão para manter uma determinada corrente [15] . Além de promover a homogeneidade da solução, o aquecimento do banho é fundamental para a dissolução dos sais de ácido bórico auxiliando a manutenção do ph no filme catódico.
- Agitação: Na nossa montagem, a agitação é feita através de uma bomba (Figura 3) que promove a circulação da solução. A agitação desempenha diversas funções. Além de promover a homogeneidade da solução, a agitação é responsável pela reposição dos sais de ácido bórico na região do filme catódico. A agitação também desempenha a função de expelir as bolhas de gás hidrogênio formado, segundo as reações 2 e 3, sobre o filme catódico. Quando não expelidas, as bolhas de hidrogênio produzem uma porosidade no eletrodepósito comumente conhecida como “pitting” (Figura 5). Além de gerar um filme rugoso, a presença de bolhas de hidrogênio prejudica a qualidade do eletrodepósito reduzindo a fidelidade, no caso de moldagem, e diminuindo a resistência mecânica da camada de níquel. Um exemplo do dano causado pela formação de pitting na camada eletroformada pode ser visto na estrutura mostrada na Figura 6.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

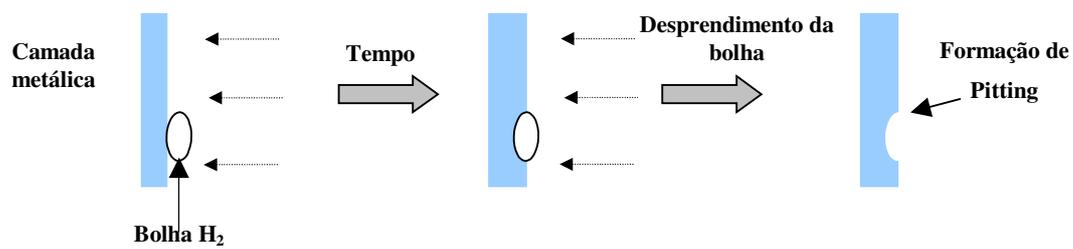


Figura 5: Formação de “pitting” devido as bolhas de gás hidrogênio que se formam sobre o filme catódico.

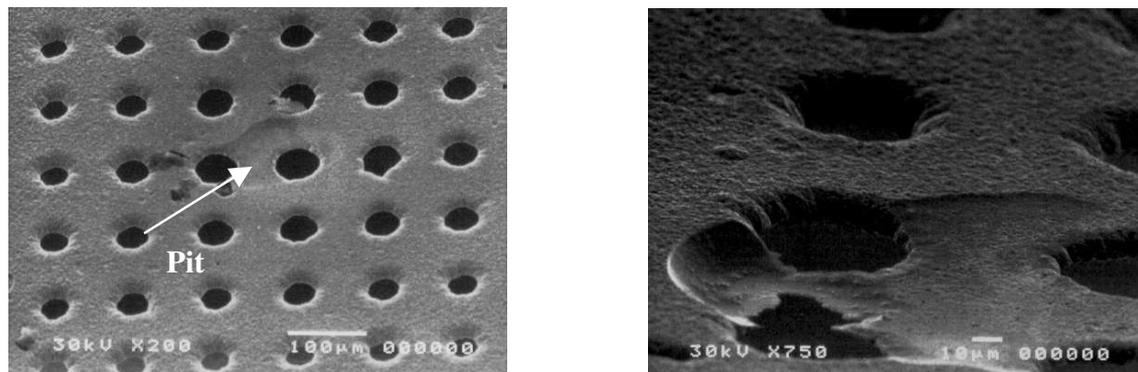


Figura 6: Defeitos gerados pela presença de bolhas de hidrogênio na camada eletroformada.

- **Ânodos:** Nossa montagem utiliza dois ânodos de níquel eletrolítico apropriados para este tipo de aplicação. A área anódica resultante é $1,3 \text{ dm}^2$. Esta área anódica foi avaliada experimentalmente visando garantir uma correta corrosão dos ânodos e conseqüente reposição dos íons de níquel na solução. No entanto, a operação do nosso banho provoca uma lenta redução do pH devido a uma pequena diferença na reposição dos íons de níquel (redução do teor de níquel metálico). Esta variação do pH não é prejudicial à operação do banho podendo ser compensada com a adição de carbonato de níquel. A disposição dos ânodos também foi avaliada. Visando depositar camadas de níquel com boa homogeneidade determinamos uma configuração onde os ânodos são dispostos formando um ângulo de 90° entre si. A posição relativa dos ânodos em relação ao cátodo e ao fluxo da solução é esquematicamente detalhado na Figura 7. Outro detalhe considerado diz respeito ao revestimento dos ânodos. Durante a corrosão anódica algumas partículas sólidas (“pedaços” do ânodo ou impurezas) podem se desprender do ânodo. Estas partículas, insolúveis na banho podem se incorporar ao eletrodeposição causando aspereza e pitting num processo semelhante ao mostrado na Figura 5 (substituindo a bolha de H_2 pelo composto insolúvel). Para solucionar este problema, os

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

ânodos imersos no banho são revestidos com um papel filtro que impede a passagem de partículas sólidas.

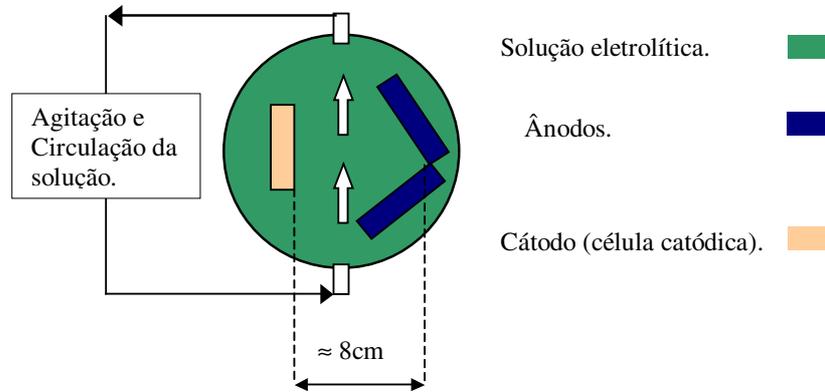


Figura 7: Representação esquemática da vista superior da célula eletrolítica ilustrando a posição dos eletrodos e o sentido do fluxo da agitação.

3.2 Preparação do Cátodo (Matriz).

Uma vez que os elementos ópticos são gravados em fotorresina sobre substrato de vidro (que são dielétricos), é necessário depositar uma camada metálica para que o mesmo possa ser utilizado como cátodo no processo de eletroformação. A escolha do metal a ser utilizado deve levar em conta um compromisso com a aderência ao elemento óptico e ao níquel. O metal deve ter uma aderência com a fotorresina e o substrato suficiente para receber o níquel durante a eletroformação. Por outro lado, a aderência com o níquel deve ser tal que permita o destacamento do molde do substrato sem que ocorram danificações no molde.

Segundo a literatura [10] [10], a prata depositada quimicamente é uma forma barata e eficiente de metalização do cátodo e amplamente utilizada em processos de fabricação de moldes com baixa exigência de resolução. Entretanto, para atender os requisitos do nosso processo e facilidades disponíveis em nosso laboratório, diferentes metais foram testados:

- Alumínio: O alumínio é altamente reativo com a solução sendo rapidamente removido. Além disso, a contaminação de alumínio [29] no banho causa aspereza e pites no eletrodepósito e redução do valor máximo de $\rho_{\text{cát}}$ que pode ser utilizada.
- Cromo: A aderência entre o cromo e o substrato de vidro com fotorresina é muito boa. Por outro lado, a aderência entre as camadas de cromo e níquel é pequena o que causa o destacamento da camada eletroformada durante o processo. A presença de cromo na solução [29] gera eletrodepósitos com maior aspereza além de reduzir a eficiência do banho.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

- **Níquel:** Alguns testes foram feitos com níquel evaporado termicamente sobre o componente em fotorresina. O níquel cumpre o compromisso de aderência entre as interfaces com a fotorresina e o com o depósito eletroformado. O níquel depositado por “sputtering” é utilizado no processo de fabricação de CD, em substituição à prata. No entanto, a evaporadora térmica que possuímos em nosso laboratório não é capaz de evaporar níquel sendo que para os testes realizados, a evaporação de níquel foi feita no laboratório de processos e dispositivos (LPD) no Departamento de Física Aplicada do IFGW/UNICAMP.
- **Ouro:** Os melhores resultados, foram obtidos utilizando-se a metalização do componente com ouro [10]. Esta camada de ouro é depositada via “sputtering” recobrando uniformemente a superfície. A espessura da camada de ouro depositada nesta aplicação é de aproximadamente **20nm**. A metalização com ouro atende aos requisitos de aderência com o elemento óptico e a camada de níquel de maneira muito eficiente. Durante o processo de destacamento do molde, a camada de fotorresina e a camada de ouro ficam aderidas ao níquel eletroformado.

Devido à rapidez e facilidade de deposição de ouro por “sputtering” no nosso laboratório, a homogeneidade do filme fino, e aos bons resultados obtidos, optamos pelo uso do ouro como material de metalização do elemento óptico para a confecção dos moldes.

3.2.1 Construção da Célula Catódica.

O desenvolvimento de uma célula catódica adequada ao processo de eletroformação foi fundamental para o desenvolvimento da técnica de moldagem de elementos ópticos. Alguns testes preliminares foram realizados fazendo-se primeiramente o contato elétrico com o elemento óptico metalizado através de um terminal do tipo “jacaré”. Neste caso, o contato elétrico ocorria em uma pequena área da amostra, o que acarreta em uma alta densidade de corrente local. Na região próxima ao contato a camada depositada era mais espessa do que no restante da amostra. Além disto, a alta densidade de corrente local danificava a camada de ouro rompendo o contato com o restante da amostra. Visando solucionar este problema desenvolvemos um “porta-amostra” onde o contato elétrico se dava de maneira uniforme numa maior superfície do substrato. Este porta-amostra possibilitou a deposição de camadas metálicas com maior uniformidade. Observamos variações máximas de 100 μ m entre a borda e o centro (num diâmetro de 2cm) de um eletrodepósito com espessura média de \approx 460 μ m. No entanto, a peça metálica (feita em cobre) utilizada como contato elétrico ficava imersa na

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

solução o que poderia gerar contaminação. Assim, um novo modelo de suporte (Figura 8) foi desenvolvido visando solucionar tais problemas. Esta célula catódica é constituída por:

- Contato elétrico: o item número 1 da Figura 8 é uma peça metálica de cobre revestido com ouro. Esta peça tem a finalidade de promover o contato elétrico com a amostra (elemento óptico metalizado). Na parte central existe uma janela onde um o-ring.
- O-ring: O desenho desta célula catódica inclui dois o-rings (item 2) que tem a função de evitar que a parte metálica entre em contato com a solução. O o-ring central delimita a região da matriz que entra em contato com a solução, conseqüentemente a área do molde.

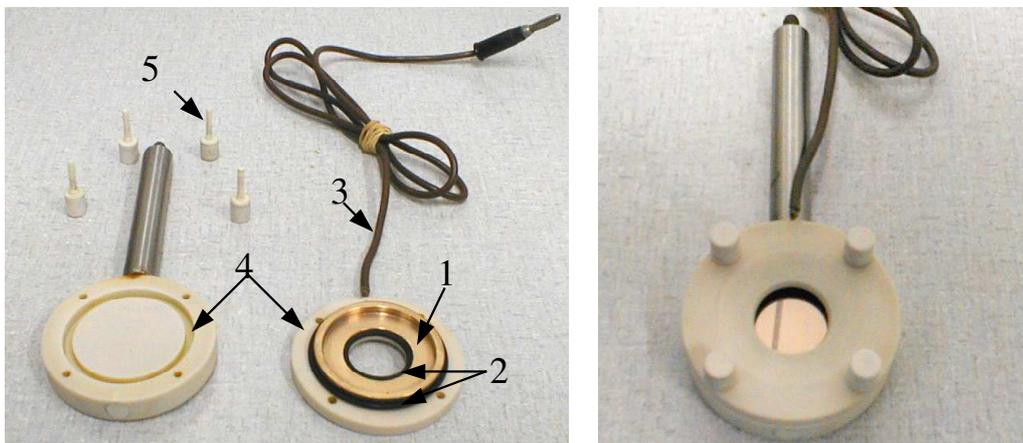


Figura 8: Célula catódica desenvolvida para a eletroformação dos moldes de elementos ópticos. a) detalhe dos componentes da célula, b) após a montagem. A área central, com 2cm de diâmetro, é a região da amostra que fica em contato com a solução recebendo o níquel metálico.

- Cabo elétrico: O fio de cobre é ligado por uma ponta a peça metálica, na outra extremidade um terminal tipo “banana” serve de conexão com a fonte de tensão (item 3).
- Corpo: o corpo da célula catódica (item 4) foi construído em PVC, material inerte a solução eletrolítica. Além de dar sustentação mecânica, o corpo evita o contato da peça metálica com a solução. A região central tem uma abertura circular com 2cm de diâmetro por onde ocorre o contato com a solução e o depósito da camada metálica de Ni;

A amostra é colocada sobre o o-ring central e durante a montagem é pressionada pelo corpo da célula catódica. Um pequeno aperto com os parafusos (item 5) é suficiente para que o corpo da célula pressione a amostra contra o contato elétrico e o o-ring central, a parte externa do corpo pressiona o o-ring externo completando a vedação. A Figura 8b mostra a

célula montada e pronta para ser imersa no banho para eletroformação (vide Figura 3 e Figura 7).

3.3 Medida da Taxa de Deposição.

Um dos parâmetros importantes no sistema de eletroformação é a taxa de deposição de níquel (espessura \times tempo) para diferentes valores de densidade de corrente catódica. Avaliamos esta taxa através da eletroformação de finas camadas sobre substratos de vidro metalizados com ouro. Após a eletroformação as amostras foram clivadas e as espessuras do eletrodepósito foram medidas utilizando-se um microscópio eletrônico SEM– (JEOL modelo JSM 5410). Embora existam outros métodos para realização desta medida, este método foi escolhido devido à disponibilidade deste equipamento no nosso próprio laboratório. Entretanto, este método permite a medida apenas de camadas menores que $5\mu\text{m}$ de espessura, porque devido à maleabilidade do níquel, camadas maiores não podem ser clivadas. Para realização destas medidas com perfilômetro é necessária a gravação de um degrau abrupto, introduzindo-se mais uma etapa no processo de medida.

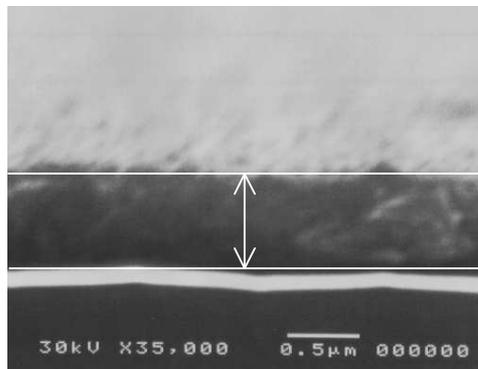


Figura 9: Microscopia eletrônica de uma camada de níquel eletroformada sobre um substrato de vidro metalizado com ouro. Neste caso, a camada foi eletroformada durante 240s com $\rho_{\text{cát}} = 1,6\text{A}/\text{dm}^2$ resultando em 620nm de espessura.

Além de ser uma característica fundamental do banho, a medida da taxa de deposição é de grande importância no depósito de camadas finas como as utilizadas nas aplicações descritas no Capítulo 6 deste texto. Um exemplo da medida de espessura em uma imagem SEM está mostrada na Figura 9.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Diferentes camadas foram eletroformadas variando-se o tempo e a densidade de corrente catódica. As medidas experimentais da espessura depositada em função do tempo são mostradas no gráfico da Figura 10, para duas densidade de corrente diferentes. Note que, apesar de haver uma pequena oscilação, a taxa de deposição é aproximadamente constante com o tempo e diretamente proporcional à corrente. Para uma densidade de corrente catódica $\rho_{\text{cát.}}=1,6 \text{ A/dm}^2$ a eletroformação ocorre numa taxa de aproximadamente 2,3nm/s. Uma taxa de deposição de cerca de 4,1nm/s é obtida com $\rho_{\text{cát.}}=3,2 \text{ A/dm}^2$.

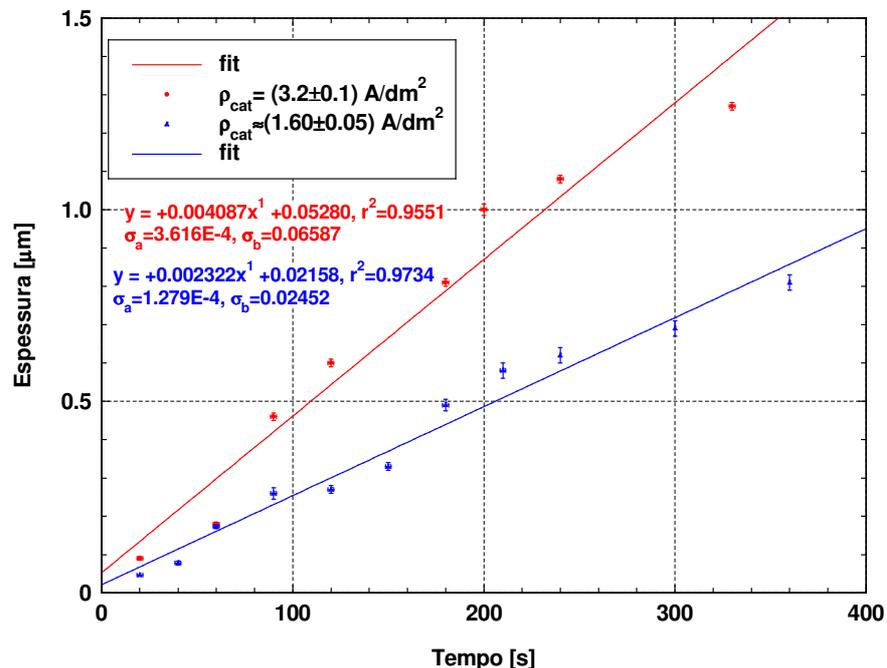


Figura 10: Gráfico mostrando a taxa de deposição de níquel em função do tempo para dois diferentes valores de $\rho_{\text{cát.}}$.

3.4 Confeção dos moldes.

Após a deposição da fina camada de ouro (~20 nm) sobre a matriz do elemento óptico e sua fixação na célula, a célula catódica é imersa na solução eletrolítica. Para iniciar a confecção do molde mantemos a densidade de corrente próxima a $1,6 \text{ A/dm}^2$, este valor corresponde a uma leitura 50 mA no multímetro. Mantemos este densidade por cerca de 3 a 5 minutos, depositando uma fina camada de níquel sobre o filme de ouro. Iniciamos com este baixo valor de densidade de corrente porque densidades de corrente iniciais mais altas podem romper o filme de ouro, que é bastante fino, inviabilizando a confecção do molde.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Aumentamos então a densidade de corrente gradualmente até valores entre $14\text{A}/\text{dm}^2$ (400mA) e $16\text{A}/\text{dm}^2$ (500mA). Uma vez nestas condições, os moldes são eletroformados até obterem cerca de $300\mu\text{m}$ de espessura. Esta espessura da camada de níquel é suficiente para as aplicações nas etapas de obtenção de réplicas, por exemplo, por injeção. No entanto, se necessário, camadas mais espessas podem ser depositadas aumentando-se o tempo de permanência da matriz no banho. Em nosso caso, chegamos a confeccionar moldes com até $500\mu\text{m}$ de espessura.

Após a eletroformação, os moldes se destacam facilmente do substrato de vidro, assim que a amostra é liberada da célula catódica. Nesta etapa, o elemento óptico matriz é sacrificado. A camada de ouro, juntamente com a fotorresina ficam aderidas ao molde de Ni. A remoção da fotorresina é feita com o auxílio de um ultra-som imergindo o molde em acetona aquecida.

Na confecção do molde deve-se dedicar uma atenção especial a agitação que deve ser suficiente para evitar a formação de “pitting”, mesmo na parte de trás do molde. Isto porque durante a obtenção das réplicas por injeção o molde é submetido a pressões tipicamente de 70bar, assim a presença de “pitting” transfere estas deformações para a superfície onde está gravado o relevo. Estas irregularidades são também transferidas para as réplicas danificando o componente óptico.

A caracterização dos moldes metálicos obtidos empregando-se o sistema descrito nesta secção será apresentada nos Capítulos 4 e 5 fazendo-se uma comparação com a matriz de cada tipo de elemento.

3.5 Referências.

- [22] P. Spiro, “Electroforming: a comprehensive survey of theory, practice and commercial applications”, 2^o edition, Robert Draper LTD (1971).
- [23] “Processo de sulfamato de níquel”, Manual técnico, Surtec do Brasil (2001).
- [24] P. C. A. Oliveira, N M. Fernandes, “Fundamentos de Eletrólise e Eletrodeposição”, ETECAP (2001).
- [25] H. T. Yeh, “Fabrication and cooling test of high-aspect-ratio electroplated microchannels”, University of Califórnia, Master thesis (1998).

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

- [26] S. K. Griffiths, R. H. Nilson, J. M. Hruby, “Modeling Electrodeposition for LIGA microdevice fabrication”, Sandia National Laboratories, comunicação encontrada no site http://www.ca.sandia.gov/liga/process_archives.html.
- [27] F. Nikolajeff, S. Jacobsson, S. Hard, A. Billman, L. Lundbladh and C. Lindell; “Replication of continuous-relief diffractive optical elements by conventional Compact Disc injection-molding techniques”; *Applied Optics*, vol. 36, p.4655 (1997).
- [28] M. T. Gale, “Replication techniques for diffractive optical elements” *Microelectronic Engineering*, 34, p.321-339 (1997).
- [29] Z. Panossian, série de artigos sobre Niquelação e Eletrodeposição publicados na *Revista de Tratamento de Superfície* (1996-1997).

Capítulo 4.

Confecção e Replicação de Microlentes.

Arranjos de microlentes [30] são elementos ópticos empregados numa grande variedade de dispositivos como interconectores ópticos [31], detectores de frente de onda [32] [33], etc. Embora a confecção de microlentes não faça parte do objetivo deste trabalho de mestrado, este elemento serviu como ponto de partida para realização dos primeiros moldes metálicos, por apresentar dimensões na faixa de 200 a 50 μ m, portanto bem mais fáceis de serem caracterizadas que os elementos sub-micrométricos. Neste capítulo, apresentaremos o desenvolvimento da técnica de “melting resist” para a fabricação das matrizes de microlentes, que foi realizado em conjunto com o estudante de Iniciação Científica Paulo Freitas Gomes. Descreveremos também a confecção de seus correspondentes moldes metálicos utilizando-se o sistema descrito no capítulo 3, assim como o uso destes moldes num processo de injeção de plástico para obtenção das réplicas. Este processo de injeção foi realizado na empresa Optovac (em Osasco) que dispõe de um sistema para fabricação de lentes plásticas. Também são mostradas neste capítulo a caracterização e a medida de parâmetros ópticos e geométricos das matrizes de microlentes, dos seus respectivos moldes metálicos e das réplicas em plástico.

4.1 Processo de Fabricação das Matrizes de Microlentes.

Para a fabricação de microlentes foi proposta recentemente uma técnica denominada amolecimento da resina ou “melting resist” [30] [34] [35]. A Figura 11 ilustra as etapas envolvidas neste processo. Em resumo, esta técnica consiste na fotografação de padrões de círculos sobre um filme de fotorresina positiva, que após a exposição e revelação, resultam

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

em cilindros de fotorresina em relevo sobre o vidro. O diâmetro dos cilindros corresponde ao diâmetro dos círculos da máscara enquanto que sua altura à espessura inicial do filme de fotorresina. Após a fotogração, o conjunto é aquecido até a temperatura de amolecimento da fotorresina e depois resfriado à temperatura ambiente. Devido à tensão superficial da fotorresina líquida os cilindros deformam-se em calotas esféricas que se comportam como microlentes.

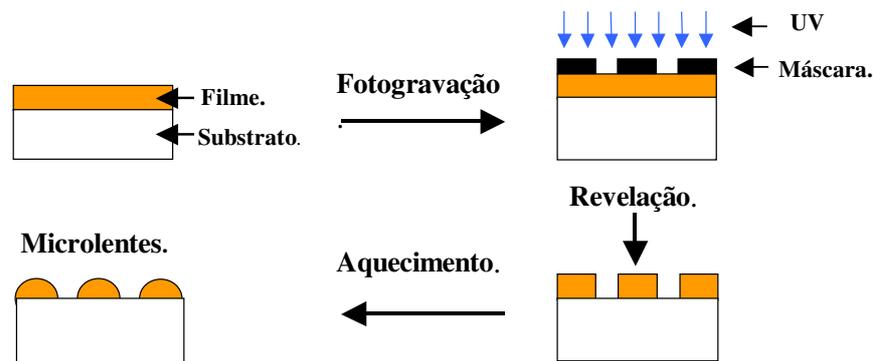


Figura 11: Esquema da confecção de microlentes pelo processo de amolecimento da fotorresina. O aquecimento da fotorresina deforma os cilindros anteriormente gravados resultando em calotas esféricas que se comportam como microlentes.

4.1.1 Preparação dos Filmes de Fotorresina AZ-1518.

As fotorresinas positivas [36] da série AZ são amplamente utilizadas em microeletrônica por terem alta resolução espacial. Em particular a fotorresina AZ-1518 possui uma sensibilidade espectral mais larga, podendo ser exposta desde o ultra-violeta (U.V.) próximo até a região azul do espectro visível. Os filmes desta fotorresina foram depositados sobre substratos de vidro através de centrifugação ("spinner") com posterior "pré-bake" de 70°C durante 20 minutos. A espessura do filme pode ser controlada pela concentração da fotorresina e pela velocidade de centrifugação. Utilizando-se a fotorresina AZ-1518 (fabricada pela Hoescht), a maior espessura que pode ser depositada sem comprometimento da homogeneidade do filme é 5µm. Com dupla deposição conseguimos depositar filmes homogêneos com espessura de 10µm.

4.1.2 Máscaras Utilizadas na Fotogravação.

Para a fotogravação utilizamos máscaras de círculos impressos em fotolitos. Os padrões de círculos foram gerados no programa Corel Draw. A qualidade da fotogravação depende fortemente da resolução da impressão e da qualidade do fotolito. A Figura 12 mostra as imagens obtidas, em um microscópio óptico, para círculos com diâmetros próximos de $100\mu\text{m}$ de fotolitos impressos em diferentes empresas gráficas de Campinas. A Figura 12a mostra a micrografia de um círculo (com deformação hexagonal), de $126\mu\text{m}$ de diâmetro impresso em fotolito na empresa gráfica Bureal, enquanto que a Figura 12b mostra o mesmo círculo para a impressão feita na gráfica Fotoliart. Na Figura 12c temos um círculo de $100\mu\text{m}$ impresso em fotolito na empresa Cad-Service. A impressão feita na Cad-Service (Figura 12c) é visivelmente a que possui melhor resolução assim como melhor qualidade no fotolito.

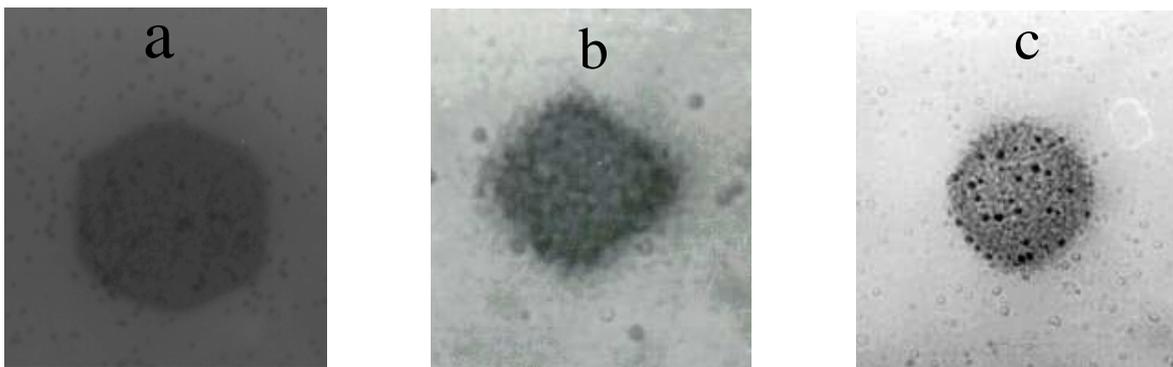


Figura 12: a) Círculo de $126\mu\text{m}$ impresso na gráfica BUREAUL*, b) mesmo diâmetro impresso na gráfica FOTOLIART*, c). círculo com $100\mu\text{m}$ de diâmetro impresso na Cad-Service Circuitos Impressos*. *empresas localizadas em Campinas-SP.

4.1.3 Fotogravação.

Para a fotogravação, o filme foi exposto por contato direto entre o fotolito e a fotorresina utilizando-se simplesmente uma lâmpada mercúrio (UV). Na configuração de colimação e expansão utilizada, a irradiância sobre as amostras é da ordem de $15\text{mW}/\text{cm}^2$. O tempo de exposição e conseqüentemente a energia de exposição utilizados dependem da espessura do filme. Assim, por exemplo, para um filme de $10\mu\text{m}$ de espessura foram necessários 8 minutos de exposição. O passo seguinte consiste em revelar o filme retirando o material das regiões expostas à luz. Para isto utilizamos o revelador AZ-351, também fabricado pela Hoescht,

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

diluído em água deionizada na razão 1:3. Nas condições descritas acima o tempo de revelação necessário é de 1min30s para o mesmo filme de 10 μ m de espessura.

Após a exposição e revelação obtêm-se uma estrutura cilíndrica, onde o formato da seção reta depende da qualidade da fotogração e a altura do cilindro corresponde à espessura do filme de fotorresina. Um exemplo do perfil de uma estrutura gravada pode ser visto na Figura 13a.

4.1.4 Amolecimento da Fotorresina.

O processo de “melting resist” consiste no aquecimento e conseqüente deformação das estruturas gravadas em relevo na fotorresina. Em nosso caso, aquecemos as amostras numa placa quente a 170°C durante 30 minutos e nenhuma diferença significativa na forma das estruturas foi notada para a faixa de temperatura entre 130 e 170°C. A deformação dos cilindros em calotas esféricas é exemplificada na perfilometria mostrada na Figura 13, antes (Figura 13a) e após (Figura 13b) o aquecimento.

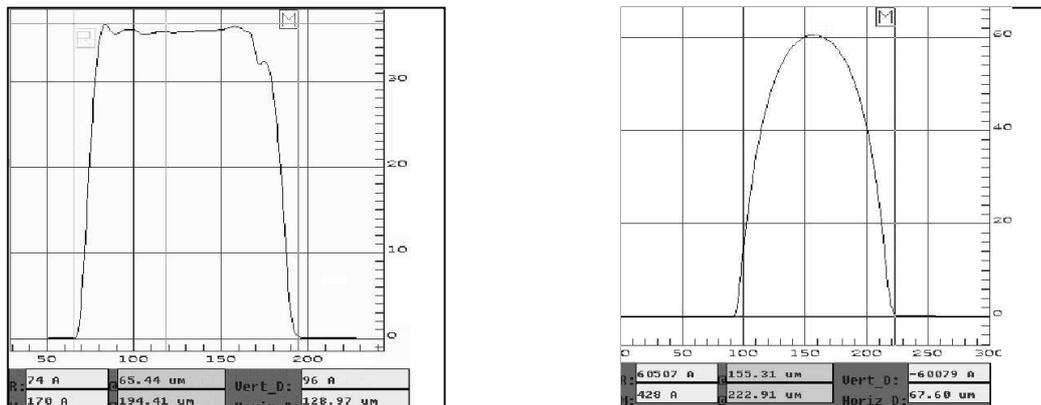


Figura 13: Medidas perfilométricas mostrando o processo de deformação da estrutura cilíndrica em uma calota esférica. a) antes do aquecimento e b) após o aquecimento.

Utilizando esta técnica foram confeccionadas microlentes com diferentes características a partir de máscaras com círculos de diâmetros, 50, 100 e 200 μ m, e filmes de fotorresina com 10 μ m de espessura.

4.2 Confeção dos Moldes Metálicos.

Uma vez obtidas as matrizes de microlentes, os moldes foram confeccionados pelo processo de eletroformação descrito no Capítulo 3. Confeccionamos moldes com espessuras entre 200 e 400 μm . No entanto, para a área utilizada (aproximadamente 4 cm^2), uma camada com cerca de 300 μm já se mostrou suficiente para a utilização do molde em processos de replicação.

Uma vez eletroformado, o molde em Ni é destacado do substrato e limpo conforme descrito na secção 3.4 do Capítulo 3. Assim, obtemos uma matriz metálica que possui um relevo complementar ao original da microlente. Entretanto, como esta matriz é muito fina, e durante os processos de replicação são exercidas fortes pressões sobre o molde, é necessário adaptá-lo a um suporte robusto, cujas características dependerá do processo específico de replicação a ser utilizado.

4.3 Obtenção das Réplicas via Injeção de Plástico.

A obtenção de réplicas das microlentes foi feita por injeção [10] realizada em parceria com a empresa Optovac localizada em Osasco/SP. Esta empresa é fabricante de lentes e possui uma injetora de plásticos Semeraro com capacidade de injetar diferentes plásticos em condições controladas. Além do tipo de plástico utilizado, alguns parâmetros tais como pressão e temperatura do plástico, temperatura, pressão e tempo de resfriamento das réplicas podem ser controlados diretamente na injetora. Devido a grande pressão exercida pelo plástico no momento da injeção (da ordem de dezenas de bar), o molde de níquel, com cerca de 300 μm de espessura, foi adaptado a uma peça (enxerto) maior que fornece estabilidade mecânica ao sistema e faz a adaptação do molde à injetora. A confecção deste enxerto, requer a usinagem de uma peça apropriada em aço inox, sobre a qual o molde metálico é colado. Para garantir a fixação assim como evitar que defeitos na parte posterior do molde sejam transferidos para o relevo a ser moldado, a superfície posterior do molde precisa ser cuidadosamente polida antes da colagem. Após a colagem as bordas são desbastadas através do uso de um torno mecânico.

As primeiras tentativas visando a obtenção de réplicas foram feitas injetando-se poliestireno. A maior dificuldade encontrada para a injeção foi o tamanho reduzido do componente, visto que as injetoras de lentes são otimizadas para injeção de volumes bem

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

maiores de plástico (neste caso particular para cerca de 220g de plástico por molde). Neste primeiro teste a injetora operou com apenas 6% da sua capacidade, ou seja, fora das condições ideais de operação. Nestas condições ocorrem problemas como a contração do plástico durante o resfriamento dificultando o preenchimento dos moldes. Visando solucionar estes problemas foram preparados outros suportes para enxertos com maior cavidade de injeção, assim como foi feita a injeção simultânea em três destes moldes e não somente um como no caso anterior.

Uma vez preparados os moldes em suportes mais adequados, realizamos injeções em condições mas próximas da faixa de trabalho da injetora. Os testes de injeção de poliestireno aquecido a 205 °C e injetado aplicando-se 40bar de pressão de injeção resultaram em réplicas com boa fidelidade. Os efeitos de contração do plástico foram minimizados aumentando-se o tempo de resfriamento do plástico dentro da cavidade para 25s sem variação da pressão no interior da cavidade.

Apesar de apresentarem pequenas irregularidades nas bordas, as réplicas obtidas nestas condições mostraram uma boa uniformidade em arranjos de microlentes com áreas de aproximadamente 3cm².

4.4 Caracterização das Matrizes, Moldes e Réplicas

A caracterização das microlentes foi feita através da medida de seus parâmetros geométricos tais como diâmetro, altura e raio de curvatura, com os quais pode se obter seus parâmetros ópticos, tais como distância focal e abertura numérica. Para realização desta caracterização foram utilizadas 3 técnicas: microscopia eletrônica, microscopia interferométrica e perfilometria. Entre elas, a que se mostrou mais apropriada para medidas quantitativas foi a perfilometria.

A partir da medida direta do diâmetro D e da altura (H) das microlentes pode se obter seu raio de curvatura (R), utilizando-se o esquema de uma calota esférica (ilustrado na Figura 14), diretamente por:

$$R = \frac{D^2}{8H} + \frac{H}{2} \quad (1)$$

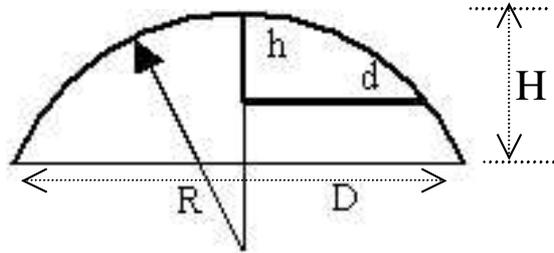


Figura 14: Esquema da geometria utilizada para cálculo do Raio de curvatura das microlentes.

A partir destes parâmetros, e considerando-se uma lente plano-convexa, feita de um material com índice de refração n , podemos obter o foco da microlente como:

$$f = \frac{R}{n-1} \quad (2)$$

Outro parâmetro óptico de interesse é a abertura numérica N.A. da lente, definida como:

$$\text{N.A.} = \text{sen}(\alpha) \cong \frac{D}{2f} \quad (3)$$

sendo α o ângulo formado entre o eixo óptico e o raio refratado pela lente que incide na borda da lente na direção paralela ao eixo óptico, conforme esquematizado na Figura 15.

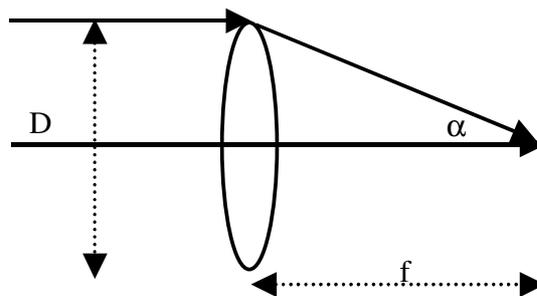


Figura 15: Esquema ilustrando o ângulo que define a abertura numérica de uma lente.

4.4.1 Microscopia Eletrônica.

Para obtenção das imagens por microscopia eletrônica, as microlentes foram recobertas com uma fina camada de ouro (~10 nm), e observadas com um suporte formando ângulos próximos de 90 graus. Para a medida quantitativa da calota é necessário se clivar as amostras e posicioná-las exatamente de perfil para a medida.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

A Figura 16 mostra as fotografias de microscopia eletrônica de matrizes de microlentes gravadas sobre substratos de vidro obtidas a partir de máscaras com círculos de diâmetros, respectivamente, de 50, 100 e 200 μm , e filmes de fotorresina com 10 μm de espessura.

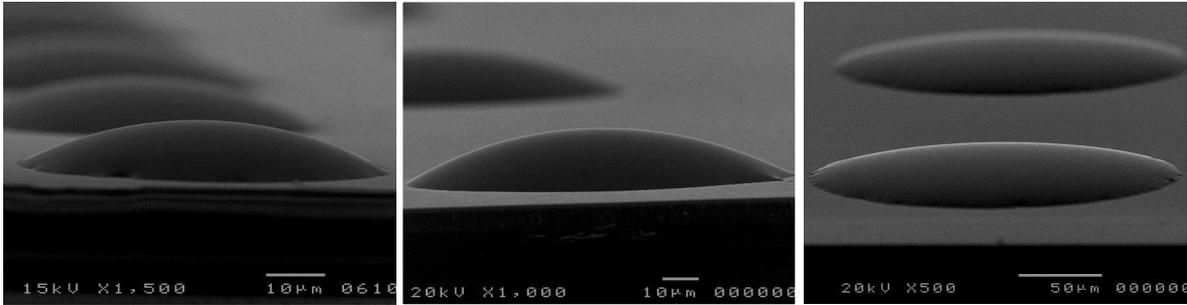


Figura 16: Microlentes obtidas através da técnica de melting-resist. a) gravadas a partir de máscara de círculos de diâmetro 50 μm . b) a partir de círculos com 100 μm de diâmetro. c) a partir de círculos com diâmetro de 200 μm . Em todos os casos a espessura do filme de fotorresina utilizado foi de aproximadamente 10 μm .

A Figura 17 e Figura 18 mostram fotografias de microscopia eletrônica das réplicas em poliestireno, feitas na empresa Optovac. A Figura 17 mostra a primeira série de injeções em poliestireno que apresentou uma forte contração do plástico sem haver preenchimento total do molde. Já na segunda série de injeções, também em poliestireno, para a qual foi utilizando um molde de volume bem maior e condições de injeção mais adequadas, os resultados foram muito melhores, conforme pode ser observado na Figura 18. Pode se observar, na Figura 18, que apesar das lentes apresentarem pequenas irregularidades nas bordas, as réplicas obtidas apresentaram boa uniformidade em áreas de aproximadamente 3cm².

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

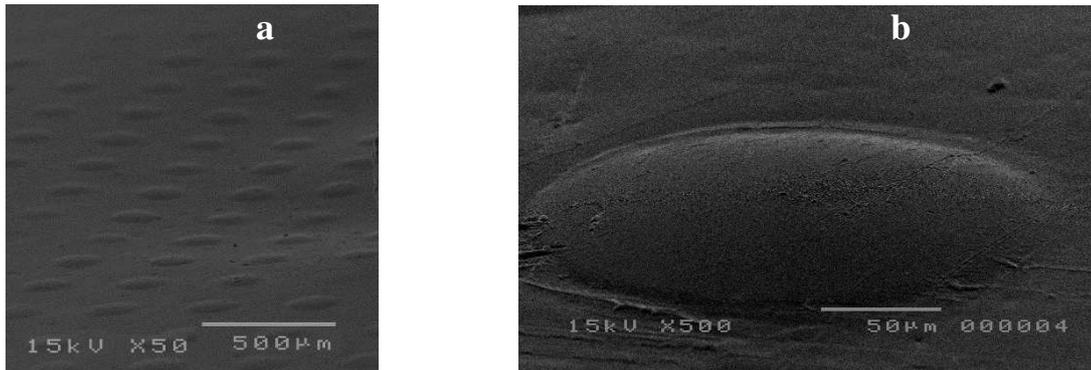


Figura 17: Microscopia eletrônica mostrando as microlentes replicadas em poliestireno injetado. a) nota-se a contração do plástico, b) defeitos e rugosidade presentes no poliestireno injetado e a baixa definição da estrutura.

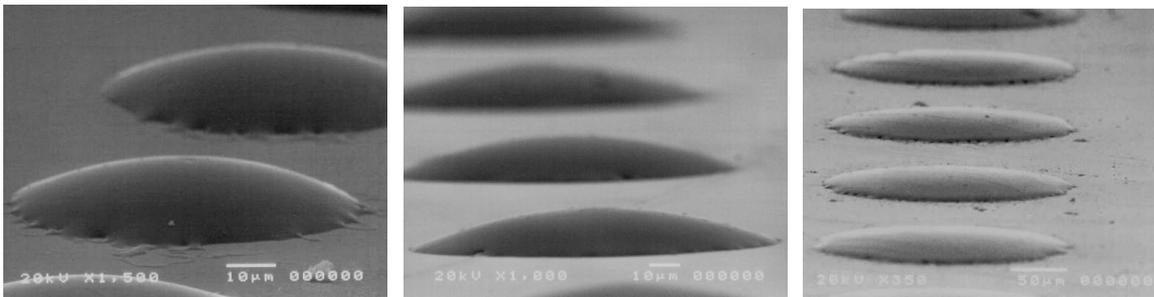


Figura 18: Microscopia eletrônica mostrando as microlentes replicadas em poliestireno injetado em condições adequadas de operação da injetora. Estas microlentes correspondem às réplicas das matrizes mostradas na Figura 16.

4.4.2 Microscopia Interferométrica.

Para avaliação da esfericidade das microlentes foi utilizado um microscópio interferométrico, que é basicamente um interferômetro de Michelson, onde a amostra ocupa a posição de um dos espelhos. Se a estrutura gravada tiver um perfil circular, os pontos equidistantes do topo da estrutura corresponderam a uma mesma diferença de caminho óptico percorrido pela luz. Assim, observa-se a formação de anéis concêntricos (anéis de Newton). A Figura 19 mostra os interferogramas obtidos para duas matrizes de microlentes em fotorresina.

A microlente mostrada na Figura 19a foi gravada com uma máscara de círculos com 200µm de diâmetro sobre um filme de 10µm de espessura. A microlente mostrada na Figura

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

19b foi gravada com uma máscara de círculos com $177\mu\text{m}$ de diâmetro num filme com $3,5\mu\text{m}$ de espessura. Note que neste último caso não observamos a formação dos anéis concêntricos sobre a estrutura, demonstrando que a estrutura resultante não é uma calota esférica. Segundo a literatura [30] [32] o método de “melting resist” não pode ser aplicado para fabricação de lentes com aberturas numéricas menores que 0,1 (como é o caso da lente da Figura 19b) devido à tensão superficial da fotorresina líquida [30].

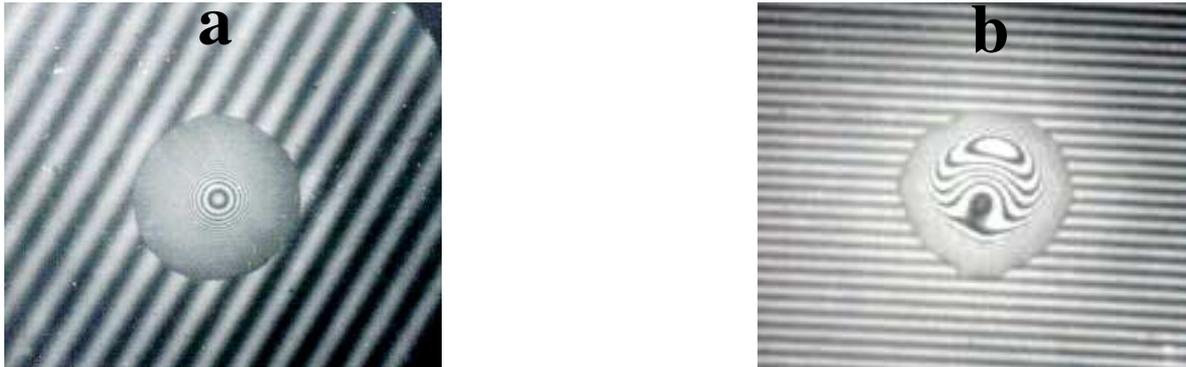


Figura 19: Interferogramas obtidos no microscópio interferométrico. a) Microlente com abertura numérica $NA=0,12$; a formação de anéis concêntricos indica a esfericidade da microlente b) Microlente com $NA=0,06$, observa-se que neste caso não se formam anéis concêntricos.

Os interferogramas também podem ser utilizados para estimarmos a distância focal das microlentes. Como a separação entre duas franjas circulares consecutivas corresponde a um desnível de altura de $\lambda/2$, onde λ é o comprimento de onda da luz do microscópio, num dado diâmetro d em que podem se contar N franjas (Figura 14) a altura h da estrutura correspondente a este diâmetro d é determinada diretamente por $h = N \lambda/2$. Assim, através da geometria mostrada na Figura 14 e utilizando a Eq.1 (substituindo H e D respectivamente por h e d) podemos determinar o raio R .

Por exemplo, para uma microlente gravada com uma máscara de círculos de diâmetro $200\mu\text{m}$ exposta sobre um filme de $10\mu\text{m}$ de espessura foram medidos no microscópio interferométrico: $h = 2,12\mu\text{m}$, $d = 90\mu\text{m}$ e $D=220\mu\text{m}$ resultando em $R = 500\mu\text{m}$ (Eq.1), $f=800\mu\text{m}$ (Eq.2) e $NA.=0,14$ (Eq.3).

4.4.3 Perfilometria.

Embora as matrizes de microlentes possam ser caracterizadas utilizando a microscopia eletrônica (SEM) da sua secção transversal, não é possível fazer uma imagem da secção transversal (“cross-section”) nem do molde nem da réplica, pois tanto o Níquel quanto o poliestireno são maleáveis e se deformam ao serem clivados. No entanto, uma análise quantitativa e mais detalhada das três estruturas (matriz, molde e réplica) pode ser feita através de medidas com um perfilômetro. Neste tipo de equipamento, uma agulha mede o perfil da seção transversal da estrutura fornecendo um gráfico que contém informações como a esfericidade, altura H e o diâmetro D. No nosso caso utilizamos um perfilômetro Dektak-III instalado no Lab. de Processos de Plasma (Prof. Mario Bica de Moraes) DFA/IFGW/UNICAMP.

4.4.3.1 Medida das Matrizes.

Um exemplo das medidas realizadas com o perfilômetro é mostrado na Figura 20. Os perfis obtidos são correspondentes às matrizes de microlentes cujas microscopias interferométricas estão mostradas nas Figura 19a e Figura 19b. Na Figura 20b notamos o afundamento no topo da estrutura correspondente à distorção dos anéis observadas no interferograma da Figura 19b.

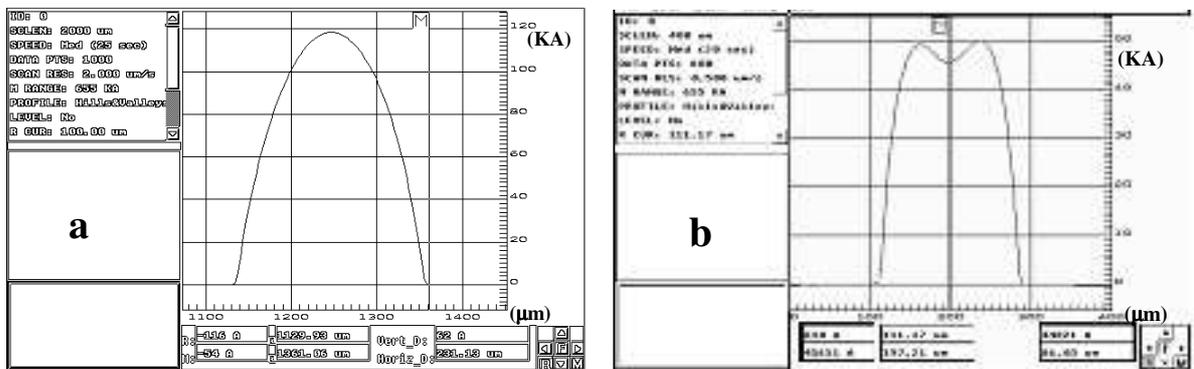


Figura 20: Gráficos obtidos com o perfilômetro DEKTAC III. a) perfil mensurado da matriz de microlente correspondente a Figura 19a; b) perfil correspondente a microlente mostrada na Figura 19b.

Os parâmetros geométricos H e D (Figura 14), medidos com o perfilômetro podem ser utilizados diretamente na Eq.1 para se obter o raio de curvatura R. Estes raios utilizados nas Eq.2 e Eq.3 permitem o cálculo direto das aberturas numéricas NA. Os resultados das medidas perfilométricas e os parâmetros ópticos calculados para diversas matrizes de

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

microlentes em fotorresina encontram-se agrupados na Tabela 2, juntamente com as dimensões da máscara e filme de fotorresina utilizados em cada fotogração. As medidas apresentadas correspondem à média \pm desvio padrão para uma série de medidas realizadas sobre a mesma amostra (este critério também foi adotado para as tabelas seguintes deste capítulo).

Máscara (μm)	Filme (μm)	D (μm)	H (μm)	R (μm)	f (μm)	NA
200	10	243 \pm 2	12,3 \pm 0,2	610 \pm 10	1010 \pm 20	0,12 \pm 0,02
200	10	254 \pm 2	11,0 \pm 0,2	740 \pm 10	1230 \pm 20	0,11 \pm 0,02
100	10	134 \pm 2	12,1 \pm 0,2	190 \pm 10	320 \pm 20	0,21 \pm 0,02
100	10	133 \pm 2	12,6 \pm 0,2	180 \pm 10	300 \pm 20	0,21 \pm 0,02
50	10	80 \pm 2	8,2 \pm 0,2	100 \pm 10	170 \pm 20	0,23 \pm 0,02
50	10	80 \pm 2	8,8 \pm 0,2	100 \pm 10	160 \pm 20	0,24 \pm 0,02
50	5	65 \pm 2	6,8 \pm 0,2	80 \pm 10	140 \pm 20	0,23 \pm 0,02

Tabela 2: Resultado das medidas perfilométricas de diferentes matrizes de microlentes. A partir das grandezas H e D medidas, pode-se calcular os parâmetros ópticos como foco, raio de curvatura e abertura numérica.

As medidas dos parâmetros ópticos (via perfilômetro) das amostras listadas na Tabela 2 confirmaram a repetibilidade do processo de amolecimento da fotorresina. Algumas pequenas discrepâncias entre microlentes feitas nas mesmas condições (filme e máscara) são provavelmente geradas devido a diferenças na fotogração, uma vez que estamos fazendo as exposições por contato direto e não com uma fotoalinhadora.

As matrizes de microlentes confeccionadas por este método de amolecimento da fotorresina preenchem uma faixa de aberturas numéricas entre $0,1 < \text{N.A.} < 0,25$. O limite superior para a abertura numérica das microlentes é definido por dois fatores: a máxima espessura dos filmes de fotorresina e a resolução do processo de fotogração. Assim, microlentes de menores dimensões e maiores aberturas numéricas poderiam ser obtidas utilizando-se uma fotoalinhadora e uma máscara de maior resolução (apropriada para microeletrônica). O limite para baixas NA. é determinado pela viscosidade da fotorresina e pela tensão superficial nas interfaces ar – fotorresina – substrato, sendo o valor limite de 0,1 verificado experimentalmente. Embora a faixa de aberturas numéricas $0,1 < \text{N.A.} < 0,25$ pareça estreita, ela abrange grande parte das aplicações de arranjos de microlentes, tais como o detector de Shack-Hartmann[32] [33] .

4.4.3.2 Medida dos Moldes.

Adotando esta mesma sistemática foram medidos os moldes em Níquel. A Figura 21 mostra um exemplo da curva obtida no perfilômetro, para o molde eletroformado correspondente à matriz da Figura 20a. Note que o molde apresenta um relevo complementar ao da matriz de microlente em fotorresina.

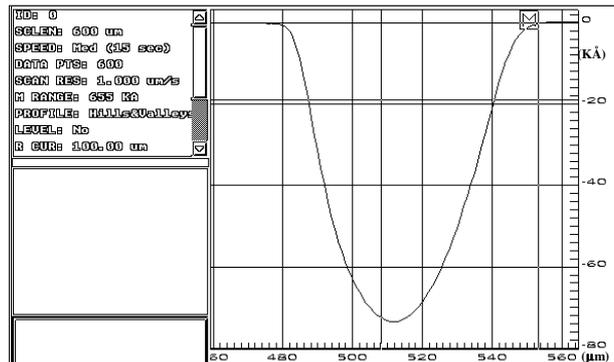


Figura 21: Perfilometria de um molde metálico correspondente à matriz da Figura 20a.

A Tabela 3 mostra os parâmetros geométricos H e D dos moldes metálicos (medidos com o perfilômetro) assim como as medidas de suas matrizes correspondentes. Os valores podem ser comparados diretamente para avaliação da fidelidade do molde eletroformado. Os moldes das menores microlentes, entretanto, não puderam ser medidos (campos com * na Tabela 3) porque nestes casos, a agulha do perfilômetro não conseguiu penetrar na cavidade do molde gerando um grande erro na medida.

Microlente		Molde	
D (μm)	H (μm)	D (μm)	H (μm)
243±2	12,3±0,2	242±2	12,4±0,2
254±2	11,0±0,2	252±2	11,5±0,2
134±2	12,1±0,2	137±2	11,9±0,2
133±2	12,6±0,2	132±2	12,2±0,2
80±2	8,2±0,2	*	*
80±2	8,8±0,2	*	*
65±2	6,8±0,2	*	*

Tabela 3: Parâmetros geométricos medidos com o perfilômetro para as microlentes e os correspondentes moldes. A medida das dimensões geométricas do molde permite avaliar a fidelidade no processo de moldagem.

Comparando as medidas das matrizes e de seus respectivos moldes metálicos, podemos verificar que, dentro dos erros experimentais, não houve variação nas dimensões do molde.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Além das medidas da altura e diâmetro, o perfilômetro também fornece uma seqüência de pontos correspondentes às coordenadas da agulha em cada passo da sua trajetória. Com isto, é possível realizar um ajuste dos pontos à equação de um arco de circunferência para verificar também a fidelidade da forma das microlentes.

Os valores do raio R e correspondentes parâmetros ópticos obtidas destes ajustes, para matrizes de microlentes feitas em filmes de AZ-1518 com 10 μ m de espessura, estão agrupados na Tabela 4, juntamente com a variância χ^2 do ajuste.

Máscara (μ m)	R (μ m)	f (μ m)	NA	χ^2 (μ m) ²
50	80	130	0,24	0,0029
100	190	310	0,20	0,0030
200	610	1010	0,11	0.0508

Tabela 4: Parâmetros ópticos de microlentes gravadas com diferentes máscaras em filmes. Estes valores são obtidos via regressão não-linear dos pontos gerados pelo perfilômetro.

Note que (Tabela 4) a variância obtida nos ajustes (χ^2) é inversamente proporcional às aberturas numéricas (NA). Para a microlente com NA=0,11 temos o maior valor da variância, ou seja, um maior afastamento do perfil esférico. Este valor está próximo do limite de NA=0,1 descrito na literatura [30] para o método de “melting resist”.

Estes ajustes, foram realizados tanto para as matrizes quanto para os moldes. Um destes ajustes está exemplificado na Figura 22 para a matriz (Figura 22a) e para seu correspondente molde (Figura 22b). O ajuste para os moldes eletroformados (Figura 22b) demonstrou também que o perfil segue fielmente o formato da microlente.

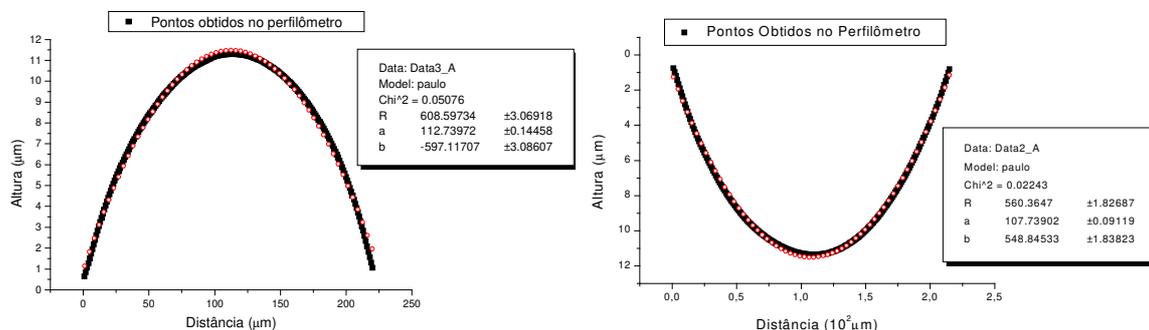


Figura 22: Ajuste dos pontos gerados pelo perfilômetro. As curvas são ajustadas pela equação de um arco de circunferência através do programa Origin. a) Ajuste para uma microlente e b) para o seu respectivo molde

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Estes resultados demonstram a fidelidade do processo de eletroformação desenvolvido para as microlentes.

4.4.3.3 Medida das Réplicas.

A medida das réplicas seguiu a mesma sistemática utilizada na caracterização das matrizes e moldes. A Figura 23 mostra uma perfilometria típica de uma réplica, que neste caso corresponde à réplica mostrada na Figura 18b.

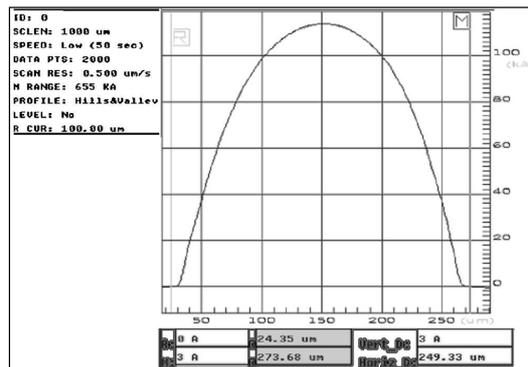


Figura 23: Perfil medida com o perfilômetro para a microlente replicada mostrada na Figura 18b.

Os parâmetros H e D medidos para 3 tipos de microlentes, em cada uma das etapas do processo de replicação (matriz, molde e réplica) encontram-se listados na Tabela 5.

Matriz		Molde		Réplica	
D (μm)	H (μm)	D (μm)	H (μm)	D (μm)	H (μm)
254 \pm 2	11,0 \pm 0,2	252 \pm 2	11,5 \pm 0,2	246 \pm 3	11,3 \pm 0,2
133 \pm 2	12,6 \pm 0,2	132 \pm 2	12,2 \pm 0,2	133 \pm 1	12,2 \pm 0,2
80 \pm 2	8,8 \pm 0,2	*	*	80 \pm 1	8,3 \pm 0,4

Tabela 5: Parâmetros geométricos H e D medidos com um perfilômetro em cada etapa do processo de replicação.

Como pode ser observado, dentro dos erros experimentais, os valores medidos para as matrizes, moldes e réplicas, tanto no diâmetro (D) como nas alturas das microlentes (H), coincidem, comprovando a fidelidade obtida em todas as etapas do processo.

4.5 Referências.

- [30] D. Daly, R. F. Stevens, M.C. Hutley and N. Davies, "The manufacture of microlenses by melting photoresist", *J. Meas. Sci. Techn.* 1, p.759-766 (1990).
- [31] T. Mancebo and S. Bará, "Interferometric monitoring of surface shaping processes in microlenses produced by melting photoresist", *Journal of Modern Optics*, vol. 45, no. 5, p.1029-1037 (1998).
- [32] Ph. Nussbaum, F. Gonté, C. Boillat, H. P. Herzig, "Low NA fused silica refractive microlenses for Shack-Hartmann wavefront sensor", *Diffraction Optics and Micro-Optics*, Québec, p.247-249, June 18-22 (2000).
- [33] M. C. Hutley, "Microlens Arrays", *Phys. Educ.* Vol. 29, p.160-164 (1994).
- [34] Z. D. Popovic, R. A. Sprague, G. A. N. Connell, "Technique for monolithic fabrication of microlens arrays", *Appl. Opt.* Vol. 27, No. 7, p.1281-1284 (1988).
- [35] S. Haselbeck, H. Schreiber, J. Schwinder, N. Streibl, "Microlenses fabricated by melting a photoresist on a base layer", *Optical Engineering*, Vol.32, No.6, p.1322-1324 (1993).
- [36] F. H. Dill, "Characterization of Positive Photoresist", *IEEE Trans. Electron Devices* ED-22, p.445 (1975).
- [37] F. Nikolajeff, S. Jacobsson, S. Hard, A. Billman, L. Lundbladh and C. Lindell; "Replication of continuous-relief diffractive optical elements by conventional Compact Disc injection-molding techniques"; *Applied Optics*, vol. 36, p.4655 (1997).

Capítulo 5

Confecção e Replicação de Redes de Difração Holográficas.

A rede de difração é o elemento óptico difrativo fundamental. Assim, utilizamos esta estrutura como base para o estudo e desenvolvimento do processo de replicação de elementos difrativos.

Uma rede de difração [38] [39] [40] é uma estrutura composta por sulcos paralelos igualmente espaçados de uma distância Λ . Sua principal função é separar angularmente os comprimentos de onda da luz incidente.

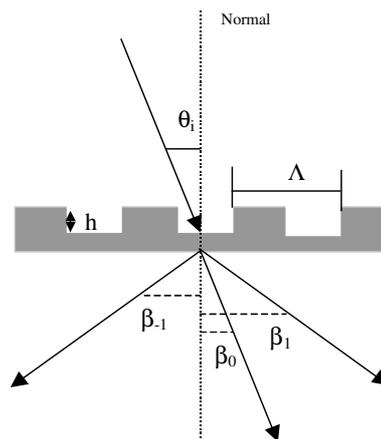


Figura 24: Esquema ilustrando uma rede de difração. A luz incidente é difratada em direções discretas conhecidas como ordens de difração.

A Figura 24 mostra o esquema de funcionamento de uma rede de difração, onde a luz incide na rede formando um ângulo θ_i com a direção normal às linhas. A luz é então difratada

nas direções β_m que estão relacionadas com o período da rede Λ e o comprimento de onda da luz incidente λ pela conhecida equação da rede [39] :

$$\text{sen}(\beta_m) = \text{sen}(\theta_i) + m \frac{\lambda}{\Lambda} \quad (1)$$

Embora as direções das ondas difratadas dependam somente do período rede Λ , do comprimento de onda λ e do ângulo de incidência da luz θ_i , a quantidade de luz difratada em cada ordem depende dos parâmetros geométricos da estrutura tais como altura (h) e forma do perfil da estrutura.

Redes de difração podem ser divididas em dois tipos, segundo o processo utilizado para sua fabricação: redes “riscadas” [19] (as redes são gravadas linha a linha com uma fina ferramenta de corte) e as redes holográficas (gravadas num material fotossensível pela exposição de um padrão de interferência de luz). Cada processo tem suas vantagens e desvantagens, entretanto, devido à simplicidade experimental o método holográfico tem sido mais utilizado.

5.1 Gravação e Caracterização Óptica das Matrizes em Fotorresina.

Nesta seção descrevemos o método de gravação holográfica das matrizes de redes de difração assim como a caracterização de suas propriedades de difração que consiste na medida do espectro de difração das redes na montagem de Littrow [19] .

5.1.1 Gravação Holográfica das Redes de Difração.

A Figura 25 mostra o esquema de gravação de redes de difração holográficas em fotorresinas. Neste processo, a fotorresina é exposta a um padrão luminoso resultante da interferência de dois feixes coerentes (provenientes de um laser). A fotorresina muda sua solubilidade à medida que é irradiada. Desta forma, após sofrer um processo de revelação, o padrão luminoso é convertido numa modulação espacial no relevo da fotorresina.

Para a gravação das redes, utilizamos filmes de fotorresina AZ-1518 (Hoescht) cujos procedimentos de deposição e processamento estão descritos na seção 4.1.1 do Capítulo 4 desta tese. Em geral, para a confecção de elementos ópticos difrativos, utilizamos filmes com espessura entre 0,4 e 1,5 μ m.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

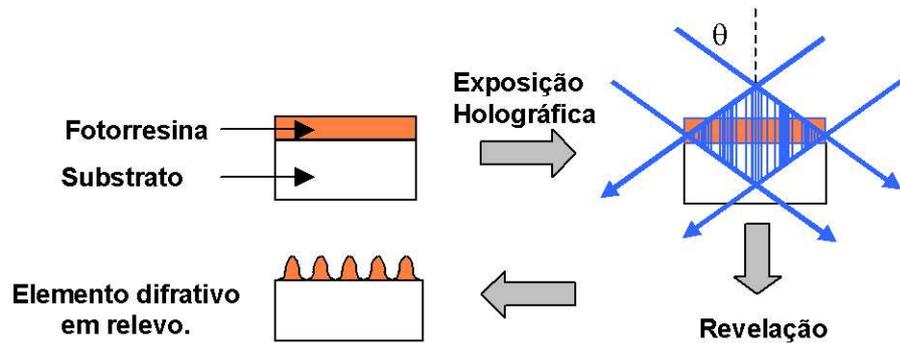


Figura 25: Esquema do processo de gravação holográfica de elementos ópticos difrativos. O padrão luminoso projetado sobre a fotorresina gera uma modulação de solubilidade. Durante a revelação, as regiões expostas são retiradas formando uma estrutura em relevo.

A montagem holográfica, utilizada nas gravações consiste de um interferômetro (esquemático na Figura 26) que gera padrões cujo período (Λ) pode ser escolhido desde $0,3\mu\text{m}$ até $1,7\mu\text{m}$. Este período é ajustado pelo ângulo (2θ) formado entre os feixes que interferem:

$$\Lambda = \lambda_0 / 2 \sin \theta \quad (2)$$

onde λ_0 é o comprimento de onda da radiação.

Como fonte de luz é utilizada a linha $\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$ de um laser de Argônio (Spectra Physics mod. 165). O feixe emitido pelo laser é dividido por um “Beam Splitter” percorrendo caminhos diferentes, denominados braços do interferômetro. Estes braços devem ser balanceados, ou seja, terem o mesmo caminho óptico. Em cada um dos braços existe um sistema de expansão e de filtragem espacial do feixe, formado por uma objetiva e um “pin hole”. A colimação dos feixes é feita por dois espelhos esféricos (Figura 26), que também controlam o período das franjas de interferência (ângulo θ). O feixe expandido e colimado tem cerca de 10cm de diâmetro. A homogeneidade da intensidade luminosa do feixe nesta área depende da escolha da objetiva, quanto maior a potência da objetiva, menor quantidade de luz é aproveitada e mais homogêneo é o feixe. A amostra é colocada na região de interferência dos feixes (Figura 26).

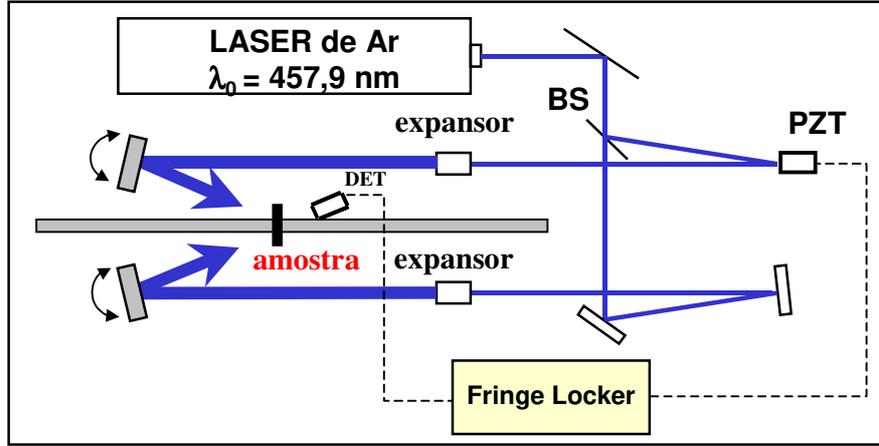


Figura 26: Esquema da montagem holográfica utilizada na confecção dos elementos ópticos difrativos. A montagem é composta por um sistema óptico (interferômetro) associado a um sistema eletrônico (Fringe Locker) que mantém fixo o padrão de interferência durante a exposição.

Se chamamos I_1 e I_2 as irradiâncias de cada feixe, a irradiância luminosa I_s sobre a amostra na região de interferência é dada por [38] :

$$I_s = I_1 + I_2 + 2\gamma\sqrt{I_1 I_2} \cos\phi = I_0(1 + m_s \cos\phi) \quad (3)$$

com $I_0 = I_1 + I_2$, $m_s = 2\gamma\sqrt{I_1 I_2} / (I_1 + I_2)$, onde ϕ é a diferença de fase entre as ondas que interferem, m_s é chamado de contraste das franjas e $|\gamma|$ é um escalar ≤ 1 , chamado de grau de coerência entre os feixes, que depende também da polarização. No nosso caso, os feixes são linearmente polarizados na direção perpendicular ao plano da montagem (mesa óptica) e as irradiâncias são balanceadas de forma a ser o mais próximas possíveis, resultando nesta forma em $m_s \approx 1$.

As irradiâncias de cada feixe são medidas através de um fotodetector Opto-meter. A partir destas medidas podemos obter a energia de exposição no máximo da franja clara E_{exp} como:

$$E_{exp} = I_{MÁX.} \times \text{Área} \times T_{exp}. \quad (4)$$

onde $I_{MÁX.}$ é o valor da irradiância no pico de uma franja clara, ou seja, tomando $\cos\phi = 1$ na Eq. 3. As gravações são feitas numa área de 1pol^2 e o tempo de exposição T_{exp} é controlado para obtermos diferentes valores de E_{exp} .

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Um dos maiores problemas das exposições holográficas (e em interferometria em geral) é a presença de perturbações de fase durante o registro, que causam o movimento do padrão de interferência durante as exposições. Para correção destas perturbações, o interferômetro (Figura 26) dispõe de sistema que detecta e compensa estas perturbações de fase através de um espelho, suportado por cristais piezoelétricos PZT (Figura 26), colocado num dos braços do interferômetro. Este sistema de realimentação negativa é chamado de “Fringe Locker” e foi totalmente desenvolvido no nosso laboratório [41] [42] . Graças ao funcionamento deste sistema é possível realizar exposições longas (da ordem de horas) mantendo o padrão de interferência estacionário.

Após a gravação e conseqüente sensibilização da fotorresina, o relevo é obtido pela imersão na fotorresina no revelador apropriado. No nosso caso utilizamos reveladores (AZ-351 e AZ-Developer) também fabricados pela Hoescht. Apesar do padrão de luz ser senoidal, devido à não linearidade do processo de revelação, o perfil resultante gravado em relevo na fotorresina depende da energia de exposição, concentração do revelador e do tempo de revelação. Assim, variando-se estes parâmetros, assim como a espessura inicial do filme de fotorresina, pode se obter uma grande variedade de perfis, a partir de um padrão e exposição cossenoidal [43] . A influência destes parâmetros no perfil resultante gravado em fotorresina já foi tema de trabalhos desenvolvidos no laboratório [44] [45] . Entretanto, o que notamos durante este trabalho é que existe também uma forte influência neste perfil da concentração da fotorresina utilizada para confecção dos filmes. Filmes com aproximadamente a mesma espessura, mas preparados a partir de soluções com concentração diferentes, expostos ao mesmo padrão, e revelados no mesmo revelador, resultam em perfis bastante diferentes. Conforme pode ser observado nos exemplos da Figura 27, a fotorresina diluída em “thinner” apropriado produz padrões mais senoidais (Figura 27a) enquanto que a fotorresina concentrada se mostrou mais não linear, produzindo perfis mais achatados (Figura 27b).

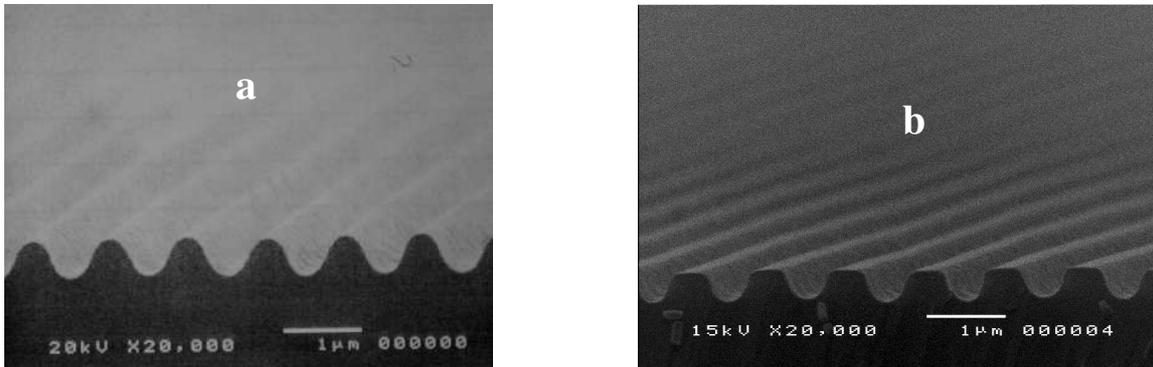


Figura 27: Fotos de microscopia eletrônica mostrando a dependência do perfil em função da concentração da fotorresina utilizada na confecção do filme. a) resposta linear, fotorresina diluída 1:1; b) resposta não-linear, fotorresina concentrada.

Em particular, para uso em processos de replicação, os perfis mais apropriados são do tipo cônico, com a base mais larga que o topo. Este perfil facilita o destacamento das réplicas, e felizmente é apresentado pela grande maioria dos elementos difrativos gravados holograficamente.

5.1.2 Medida dos Espectros de Difração

Para medida do espectro de difração das matrizes em fotorresina foi utilizada uma montagem desenvolvida no nosso laboratório durante uma tese de mestrado [44], esta montagem está esquematizada na Figura 28. Neste sistema automatizado, obtém-se a medida da eficiência de difração η da primeira ordem de difração, em função do comprimento de onda λ da luz incidente, na condição de incidência de Littrow [19] (quando a primeira ordem de difração refletida volta paralela à direção de incidência), também chamada condição de Bragg.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

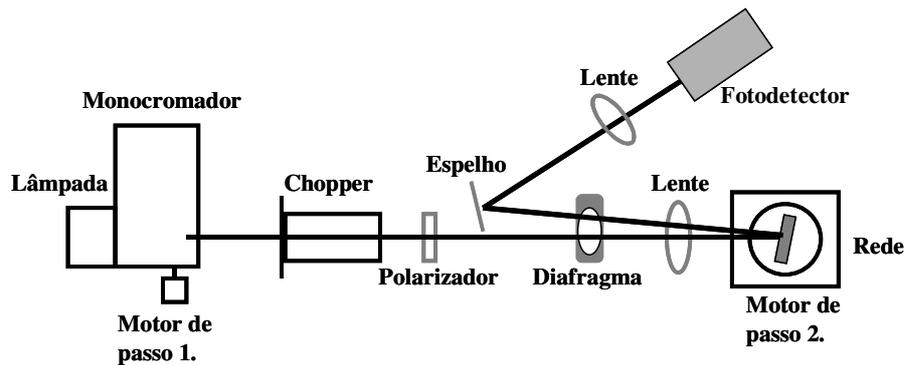


Figura 28: Montagem para medição do espectro de difração das redes. Um motor de passo controla o comprimento de onda do monocromador. A saída é polarizada e focalizada sobre a amostra (Rede), fixada a um goniômetro (com motor de passo) que encontra o ângulo de Littrow correspondente para cada comprimento de onda. A luz refletida muito próxima à direção de incidência é coletada por um fotodetector conectado a um microcomputador que adquire as medidas.

O espectro de difração é uma característica particular de cada estrutura, sendo as suas propriedades (forma, posição dos máximos e mínimos) dependentes do período, altura e perfil da rede [40]. As Figura 29, Figura 30 e Figura 31 mostram exemplos destes espectros. Inserido em cada espectro são mostrados os correspondentes perfis (SEM) das amostras medidas.

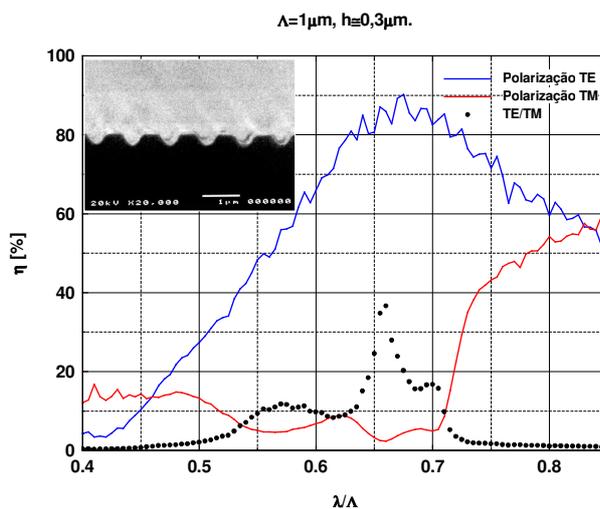


Figura 29: Espectro de difração da rede mostrada no detalhe, esta rede possui $\Lambda=1\mu\text{m}$ e $h=0,3\mu\text{m}$. Esta rede possui um fator de atenuação máximo $TE/TM=35$ para $\lambda=660\text{nm}$.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

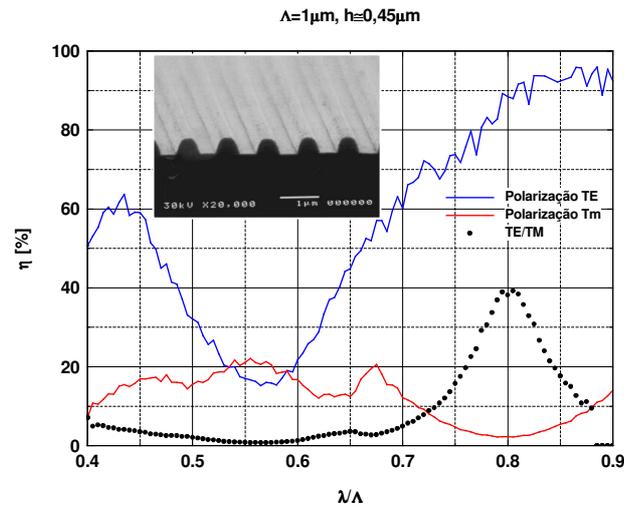


Figura 30: Espectro de difração para uma rede com $\Lambda=1\mu\text{m}$ e $h=0,45\mu\text{m}$ correspondente a microscopia mostrada no detalhe sobre o gráfico. O valor máximo do fator de atenuação $TE/TM=40$ ocorre para $\lambda=800\text{nm}$.

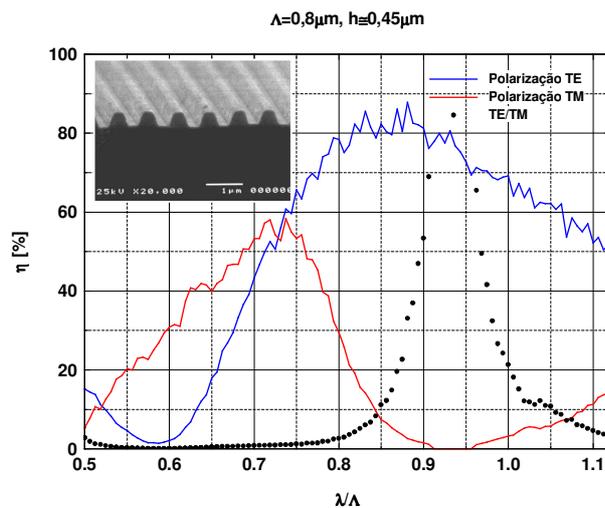


Figura 31: Espectro de difração para a estrutura com $\Lambda=0,8\mu\text{m}$ e $h=0,45\mu\text{m}$ mostrada no detalhe do gráfico. O valor máximo do fator de atenuação $TE/TM=70$ ocorre para $\lambda=750\text{nm}$.

Os espectros para as duas direções de polarizações ortogonais: TE (campo elétrico paralelo as linhas da rede) e TM (campo elétrico perpendicular as linhas da rede) permitem avaliar as propriedades de polarização das redes, na primeira ordem de difração. O espectro da Figura 29 ($\Lambda=1\mu\text{m}$ e $h=0,3\mu\text{m}$) apresenta um máximo de 85% para polarização TE em $\lambda=675\text{nm}$ e um fator de atenuação máximo $TE/TM_{\text{Max.}}=35$, em $\lambda=660\text{nm}$. A Figura 30 mostra o espectro para uma estrutura com o mesmo $\Lambda=1\mu\text{m}$, maior altura $h=0,45\mu\text{m}$ e perfil

diferente. Neste caso a máxima eficiência de difração para a polarização TE, é cerca de 90%, e ocorre em $\lambda=880\text{nm}$. Comparando-se com o espectro da estrutura mostrado na Figura 29, observa-se que para a estrutura mais profunda houve um deslocamento do pico para maiores comprimentos de onda, conforme é esperado pela literatura [40]. As diferenças na forma do espectro são causadas pela diferença de perfil entre estas estruturas [40]. Para a estrutura cujo espectro é mostrado na Figura 30, o fator de atenuação máximo é $TE/TM_{\text{Max}}=40$ em $\lambda=800\text{nm}$. O espectro mostrado na Figura 31 corresponde a uma estrutura com $\Lambda=0,8\mu\text{m}$ e $h=0,45\mu\text{m}$ e apresenta um máximo para a componente TE de 80%, que ocorre em $\lambda=680\text{nm}$, e um fator de atenuação máximo $TE/TM_{\text{Max}}=70$ em $\lambda=750\text{nm}$.

5.2 Comparação das Matrizes x Moldes Metálicos.

Após a gravação holográfica, as matrizes em fotorresinas, foram recobertas com uma fina camada de ouro (20 nm) e utilizadas para confecção do molde metálico em Níquel no sistema de eletroformação descrito no Capítulo 3. Após a eletroformação seguindo o procedimento descrito no Capítulo 3, o molde é destacado e limpo com acetona aquecida em ultra-som para eliminação dos resíduos de fotorresina.

A medida dos perfis gravados em relevo nas matrizes foi feita por duas técnicas: microscopia eletrônica de varredura (SEM) da seção transversal das amostras e via microscopia de força atômica (AFM), enquanto que a caracterização dos moldes em Níquel foi feita exclusivamente por microscopia de força atômica. Isto porque devido a maleabilidade do Níquel não foi possível clivar os moldes para observação da seção transversal dos moldes no microscópio eletrônico.

5.2.1. Medidas SEM.

As imagens obtidas via microscopia eletrônica (SEM) seção transversal das amostras faz parte da nossa rotina de análise das estruturas em fotorresina. Além de permitir a medida direta do perfil (período, altura e forma) da estrutura, é possível avaliar a uniformidade da estrutura ao longo da amostra. Para uma boa visualização do relevo, entretanto, é necessário clivar a amostra perpendicularmente as linhas e durante a clivagem a estrutura não pode sofrer nenhum tipo de deformação. Para reduzir a elasticidade da fotorresina e facilitar sua clivagem, as amostras são rapidamente imersas em nitrogênio líquido, imediatamente antes da clivagem.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Após este procedimento, as amostras são coladas com tinta condutora num suporte apropriado formando um ângulo de 90 graus com a base do microscópio e submetidas à metalização com uma fina camada ouro (10nm) para evitar que haja carregamento da amostra, uma vez que fotorresina e substrato de vidro são dielétricos. O microscópio utilizado nestas medidas foi o JEOL Mod. JSM 5410 (no nosso próprio laboratório). A Figura 32 mostra a microscopia eletrônica de duas matrizes diferentes que foram utilizadas na análise da fidelidade do processo de eletroformação dos moldes. A estrutura com perfil senoidal, $\Lambda=1\mu\text{m}$ e altura $h=0,56\mu\text{m}$, como a mostrada na Figura 32a foi obtida nas seguintes condições de exposição e revelação: $E_{exp.}=300\text{mJ}$, revelação utilizando o revelador AZ-351 diluído 1:3 a uma temperatura de 21°C durante 40s. Estruturas com um perfil mais profundo (Figura 32b), $\Lambda=1\mu\text{m}$ e altura $h=0,85\mu\text{m}$, foram gravadas com $E_{exp.}=400\text{mJ}$ e reveladas nas mesmas condições durante 45s. Nestas gravações, a fotorresina AZ-1518 diluída na proporção 1:1 e depositada sobre uma lâmina de vidro, foi centrifugada a 1000rpm o que resulta num filme com $0,85\mu\text{m}$ de espessura.

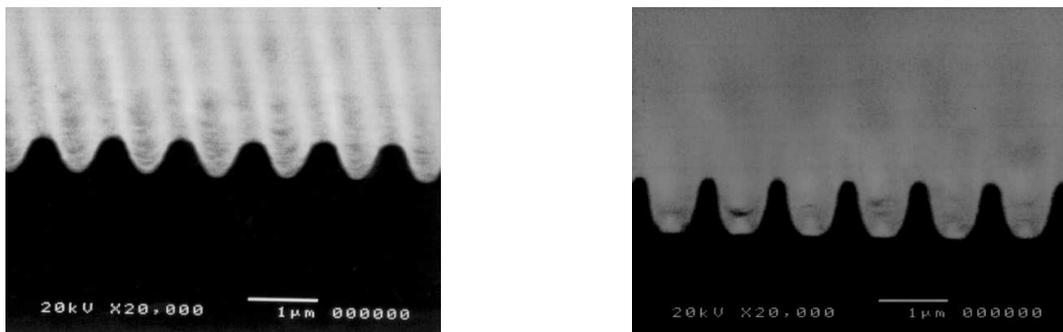


Figura 32: Estruturas gravadas holograficamente em fotorresina AZ-1518 depositada sobre vidro.

5.2.2. Medidas AFM.

Além da microscopia eletrônica, realizamos medidas tanto das matrizes das redes como dos seus respectivos moldes metálicos num microscópio de força atômica (AFM). Estas medidas foram fundamentais para análise da fidelidade do processo de eletroformação dos moldes metálicos, uma vez que os moldes de níquel não podem ser clivados para serem analisados no SEM. As medidas de AFM descritas nesta seção foram realizadas no aparelho modelo Autoprobe CP fabricado pela Park Scientific Instruments, no laboratório de SPM/LPD do IFGW/UNICAMP (coordenado pela Profa. Mônica Alonso Cotta). As medidas

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

das matrizes em fotorresinas foram realizadas no modo de não-contato da ponta para não danificar a amostra.

Os resultados destas medidas são apresentados de maneira comparativa (matrizes com seus respectivos moldes) na Figura 33 e Figura 34 e na Tabela 6. As matrizes utilizadas neste estudo (Figura 33a e Figura 34a) são similares (gravadas exatamente nas mesmas condições) às amostras cujas fotografias (SEM) mostradas na Figura 32a e Figura 32b respectivamente.

Comparando-se a topologia AFM das matrizes em fotorresina (Figura 33a e Figura 34a) com as microscopias (Figura 32a e Figura 32b) de matrizes similares, observa-se que as topologias do AFM descrevem um perfil mais achatado no topo e mais triangular no fundo, enquanto que a microscopia SEM reproduz um perfil simétrico para a amostra da Figura 32a e um perfil mais pontudo no topo para a amostra da Figura 32b. Esta diferença de perfis pode ser causada devido à dificuldade da ponta do AFM acompanhar variações transversais muito pequenas no relevo da superfície, que pode ter sido agravado pelo uso do modo não contato na medida das matrizes. Outro problema que podemos observar pelas medidas na Tabela 6 é a discrepância dos valores de h medidos com a SEM e o AFM. Por exemplo, para uma rede com $h=0,85$ determinado pelo SEM, a microscopia AFM fornece uma medida de $h=0,7$ μm . As medidas do período da estrutura concordam para os dois diferentes equipamentos. Como o fator de calibração para o SEM é igual em ambas as direções, podemos concluir que existe um erro de calibração para a medida da profundidade do relevo (h) feita pelo AFM. Embora existam estes problemas, as medidas AFM são a única forma encontrada para analisar a fidelidade do processo de eletroformação através da comparação entre as matrizes e seus respectivos moldes metálicos.

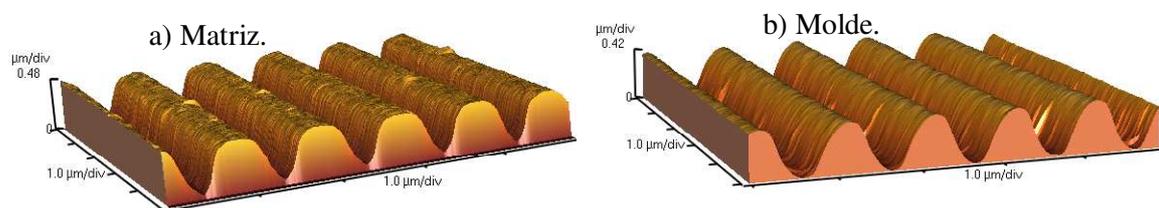


Figura 33: Microscopia de força atômica mostrando a topologia das estruturas com perfil senoidal. a) estrutura em fotorresina equivalente a mostrada na Figura 32a; b) molde obtido via eletroformação de níquel sobre a estrutura mostrada em a).

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

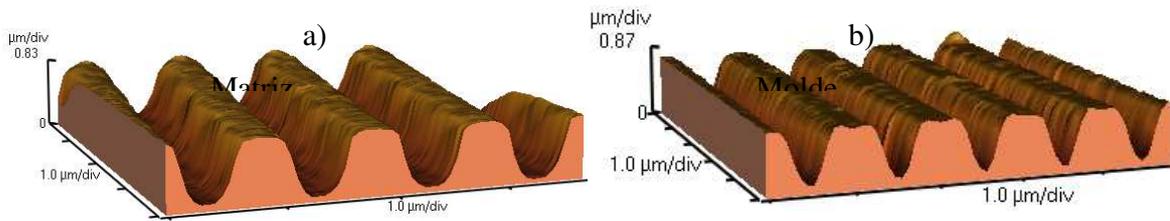


Figura 34: Microscopia de força atômica para as estruturas com o perfil com variação abrupta. a) rede em fotorresina; b) molde eletroformado a partir da rede.

Matriz				Molde	
SEM		AFM		AFM	
Λ [μm]	h [μm]	Λ [μm]	h [μm]	Λ [μm]	h [μm]
$0,99 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,02$	$0,990 \pm 0,002$	$0,392 \pm 0,005$	$1,010 \pm 0,005$	$0,39 \pm 0,01$
$0,99 \pm 0,02$	$0,85 \pm 0,02$	$0,998 \pm 0,002$	$0,698 \pm 0,005$	$1,015 \pm 0,005$	$0,67 \pm 0,01$

Tabela 6: Medidas comparativas entre as matrizes e os respectivos moldes eletroformados com o sistema montado em nosso laboratório e detalhado no Capítulo 3.

Observando-se agora cada par de topologias AFM (rede-molde) mostrados na Figura 33 e Figura 34, nota-se que o molde metálico não parece o relevo complementar da matriz, e sim apresentam um perfil mais semelhante ao perfil complementar das microscopias SEM das matrizes (mostradas na Figura 32). Esta diferença pode ser causada pelo fato da medida AFM das matrizes ter sido feita no modo não-contato, enquanto a do molde foi feita no modo contato.

Analisando-se os valores mostrados na Tabela 6 para os pares rede-molde, nota-se que as dimensões do molde são ligeiramente diferentes das dimensões da matriz. Em ambos casos, o período do molde é ligeiramente maior do que o medido para a matriz enquanto a altura do relevo no molde é ligeiramente menor. As maiores variações (+ 0,5% no período e -5% na altura) foram medidas no molde correspondente a rede mais profunda. Apesar destas pequenas variações observadas, podemos concluir que os moldes eletroformados seguem fielmente os perfis (em valores e formas) das matrizes de redes de difração para períodos de 1 μm e razão de aspecto (h/Λ) de até 0,8.

5.3 Obtenção das Réplicas pelo Processo de Fabricação de CD's.

A obtenção das réplicas das redes de difração holográficas foram feitas por injeção em plástico em colaboração com a empresa Sonopress-Rimo/ São Paulo maior fabricante no Brasil de CD's e DVD's. A empresa, através de seu diretor Sr. Bruno Raffaelli, se dispôs gentilmente a realizar os testes para injeção das nossas redes, e sem qualquer custo, desde que nossos testes fossem realizados nas mesmas condições utilizadas na linha de produção, ou seja, sem qualquer alteração do processo de produção de CD's.

O maior problema encontrado para esta adequação foi a gravação das nossas matrizes no mesmo substrato utilizado para gravação da matriz para o CD. Como este substrato consiste numa placa de vidro com 25cm de diâmetro por cerca de 1cm de espessura, tivemos sérias dificuldades tanto na deposição do filme de fotorresina como na gravação em nossa montagem holográfica. Devido ao tamanho do substrato e também pela adequação do molde metálico na injetora, eletroformação do molde metálico foi feita na própria Sonopress, que possui sistemas para eletrodeposição com tanques de cerca de 300 litros.

Partindo do substrato fornecido pela própria Sonopress, foram depositados filmes de AZ 1518 por centrifugação. Como nosso "spinner" não tem capacidade para este tamanho e peso de substrato, as deposições foram feitas (após uma adaptação no porta amostra) num "spinner" instalado no Centro de Pesquisas Renato Archer (CEnPRA). A máxima rotação atingida (com estabilidade) foi de 1500rpm e nestas condições depositamos dois filmes variando-se a concentração da fotorresina, 1:1 no primeiro filme e 1:2 no segundo. Embora a deposição tenha sido possível, a espessura do filme apresentou muita variação ao longo do substrato. Contudo, na área central, foi possível gravar até 6 estruturas com diferentes períodos e profundidades.

Utilizando este procedimento foram preparados dois substratos denominados "Disco 1" e "Disco 2". No Disco 1 foram gravadas 6 redes de difração: 3 com período de 1 μm e 3 com período de 0,5 μm e diferentes profundidades enquanto que no Disco 2 foram gravadas 4 redes de difração com aproximadamente a mesma profundidade e períodos diferentes (0,5 μm , 0,8 μm , 1 μm e 1,6 μm). As condições de revelação foram idênticas para os dois discos: imersão durante 2 minutos em revelador AZ-Developer diluído em água DI na proporção 1:3 (num volume de aproximadamente 3 litros). As condições de exposição, períodos e numeração das estruturas estão listadas na Tabela 2.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Disco 1			Disco 2		
Filme		AZ-1518 1:1.	Filme		AZ-1518 1:2
Nume	E _{exp.}	Períod	Nume	E _{exp.}	Períod
1	400	1	1	550	0,5
2	600	1	2	500	0,8
3	750	1	3	500	1
4	400	0,5	4	500	1,6
5	600	0,5			
6	750	0,5			

Tabela 7: Condições de exposição, período e numeração utilizadas na confecção das redes de difração contidas nas matrizes “Disco 1” e “Disco 2”.

A fotografia das 6 matrizes de redes gravadas na fotorresina AZ 1518 sobre o Disco 1 está mostrada na Figura 35a. Após a gravação holográfica (feita no nosso laboratório), as matrizes foram levadas para a empresa Sonopress onde foram feitos todos os demais processos subsequentes.

A primeira parte do processo foi a metalização da matriz para realização do contato elétrico, que neste caso foi feita com a deposição de uma camada de 90 nm de Níquel por depositado por “sputtering” (Figura 35b).

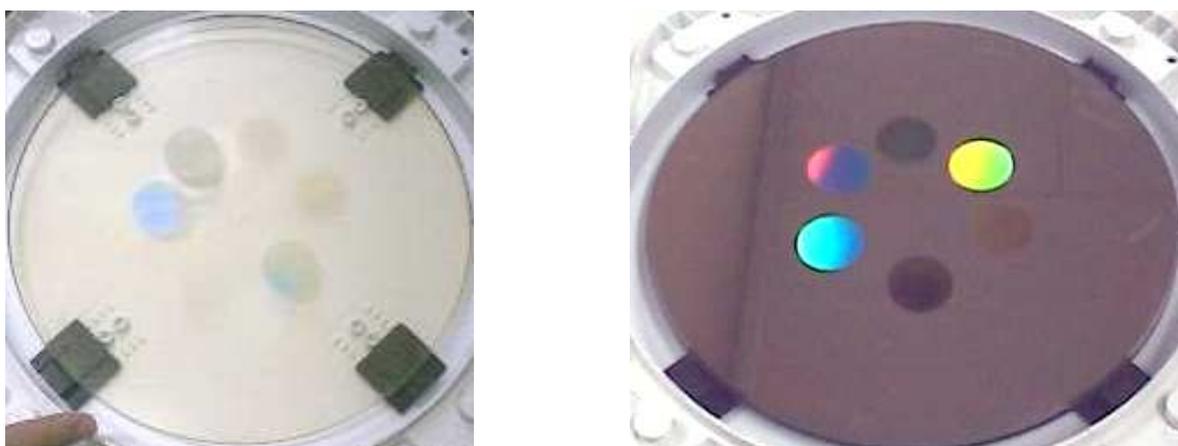


Figura 35: Matrizes para a produção de réplicas pelo processo de fabricação de CD's. a) matriz do “Disco 1”; b) a mesma matriz após a metalização. O substrato de vidro possui cerca de 25cm de diâmetro e a área de gravação encontra-se na região central com cerca de 12 cm de diâmetro.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Depois da metalização a matriz vai para o sistema de eletroformação, que também utiliza um banho a base de sulfamato de níquel mas com cerca de 300 litros de volume com circulação e filtragem da solução -em filtros de carvão ativado (para eliminar contaminações)- ocorrendo na vazão de 9l/min. A agitação da solução é intensa a ponto de eliminar totalmente a presença de “pitting”. Similarmente ao nosso caso, a densidade de corrente é mantida inicialmente baixa ($0,2 \text{ A/dm}^2$, nestas dimensões do substrato, corresponde a uma corrente de 1A) sendo gradativamente elevada até cerca de $18,5 \text{ A/dm}^2$ (91A).

Após cerca de 70 minutos de eletroformação (a uma taxa média de deposição de 72nm/s), o molde eletroformado (Figura 36a), sobre a superfície de 25cm de diâmetro, apresentou uma espessura média de $298\mu\text{m}$ de espessura com uma variação máxima de $1\mu\text{m}$ observada nas extremidades. A uniformidade do molde é fundamental na etapa de injeção. Apesar da pequena variação encontrada na superfície, o molde é cortado (Figura 36b) e limitado à região central onde não se observam variações na espessura.

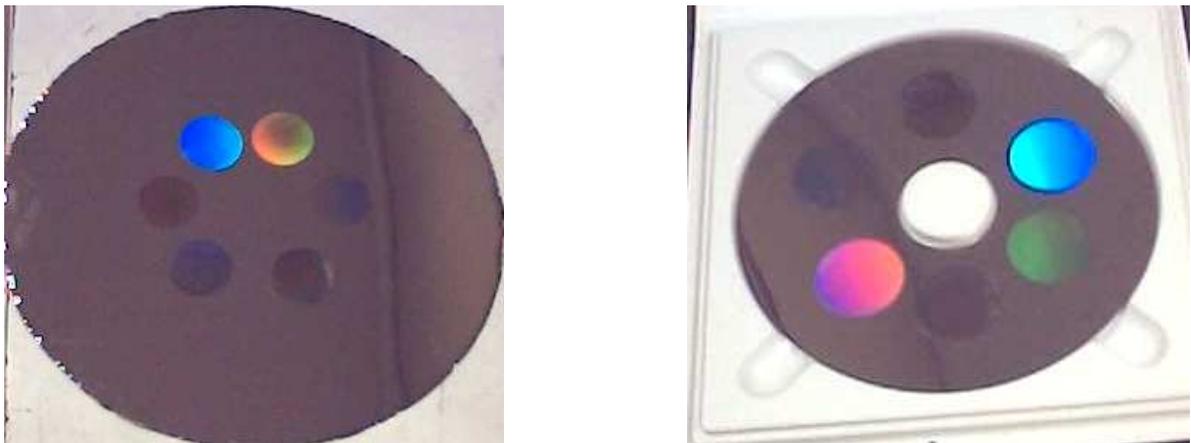


Figura 36: Fotografia do molde eletroformado a partir da matriz mostrada na Figura 35. a) molde eletroformado com cerca de 25cm de diâmetro e $300\mu\text{m}$ de espessura; b) após o corte o molde passa a ter cerca de 14,5cm de diâmetro.

Após a limpeza, o molde está pronto para ser inserido na injetora para a obtenção das réplicas. Conforme mostrado na Figura 37, o molde é fixo na cavidade de injeção por um sistema de sucção, a cavidade de injeção fechada define a área e o formato (espessura, furo central) da peça injetada. Em nosso caso, as réplicas são obtidas no próprio formato de um CD, diâmetro de aproximadamente 12 cm e cerca de 1,2mm de espessura.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

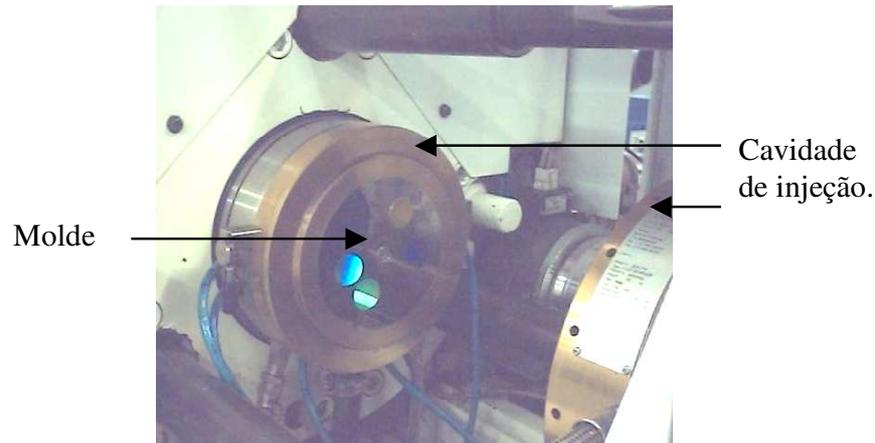


Figura 37: Molde posicionado na cavidade de injeção. A cavidade define a espessura e área da peça injetada.

A injeção inicia-se com o fechamento da cavidade. O plástico entra sob alta pressão na cavidade através de um canal central preenchendo todo o volume da cavidade. O policarbonato foi injetado a 330 °C sob 1400bar de pressão e resfriado durante 1,7s reduzindo-se a pressão na cavidade para 470bar. Após a injeção, o “CD” contendo as cópias dos diferentes relevos está pronto, podendo ser metalizado (de maneira semelhante aos CD’s de áudio e mídia) com “sputtering” que deposita sobre o relevo um filme de alumínio com 20nm de espessura. O resultado final deste processo é mostrado na Figura 15. As fotos correspondem as réplicas da matriz “Disco 1”. A Figura 38a mostra a réplica transparente enquanto na Figura 38b vemos o disco após a metalização. O mesmo processo descrito foi utilizado na replicação da matriz “Disco 2”.

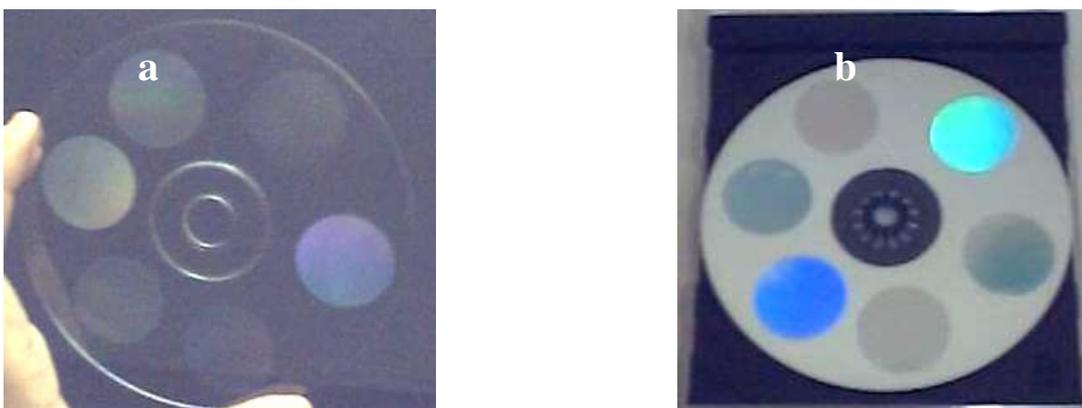


Figura 38: Discos obtidos pelo processo de confecção de Cd's. Cada disco contém vários elementos difrativos replicados a partir das matrizes gravadas holograficamente em nosso laboratório. a) disco transparente; b) disco recoberto com alumínio.

5.3.1 Caracterização das Réplicas.

Da mesma forma que ocorre com os moldes, devido à maleabilidade do policarbonato não foi possível realizar a clivagem necessária para as microscopias SEM. Desta forma, caracterização das réplicas (fabricadas na empresa Sonopress) foi feita também via microscopia AFM. Para efeito de comparação, foram feitas as microscopias AFM para cada par de molde-réplica, para cada uma das 10 matrizes gravadas nos 2 Discos.

As propriedades de difração das réplicas também foram estudadas através da medida de seus espectros de difração (conforme descrito na seção 5.1.2).

5.3.1.1 Microscopia AFM.

Diferentemente das medidas descritas na seção 5.2.2, estas medidas foram feitas no aparelho AFM da marca ThermoMicroscope modelo Autoprobe CP Research, instalado no Lab. de Nanoestruturas e Interfaces DFA/IFGW/UNICAMP (coordenado pelo Prof. Mauricio Kleinke). Antes de iniciar as medidas verificamos se havia concordância entre as medidas SEM e AFM, medindo a profundidade de uma mesma rede de difração. Obtivemos para a profundidade da rede $h=450\text{nm}$ na medida SEM e uma profundidade de $h=390\text{nm}$ na medida pelo AFM. Assim como no caso anterior (microscópio AFM do laboratório SPM/SPD coordenado pela Profa. Monica Alonso Cotta), descrito na seção 5.2.2, o período das redes coincidiu em ambas as medidas.

A Figura 39 exemplifica o resultado das medidas AFM feita para um par molde-réplica. Este caso particular corresponde a estrutura #3 gravada no “Disco 2” (vide Tabela 7).

O resultado das medidas AFM para todos os 10 pares molde-réplica estão listados de maneira comparativa na Tabela 8 - para as estruturas gravadas na matriz “Disco 1”- e na Tabela 9- para as redes gravadas na matriz “Disco 2”.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

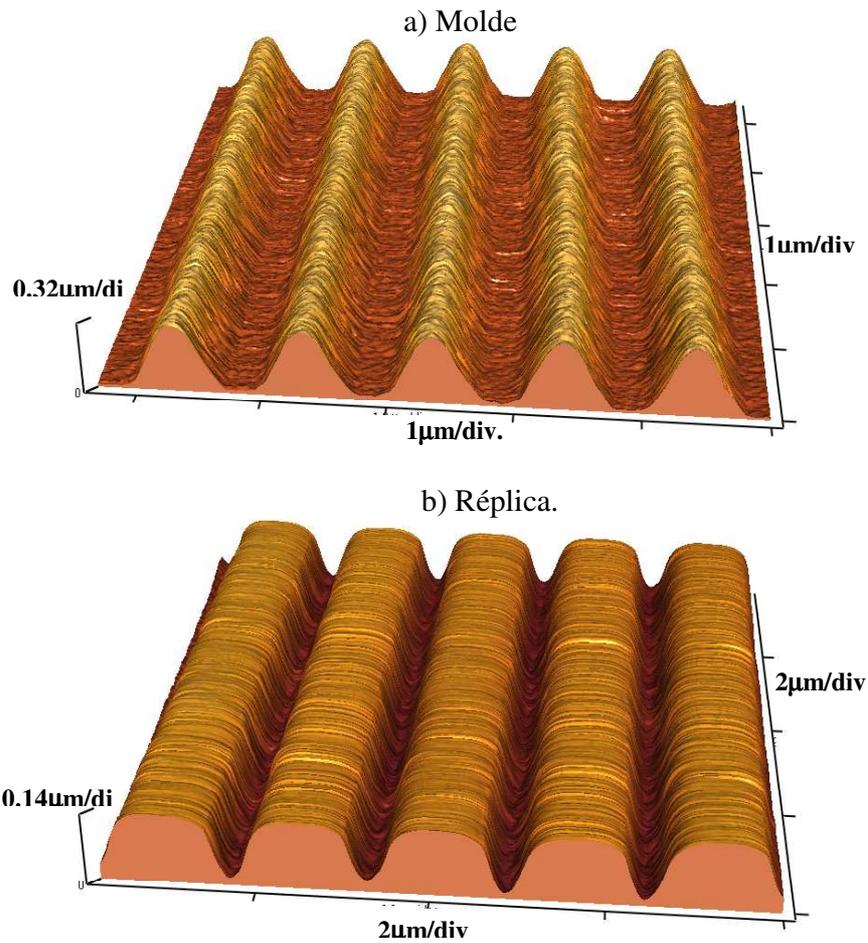


Figura 39: Topologia obtida no AFM para um par a)molde e b) réplica.

Disco 1							
Numeração	Moldes			Réplicas			
	Λ [μm]	h [nm]	h/Λ	Λ [μm]	h [nm]	h/Λ	Δh [nm]
1	$1,020 \pm 0,004$	152 ± 3	0,15	$0,962 \pm 0,003$	99 ± 4	0,1	53
2	$1,014 \pm 0,003$	452 ± 6	0,45	$0,964 \pm 0,002$	140 ± 5	0,15	312
3	$1,010 \pm 0,006$	415 ± 6	0,41	$0,965 \pm 0,003$	117 ± 3	0,12	298
4	$0,510 \pm 0,001$	142 ± 4	0,28	$0,484 \pm 0,003$	63 ± 2	0,13	79
5	$0,510 \pm 0,003$	228 ± 7	0,45	$0,480 \pm 0,001$	70 ± 3	0,15	158
6	$0,515 \pm 0,006$	225 ± 5	0,44	$0,483 \pm 0,004$	68 ± 3	0,14	157

Tabela 8: Medidas AFM comparativas entre as dimensões dos moldes e de suas respectivas réplicas obtidas por injeção. O molde foi obtido a partir da matriz “Disco 1”.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Disco 2							
Numeração	Moldes			Réplicas			
	Λ [μm]	h [nm]	h/ Λ	Λ [μm]	h [nm]	h/ Λ	Δh [nm]
1	0,510 \pm 0,002	240 \pm 7	0,47	0,483 \pm 0,003	68 \pm 4	0,14	172
2	0,817 \pm 0,002	300 \pm 4	0,37	0,770 \pm 0,002	105 \pm 3	0,14	195
3	1,020 \pm 0,004	293 \pm 4	0,29	0,969 \pm 0,003	115 \pm 3	0,12	178
4	1,634 \pm 0,007	312 \pm 5	0,19	1,548 \pm 0,005	145 \pm 4	0,09	167

Tabela 9: Medidas comparativas das dimensões medidas por microscopia AFM para os pares molde-réplica correspondentes as estruturas gravadas na matriz “Disco 2”.

O “Disco 1” foi preparado com matrizes de redes com dois períodos (1 μm e 0,5 μm) e diferentes alturas, determinadas pela variação da energia de exposição E_{exp} , uma vez que a revelação é idêntica para todas matrizes de um mesmo disco. Já no “Disco 2” foram gravadas estruturas em 4 diferentes períodos mas mantendo a energia de exposição aproximadamente constante. As condições de exposição e revelação utilizadas no “Disco 2” deveriam resultar em estruturas semelhantes a fotografia SEM mostrada dentro do espectro da Figura 31, com canais de fotorresina completamente abertos sobre o substrato. Entretanto, conforme observado na Figura 39 (molde), isto não aconteceu, pois o pico dos moldes (correspondente aos canais da matriz) não estão achatados. Isto provavelmente aconteceu, devido às enorme dimensões do substrato (~10 polegadas de diâmetro), em comparação com nossas amostras usuais (2 polegadas de diâmetro), o filme depositado ficou ligeiramente mais espesso no substrato da Sonopress. Desta forma utilizando-se as mesmas condições de exposição e revelação usuais em nossas amostras, os canais das matrizes gravadas no substrato da Sonopress provavelmente não chegaram a abrir até o substrato. Estas pequenas variações, entretanto, não atrapalham a comparação das matrizes metálicas com suas respectivas réplicas.

Várias observações podem ser feitas observando-se os resultados mostrados nestas duas tabelas. Primeiramente, nota-se que o período da réplica é sempre ligeiramente menor (cerca de -5%) do que o período medido no molde. Este fato está ligado a efeitos de contração do polycarbonato, visto que após a desmoldagem a peça injetada ainda está quente. Este fato já foi observado anteriormente por outros grupos que utilizam o processo de injeção na obtenção de réplicas [13]. Este efeito de contração pode ser minimizado aumentando-se o tempo de

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

permanência do plástico sobre pressão dentro da cavidade (tempo de resfriamento), entretanto, isto aumenta o tempo de produção.

As variações mais significativas, entretanto, acontecem na profundidade h das estruturas replicadas. Estas variações são bem maiores que os 5% observados no período devido a contração do policarbonato. Os resultados mostrados na

Tabela 8 (referente ao Disco 1) mostram uma variação mínima na altura entre a réplica e seu correspondente molde de -35% para a rede número 1, Disco 1. Para as demais estruturas, com período próximo a $1\mu\text{m}$, observa-se variações muito maiores a medida que a profundidade do molde aumenta. As limitações do processo de injeção ficam mais claras se analisamos as medidas das redes com período próximo a $0,5\mu\text{m}$ gravadas no Disco 1. Para estruturas com este período, mesmo aumentando-se a altura da estrutura gravada no molde de 142nm para 228nm as réplicas mantêm praticamente a mesma altura de aproximadamente de 70nm.

Analisando as medidas mostradas na Tabela 9 (“Disco 2”) nota-se claramente que existe uma relação direta entre o período e a altura das réplicas. A réplica obtida a partir da estrutura com período próximo a $1,6\mu\text{m}$ apresenta uma variação na altura de $\cong -50\%$ enquanto que para a réplica obtida a partir da estrutura com $\Lambda \cong 0,5\mu\text{m}$ esta variação é da ordem de $\cong -70\%$.

Considerando-se os resultados das Tabela 8 e Tabela 9, podemos observar que embora a razão de aspecto dos moldes h/Λ tenha variado entre 0,14 e 0,47, a razão de aspecto (h/Λ nas réplicas) se manteve entre 0,1 e 0,14. Demonstrando claramente que este é um limite de resolução do processo de injeção nas condições utilizadas.

5.3.1.2 Espectros de Difração das réplicas.

Os espectros de difração para as réplicas foram medidos na mesma montagem descrita na seção 5.1.2. Na Figura 40 podemos observar os espectros de difração para as diferentes etapas do processo de replicação correspondentes a rede número 2, gravada na matriz “Disco 1”. Neste gráfico, as curvas em azul correspondem aos espectros de difração da matriz para as polarizações TE e TM (anteriormente mostradas na Figura 29), em preto as mesmas curvas obtidas para o molde e em vermelho os espectros de difração da réplica para as duas diferentes polarizações. Nota-se que apesar da forma das curvas obtidas para a matriz e para a réplica serem parecidas, o valor do pico da eficiência de difração para a réplica é bem menor que para a matriz. Os efeitos de polarização também foram fortemente atenuados, para esta

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

réplica a atenuação máxima $TE/TM_{max} < 10$. As curvas do espectro de difração do molde para ambas polarizações diferem muito das curvas correspondentes para a matriz e réplica. Isto ocorre por 2 motivos. Primeiramente porque houve uma inversão no relevo (molde é o complemento da matriz) e segundo porque os materiais envolvidos são diferentes. Os moldes são feitos de Níquel enquanto que as matrizes foram recobertas com Au, sendo portanto materiais com características de condutividade bastante diferentes.

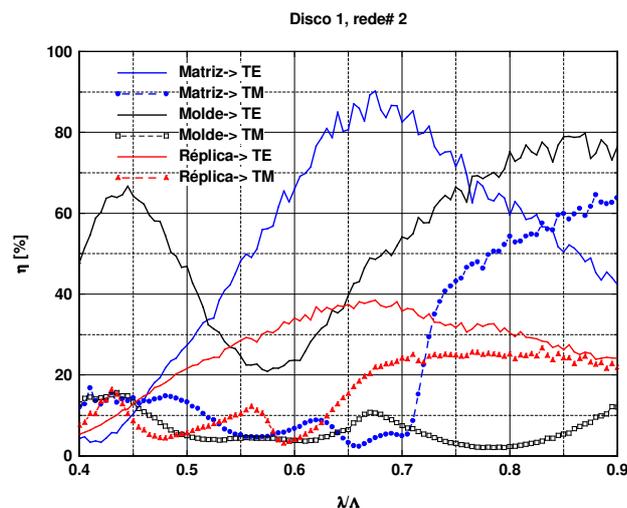


Figura 40: Espectros de difração para as estruturas envolvidas no processo de replicação, neste caso correspondente a rede número 2 gravada na matriz “Disco 1”. As curvas em azul referem-se aos espectros de difração TE e TM da matriz, em preto as mesmas curvas para o molde, e em vermelho os espectros de difração para a polarização TE e TM da réplica.

Também é possível observar, a partir dos espectros de difração das réplicas, a limitação de profundidade h para as réplicas com $\Lambda \approx 0,5 \mu\text{m}$ de período, gravadas a partir do “Disco 1” (vide Tabela 7). Os espectros de difração destas réplicas estão mostrados na Figura 41. Conforme pode ser observado nesta figura, os espectros são muito similares reforçando os resultados das medidas com AFM mostraram profundidades h muito próximas para as 3 réplicas medidas. As topologias AFM destas 3 réplicas também mostraram perfis com forma muito semelhante.

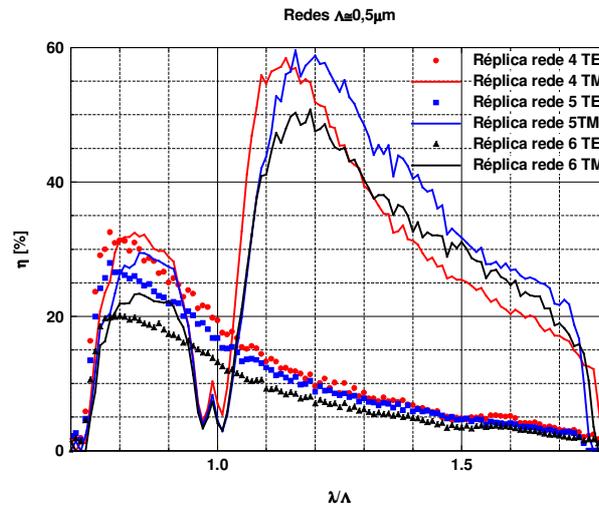


Figura 41: Espectros de difração graficados para as réplicas obtidas a partir das redes 4,5 e 6 gravadas na matriz “Disco 1”. Para as 3 diferentes réplicas obtemos espectros similares, o que comprova o fato da altura e perfil (medidos pelo AFM) serem próximos para estas estruturas.

Embora o processo de injeção, nas condições utilizadas, tenha apresentado grandes variações na altura, as estruturas replicadas chegaram a apresentar eficiência de difração normalizadas (pela reflexão especular num espelho de alumínio) próximas a 60 % para a polarização T.M. e cerca de 35% para luz despolarizada (média T.E. e T.M). Portanto estas redes podem ser utilizadas para separação de luz em sistemas de espectroscopia e monocromadores, para os quais a eficiência de difração desta ordem sejam suficientes. Estima-se, a partir dos preços praticados pelas produtoras de CD, que um processo que não envolva a gravação da matriz (somente as etapas de eletroformação e injeção) tenha os custos para uma tiragem de 1000 cópias em torno de R\$ 1500,00, ou seja, cerca de R\$1,50 por cada peça contendo 6 redes de difração.

5.4 Referências.

- [38] G. R. Fowles; “Introduction to modern optics”; Dover, ed.2 (1989).
- [39] E. Loewen, C. Palmer; “Diffraction Grating Handbook”; Richardson Grating Laboratory, 4ed, www.gratinglab.com.
- [40] R. Petit; “Eletromagnetic theory of gratings”, Springer-Verlag (1980).

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

- [41] J. Frejlich, L. Cescato, G. F. Mendes; “Analysis of an active stabilization system for a holographic setup”, *Applied Optics*, Vol. 27, No. 10, p. 1967-1976 (1988).
- [42] A. A. Freschi and J. Frejlich; “Adjustable phase control in stabilized interferometry”, *Optics Letters*, Vol. 20, No. 6, p. 635-637 (1995).
- [43] www.ifi.unicamp.br/~cescato
- [44] B. A. Mello; “Caracterização de redes de difração holográficas”, Tese de mestrado, IFGW - UNICAMP, outubro de 1992.
- [45] E. L. Rigon; “Estudo dos perfis gravados nos processos de micro-litografia holográfica”, relatório de iniciação científica, bolsa Pibic (97/98).
- [46] F. Nikolajeff, S. Jacobsson, S. Hard, A. Billman, L. Lundblad, C. Lindell; “Replication of continuous-relief diffractive optical elements by conventional Compact Disc injection-molding techniques”; *Applied Optics*, vol. 36, pp.4655 (1997).

Capítulo 6

Estruturas Metálicas Resultantes da Associação das Técnicas de Fotogravação e Eletrodeposição.

Embora o laboratório já dispusesse de técnicas de deposição de camadas metálicas (por evaporação térmica e “sputtering”), que foram utilizadas em associação com processos de fotogravação para obtenção de estruturas metálicas sub-micrométricas [47] , a técnica de eletrodeposição combinada com às facilidades de fotogravação (tanto convencional como holográfica), permitiu a gravação destas estruturas metálicas de forma muito mais simples, assim como possibilitou a fabricação de estruturas metálicas auto-sustentadas.

Este ganho com o processo de eletrodeposição ocorre por dois motivos, primeiramente porque pode se selecionar as regiões onde se quer fazer a deposição metálica, simplesmente fazendo o contato elétrico destas regiões com o eletrólito e depois devido às propriedades mecânicas do níquel, que fornecem elasticidade e resistência às estruturas, possibilitando a fabricação de camadas auto-sustentadas. Neste capítulo descrevemos este processo de eletrodeposição seletiva assim como seu uso para gravação de 3 tipos de estruturas metálicas diferentes.

6.1 Eletrodeposição Seletiva.

A eletrodeposição seletiva consiste na deposição do metal sobre um substrato condutor (ou sobre um filme condutor previamente depositado sobre ele), sobre o qual está fotogravada uma estrutura em fotorresina, que atua como isolante elétrico. É importante para isto que no processo de fotogravação, as regiões onde a fotorresina é removida, o condutor fique

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

totalmente exposto conforme ilustrado na Figura 42. Desta forma, após a imersão da amostra na solução eletroquímica, a deposição ocorre somente nas regiões onde o filme condutor está exposto e em contato elétrico com a fonte, para que se estabeleça a diferença de potencial necessária à deposição. Em nosso caso, utilizamos como condutores filmes de ouro e ITO previamente depositados sobre substratos de vidro. Para a confecção de estruturas que utilizam fotogração convencional, utilizamos como condutor um filme de ouro (com cerca de 20 nm de espessura), enquanto que para gravações holográficas utilizamos filmes de ITO (óxido de índio-estanho) com cerca de 150nm de espessura. Os filmes de ITO foram depositados pelo grupo de Optoeletrônica do IFGW/UNICAMP (Profa. Annette Gorenstein). O fato do ITO ser transparente na região do visível, reduz os efeitos de reflexão na interface do metal durante a exposição holográfica ($\lambda=457,9\text{nm}$) minimizando a formação ondas estacionárias que em alguns casos atingem contraste tão alto que inviabilizam a gravação holográfica.

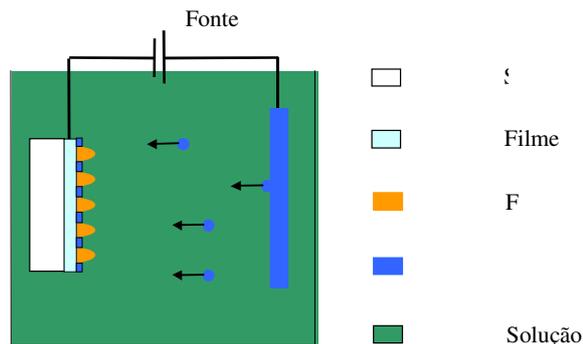


Figura 42: Esquema ilustrando a eletrodeposição seletiva. A estrutura em fotorresina isola o contato entre a face metalizada do substrato e a solução eletrolítica. Desta forma, o níquel é depositado somente entre as estruturas em fotorresina.

6.2 Fitas Metálicas.

Utilizando o processo descrito na seção 6.1, foram gravadas fitas metálicas de Níquel sobre substratos de vidro recobertos com ITO. Para isto, primeiramente foram gravadas redes de difração holográficas com alta razão de aspecto (altura sobre período) em fotorresina AZ 1518 (diluída 1:1) sobre os substratos de vidro previamente recobertos com ITO. As estruturas em fotorresina foram gravadas utilizando-se energia de exposição $E_{\text{exp.}} = 430\text{mJ}$ (conforme descrito no Capítulo 5) e reveladas durante 45s (revelador Az351 1:3). Após a

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

revelação, foi feita uma leve limpeza com plasma de Oxigênio nas estruturas gravadas, para garantir a exposição dos canais abertos sobre o filme de ITO. Posteriormente, uma fina camada de Níquel foi eletrodepositada (utilizando-se o processo descrito acima e o sistema descrito no Capítulo 3) durante 20s com 50mA de corrente, resultando em linhas com 200nm de espessura. A Figura 43a mostra o Níquel depositado entre as estruturas em fotorresina com 1 μ m de período. Após a eletroformação a estrutura em fotorresina é removida (com acetona) deixando sulcos vazios onde não ocorreu a deposição de níquel, Figura 43b.

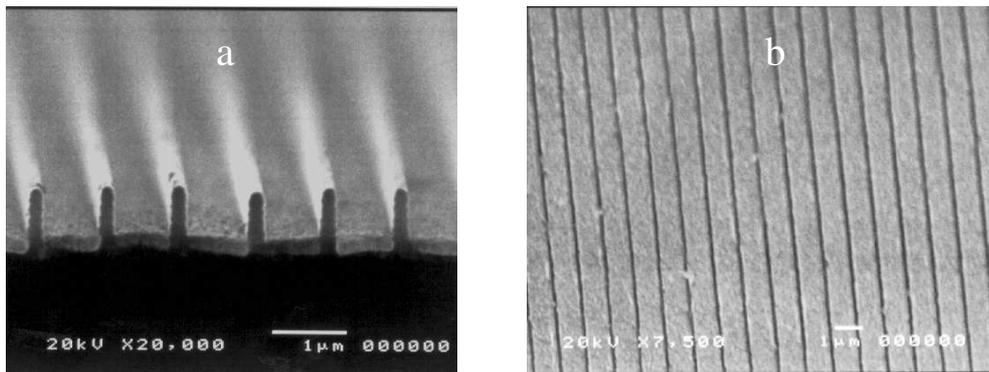


Figura 43: Eletrodeposição seletiva de níquel. A estrutura em relevo é gravada sobre um substrato metalizado com ITO. a) Durante a eletrodeposição, o níquel é depositado somente entre as linhas de fotorresina. b) A estrutura em fotorresina é removida após um ataque com acetona deixando sobre o substrato as linhas de Ni.

Este tipo de estrutura, constituídas de faixas metálicas depositadas sobre um substrato se comportam como polarizadores de grade [48]. Para verificar se estas estruturas apresentavam tal efeito, foram gravadas estruturas em fotorresina com 0,5 μ m de período e 0,43 μ m de altura, entre as quais foi depositada uma espessura de 0,23 μ m de Ni utilizando-se a mesma corrente de 50mA durante 20s. A estrutura gravada nestas condições está mostrada na Figura 44.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

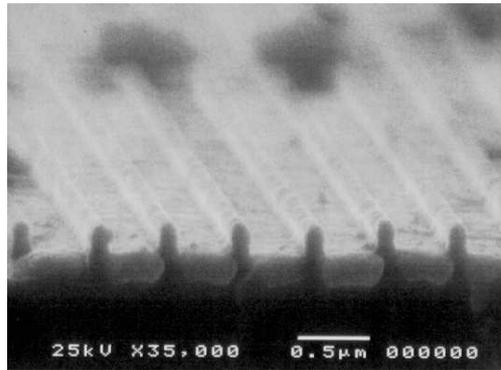


Figura 44: Linhas metálicas eletrodepositadas entre a estrutura holográfica em fotorresina.

Após a remoção da fotorresina, seu espectro de transmissão foi medido utilizando-se um espectrômetro Lambda-9 da Perkin-Elmer, para duas polarizações ortogonais da luz incidente: TE (paralela às linhas da grade) e TM, na faixa de 400nm a 2500nm. Os resultados desta medida estão mostrados na Figura 45. Como pode ser observado, a componente TE é fortemente atenuada (próximo de $\lambda=1000\text{nm}$) devido à indução de corrente nas fitas metálicas que absorvem a radiação, apresentando uma atenuação máxima (TM/TE) da ordem de 35 vezes em $\lambda=940\text{nm}$. Este baixo fator de atenuação se deve provavelmente à baixa transmitância da componente TM, devido à pequena abertura nas linhas de Ni (cerca de 1/3 da largura das fitas de Níquel).

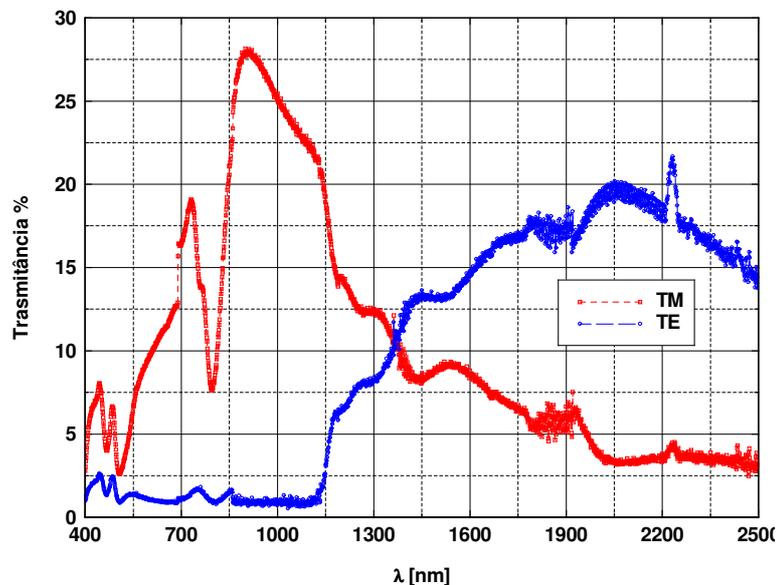


Figura 45: Espectro de transmissão da estrutura de linhas metálicas mostrada na Figura 44. A maior atenuação ($TM/TE \approx 35$), ocorre para na região de $\lambda=930 \pm 20 \text{ nm}$.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Além deste efeito previsto, ocorre um comportamento anômalo na polarização das ondas transmitidas, pois a medida que o comprimento de onda aumenta, ocorre uma inversão no efeito de polarização (a partir de $\lambda = (1370 \pm 20)\text{nm}$). Nesta região, contrariamente ao que era esperado, a transmissão da polarização TE aumenta e a TM é atenuada. Para $\lambda = 2060\text{nm}$ obtêm-se a polarização TE transmitida cerca de 6 vezes maior do que a transmissão da polarização TM. Este comportamento anômalo foi observado em todas as amostras medidas, e está sendo objeto de estudo no laboratório. Estruturas semelhantes, gravadas sobre um substrato recoberto com uma fina camada de Au ao invés de ITO, também apresentam este comportamento anômalo (inversão), exatamente nos mesmos comprimentos de onda, indicando que este efeito não depende do tipo de condutor utilizado mas sim deve estar associado à periodicidade da estrutura. No caso do ouro, entretanto, o fator de atenuação é bem menor visto que o Au é um condutor bem melhor que o ITO.

6.3 Furos Micrométricos e Sub-micrométricos.

Utilizando-se o processo de eletrodeposição seletiva descrito na seção 6.1, foram gravadas arranjos de furos micrométricos em filmes de Níquel auto-sustentados (utilizando-se fotogração convencional) e furos sub-micrométricos em filmes de Níquel depositado sobre substratos de vidro (utilizando-se exposições holográficas). Este assunto [49] deu origem ao tema de uma tese de mestrado que está sendo desenvolvida atualmente no laboratório de Óptica em conjunto com a Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP.

6.3.1 Micro-furos.

Para gravação dos micro-furos, primeiramente os substratos de vidro foram metalizados com uma fina camada de ouro com cerca de 20nm de espessura. Para fotogração convencional foi utilizada uma lâmpada de Hg emitindo na região do UV cerca de 15mW/cm^2 e uma máscara com padrão de círculos transparentes de $50\mu\text{m}$ de diâmetro. A qualidade e espessura da estrutura eletroformada depende fortemente da qualidade da estrutura fotogravada.

Para obter-se camadas eletroformadas auto-sustentadas resistentes, é necessário ter uma estrutura fotogravada bastante espessa, com até cerca de dezenas de micrômetros. As fotorresinas convencionais, utilizadas em microeletrônica não atingem estas espessuras. A espessura máxima que conseguimos depositar AZ 1518, utilizando-se dupla deposição (vide

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Capítulo 4), foi de 10 μm . Além disso, devido à forte absorção da fotorresina AZ 1518 na região do UV, as paredes das estruturas gravadas com este padrão de círculos resultaram num perfil cônico e irregular para os furos fotogravados. Por este motivo optamos por utilizar a fotorresina SU-8.

A fotorresina SU-8 é uma resina epóxi bastante utilizada em micro-mecânica [50] devido a sua resistência mecânica e a possibilidade de formar filmes depositados por centrifugação com espessura maiores que 100 μm . No nosso caso, depositamos filmes de SU-8/25 a 3000rpm durante 25s que resultaram em espessura de 25 μm . Após a centrifugação a amostra é aquecida (pré-bake) para volatilizar o solvente e formar uma película. O “pré bake” é realizado nas seguintes condições (para filmes com esta espessura): 5min aquecido a 75°C e 15min a 95°C. Após o “pré bake” o filme pode ser exposto. Nesta fotorresina a luz polimeriza as moléculas deixando a região exposta insolúvel, ou seja, o SU-8 atua como uma fotorresina negativa. Utilizando uma lâmpada de Hg (sem filtros) com 15mW/cm² de irradiância foram necessários 20 min para a total sensibilização do filme, o que resulta numa dose de 18J/cm². Além do “pré bake” o processamento de SU-8 requer um “pós bake” (posterior a exposição). O aquecimento é feito em duas etapas: 15 min a 75°C e 15min a 95°C. A etapa final do processo é a revelação, feita por imersão durante 80s no revelador apropriado e lavagem em álcool isopropílico para cessar a revelação.

A Figura 46 mostra a estrutura resultante deste processo de fotogravação. Conforme pode ser observado, os cilindros gravados possuem cerca de 24,8 μm de altura, 53 μm de diâmetro médio e as paredes bem verticais. Estas estruturas em SU-8 foram gravadas numa área de aproximadamente 4cm².

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

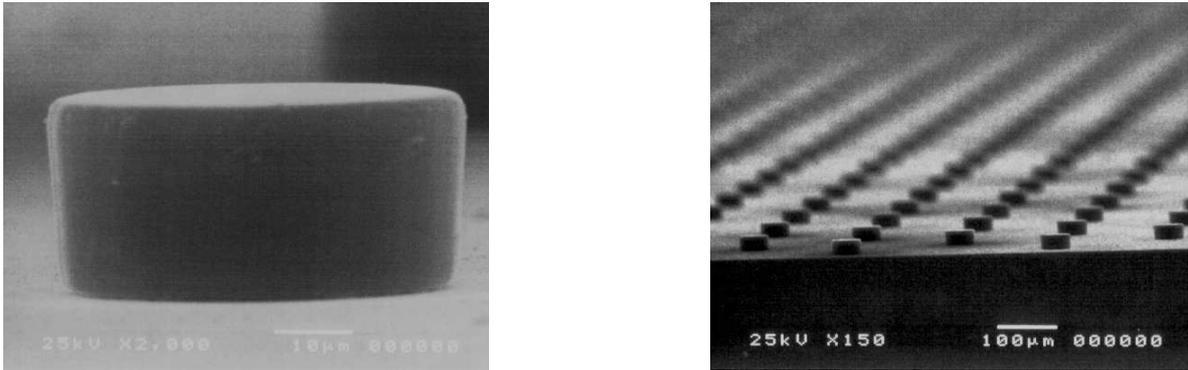


Figura 46: Micro-estruturas em SU-8. Os cilindros foram confeccionados via fotogravação de um padrão de círculos em fotorresina SU-8. Os cilindros possuem cerca de 24,8µm de altura e diâmetro médio de 53µm.

Após a fotogravação dos cilindros em SU-8, foram eletrodepositadas camadas de Níquel. É possível controlar a espessura de eletrodepósito (através da corrente e do tempo de deposição) podendo-se obter estruturas com espessuras variadas. Após a eletrodeposição as estruturas podem ser facilmente destacadas do molde ficando auto-sustentadas (para espessuras maiores que 5 µm elas se destacam espontaneamente quando liberadas do suporte do cátodo). É feita então uma limpeza em ultra-som para remover a resina contida no interior dos furos. A Figura 47 e Figura 48 mostram exemplos destas estruturas com espessuras diferentes e aumentos diferentes. Em ambas figuras pode se observar a boa uniformidade obtida nos furos.

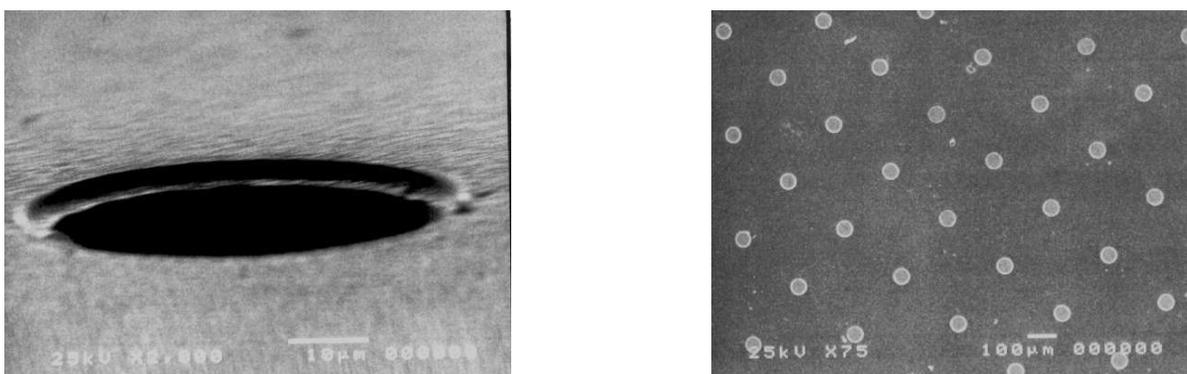


Figura 47: Micro-furos com orifício de 54µm de diâmetro e 2,8µm de espessura.

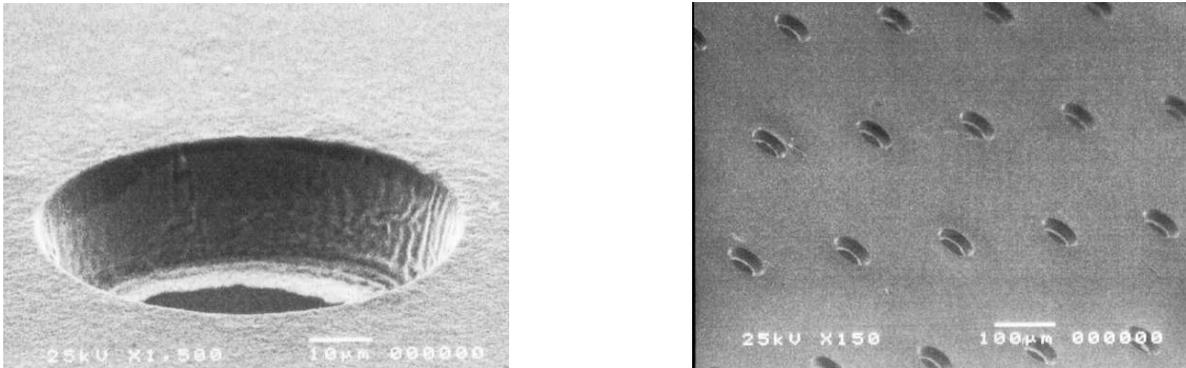


Figura 48: Micro-furos com cerca de $20\mu\text{m}$ de espessura e orifícios com $54\mu\text{m}$ diâmetro.

Conforme pode ser observado, pela qualidade das gravações, estas estruturas podem ser utilizadas tanto como micro-furos formando “pin-holes” para filtragem em sistemas ópticos ou ainda como micro-peneiras em sistemas de micro-filtração e separação de partículas [49].

6.3.2 Arranjo de Furos Sub-micrométricos.

A mesma técnica descrita na secção anterior pode ser aplicada utilizando-se agora estruturas gravadas holograficamente ao invés de fotogravadas com uso de máscara. A vantagem neste caso é que pode se atingir diâmetros muito menores. Neste caso, a estrutura bidimensional é gravada holograficamente sobre um substrato previamente recoberto com ITO. A técnica utilizada para a gravação de estruturas bidimensionais foi desenvolvida, em nosso laboratório, durante a tese de mestrado do estudante Elso L. Rigon. O registro de estruturas bidimensionais [47] [51] consiste na exposição em duas tomadas, onde após a primeira exposição a amostra é rodada 90° em relação ao padrão de interferência, sendo novamente exposta. Após as exposições e revelação, obtemos estruturas bidimensionais gravadas na fotorresina AZ 1518, como as mostradas na Figura 49. Nota-se que a estrutura é feita de tal maneira que na região exposta a fotorresina é totalmente removida deixando o filme condutor (ITO) exposto.

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

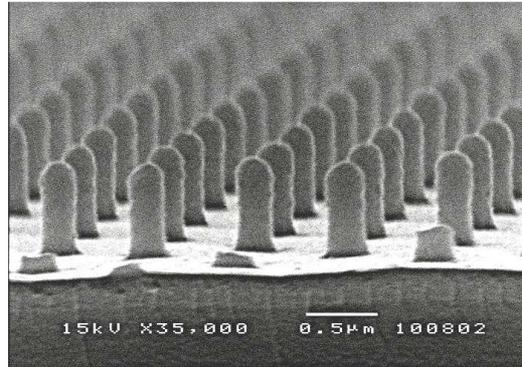


Figura 49: Estruturas holográficas bi-dimensionais resultantes da superposição de dois padrões de interferência cruzados.

Uma vez gravadas as estruturas foi eletrodepositada uma camada de Ni entre elas, conforme mostrado na Figura 50. Neste caso, a espessura da camada eletrodepositada foi de $\approx 250\text{nm}$ e as estruturas estão espaçadas com um período de $0,8\mu\text{m}$.

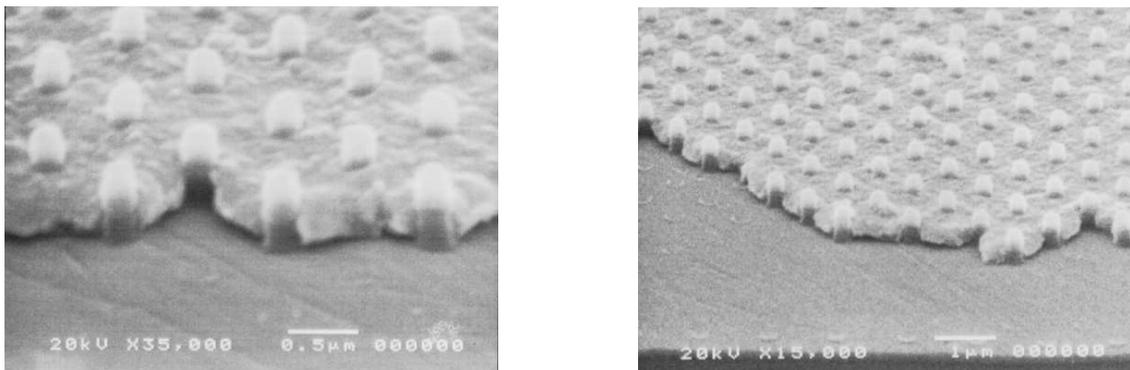


Figura 50: Camada de Níquel eletrodepositada entre as estruturas em fotorresina.

Após a eletrodeposição, a estrutura é imersa em acetona aquecida para a remoção da fotorresina. No final deste processo obtemos uma camada de Ni com furos de 190nm de diâmetro. A Figura 51 é uma microscopia eletrônica do arranjo de furos. Além da uniformidade (tanto no diâmetro dos orifícios quanto no espaçamento entre eles), com esta técnica conseguimos furos em áreas de cerca de 4 cm^2 .

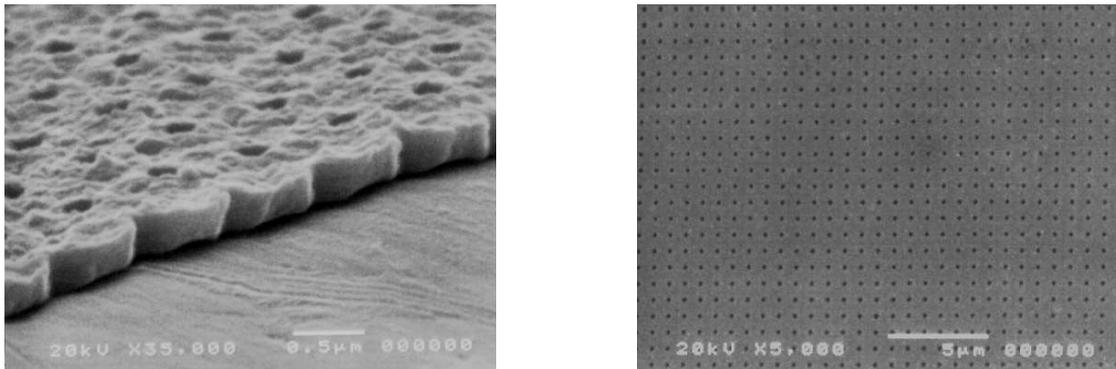


Figura 51: Arranjo de furos sub-micrométricos gravados em Ni. A camada eletrodepositada numa área de cerca de 4cm^2 possui 250nm de espessura e orifícios com 190nm de diâmetros.

Conforme descrito na seção anterior 6.1.2, se os filmes de Níquel contendo estes arranjos de furos forem auto-sustentados, eles poderiam ser utilizados como peneiras sub-micrométricas com inúmeras aplicações em filtragem desde bactérias a fumaça de cigarro, além de poderem ser utilizados para separação de partículas [49] [52] .

6.4 Canais Sub-micrométricos.

Eletrodeposições de níquel podem ser realizadas também diretamente sobre toda a estrutura fotogravada (e não apenas nas regiões abertas no substrato). Neste caso o processo é bem mais simples e é o mesmo utilizado na confecção dos moldes.

Interrompendo-se as eletrodeposições, logo no início, pode-se observar, via microscopia eletrônica da secção transversal das amostras (Figura 52b), que as camadas depositadas recobrem a estrutura uniformemente, seguindo fielmente o contorno da estrutura. Este procedimento foi utilizado para medida da espessura depositada e da taxa de deposição do Níquel, pois quando a camada fica muito espessa ela se torna maleável e ao ser clivada se deforma não podendo mais ser observada sua secção transversal via microscopia eletrônica. Com o objetivo inicial de melhorar o contraste destas medidas, a estrutura recoberta com uma fina camada de Níquel foi mergulhada num banho com acetona para remoção da fotorresina. Como resultado observou-se que, após a remoção da estrutura em fotorresina, a camada de Níquel estruturada permaneceu auto-sustentada, formando imensos túneis, conforme pode ser observado na Figura 52 ao longo de toda a amostra. A Figura 52a mostra a estrutura em fotorresina e a Figura 52b, a mesma estrutura após a eletrodeposição de Níquel e posterior remoção da fotorresina. A estrutura foi gravada holograficamente na fotorresina AZ-1518

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

diluído na razão 1:1 com cerca de 850nm de espessura. A energia de exposição utilizada foi de 500mJ e a revelação em AZ351 diluído em água DI na razão 1:3 ocorreu durante 40s. A camada eletrodepositada possui 220nm de espessura.

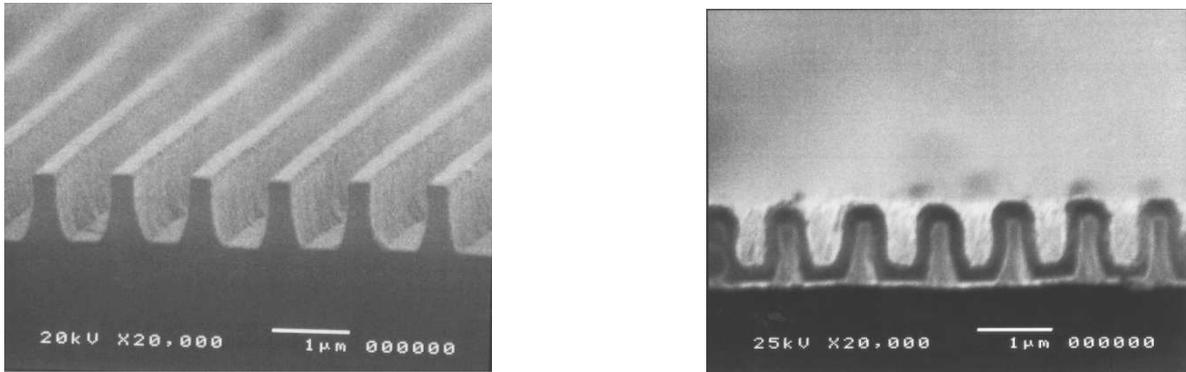


Figura 52: Microscopia eletrônica mostrando a) a estrutura em fotorresina e b) o correspondente canal de níquel eletrodepositado.

A Figura 53 mostra outro exemplo destas estruturas. Neste caso a camada de níquel possui cerca de 110nm de espessura. Os canais formados possuem cerca de 600nm de altura e uma largura média de 140nm. O processo é totalmente repetitivo e estas estruturas podem ser gravadas em áreas de cerca de 4 cm².

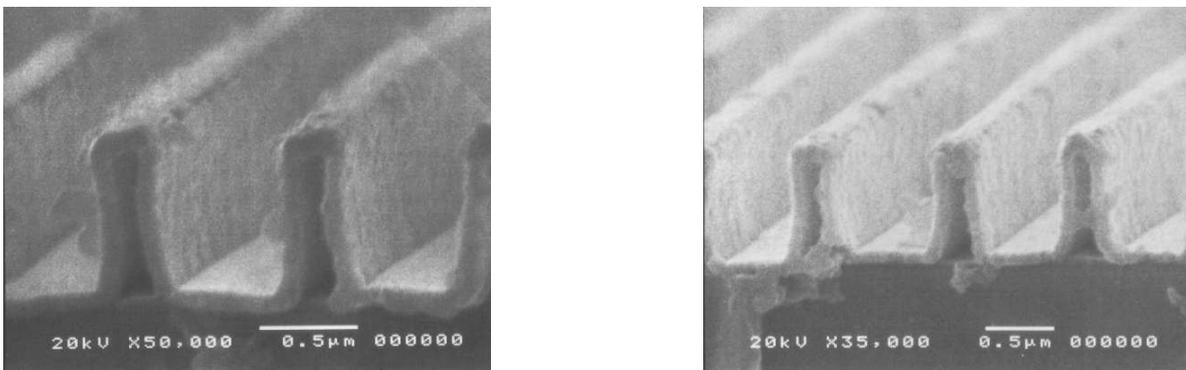


Figura 53: Canais sub-micrométricos feitos em níquel. A camada de níquel eletroformada sobre a estrutura em fotorresina fica auto-sustentável formando um canal de dimensões sub-micrométricas.

Embora não tenha sido desenvolvida nenhuma aplicação para estas estruturas, sua geometria sugere que elas possam ser utilizadas como canais sub-micrométricos para aplicações em micromecânica na separação de líquidos e gases (por eletroforese) ou ainda como micro-radiadores[53] [54] .

6.5 Referências.

- [47] E. L. Rigon, “Gravação e Caracterização de nanoestruturas bidimensionais em relevo.”, IFGW/UNICAMP, Tese de mestrado (2003).
- [48] L. L. Soares, “Projeto e confecção de componentes ópticos difrativos de alta frequência espacial.”, IFGW/UNICAMP, Tese de Mestrado (1999).
- [49] S. Kuiper; “Development and application of microsieves”, Ph.D. thesis, University of Twente/Netherlands (2000).
- [50] M. Madou, “Fundamentals of microfabrication”, CRC PRESS (1997).
- [51] E. L. Rigon, L. Cescato, “Gravação de estruturas periódicas bidimensionais por litografia holográfica para a fabricação de cristais fotônicos.” X SBMO (2002), p. 40-42.
- [52] S. Kuiper, H. van Wolferen, C. van Riyn, W. Nijdam, G. Krijnen and M. Eiwnspeok, “Fabrication of microsieves with sub-micron pore size by laser interference lithography”, Journal of Micromechanics and Microengineering, 11, p.33-37 (2001).
- [53] H. T. Yeh, “Fabrication and cooling test of high-aspect-ratio electroplated microchannels”, University of Califórnia, Master thesis (1998).
- [54] J. Scarmínio, E. L. Rigon, L. Cescato, A. Gorestein, “Stable TiO_x sub-micrometer channels”, Electrochemical Society Proceedings, Vol. 6, p. 130-135 (2002).

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas.

Durante este trabalho de mestrado foi desenvolvido um processo para obtenção das matrizes metálicas de elementos ópticos difrativos assim como foi analisada a resolução do processo de replicação destas estruturas por injeção de plástico.

Os moldes metálicos, confeccionados através tanto do sistema de eletroformação de níquel montado no nosso laboratório como no sistema da Sonopress, mostraram-se fiéis para a cópia de relevos com dimensões micrométricas (microlentes) e sub-micrométricas (redes de difração). No caso das microlentes, as perfilometrias mostram que, dentro dos erros experimentais, o relevo transferido ao molde é perfeitamente fiel ao relevo da matriz. No caso das redes de difração os resultados da comparação do perfil da matriz e do molde apresentaram uma discrepância que pode ser atribuída à própria medida AFM realizada no modo não contato (matriz) e contato (molde metálico), e não à variações devido a eletroformação. Observamos também que o período do relevo copiado no molde é sempre ligeiramente maior do que o da matriz enquanto a altura é ligeiramente menor. A variação máxima ocorreu para uma rede com razão de aspecto ≈ 1 , onde medimos uma variação de +5% no período e -5% na altura do molde.

A colaboração com as empresas Sonopress e Optovac permitiram a realização dos testes de replicação por injeção de plásticos.

As medidas perfilométricas das réplicas das microlentes em poliestireno, realizadas na empresa Optovac demonstraram a fidelidade no processo para replicação de arranjos de microlentes em áreas de aproximadamente 4cm^2 .

Desenvolvimento de Processos de Replicação de Elementos Ópticos Difrativos.

Para a obtenção de réplicas das redes de difração utilizamos as facilidades e processos disponíveis na empresa Sonopress. As condições de eletroformação dos moldes e injeção de plástico utilizadas foram as mesmas condições utilizadas para a produção de DVD's. As réplicas obtidas, entretanto, apresentaram relevos bastante diferentes dos moldes, principalmente na profundidade das estruturas. Foi observada uma redução de cerca de 5% no período das estruturas replicadas, possivelmente devido a contração do policarbonato durante o resfriamento. Este efeito, certamente contribui para a redução da altura do relevo da réplica, entretanto, ele é desprezível perto das variações de altura de relevo observadas. Pela análise geral de todas as pares molde-réplica, podemos concluir que o processo de injeção, nas condições utilizadas, não é capaz de reproduzir estruturas com razão de aspecto (h/λ) maiores que 0.15.

Embora o processo de injeção das redes de difração tenha demonstrado sérias limitações de profundidade, que pode limitar o tipo de aplicações para elementos difrativos replicados por esta técnica, as estruturas replicadas chegaram a apresentar eficiência de difração, normalizadas para luz despolarizada da ordem de 35%, que pode ser otimizada, pela escolha do período da rede, para a região do espectro (UV, VIS ou IV) desejada. Portanto para aplicações que não necessitem alta eficiência de difração estas redes podem ser utilizadas em equipamentos de espectroscopia e monocromadores. Estima-se, a partir dos preços praticados pelas produtoras de CD, que um processo que não envolva a gravação da matriz (somente as etapas de eletroformação e injeção) os custos para uma tiragem de 1000 cópias estão em torno de R\$ 1500,00, ou seja, um preço de custo de R\$1,50 por cada peça para o processo de replicação de 1 CD, contendo 6 redes de difração.

Além da confecção de moldes, a facilidade de eletrodeposição e a qualidade dos eletrodepósitos associadas às técnicas de fotogração já existentes no laboratório, permitiu a confecção de diferentes tipos de estruturas metálicas com grande potencial de aplicação tanto para óptica (polarizadores de grade) como de micro-mecânica (peneiras).

Este assunto atualmente é tema de um projeto mais amplo, financiado pela FAPESP, que dará seqüência ao desenvolvimento das técnicas de replicação, onde além da injeção serão implementadas as técnicas de prensagem e moldagem. Além disso a fabricação de micro-peneiras é tema de outra tese de mestrado, atualmente em andamento no laboratório, em cooperação com a Faculdade de Engenharia Química.