

UNIVERSIDADE ESTADUAL
DE
CAMPINAS

*Este exemplar
corresponde à versão
final da tese defendida
pelo aluno Mauro Gibson
Pereira e aprovada
pela comissão julgadora*

Jaime Frejlich
JAIME FREJLICH

Preparação e Caracterização Óptica de Filmes
de Fotorresina

Mauro Gibson Pereira

Orientador : Prof. Dr. Jaime Frejlich

Tese apresentada no Instituto
de Física "Gleb Wataghin" pa
ra obtenção do título de
Mestre em Física

Março de 1984

À minha querida esposa, LIGIA GIUSTI PEREIRA, pelo
encorajamento, ajuda e carinho que sempre me dedicou.

Reconhecimentos

Ao Prof. Jaime Frejlich pela sua dedicação e eficiência com que orientou esse trabalho.

A CAPES, CNPq pelo apoio financeiro.

Ao pessoal do Grupo de Energia Solar, LPD e LED por seus serviços prestados.

Aos Profs. Geraldo Mendes, Lucila Cescato, J. Lunazzi, Mikiya Muramatsu, Paulo A.M. dos Santos, Maria Elizabeth pela amizade, pelas discussões úteis e ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Aos funcionários da Biblioteca pela ajuda prestada.

Ao Guilherme e ao Charles da Seção de Desenho pela confecção dos desenhos.

Aos funcionários do Grupo de Óptica pela colaboração.

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

RESUMO

O objetivo deste trabalho é a seleção e o desenvolvimento de técnicas para preparação e caracterização óptica de filmes de fotorresina. A utilização de filmes fotossensíveis para o registro, processamento de imagens e fabricação de componentes, requer a fabricação de filmes numa ampla faixa de espessuras (décimos a dezenas de micra) que apresentem boa qualidade.

Construímos uma máquina de imersão para testes experimentais e comparamos os resultados obtidos com esta técnica com aqueles obtidos na "máquina à rolo" e o "método de centrifugação".

A qualidade dos filmes fabricados por imersão é comparável aos obtidos com a centrífuga, mas muito melhor que usando o rolo. Quando comparados com a centrífuga, nosso processo de deposição demanda mais tempo mas permite a produção de filmes extremamente finos, depende menos das condições de limpeza e forma dos substratos, e gasta menos material. Desenvolvemos para este método uma curva de calibração geral o que deve facilitar muito o emprego desta técnica.

Desenvolvemos uma modificação no esquema experimental do método de Abelès para determinação do índice de refração de filmes pouco absorventes sobre substratos transparentes. O método se aplica muito bem para filmes de índice muito maior do que do substrato e cuja medida é muito difícil por outras técnicas.

ABSTRACT

This work is concerned with the selection and development of techniques for fabrication and optical characterization of thin photoresist films. The use of these films for optical recording, image processing and component fabrication requires good quality films ranging from tenths up to tens of micrometers in thickness.

We developed a machine for dip-coating and compared its performance with that of others such as the rolling machine, and the spinning-wheel method.

The quality of the dip-coated films are comparable to those obtained with the spinning wheel and much better than those prepared with the rolling machine. As compared with the spinning-wheel, the dip-coating is more time consuming but allows to produce extremely thin films, it is less dependent upon the cleanliness and shape of substrates and wastes less photoresist. A calibration curve was developed for the dip-coating process which may largely facilitate the practical use of this method.

An implementation on the Abelès method was developed for measuring the refractive index of thin films coated on transparent substrate and using coherent light. This modification allows also measuring index of refraction much higher than that of the substrate, which is otherwise a complicate matter.

ÍNDICE

Seções do Texto

I. INTRODUÇÃO

II. OS MATERIAIS FOTOSSENSÍVEIS E AS FOTORRESINAS

1. Materiais Fotossensíveis
2. As Fotorresinas
 - 2.1 Características e Aplicações
 - 2.2 Composição e Tipos
 - 2.3 Propriedades Físicas
3. Sistemas de Memórias Ópticas

III. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

1. Introdução
2. Caracterização Geométrica ou Controle de Qualidade
 - 2.1 Determinação do Perfil de Espessura
 - Filmes Finos e Filmes Grossos
 - Microscópio Comum
 - Microscópio Interferencial
 - 2.2 Padrão de Cores de Interferência
 - 2.3 Outras Técnicas
 - 2.4 Teste de Planicidade Interferométrica dos Substratos
3. Caracterização Óptica
 - 3.1 Técnicas de Determinação do Índice de Refração do Filme
 - 3.2 Método de Abelès Modificado

IV. MÉTODOS DE FABRICAÇÃO

1. Introdução
2. Descrição das Técnicas
 - 2.1 Pulverização
 - 2.2 Imersão
 - 2.3 Rolo
 - 2.4 Centrifugação
3. Quadro Comparativo das Técnicas

V. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1. Fabricação de Filmes com o Método de Imersão
 - 1.1 Estudo da Qualidade da Camada
 - 1.2 Curva de Calibração
2. Fabricação de Filmes com a Máquina à Rolo
 - 2.1 Estudo da Qualidade da Camada
 - 2.2 Curva de Calibração
3. Fabricação de Filmes com o Método de Centrifugação
 - 3.1 Estudo da Qualidade da Camada
 - 3.2 Curva da Calibração
4. Comparação dos resultados

VI. CONCLUSÕES

APÊNDICES

1. Determinação da Viscosidade das Fotorresinas
2. Determinação do Conteúdo Sólido e da Densidade das Fotorresinas
3. Correção por Mudança de Fase na Medida da Espessura de um Filme Fino por Método Interferencial
4. Derivação da Função de Correlação dos Parâmetros Relevantes na Determinação da Espessura dos Filmes Fabricados por Imersão.

REFERÊNCIAS

I. INTRODUÇÃO

O presente trabalho objetiva o desenvolvimento de técnicas para preparação e caracterização óptica de filmes de fotorresina utilizando métodos conhecidos como "deposição por rolo"^(1,2), "deposição por imersão"^(3,4) e "deposição por centrifugação"^(3,5).

Essas informações visam permitir a utilização desses filmes para o registro e processamento de imagens. Utilizam-se filmes grossos (dezenas de micra) quando o registro se faz por modulação do índice de refração, e filmes finos (décimos de micra) quando o registro se faz por modulação de espessura geométrica.

As vantagens da fotorresina em relação aos materiais fotossensíveis clássicos são: grande luminosidade (o que possibilita eficiência de difração de - 100%), ausência de ruído por granularidade, e um intervalo de resposta linear longo.

É importante que existam técnicas que permitam fabricar filmes com espessuras pré-determinadas, com boa qualidade em termos de paralelismo das faces, uniformidade de espessura, e ausência de defeitos. A fotolitografia precisa de filmes muito finos (0.3 a 0.5 μm) para atingir alta resolução; a fabricação de dispositivos fototermoplásticos necessita da formação de múltiplas camadas de espessura variando de uma a várias dezenas de micra (em geral, a espessura do filme determina as características do dispositivo em termos de seletividade de frequência espacial do sinal registrado⁽⁶⁾), a fabricação de componentes ópticos utiliza filmes de décimos a dezenas de micra, a fabrica

ção de lâminas corretoras de aberrações e de grades de difração requerem um bom controle da espessura óptica.

As fotorresinas como a maioria dos filmes orgânicos usados em fotolitografia não podem ser depositados por "métodos à vácuo" como é feito com sucesso para fabricar filmes inorgânicos.

Os filmes de fotorresinas empregados em microeletrônica são preparados usando o método de centrifugação que é rápido e de boa reprodutibilidade mas nem sempre adequado para preparar amostras fora dos padrões da microeletrônica, como é usualmente necessário para o registro e processamento de imagens em óptica.

Construímos uma máquina de imersão para testes experimentais e fizemos a comparação dos resultados obtidos nesta máquina com outros métodos disponíveis⁽¹¹⁾. Desenvolvemos uma correlação empírica entre todos os parâmetros relevantes na determinação da espessura dos filmes preparados com diferentes fotorresinas comerciais, o que deve facilitar enormemente o uso deste método. Quando comparado com o usual método de centrifugação nosso processo de deposição demanda mais tempo mas permite a produção de filmes extremamente finos, depende menos das condições de limpeza e forma dos substratos, e gasta menos material.

Dos parâmetros ópticos dos filmes aquele que mais interessa a caracterização da espessura é o índice de refração pois, muitas das técnicas de medida de espessura fornecem o valor da espessura óptica. Conhecendo o valor do índice de refração podemos transformar diretamente a espessura óptica em espessura geométrica.

Existem várias técnicas para determinar o índice de

refração, entretanto poucas servem efetivamente quando se trata de um filme transparente depositado sobre um substrato transparente^(7,8). Desenvolvemos uma modificação no "método de Abelès"⁽⁹⁾ que além de permitir o uso do laser e todas as suas vantagens implícitas, torna o método mais sensível para detecção da condição do ângulo de Brewster e se aplica muito bem a filmes de índices de refração bastante diferentes do substrato.

CAPÍTULO II

OS MATERIAIS FOTOSSENSÍVEIS E AS FOTORRESINAS

1. Materiais Fotossensíveis
2. As Fotorresinas
 - 2.1 Características e Aplicações
 - 2.2 Composição e Tipos
 - 2.3 Propriedades Físicas
3. Sistemas de Memórias Ópticas

RESUMO

Neste capítulo pretendemos dar uma visão geral das propriedades dos materiais fotossensíveis, alguns exemplos típicos desses materiais, e uma classificação desses materiais quanto ao registro fotográfico.

Em particular, daremos ênfase as fotorresinas, as quais foram utilizadas na fabricação de filmes por apresentar as características desejáveis para o registro e processamento de imagens em óptica.

II. OS MATERIAIS FOTOSSENSÍVEIS E AS FOTORRESINAS

1. MATERIAIS FOTOSSENSÍVEIS⁽¹⁰⁾

São materiais que reagem a ação da luz alterando suas propriedades ópticas, e por isto são usados para o registro e processamento de imagens em óptica.

Uma informação luminosa consiste numa modulação espacial da intensidade da luz. O registro dessa informação consiste na transformação dessa modulação em modulação espacial das propriedades ópticas de um filme. A recuperação desta informação é feita pela passagem de uma "onda de leitura" através do filme, na qual reaparece a informação sob a forma de modulação da amplitude ou fase desta onda.

Os filmes de materiais fotossensíveis reagem a ação da luz alterando sua transmitância complexa, isto é, sua espessura óptica e/ou seu coeficiente de absorção. Segundo qual seja esta alteração diremos tratar-se de um material de fase ou um material de amplitude.

Dentre os materiais de amplitude os mais típicos são as emulsões fotográficas, os vidros fotocromáticos e plásticos fotocromáticos.

No caso dos materiais de fase a modulação pode ser obtida seja pela modulação de índice, seja pela modulação da espessura, seja pela modulação simultânea de ambos. Desde que não existe propriamente um material de fase ou um material de amplitude puros, os dois tipos de modulação coexistem em graus diferentes.

Em geral, a modulação da espessura geométrica ou modulação superficial ocorre pela modificação da solubilidade do material nas regiões expostas a luz, associada a ação posterior de um revelador.

A modulação de índice pode ser atingida por dois mecanismos diferentes: alterando a polarizabilidade molecular, ou por aumento da densidade de massa. Qualquer que seja o mecanismo, obtém-se, contrariamente ao caso anterior, um registro em volume.

O tipo de modulação no filme depende também da frequência espacial do sinal de entrada, da espessura do filme, composição química e estado físico da camada.

Para atingir uma modulação óptica razoavelmente grande por variação do índice é preciso utilizar filmes grossos (dezenas de micra) enquanto que por modulação superficial é suficiente filmes finos (décimos de micra) em função da grande diferença de índice de refração do filme e do ar. A modulação em volume possui maior capacidade de estocagem de informação, em muitos casos possibilita o registro simultâneo de diversas cores e a observação em tempo real (pois não necessita em geral, da revelação posterior a exposição luminosa, e a observação é feita simultaneamente ao registro).

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

Na tabela I podemos apreciar uma classificação dos materiais de registro fotográfico.

TABELA Nº 1

CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS DE REGISTRO FOTOGRÁFICO

	FASE		AMPLITUDE	
	REVERSÍVEIS	IRREVERSÍVEIS	REVERSÍVEIS	IRREVERSÍVEIS
TEMPO REAL	Cristais eletro-ópticos Magneto- Ópticos: Fototermoplásticos Fotocromos (alguns) Cristais líquidos	Fotorresinas (algumas)	Fotocromos (alguns)	
PROCESSAMENTO QUÍMICO		Fotorresinas Emulsão Fot. branq. Gelatina dicromada		Emulsão fotog. convencional de prata

2. AS FOTORRESINAS

2.1 Características e Aplicações

As fotorresinas possuem habilidade de formar filmes uniformes com boa aderência. Em relação aos materiais clássicos apresentam as seguintes vantagens: maior luminosidade (devido ao fato de que a modulação é de fase e não de amplitude), e pequeno tamanho do grão (que atinge níveis moleculares) o que melhora sensivelmente a resolução e minimiza o ruído. Seu inconveniente maior é a fraca sensibilidade, limitada a um intervalo espectral estreito (U.V.) tanto que a mais sensível das fotorresinas é talvez comparável à menos sensível das emulsões de prata comum.

Todas essas características determinam sua aplicabilidade em:

- síntese de componentes ópticos: redes de difração, lâminas corretoras de aberração e lentes quinoformo.

- óptica integrada: circuitos ópticos integrados, guias de onda, redes de acoplamento.

- registro em tempo real, o que possibilita a observação e controle do registro durante o processo de gravação. Isto permite a fabricação de componentes ópticos com desempenho pré-determinado.

2.2 Composição e Tipos

As fotorresinas podem ser divididas em dois tipos: negativas e positivas. Ambos os tipos são utilizados na prática

e tem suas vantagens e limitações peculiares. Elas diferem nos seus mecanismos de registro, na sua resposta à luz e na sensibilidade e resolução. Isto está ilustrado na fig. 1.

Os principais constituintes das soluções de fotorresinas negativas são: um polímero, um sensibilizador e um sistema de solventes. Os polímeros são caracterizados por cadeias carbônicas insaturadas capazes de reagir e formar longas moléculas. Esta reação, entretanto, deve ser estimulada pelo sensibilizador. Estes são moléculas orgânicas cromofóricas as quais absorvem e reemitem um quantum de luz. Os sistemas de solventes usados para manter os polímeros em solução são misturas de líquidos orgânicos.

As fotorresinas positivas quando iluminadas passam por uma reação de fotossolubilização; deste modo as regiões expostas à luz, após reveladas, se dissolverão. Das positivas, a AZ-1350 mais recentemente ganhou larga aceitação em virtude da sua capacidade de alta resolução. Esta fotorresina assegura ótima resolução mesmo tratando-se de camadas espessas.

Nas fotorresinas negativas o processo de registro ocorre por fotopolimerização, fotorreticulação ou por ambos simultaneamente. Desde que a KPR e KTFR são as fotorresinas negativas mais amplamente utilizadas na formação de padrões de filmes finos, suas propriedades são de interesse especial.

2.3 Propriedades Físicas

Relacionamos na tabela nº 2 as propriedades físicas de algumas fotorresinas comerciais empregadas na fabricação de filmes.

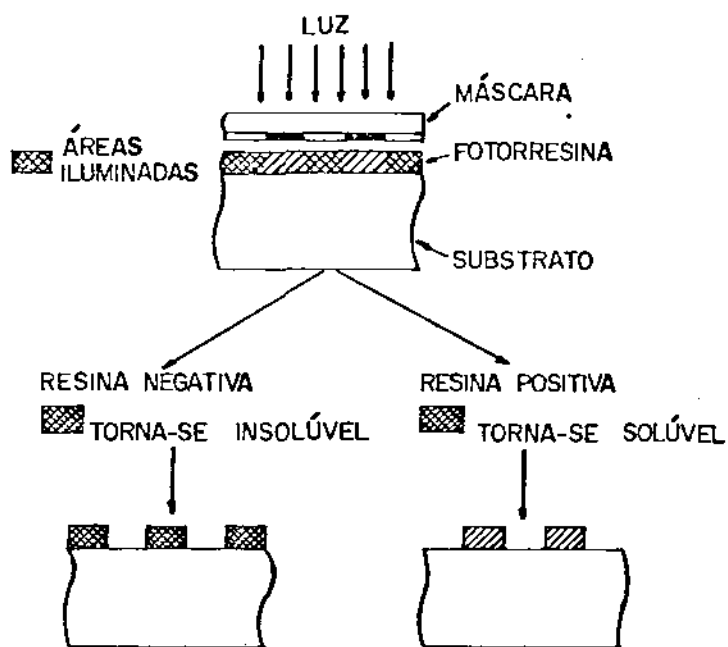


FIG.1 - Exposição e revelação das fotorresinas positivas e negativas.

PROPRIEDADES FÍSICAS DE ALGUMAS FOTORRESINAS COMERCIAIS

	KPR	KTFR	KMR-747	IBF-4 (a)
Viscosidade Cinemática à 25° C (Cs)	11.3 ± 0.5 (12,4 ± 0,7) (c)	448 ± 18 (500 ± 35) (c)	85 ± 3.5 (110 ± 10) (d)	605 ± 24
Conteúdo sólido (% em massa)	7.3	35.8	13.8	27.3
Densidade à 20°C	1.01	0.88	0.88	0.94
Índice de Refração do fil me seco e não exposto ao U.V. (λ = 6328 Å)	1.63	1.55 ± 0.01	1.546 ± 0.001	1.59 ± 0.01
Tensão Superficial (din/cm)	< 30.1 (b)	29.2 (c)

(a) Fabricado pela "Ind. Brasileira de Filmes S/A" - Rua Afrânio de Melo Franco, 20 - Petrópolis - RJ.

(b) KODAK - Publicação nº G. 38.

(c) Handbook of Thin Film Technology, Maissel & Glang, Mc Graw-Hill, (1970). 7-26.

(d) Valor da viscosidade fornecido pela KODAK na publicação nº P-306.

A determinação da viscosidade dessas fotorresinas foi feita utilizando um viscosímetro de Ostwald, o qual foi projetado, construído e calibrado no próprio laboratório. No Apêndice 1 descrevemos o viscosímetro e sua calibração em detalhes. A determinação do conteúdo sólido e da densidade está descrita no Apêndice 2. Na determinação do índice de refração dos filmes utilizamos o método de Abelês modificado, o qual está descrito na seção III.3.2.

3. Sistemas de Memórias Ópticas⁽⁵³⁾

A necessidade de guardar e recuperar dados ocupa um papel importantíssimo na nossa civilização. O advento do computador eletrônico exige o desenvolvimento de um sistema de memórias que detenha duas características fundamentais, que são: alta capacidade de registro e um tempo mínimo de acesso a esses registros.

Nas memórias não-ópticas estas duas características não são facilmente encontradas havendo mesmo uma certa rivalidade entre elas. Contrariamente, as memórias ópticas oferecem a possibilidade de atingir a mais alta capacidade de registro preservando a velocidade de operação nos níveis mais desejáveis. Isto qualifica as memórias ópticas como substituto potencial de uma grande porção das memórias já existentes. A performance dos sistemas de memórias ópticas em relação aos demais quanto ao tempo de acesso e a capacidade de registro está ilustrado na fig. 2.

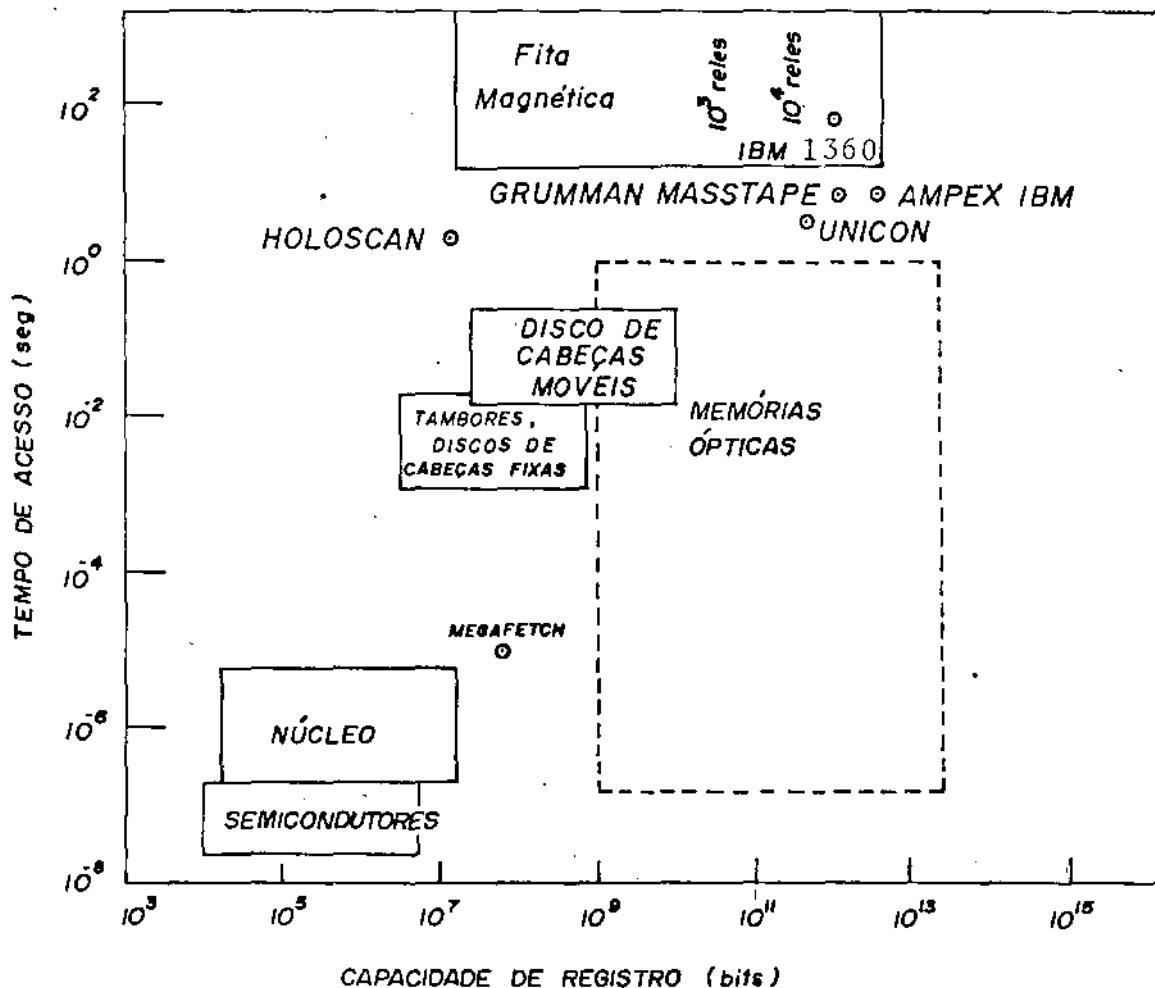


FIG.2 - Uma visão gráfica do presente e futuro dos vários sistemas de memórias⁽⁵³⁾.

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

1. Introdução
2. Caracterização Geométrica ou Controle de Qualidade
 - 2.1 Determinação do Perfil de Espessura
 - Filmes Finos e Filmes Grossos
 - Microscópio Comum
 - Microscópio Interferencial
 - 2.2 Padrão de Cores de Interferência
 - 2.3 Outras Técnicas
 - 2.4 Teste de Planicidade Interferométrica dos Substra
tos
3. Caracterização Óptica
 - 3.1 Técnicas de Determinação do Índice de Refração do Filme
 - 3.2 Método de Abelês Modificado

RESUMO

Neste capítulo descrevemos as técnicas utilizadas no controle de qualidade dos substratos de vidro e dos filmes de fotorresinas fabricados no laboratório. Em seguida, descrevemos uma técnica especialmente desenvolvida para determinação do índice de refração dos filmes de fotorresina sobre substratos de vidro.

III. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

1. INTRODUÇÃO

A utilização dos filmes fotossensíveis e das fotorresinas em particular, requer sua caracterização física completa, tanto do ponto de vista da qualidade geométrica ou mecânica do filme como sua caracterização em termos dos parâmetros ópticos mais relevantes em relação a uma aplicação específica.

Assim podemos dividir a caracterização dos filmes em termos de CARACTERIZAÇÃO GEOMÉTRICA ou CONTROLE DE QUALIDADE, e CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA.

2. CARACTERIZAÇÃO GEOMÉTRICA ou CONTROLE DE QUALIDADE

Isto refere-se a determinadas características físicas que estes filmes devem possuir em termos de uniformidade de espessura, paralelismo das faces e ausência de modulações periódicas ou outros defeitos simétricos decorrentes do próprio método utilizado na sua fabricação. O controle de qualidade dos filmes desempenha um papel importantíssimo no desenvolvimento do processo de fabricação. A qualidade dos filmes depende frequentemente da regularidade da superfície do substrato utilizado, pelo que se faz necessário qualificá-lo adequadamente.

O controle de qualidade dos filmes foi feito:

1. fazendo o levantamento do perfil de espessura do filme em função da posição sobre o substrato, o que permite medir de forma precisa as variações de espessura.

2. utilizando o método do "padrão de cores de interferência" para avaliar sobretudo a uniformidade na espessura óptica do filme assim como a presença de modulações periódicas ou de outros defeitos de caráter simétrico.

2.1 DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE ESPESSURA - FILMES FINOS E GROSSOS

Na literatura sobre óptica dos filmes, os autores usualmente distinguem entre filmes finos e grossos. As equações que se referem a reflexão da luz de um substrato de vidro com um filme grosso são derivadas separadamente daquelas que dizem respeito à um filme fino. Em princípio, não é necessário resolver estes dois problemas separadamente. A diferença essencial existente entre os cálculos da reflexão é que para filmes grossos contamos somente a intensidade (ou o quadrado das amplitudes que é proporcional a intensidade) enquanto que para filmes finos, além da amplitude, consideramos a diferença de fase ou caminho atravessado pelo raio de luz no filme (espessura óptica)^(12,13).

A refletividade e a transmissividade, calculadas por métodos espectrofotométricos normais como função do comprimento de onda para uma certa espessura óptica como parâmetro, são dependentes da espessura óptica. Para espessuras ópticas muito pequenas comparadas com o comprimento da onda da luz, a refletividade espectral (isto é, a refletividade para diferentes comprimentos de onda do espectro visível) varia muito pouco. Para espessuras ópticas comparáveis ao comprimento da onda de luz obtemos vários extremos (isto é, máximos e mínimos) de refletividade na parte visível do espectro; para espessuras

muito maiores que o comprimento de onda da luz estes acumulam e o número de máximos e mínimos do espectro crescem rapidamente. Em termos práticos, estes resultados significam que no primeiro caso, espessuras ópticas muito pequenas, com luz branca, não dão cores de interferência, enquanto que no segundo caso obtemos cores intensas da interferência, e no terceiro caso estaremos impedidos de observar as cores de interferência em função do grande número de máximos e mínimos no espectro visível, que o olho não consegue resolver. Este último caso representa um filme grosso no nosso significado da palavra.

O limite empírico para que um filme fino passe a exibir as cores de interferência para um observador deve depender da sensibilidade espectral do seu olho. Essa sensibilidade é máxima para $\lambda = 5500 \text{ \AA}$ e cai a zero em 4400 e 7000 \AA . Então, no que diz respeito ao olho a largura espectral de uma fonte de luz branca é de 1500 \AA , o que corresponde a um comprimento de coerência ($l_c = \lambda^2 / \Delta\lambda$) de no máximo 4λ . Portanto, a máxima diferença de caminho óptico admitida é de $2nd = 4\lambda$ o que corresponde a um limite superior de espessura óptica de um filme fino de $nd = 1.1 \text{ \mu m}$ ($\lambda = 5500 \text{ \AA}$).

Desde que a espessura do filme é geralmente da ordem do comprimento da onda da luz, vários tipos de fenômenos de interferência óptica poderiam ser utilizados na determinação da espessura. Mas poucas são as técnicas úteis quando se trata de filmes transparentes sobre substratos transparentes.

Em vista da disponibilidade do instrumento, da simplicidade da técnica, da precisão, e das propriedades dos filmes, utilizamos para a determinação do perfil de espessura da camada

o microscópio comum e o microscópio interferencial. Com estes dois instrumentos conseguimos determinar o perfil de espessura dos filmes de décimos a dezenas de micra fazendo uma incisão sobre a sua superfície na direção segundo a qual ele foi depositado (para o método de imersão e rolo) e a espessura foi medida ao longo dessa incisão.

MICROSCÓPIO COMUM

Trata-se de um instrumento de observação convencional da LEITZ adotado para medir o perfil e a espessura de filmes relativamente grossos. As medidas feitas com o microscópio comum estão baseadas em 2 tipo de deslocamentos: transversal e axial. Para as medidas de deslocamentos axiais adaptamos ao microscópio um relógio comparador entre a platina e o estativo.

A focalização de um ponto-objeto na amostra é feita através da observação da imagem formada na ocular.

Desde que nosso interesse primordial é a medida da espessura dos filmes fabricados devemos dar uma atenção especial à resolução axial do microscópio. O valor dessa resolução deve se constituir num limite mínimo de medida de espessura dos filmes. A resolução axial é definida como sendo uma quantidade " ϵ " de deslocamento do microscópio na direção axial em relação a um ponto "A" (na qual o objeto está apropriadamente focalizado) sem que o olho note qualquer mudança na nitidez da imagem. Esse deslocamento pode ser tanto a direita como a esquerda do ponto "A". Nestas condições, o olho não deve perceber qualquer alteração na imagem, independente da posição do objeto no espaço " 2ϵ ". Segundo M.Françon⁽¹⁵⁾, esta falta de focalização não deveria ocasionar uma variação de caminho óptico que exceda $\lambda/4$. Então a precisão do posicionamento axial é:

$$2\epsilon \geq \lambda / (4n \cdot \text{sen}^2 u/2)$$

onde $n \cdot \text{sen}(u)$ é a abertura numérica (AN) da objetiva, " λ " é o comprimento de onda usado e " n " é o índice de refração do espaço objeto. Nas nossas medidas usamos $\lambda = 0.6 \mu\text{m}$, $n \cdot \text{sen} u = 0.65$ e

$n=1$, de modo que $2\epsilon=1.25\mu\text{m}$. Este limite de resolução tem restringido o uso desse microscópio apenas a medidas de filmes grossos.

A área de inspeção do filme deve ser escolhida. Fazemos nesta região uma incisão linear removendo o filme e deixando uma borda. O degrau formado de um lado pelo filme e, por outro pelo substrato é focalizado . Fazendo a diferença dos valores lidos no relógio comparador, nas duas focalizações, obtemos o valor da espessura geométrica num ponto em particular. Em seguiuda, repetimos esse procedimento em vários pontos da incisão deslocando progressiva e discretamente a platina. Devemos escolher adequadamente o passo do deslocamento horizontal de modo a mapear fielmente o perfil e espessura do filme, eliminando com isso a possibilidade de camuflar as irregularidades da superfície.

MICROSCÓPIO INTERFERENCIAL⁽¹⁴⁾

Para medir o perfil e a espessura dos filmes finos adotamos um método simples e clássico que utiliza um microscópio interferencial por reflexão.

O microscópio interferencial é constituído basicamente de um interferômetro. Este funciona dividindo um feixe de luz em dois outros que se propagam por caminhos diferentes e então, se recombina para formar as franjas de interferência. Um dos feixes se reflete no objeto em estudo enquanto o outro feixe se reflete num espelho padrão no outro braço do interferômetro.

Utilizamos um microscópio interferencial da ZEISS, conforme a ilustração da figura 3. Neste instrumento, a direção e o espaçamento das franjas são ajustados pelas duas placas L_1 e L_2 colocadas na pupila das objetivas O_1 e O_1' .

O processo de medida da espessura do filme é destrutivo. Devemos fazer uma incisão linear removendo o filme e deixando uma borda. A interface filme/substrato deve ser iluminada por um dos feixes do interferômetro. A determinação da espessura é feita em duas etapas: com a lâmpada de filamento e com a luz monocromática. A fonte de luz monocromática fornece um comprimento de onda que serve como unidade de comprimento absoluto nas medidas de deslocamento das franjas na região do sulco. Em seguida, trocamos a iluminação monocromática pela lâmpada de filamento. Devemos observar através da ocular o aparecimento do deslocamento de um padrão de franjas paralelas conforme a ilustração da fig. 4. O deslocamento dessas franjas, tomado em relação a franja central, e em unidades de comprimento de onda,

dã diretamente a espessura geométrica do filme $t = n\lambda/2$ (λ é o comprimento de onda da luz monocromática e n é o nº de interferanças deslocadas).

Além do efeito de interferência entre os feixes incidentes nas interfaces ar/filme e ar/substrato devemos também, em alguns casos, introduzir o efeito das reflexões múltiplas havidas num filme fino na determinação da espessura.

Essa correção foi desenvolvida e consta no apêndice 3.

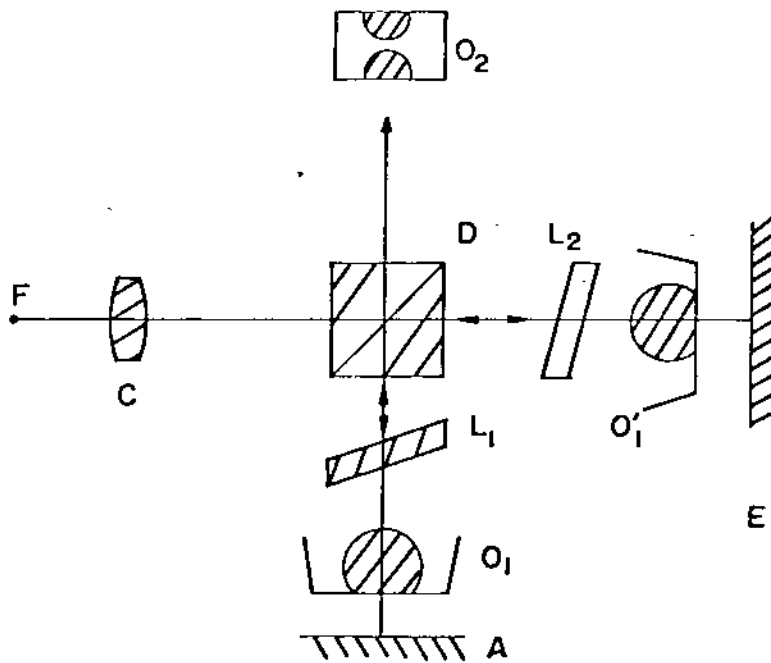


FIG. 3 - Microscópio óptico interferencial Zeiss⁽¹⁴⁾ F-fonte de luz, L_1 e L_2 - placas corretoras, O_1 e O_1' - objetivas, O_2 - ocular, E - espelho, D - divisor de feixe (cubo), C - condensador, A - objeto de análise.

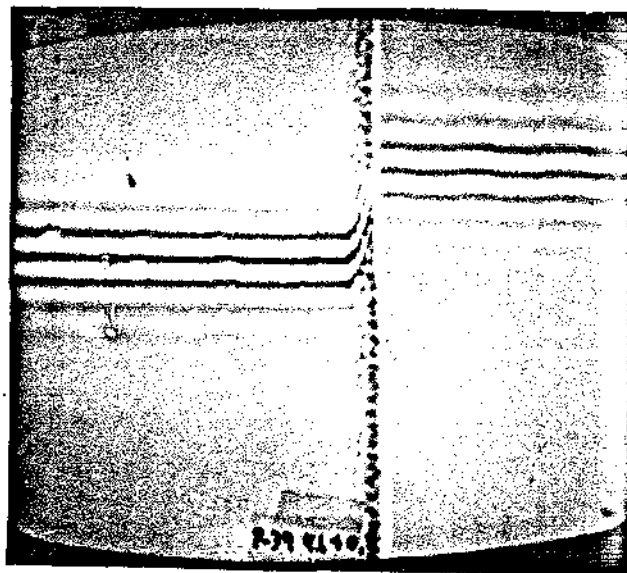


FIG. 4 - Fotografia do deslocamento das franjas paralelas na porção em degrau do filme, observadas no microscópio interferencial por reflexão com iluminação branca. O filme, neste caso, foi depositado apenas sobre uma parte do substrato. Fotografia cedida pelo Prof. Geraldo Mendes do IFGW - UNICAMP.

2.2 PADRÃO DE CORES DE INTERFERÊNCIA⁽¹⁶⁾

Trata-se de uma técnica não-destrutiva que não envolve qualquer medida que utilize instrumento. Precisamos apenas de luz branca (por exemplo, a luz solar). Neste sentido, esta técnica presta-se para uma apreciação rápida e qualitativa da distribuição bidimensional da espessura óptica dos filmes transparentes sobre substratos transparentes.

Vimos na seção III.2.1 que o limite empírico para que um filme passe a exibir as cores de interferência é de $\sim 1.1 \mu\text{m}$. Fazendo incidir a luz branca sobre o filme, podemos observar a olho nú a luz refletida, isto é, o padrão de cor característico da espessura e qualidade da camada. Este padrão é o resultado da interferência da luz refletida na interface ar/filme e filme/substrato. A uniformidade da cor é uma medida de uniformidade da espessura do filme.

A estimativa da espessura é feita comparando a cor do filme com um padrão de degrau ou com uma tabela de calibração da espessura-cor.

O padrão de degrau consiste de filmes de espessuras variadas com índice muito próximo daquele do filme inspecionado. Um dos primeiros padrões de espessura-cor foi construído por Blodgett, isso através da deposição de várias camadas de filmes de estereato de bário sobre uma placa de vidro com teor de chumbo produzindo um padrão de espessura colorido^(17,19). Este padrão de veria ser mantido protegido a custo de ser danificado. Um padrão melhor foi construído com filmes de SiO_2/Si ^(18,20). Este tipo de padrão é superior ao conseguido com estereato de bário desde que,

pode ser mais espesso, tem maior resistência ao calor, é imune ao ataque dos solventes mais comuns. Os padrões de SiO_2/Si servem para comparações de cor no limite de espessuras entre 500 a 1500 Å com uma precisão de ± 100 Å, nas melhores condições.

A variação de cor com a espessura, é de há muito conhecida, desde Newton. Na tabela 3 escrevemos a escala de Newton para dois casos distintos; a escala 1 se refere àqueles filmes (de índice n_1) que guardam a seguinte relação de índices com o substrato (n_2) e o ar (n_0), $n_1 > n_0$ e $n_1 > n_2$; na escala 2 temos que $n_0 > n_1 > n_2$. A escala de Newton foi reproduzida por Rollet⁽¹⁷⁾ alguns anos depois, e mais recentemente em algumas publicações^(16,18).

TABELA Nº 3

ESCALA DE NEWTON DA VARIAÇÃO DE COR DE UM FILME FINO COM A SUA ESPESSURA

Dif. de caminho óptico (μm)	Escala 1 $n_f > n_a, n_f > n_s$	Escala 2 $n_a < n_f < n_s$
0.04	cinzento	branco
0.097	cinza-alfazema	amarelo claro
0.158	cinza azulado	marron claro
0.218	cinza	amarelo-marron
0.234	branco esverdeado	marron
0.259	branco	vermelho claro
0.267	amarelo claro	vermelho escarlata
0.275	amarelo palha	vermelho-marron
1ª Ordem		
0.281	bege	violeta escuro
0.306	amarelo	anil
0.332	amarelo brilhante	azul
0.430	amarelo-marron	azul acinzentado
0.505	vermelho alaranjado	verde azulado
0.536	vermelho	verde claro
0.551	vermelho escuro	amarelo esverdeado
0.565	púrpura	verde
0.575	violeta	amarelo esverdeado
0.589	anil	amarelo ouro
0.664	azul celeste	laranja
0.728	verde amarelado	laranja-marron
0.747	verde	vermelho escarlata
0.826	esverdeado	púrpura

2.3 OUTRAS TÉCNICAS

Existem vários métodos que permitem a determinação da espessura e das constantes ópticas de filmes transparentes sobre substratos transparentes, mas cada uma tem sua restrição.

O "Stylus"⁽²¹⁾ quando acoplado com uma unidade de varredura cobre uma enorme faixa de espessuras ($> 20 \text{ \AA}$, não existindo limite superior) mas geralmente provoca estragos mecânicos devido à alta pressão dos contatos e por isto não dá uma medida verdadeira da espessura. O interferômetro de Fizeau⁽²²⁾ requer que o filme esteja coberto com uma camada altamente refletora. Estes dois métodos são bons somente para medir espessuras. No caso do Interferômetro de Michelson os efeitos da espessura e das constantes ópticas não podem ser separados⁽²²⁾ e a parte imaginária do índice não pode ser medida. O Elipsômetro convencional é uma técnica poderosa já que ambos, a espessura óptica e as constantes ópticas, podem ser determinadas separadamente⁽²³⁾. Entretanto, este pode dar somente os valores médios dos parâmetros sobre uma região extensa mas não dá o perfil detalhado da distribuição espacial da espessura. Embora o diâmetro do feixe possa ser reduzido a poucas micras para aumentar a resolução espacial, o efeito do tamanho do feixe sobre a análise dos resultados tornam-se difíceis⁽²⁴⁾. Uma técnica recente denominada "interferometria por laser"⁽⁷⁾ baseada no princípio de interferência da luz refletida nas interfaces entre o filme/ar e o filme/substrato produz um padrão de franjas o qual está diretamente relacionado com a espessura e o índice do filme sobre área iluminada. Se o filme é pouco absorvedor e o índice de refra

ção tem uma distribuição uniforme, podemos determinar a distribuição da espessura através do contornò dessas franjas. Esta técnica acumula a vantagem de ser não-destrutiva e de suprimir a reflexão na interface substrato/ar sem precisar despolir a superfície de trás do substrato. Por outro lado, esta técnica não fornece o valor da espessura absoluta mas apenas a variação da espessura da camada. O teste de planicidade interferométrica dos filmes comparando-os com um plano padrão só daria resultado se o substrato fosse suficientemente plano e este não era o caso real.

2.4 TESTE DE PLANICIDADE INTERFEROMÉTRICA DOS SUBSTRATOS DE VIDRO

O controle de qualidade do substrato de vidro foi feito através do método das franjas de igual espessura (Ref. 12, pg. 286), que além de possuir alta precisão utiliza poucos elementos ópticos e leva uns poucos minutos de tempo. Trata-se de uma técnica interferométrica que emprega o que chamamos de "franjas de feixes múltiplos localizados" a qual é um sensível refinamento do tratamento clássico da "interferência por dois feixes"

As franjas aparecem quando a superfície do substrato é colocada em contato com um plano padrão. Sua formação é atribuída as "cunhas de ar" de espessuras muito pequenas que ocupam o espaço entre as peças. A observação dessas franjas se faz com o olho focalizado sobre o filme. Como a pupila de entrada do olho é suficientemente pequena ela recolhe somente uma pequena parte do feixe. Nestas circunstâncias a espessura do filme é praticamente a mesma para todos os pares de raios de uma fonte extensa e monocromática que incidem sobre o olho. Veja na fig. 5A uma ilustração da formação dessas franjas. Se supomos a incidência próxima a normal, a condição a ser obedecida em termos da diferença de fase para formação de franjas pretas é:

$$\delta = 2e \pm \lambda/2$$

A montagem utilizada para observação das franjas está ilustrado na figura 5B.

Essas franjas poderão ser melhor observadas na reflexão da luz incidente por sobre a cunha, desde que as amplitudes dos feixes que interferem sejam quase idênticas contribuindo efi

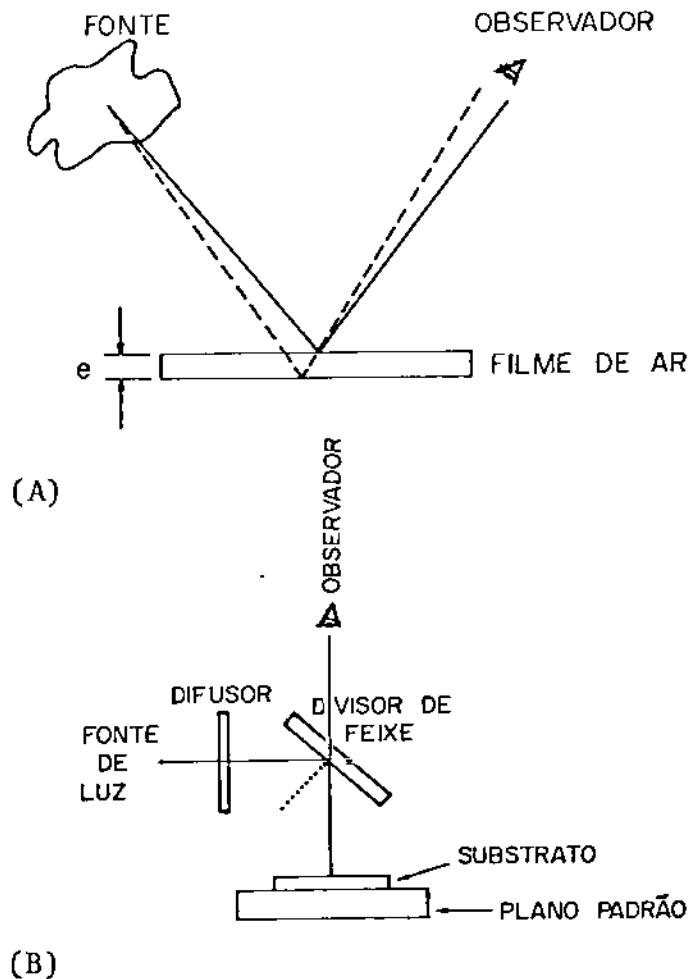


FIG. 5 - (A) Ilustração da formação de franjas localizadas de igual espessura num filme de ar gerado entre o plano padrão e o substrato quando colocados em contacto. F é a fonte de luz extensa e monocromática e O é o observador. $\delta \approx 2e \pm \frac{\lambda}{2}$, supondo incidência normal.

(B) Montagem para o teste de planicidade interferométrica dos substratos.

cazmente para a visibilidade dessas franjas . As franjas observadas na transmissão apresentam baixo contraste pois decorrem da superposição de franjas de intensidades muito próximas com uma luz transmitida muito maior.

Estando as superfícies muito próximas a colimação deixa de constituir um fator crítico. A iluminação do substrato pode ser feita com uma fonte extensa acoplada a um filtro de banda estreita e um difusor. Desse modo devemos conseguir uma iluminação monocromática e uniforme.

No teste de planicidade utilizamos uma lâmpada de vapor de mercúrio que acoplada a um filtro verde e um difusor fornece uma linha em 5461 \AA e uma iluminação uniforme numa área de $8 \times 12 \text{ cm}$. O plano padrão é de quartzo fundido, tem 10 cm de diâmetro e o erro de planicidade fornecido pelo fabricante é de $\lambda/10$. Como nossos substratos tem dimensões de $6 \times 6 \text{ cm}$, toda sua superfície pode ser inspecionada numa única operação. Na figura 6 podemos apreciar as franjas geradas entre o plano padrão e o substrato de vidro quando colocados em contato.

O padrão de franjas varia quando o substrato é tocado ou movido ou rodado, Esse padrão dá uma informação fiel do contorno da superfície. Pequenas variações da planicidade resultam em duas ou três franjas enquanto que grandes variações devem produzir dezenas de franjas. Por isso mesmo, as peças devem ser pressionadas levemente até reduzir a um mínimo o número de franjas observadas. O método é muito sensível já que o espaçamento das franjas, sobre a superfície do substrato, é de apenas 0.27 \mu m ($\lambda/2$).

O contato entre as peças tanto pode ser por pontos como por linhas gerando desde franjas curvas até franjas para-

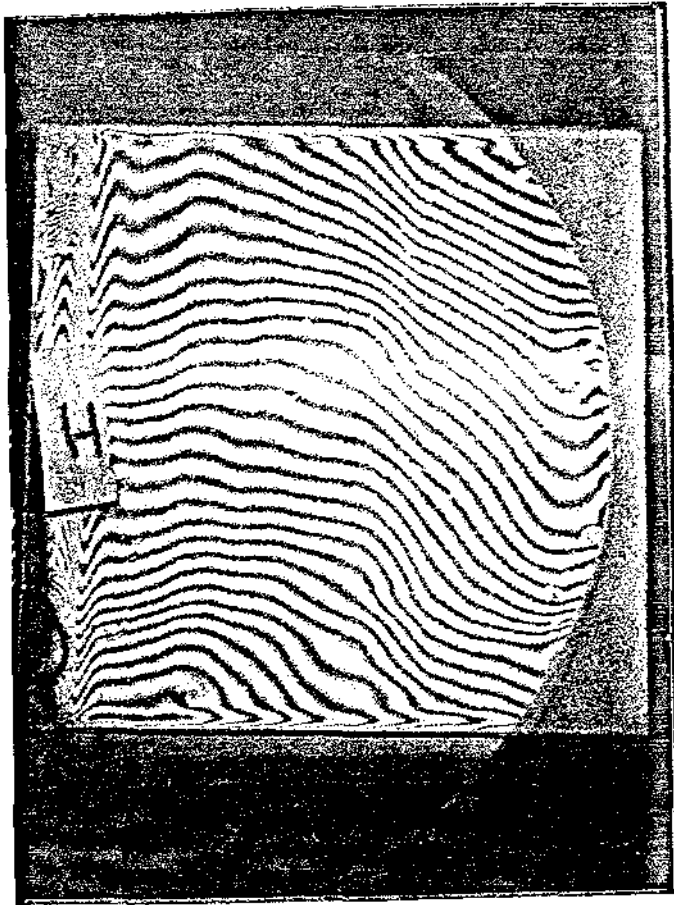


FIG. 6 - Fotografia das franjas localizadas de igual espessura geradas entre o plano padrão e o substrato de vidro quando colocados em contato.

lelas. O tipo de concavidade (pico ou vale de uma superfície) pode ser distinguida pressionando levemente no centro dos círculos com um lápis. Se for um pico as franjas se deslocarão para fora, caso contrário se dirigirão para o centro. Uma região de contorno esférico resulta em franjas circulares. Se r é o raio de uma $n^{\text{ésima}}$ franja preta e R é o raio de curvatura da superfície, demonstra-se que o desvio de planicidade t_k (Ref. 16, pg.75),

$$t_k = r_k^2 / 2R = k\lambda / 2 \quad (\text{Eq. 2})$$

e que os raios desses anéis (r_k) serão proporcionais as raízes da sequência dos números naturais, $k = 1, 2, 3, \dots$

Podemos obter da equação 2 o desvio de planicidade a partir da curvatura das franjas tomando como referência o valor da interfranja $\lambda/2$ que é conhecida. O procedimento a ser adotado na inspeção é o seguinte: colocamos o padrão de franjas na vertical girando o conjunto todo (substrato e plano padrão) convenientemente, escolhemos no substrato a região mais pobre em planicidade, traçamos uma linha reta pontilhada que passe pelas extremidades de uma das franjas dessa região num papel vegetal, e uma outra reta que passe pelo pico dessa mesma franja. A distância entre essas duas retas deve ser transformada em distância real uma vez que sabemos quanto vale a distância entre 2 franjas pretas ($\lambda/2$) e esse valor se refere ao desvio de planicidade do substrato. Esse procedimento deve fornecer argumentos para aceitar ou rejeitar o substrato.

As superfícies a serem colocadas em contato devem ser submetidas a limpeza. Usamos para isso um solvente adequado para remover as manchas e um pincel para eliminar as partículas de poeira.

3. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Refere-se à medida dos parâmetros ópticos mais relevantes envolvidos no processo de registro e sua posterior utilização como material óptico; são eles: o índice de refração, o coeficiente de absorção, a sensibilidade espectral e o limite de resolução ao registro.

Este trabalho está fundamentalmente orientado à fabricação dos filmes e não ao registro óptico. Por esta razão, os parâmetros ópticos relacionados acima não foram caracterizados, a exceção do índice de refração para o qual foi desenvolvido um método especialmente adaptado ao tipo de amostras estudadas: filmes pouco absorventes sobre substratos transparentes. A espessura óptica e a espessura geométrica estão relacionadas pelo índice de refração por isso este parâmetro adquire especial relevância na caracterização da espessura do filme.

Os filmes de fotorresina fabricados segundo as técnicas descritas no capítulo IV supõem-se com as seguintes características:

- homogêneo, e por conseguinte o índice de refração ao longo da espessura é constante.

- uma descontinuidade perfeita de índice ao longo das superfícies de separação deste com o ar ou com o substrato.

- isótropos.

Uma outra característica importante dos filmes de fotorresina é o baixíssimo índice de extinção ($k \approx 0$) na região relevante do espectro. Neste sentido esses filmes constituem uma classe chamada de materiais de fase já que o efeito da amplitude é extremamente fraco.

3.1 TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO FILME

Idealmente, gostaríamos que a técnica de determinação do índice de refração do filme não dependesse:

- do valor do índice do filme
- do índice do substrato
- da espessura do filme
- da absorção do filme

A escolha de um método deve ser ditada também pela sua precisão, seu caráter destrutivo ou não, e a simplicidade do arranjo experimental.

Existem várias técnicas úteis na determinação das constantes ópticas dos filmes. Porém, poucas guardam as características desejáveis citadas acima.

A técnica elipsométrica, embora seja potencialmente a técnica mais precisa, não tem sido aplicada extensivamente a óptica de filmes, provavelmente por causa da complexidade dos instrumentos e do trabalho computacional⁽²⁵⁾. A espectrofotometria por transmissão⁽²⁶⁾ relaciona a transmissão (T) com o comprimento de onda (λ). A precisão na medida do índice de refração por esta técnica depende da amplitude das oscilações da luz transmitida sendo fortemente afetada quando essa amplitude é fraca. Neste sentido, este método quando aplicado à medida de índices só dá bons resultados no caso em que o índice de refração do filme difere muito daquele do substrato⁽²⁶⁾. Além disso está limitada a filmes e substratos de baixíssima dispersão e sua precisão na determinação do índice é de 2% a 5% (índice do filme entre 1.8 -

2.2). Estas duas técnicas possibilitam as medidas da espessura geométrica, do índice de refração e da absorção.

O método de Abelès⁽²⁷⁾, para medidas de índice de refração de filme não absorvente há muito tem sido usado e com muita frequência⁽²⁷⁻³²⁾. Embora limitado na precisão (0.1% nas melhores condições) e tenha um caráter destrutivo, o método in depende do valor do índice de refração do substrato e da espessura do filme. Muitas implementações foram desenvolvidas desde a primeira publicação. Algumas dessas publicações registram melhores precisões em algumas situações particulares^(33,34). Outros objetivaram o desenvolvimento da rotina⁽³²⁾ ou da detecção automática⁽³⁵⁾. Uma modificação no arranjo experimental do método de Abelès foi feita por M. Gibson e J. Frejlich⁽⁹⁾ de modo a permitir o uso do laser para medida do índice de filmes pouco absorventes sobre substratos transparentes.

Considerando a simplicidade e aplicabilidade do método de Abelès resolvemos adotá-lo para determinação do índice de refração dos filmes de fotorresinas.

3.2 MÉTODO DE ABELÈS MODIFICADO

Na determinação do índice de refração de um filme (n_f) o método de Abelès faz uso das seguintes propriedades do filme: sob iluminação de onda plana monocromática e polarizada no plano de incidência, na direção do ângulo de Brewster sobre a interface filme/ar, a refletância do filme com o substrato é igual aquela devido unicamente ao substrato sem o filme.

A medida do índice do filme envolve: a deposição do

filme sobre uma parte do substrato, a iluminação conforme foi especificada, e os meios de variar o ângulo de incidência enquanto se observa a intensidade da luz refletida das partes com /sem o filme no substrato. A tangente do ângulo no qual as intensidades dessas duas partes são iguais corresponde à razão entre o índice de refração do filme e o índice de refração do meio de incidência, usualmente o ar. No caso em que o primeiro é o ar, $n_f = \text{tg}\theta_B$. Neste caso basta ter uma tabela de tangentes para conhecer imediatamente n_f .

O emprego do laser no método de Abelês apresenta algumas vantagens que são: a monocromaticidade e alta direcionabilidade. Estas características além de tornar mais simples o arranjo experimental, tornam as medidas mais precisas. Entretanto, quando empregamos um substrato transparente devemos observar o aparecimento de franjas de interferência de alto contraste devido a alta coerência da luz do laser refletida na interface substrato/ar. Dependendo do substrato estas franjas deveriam tornar difícil ou mesmo impossível comparar o brilho das áreas do substrato com e sem o filme. Nós propomos uma maneira simples de superar este problema, invertendo a posição da amostra fazendo com que a luz incida sobre a interface substrato/ar como está ilustrado na figura 7, e não sobre o lado do filme como é feito no esquema experimental clássico de Abelês.

Fazemos uma incisão de 2 a 4 mm de largura sobre o filme. Na área da incisão o filme deve ser removido completamente. No ângulo de Brewster correspondente a interface ar/filme, a refletividade torna-se a mesma na região do substrato com e sem o filme tanto que as bordas da incisão tornam-se quase que invisíveis (fig. 8B). Este efeito é mais sensível para detecção da

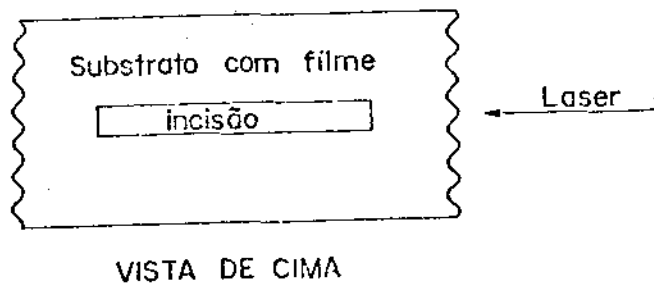
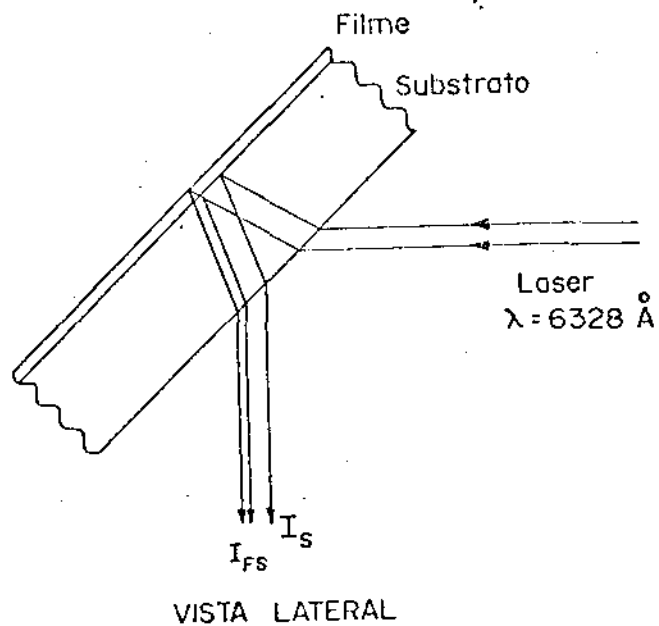
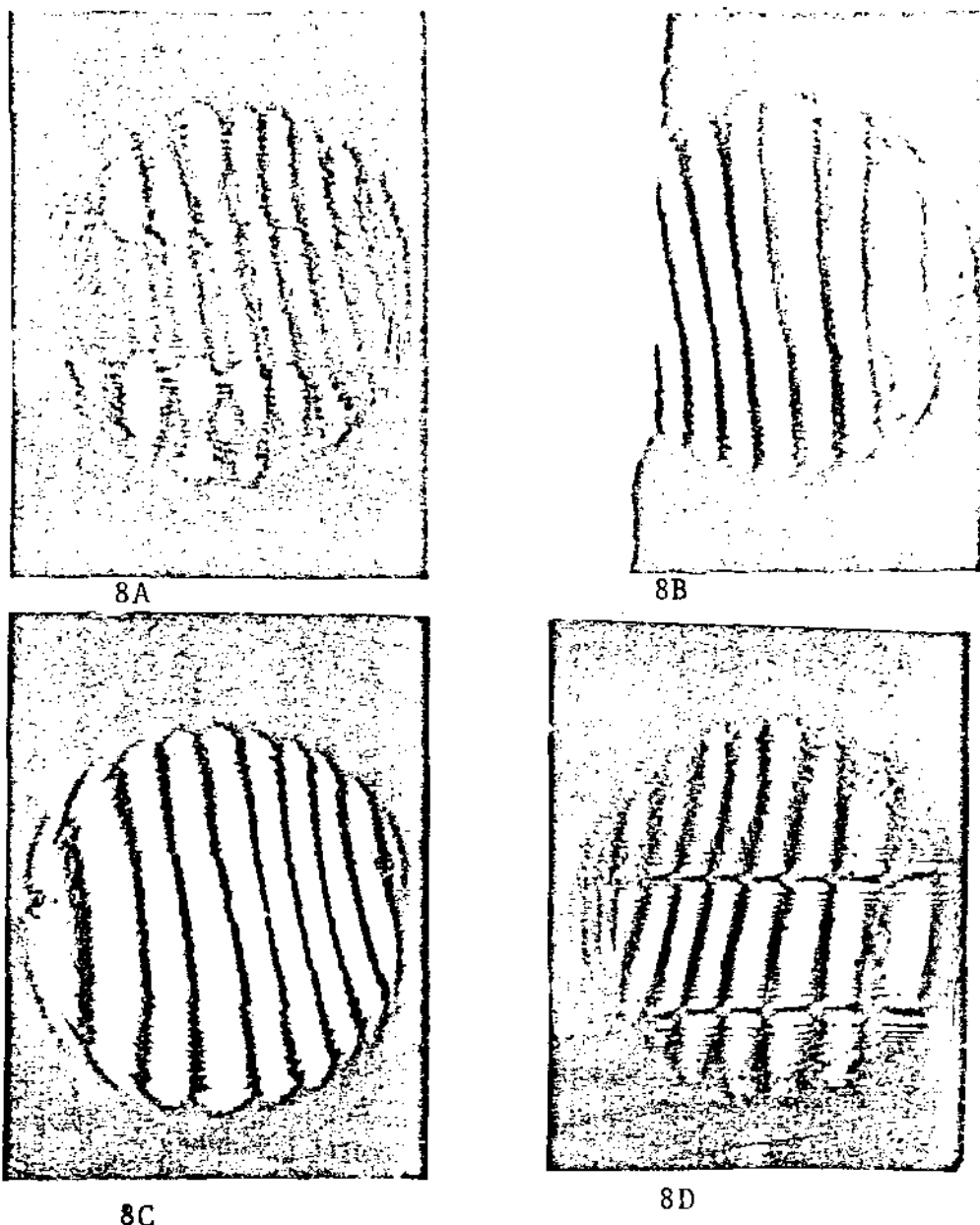


FIG. 7 - Arranjo do filme e do substrato e sua relação com a luz incidente. I_S é a luz refletida no substrato sem o filme e I_{FS} é a luz refletida no substrato com o filme.



8C

8D

FIG. 8 - Transição pelo ângulo de Brewster (AB). Para um filme de fotorresina AZ- 1350 J depositado sobre um substrato de vidro de 1.5 mm (amostra nº 5 na tabela nº 3) . A luz incide sobre a interface substrato/ar (arranjo experimental da figura nº 9) 10 minutos de arco antes do AB (8A), no AB (8B), e 10 minutos depois do AB (8C). O posicionamento do AB fazendo a luz incidir sobre a interface filme/ar é mostrado na figura nº 8D; note que esse posicionamento é muito difícil quando comparado com 8B, devido as franjas de interferência atravessarem todo o campo de observação e a difração nas bordas da incisão.

condição de Brewster e não é afetado pela presença das franjas de interferência produzidas pelo substrato transparente. Nota-se que no esquema clássico de Abelès, as bordas da incisão permanecem sempre visíveis (fig. 8D) já que essas bordas difratam a luz refletida na interface substrato/ar.

As fotografias na fig. 8 ilustram estes fatos e mostram as vantagens do esquema proposto. A figura 9 mostra um esquema do conjunto experimental empregado neste trabalho, e na tabela 4 enumeramos os resultados experimentais.

Abelès na sua publicação clássica apontava a dificuldade de se medir o índice de filme cujo valor era muito diferente daquele do substrato através de uma observação visual simplesmente. De fato, é muito difícil fazer comparações de brilho, quando isso acontece recomenda-se o uso de um sistema de detecção instrumental.

O critério das "bordas da incisão" conforme proposto pelo esquema experimental de Abelès modificado deve facilitar em muito essas medidas e não depende diretamente da comparação de brilho. De fato o ponto de transição pode ser determinado com clareza para filmes com índices tão grandes como 2.4 sobre substratos de vidro de 1.5 usando este esquema experimental modificado, o que pode ser identificado através da amostra nº 6 da tabela 4.

A sensibilidade do método descrito depende do ângulo com que as curvas da refletividade do substrato descoberto e do substrato coberto com o filme se interseccionam. Observando a figura 10 vamos notar que para certas espessuras de filmes, essas curvas tornam-se tangente uma à outra na vizinhança do ângu

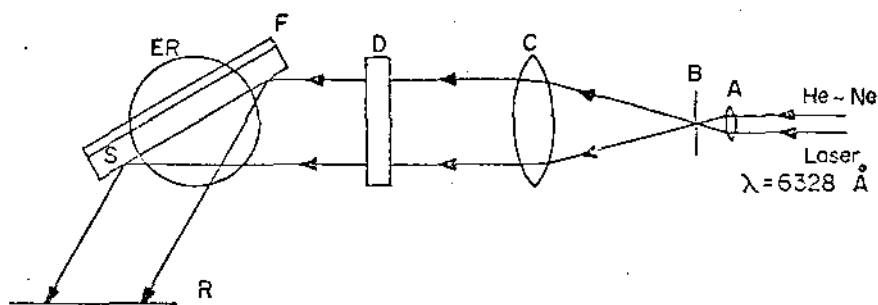


FIG. 9 - Arranjo Experimental. A luz do laser incide sobre a interface vidro/ar ao invés da interface filme/ar como no arranjo clássico. O filtro espacial é composto de uma lente objetiva (A) conjugada a um orifício. A luz é colimada pela lente (C) e adequadamente polarizada pelo polarizador D, antes de incidir sobre o substrato S. O filme está colocado no lado oposto estando fixado sobre um goniômetro (ER) que tem uma precisão de 1 minuto de arco. A luz refletida é observada no anteparo R.

TABELA Nº 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nº Filme	Esp. Geom. t_p (µm)	d_c (35) (µm)	Frac (t_p/d_c)	$n_f = \text{tg } \theta_b$	n_f referência.
1. Fotorresina KMR-747	1.1	0.244	0.51	1.546 ± 0.001 ($\pm 1'$)	1.55 ^(a)
2. Fotorresina KMR-747	0.26	0.244	0.07	1.55 ^(a)
3. Fotorresina KTRF	3.20	0.243	0.17	1.55 ± 0.01 ($\pm 10'$)	1.541 ^(b)
4. Fotorresina AZ-111	0.73	0.234	0.12	1.59 ± 0.01 ($\pm 10'$)
5. Fotorresina	2.30	0.226	0.18	1.64 ± 0.01 ($\pm 10'$)
6. Fotorresina AZ-1350B	0.50	0.226	0.21	1.64 ± 0.01 ($\pm 10'$)
7. SiO ₂ (dep. feixe eletr.)	1.471 ± 0.001 ($\pm 1'$)	1.46 ^(c)
8. SnO ₂ (dep. quim. vapor)	0.21	0.187	0.12	1.91 ± 0.01 ($\pm 7'$)
9. Si _x N _y (dep. plasma)	0.21	0.142	0.48	2.41 ± 0.03 ($\pm 15'$)

(a) Kodak Micro Resist 747 Public.nº P-306 (1975)

(b) Hand. of Thin Film Tech., Maissel & Glang, pag. 7-26, Mc Graw Hill (1970)

(c) Para a dep. de SiO₂-amorfo com feixe eletr., valor obtido usando $\lambda = 5500 \text{ \AA}$ como registrado na "Physics of Thin Films, vol. 8, pag. 29 - Academic Press (1975).

Todos os filmes foram aplicados sobre um substrato de vidro ($n = 1.5$ em 6328 \AA) e os resultados referidos foram obtidos com o arranjo experimental ilustrado na fig. nº 9. Esses resultados são as médias de 4 a 10 medidas individuais sobre a amostra. As amostras com espessura t_p próximas a um múltiplo inteiro de d_c (isto é, $\text{Frac} (h/d_c) = 0$) não são possíveis de serem medidas (veja o caso da amostra nº 2) e aquelas próximas de $\text{Frac} (h/d_c) = 0.5$ apresentam as melhores condições para medidas. A medida do índice de refração $n_f = \text{tg } \theta_B$ é apresentada com sua incerteza e, entre parênteses escrevemos a incerteza em minutos de arco. Na última coluna acompanham os valores de alguns índices obtidos de referências e, a menos que se faça referência contrária, eles se referem a $\lambda = 5893 \text{ \AA}$.

lo de Brewster e o método falha. Isto acontece quando a espessura de fase representa $\pi/2$ na direção de propagação do feixe⁽³⁵⁾ correspondendo em termos de espessura geométrica a valores múltiplos de:

$$d_c = (\lambda_0 / 2n_f^2) \cdot (n_f^2 + 1)^{1/2}$$

onde λ_0 é o comprimento de onda da fonte de luz. Em particular, a amostra nº 2 tem uma espessura muito próxima ao valor crítico d_c o que nos impediu de fazer a medida do índice de refração.

Exceptuando algumas espessuras especiais, a precisão total de uma medida está limitado primeiramente pela incerteza na leitura do ângulo de Brewster. Essa incerteza quando translada para o índice de refração é dada por:

$$\Delta n_f = (1 + n_f^2) \Delta \theta_B$$

Resultados precisos requerem goniômetros de mais alta precisão.

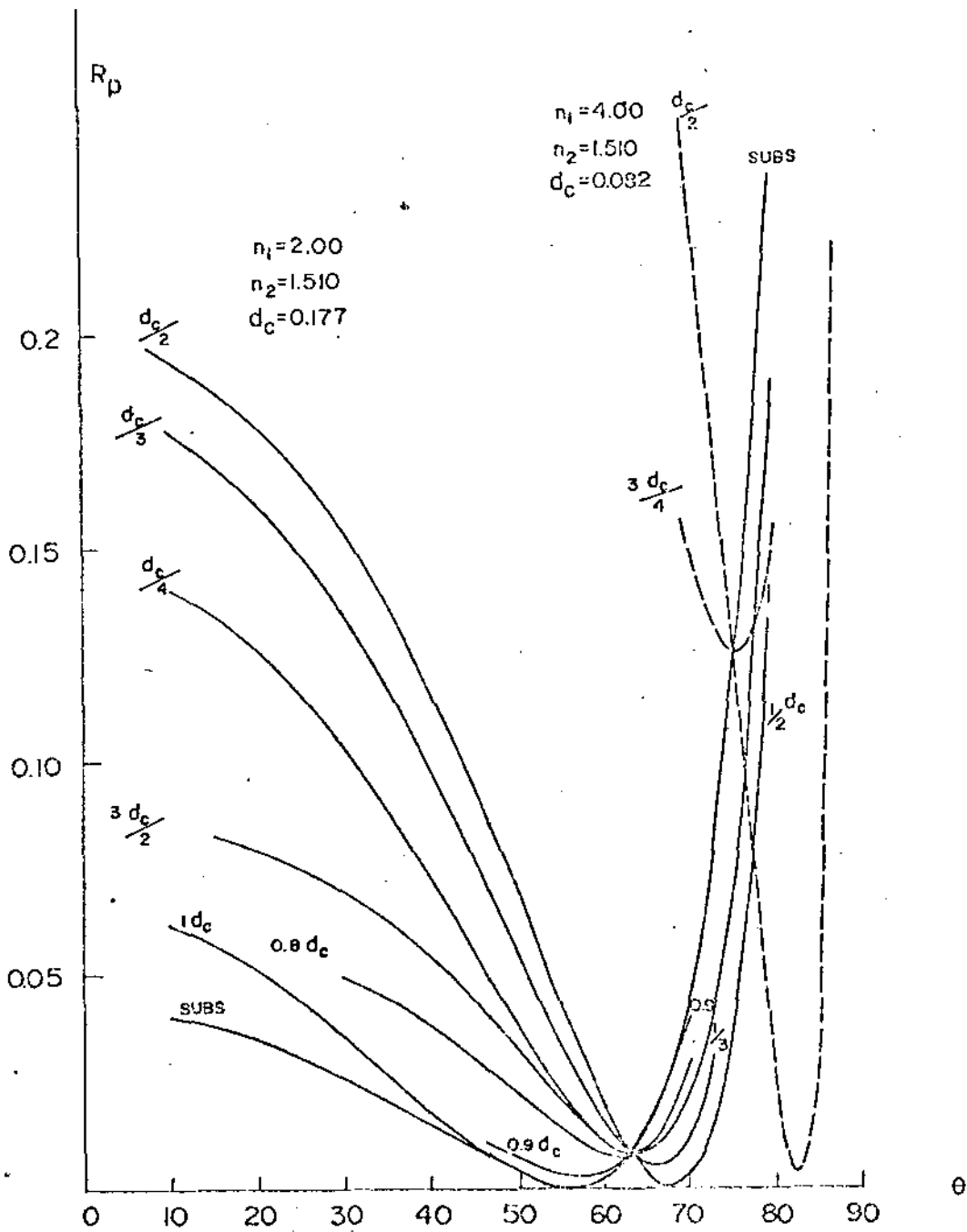


FIG. 10 - Curvas de refletância. As curvas foram calculadas para o substrato n_2 e para o substrato com o filme. As linhas cheias dizem respeito a um índice do filme $n_1 = 2$, do substrato $n_2 = 1.51$ o que dá um valor d_c (35) de 0.177. Para as linhas tracejadas temos $n_1 = 4$, $n_2 = 1.51$ e $d_c = 0,082$. A sensibilidade na detecção da condição do ângulo de Brewster depende do ângulo com que essas curvas se interceptam. Para certas espessuras de filmes múltiplos ímpares de $d_c/2$ a sensibilidade é máxima.

EFEITO DA ABSORÇÃO

A condição da igualdade das refletâncias do substrato com e sem o filme assentam-se sobre a consideração de que o filme é não-absorvente. Na presença de absorção a refletância da região do filme terá um valor menor que aquele de um filme transparente resultando uma estimativa do índice de refração do filme. Este efeito está ilustrado na figura 11, onde se procuram mostrar as curvas da refletância de filmes transparentes e levemente absorvedores na vizinhança do ângulo de Brewster para a interface ar/filme. É importante determinar a extensão na qual a presença de absorção deve introduzir erros na medida do índice de refração pelo método de Abelês. Este trabalho foi feito por Heavens e Lidell⁽³⁶⁾. As mudanças no ângulo de Brewster correspondentes a alguns valores de k estão registradas na tabela 5, a qual fornece também o erro na determinação do índice de refração se o efeito de absorção é desprezado. Se o filme é fracamente absorvedor, o ângulo de Brewster encontrado terá um valor um pouco menor que o valor real e este erro, como vimos na tabela 5, é da mesma magnitude de k . Entretanto, se k é medido em outra experiência o valor do deslocamento $\Delta\theta_B$ pode ser calculado e o valor do índice prontamente corrigido⁽³⁶⁾.

Os filmes de fotorresinas apresentam um coeficiente de absorção da ordem de $10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ (Ref. 2, pag. 49) em 6328 \AA , que em termos de índice de extinção significa aproximadamente 10^{-4} . Para esse valor de k a correção a ser feita no valor do índice de refração é da mesma ordem, isto é, 10^{-4} . Nossos resultados da medida do índice registram uma precisão de no máximo 10^{-3}

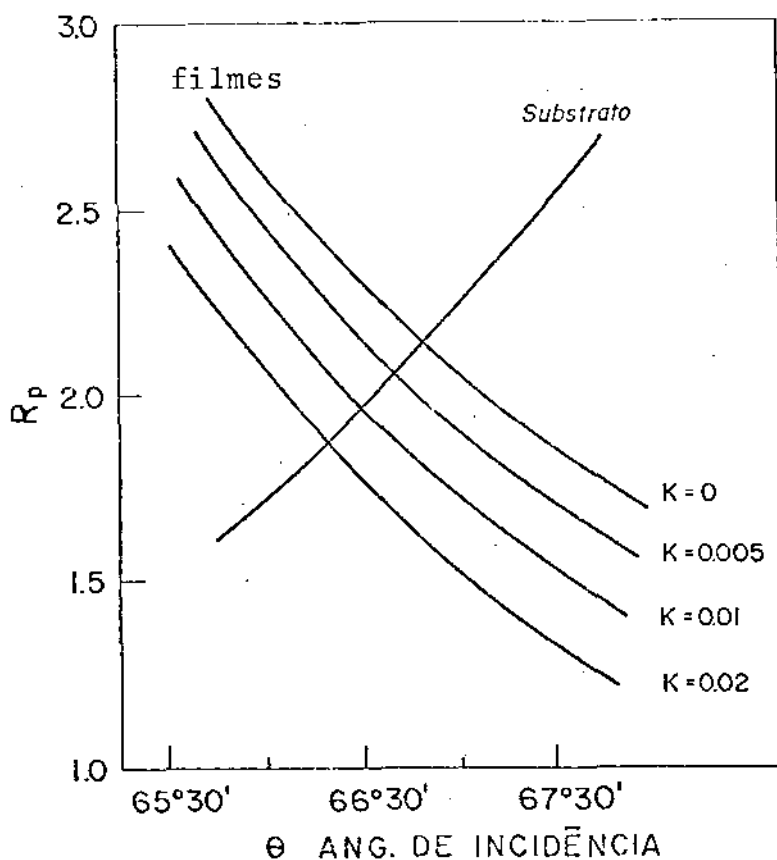


FIG. 11 - Curvas de refletância do substrato nu e de filmes depositados sobre esse substrato. Esses filmes a despeito de terem o mesmo índice de refração têm diferentes coeficientes de extinção. O efeito da absorção⁽⁵⁴⁾ na condição de Abelês (igualdade de refletância do substrato nu e substrato com o filme) fica evidente dessas curvas. A espessura do filme foi escolhida como sendo um múltiplo ímpar de $d_c/2$.

TABELA Nº 5

ÉRRO NA DERIVAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO SE A ABSORÇÃO É IGNORADA⁽³⁶⁾

K	$\Delta \theta_b$ (min)	Δn_f
0.005	- 1.82	- 0.004
0.010	- 3.59	- 0.007
0.020	- 6.95	- 0.013
0.030	- 10.1	- 0.020
0.050	- 15.7	- 0.029

(vide tabela 4) o que faz com que o efeito da absorção se torne imperceptível.

INOMOGENEIDADE

A medida da distribuição de índice de refração de um filme inomogêneo é um problema muito difícil e está restrito a medida de pequenos desvios do valor do índice de refração de uma distribuição homogênea. Podem-se identificar três casos principais de inomogeneidade. O primeiro trata de filmes que apresentam filmes de transição na superfície^(37,38). O segundo caso, tratado por Bauer⁽³⁹⁾, assume que o índice de refração do filme varia lentamente de um valor n_1 na interface ar/filme para um valor pouco diferente n_2 na interface filme/substrato. No terceiro caso, assume-se que a variação da espessura óptica do filme tem uma distribuição inomogênea ao longo da superfície e para se avaliar a inomogeneidade desses filmes foi desenvolvido um método espectrofotométrico por transmissão⁽⁴⁰⁾.

CAPÍTULO IV

MÉTODOS DE FABRICAÇÃO

1. Introdução
2. Descrição das Técnicas
 - 2.1 Pulverização
 - 2.2 Imersão
 - 2.3 Rolo
 - 2.4 Centrifugação
3. Quadro Comparativo das Técnicas

RESUMO

Neste capítulo apresentamos as etapas de preparação dos filmes de fotorresina. Em particular, descrevemos algumas técnicas que devem proporcionar filmes de boa qualidade. Finalmente, fizemos uma comparação predominantemente qualitativa das características dessas máquinas.

IV. MÉTODOS DE FABRICAÇÃO

1. INTRODUÇÃO

As fotorresinas são materiais fotossensíveis que possuem a habilidade de formar filmes uniformes e aderentes com boa resistência à maioria dos agentes químicos utilizados no ataque químico nos processos de "etching" em microeletrônica.

Essas fotorresinas podem também ser utilizadas para o registro óptico e tratamento de imagens, sob a forma de filmes finos, uniformes, depositados sobre substratos de vidro.

Para qualquer aplicação visada, o método de fabricação deve proporcionar filmes uniformes, e devemos ter a possibilidade de variar a vontade a espessura desses filmes pois dela vai depender a aplicação específica.

Na preparação desses filmes por qualquer método, existem uma série de etapas prévias:

- Preparação da Sala - O nível de poeira, umidade e tipo de iluminação deve ser controlada. Assim todas as operações foram executadas numa câmara de fluxo de ar laminar filtrado (fabricado pela VECO do Brasil), com temperatura mantida constante numa faixa entre 20 e 25°C. A umidade não foi controlada na maioria das vezes e ficou então dentro dos limites de 50-70% típicos da cidade de Campinas.

- Limpeza dos Substratos - Os substratos utilizados são placas fotográficas de alta resolução (High resolution Kodak plates type 1A) de dimensões 62x62x1.5 mm. A gelatina fotográfica foi retirada delas com uma mistura de $H_2SO_4-H_2O_2$ (80%

de H_2SO_4 comercial concentrado e 20% de H_2O_2 comercial 30 volumes, em volume) e posteriormente limpada com uma mistura sulfo-crômica usualmente utilizada para limpeza de material de vidro. Imediatamente antes da deposição dos filmes, as superfícies do substrato são limpas com um papel do tipo usado para limpar lentes, levemente umedecido em álcool metílico puro para análise.

Se for necessário, podem-se escolher os substratos de forma que apresentem a planicidade desejada. Esse controle pode ser feito segundo as técnicas interferenciais descritas no item III.2.4.

- Deposição do filme

As fotorresinas como a maioria dos filmes orgânicos, não podem ser depositados por métodos a vácuo como se faz com sucesso com filmes inorgânicos em geral. Por isto foi necessário desenvolver técnicas alternativas. Dentre as técnicas que dão razoavelmente boa qualidade estão:

pulverização ("spray")

centrifugação ("spinning wheel")

rolo

imersão ("dip coating")

A primeira destas não foi utilizada neste trabalho pois, só se justifica para formar filmes sobre superfícies muito extensas que não é o nosso caso. Foi construída uma máquina de IMERSÃO no laboratório para realização de testes, os resultados foram comparados com os obtidos pelos métodos de centrifugação e como o rolo.

Na fabricação dos filmes utilizamos várias fotorresinas comerciais: KPR, KTR, KMR-747, todas da KODAK e ainda a IBF-4 de fabricação brasileira .

- Pré-cozimento - Após a deposição os filmes foram secados em estufa durante aproximadamente 1/2 a 1 hora a temperatura de 60-70°C. Isso tem por finalidade retirar totalmente o solvente e melhorar a aderência do filme ao substrato, antes de sua utilização efetiva.

As etapas seguintes não serão tratadas em detalhe por não ser de nosso interesse, e são ainda: exposição à luz (registro óptico), revelação, e pós-cozimento.

2. DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS

2.1 PULVERIZAÇÃO⁽⁴¹⁾

Um sistema típico de pulverização inclui uma pistola de pulverização de aço inoxidável, reservatórios e um suprimento de ar comprimido anidro livre de óleo.

A técnica é útil quando se quer depositar filmes sobre grandes áreas e não podem ser depositadas por outras técnicas. O método é altamente dependente do operador e as perdas de material por pulverização em excesso são altas.

A resina pulverizada é constituída de gotículas que incidem na superfície e fluem de modo a formarem um filme líquido. Quando o solvente está presente em grande quantidade deve ocorrer uma acumulação de resina na borda do substrato. Se a quantidade de solvente é suficiente a distribuição da resina se faz de uma maneira mais uniforme evitando a acumulação na borda do substrato.

A adesão do filme pode ficar prejudicada quando a resina estiver impregnada de óleo ou úmida. As pistolas que operam

sem atomização são mais eficientes que os sistemas convencionais.

Algumas partículas de resina seca devem ser codepositadas com a resina líquida. Neste caso o bico da pistola deve estar bem limpo de modo a evitar distorções por obstrução. Isto é particularmente importante se usamos diferentes tipos de solventes.

Imediatamente após a aplicação do filme este deve ser colocado numa estufa na posição horizontal. O aquecimento deve proporcionar uma mínima acomodação da superfície suavizando a rugosidade.

2.2 IMERSÃO (3,4)

Vários trabalhos foram publicados apresentando modelos teóricos e resultados experimentais desta técnica^(4,42,43,44).

A fabricação de filmes por imersão é feita imergindo-se o substrato limpo num tanque contendo a solução do polímero e retirando-o a velocidade constante. Uma fotografia e um desenho do conjunto da máquina de imersão estão ilustrados nas figuras 12A e 12B. O único equipamento requerido é um sistema de tração do substrato. Este sistema reúne um motor AC reversível de baixa potência, 2 roldanas, um parafuso de rosca sem fim, um guia fixo para deslocar o suporte do substrato. O sistema de roldanas é impulsionado por correias que transmitem a rotação do eixo do motor para o parafuso de rosca sem fim o qual carrega o suporte do substrato. O guia fixo permite que o substrato se mantenha num movimento vertical retilíneo evitando deslocamentos na lateral e turbulências. Selecionando adequadamente um conjunto de roldanas podemos escolher diferentes velocidades de puxamento.

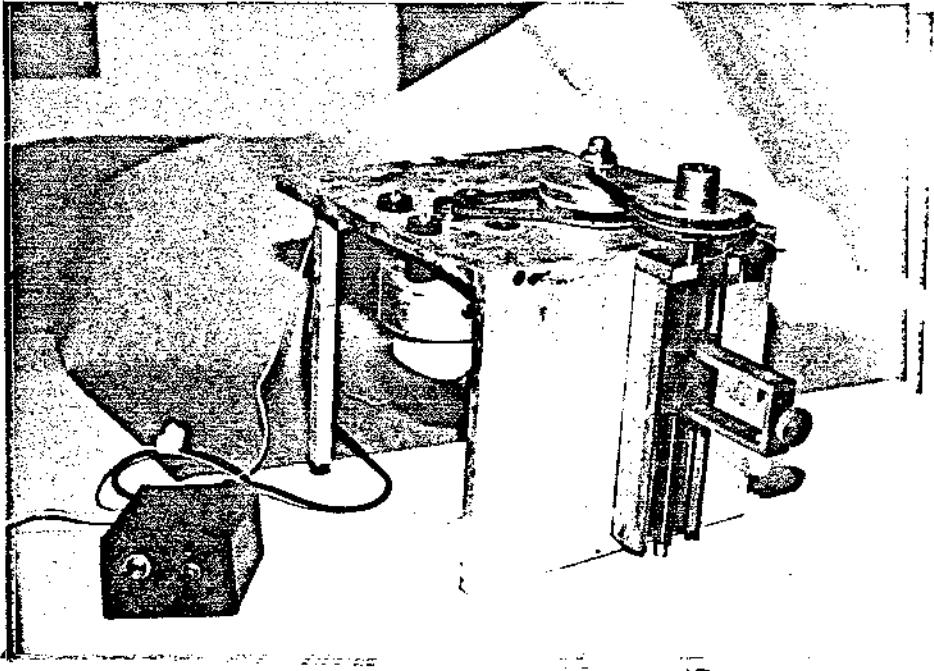


FIG. 12.A - Fotografia da Máquina de Imersão

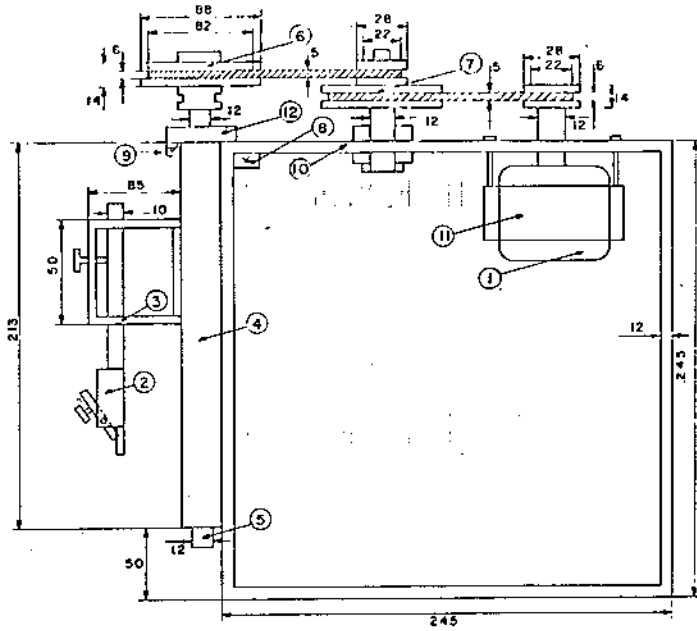


FIG. 12.B - Desenho do Conjunto da Máquina de Imersão (vista lateral). Os valores indicados são todos em mm e as distâncias não estão em escala. Identificação das partes da Máquina de Imersão: (1) Motor Reversível (2) Suporte de Amostra (3) Carro do Suporte de Amostra (4) Guia Fixo (5) Parafuso sem fim (6) Roldana (7) Correia (8) Chave Inversora (9) Interruptor Elétrico (10) Suporte da Máquina (11) Suporte do Motor (12) Rolamento.

O substrato é mergulhado numa cuba de quartzo fundido cujo volume é de 3 a 4 vezes o volume do próprio substrato de modo a reduzir o volume inicial da fotorresina necessário para deposição.

O volume de fotorresina empregado nesta técnica é grande, mas o volume por substrato é pequeno. O depósito se faz em ambos os lados do substrato. O contacto da fotorresina com diferentes substratos deve contaminá-la com resíduos. Esses resíduos devem ser removidos por filtragem. As principais vantagens desse método são: a alta homogeneidade das camadas, a possibilidade de cobrir ampla faixa de espessuras, coberturas de grandes áreas de várias formas, fabricação de filmes muito finos, e tudo isso a um custo menor.

2.3 ROLO^(1,2)

A figura 13 mostra o desenho do conjunto da máquina em 2 secções. O substrato é sustentado sobre um plano inclinado cujo ângulo de inclinação pode ser regulado. O cilindro é traçãoado por um motor, podendo rolar, sem contudo entrar em deslizamento. A velocidade do motor é ajustável.

Alguns resultados empíricos desta técnica foram apresentados por J. Frejlich⁽²⁾.

Para formação da camada, o cilindro é conduzido até a parte superior do substrato e uma certa quantidade de resina (0.3ml) é depositada uniformemente sobre a linha de contato rolo-substrato. Uma vez que o rolo é traçãoado sobre a base, a fotorresina é depositada em camada sob ação das forças de tensões superficiais e viscosidade. O rolo deve apresentar um perímetro superior a do substrato. Desse modo o contato é feito sempre com uma superfície limpa. Não há qualquer contacto entre

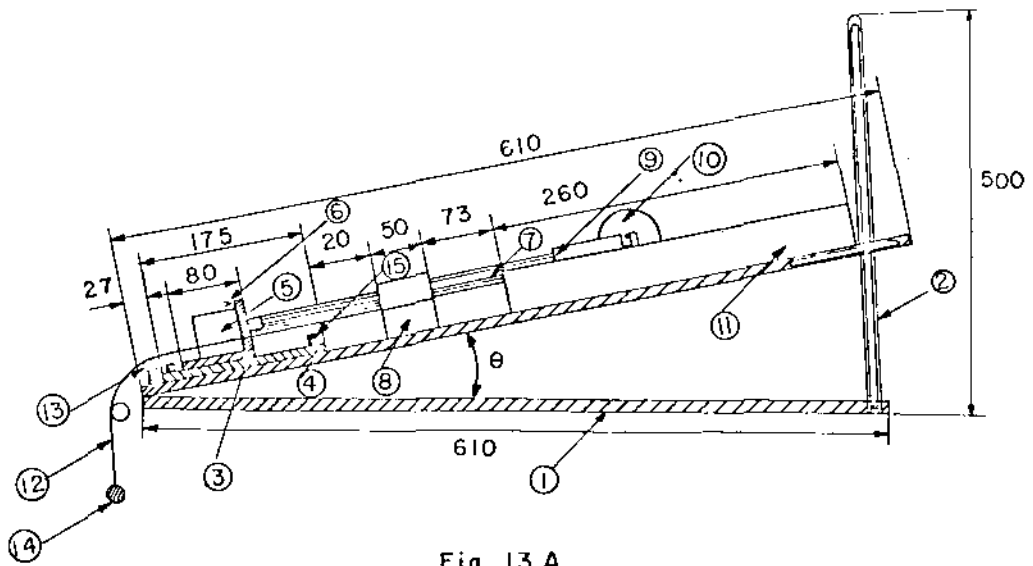


Fig. 13.A

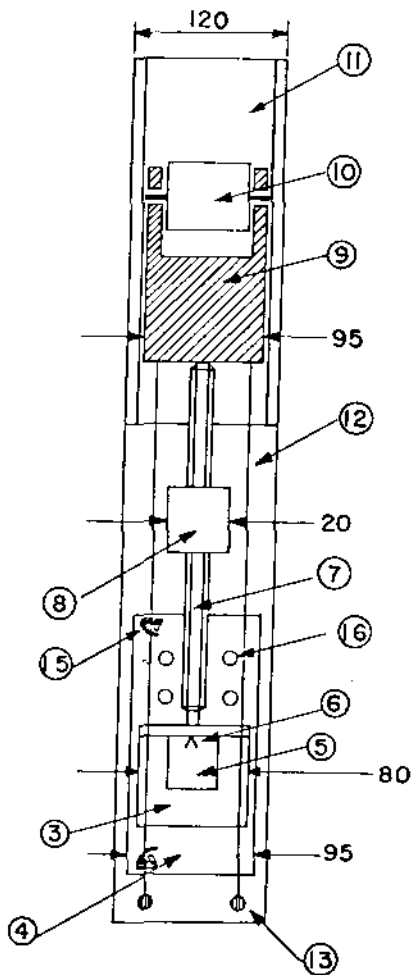


Fig. 13.B

FIGS. 13.A e 13.B: Vistas lateral (A) e de cima (B) do conjunto da Máquina à Rolo. Os valores indicados são todos em mm e as distâncias não estão em escala. Identificação das partes da máquina: (1) Suporte da máquina (2) Régua de ajuste angular (3) Carreta do Motor (4) Plano de deslize da carreta do motor (5) Motor reversível (6) Chave de inversão do motor (7) Parafuso (8) Sustentação do parafuso (9) Carreta do rolo (10) Rolo (11) Guia da carreta do rolo (12) Fio (13) Poste (14) Peso (15) Interruptor elétrico.

o rolo e a superfície do substrato já coberta pelo filme.

O movimento de rolamento do cilindro minimiza os riscos de danificação do substrato e faz com que a tensão permaneça constante durante o processo proporcionando a boa uniformidade do filme. É necessário evitar ao máximo o deslocamento de ar na vizinhança do substrato o que acelera a evaporação do solvente. Somente antes e depois da deposição é que mantivemos o exaustor ligado para manter o ar limpo.

A fotorresina é aplicada somente sobre um lado do substrato. A técnica pode ser facilmente mecanizada. Os parâmetros de controle da máquina permitem eliminar em muito a dependência de operador.

2.4 CENTRIFUGAÇÃO^(3,5)

Um sistema de centrifugação consiste de uma placa redonda montada sobre um eixo que é posto a girar por um motor. Esta placa contém um furo central através do qual o sistema de vácuo deve agir prendendo o substrato.

Washo⁽⁴⁵⁾ propôs um modelo do ponto de vista teórico e experimental a respeito do movimento de líquidos sobre substratos em rotação.

A aplicação da camada se faz depositando uma certa quantidade de resina sobre a superfície do substrato que, em seguida, é acionado pelo motor. A resina deve se distribuir sobre o substrato sob ação da força centrífuga antes que a evaporação do solvente se processe. O excesso de material é lançado fora das bordas do substrato. Para a aplicação da resina sobre substratos retangulares ou quadrados recomenda-se o uso de bai-

xas velocidades, isto é, de 500 a 1000 rpm⁽⁴⁶⁾.

A velocidade mais frequentemente usada está entre 2000 e 5000 rpm. A espessura resultante é determinada pela viscosidade da fotorresina, velocidade de rotação e da aceleração da placa. Damon⁽⁴⁷⁾ ao comparar as espessuras de filmes fabricados através de 5 centrifugadoras diferentes, sob idênticas condições, achou diferenças significantes entre esses modelos. Isto levou-o a constatar que a aceleração da centrifugadora é um parâmetro de controle muitíssimo importante. Schwartz⁽⁴⁸⁾ concluiu que naqueles modelos que detêm uma aceleração maior resultam filmes mais finos, e o que é o mais importante, a uniformidade da camada é bem melhor. Esses modelos reduzem também o espessamento das bordas da lâmina. Aparentemente os modelos com alta aceleração tendem a completar o processo enquanto a resina está fluindo. Alguns trabalhos propõem uma velocidade muito lenta para fazer o contacto superficial entre a fotorresina e o substrato antes de começar a centrifugação propriamente.

A qualidade dos filmes depositados por esta técnica depende das condições de limpeza, da forma do substrato, e da viscosidade do polímero. As turbulências e a poeira na superfície do substrato provocam, as vezes, defeitos radiais na superfície do filme (veja figura nº 24).

3. QUADRO COMPARATIVO DAS TÉCNICAS DESCRITAS

Na seleção de uma técnica devemos ter claro os objetivos do trabalho. Queremos obter camadas de espessuras entre alguns décimos e dezenas de micra, com boa uniformidade e paralelismo. Preservando esses objetivos devemos ter preferência por uma máquina que seja simples (de pequeno porte), utilize

pouca fotorresina (que são caras), possua potencialidades para alta escala de produção, dependa pouco do operador (alta reprodutibilidade das propriedades das camadas). Entendo que estes parâmetros sejam de uma importância fundamental na seleção de uma técnica de fabricação de filmes utilizando fotorresinas. Nesse sentido enumeramos na tabela 6 uma comparação entre as técnicas de fabricação descritas.

As técnicas de deposição por rolo, imersão e de centrifugação foram preferidas em função da possibilidade de cobrir uma extensa faixa de espessuras, da facilidade da construção dos aparelhos, da disponibilidade do equipamento, da independência do operador e, por serem adequadas as dimensões dos nossos substratos.

TABELA Nº 6

parâmetro técnica	intervalo de espessura	uniformidade ^(a) da camada	paralelismo das superfícies	equipamento de porte	escala de produção	dependência do operador	quantidade de fotorresina
Pulverização	0.1-2 μm	50-70%	bom	grande	alta	grande	muita
Centrifugação	0.1-5 μm	98%	ótima	médio	alta	nenhuma	média
Rolo	5.-50 μm	57-83%	ruim	pequeno	baixa	nenhuma	média
Imersão	0.1-50 μm	88-96%	bom	pequeno	baixa	nenhuma	pouca

(a) Calculado como $100(1-\sigma/t_p)$ onde " σ " é o desvio padrão da espessura (t_p) ao longo da área central da amostra.

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1. Fabricação de Filmes com o Método de Imersão
 - 1.1 Estudo da Qualidade da Camada
 - 1.2 Curva de Calibração
2. Fabricação de Filmes com a Máquina à Rolo
 - 2.1 Estudo da Qualidade da Camada
 - 2.2 Curva de Calibração
3. Fabricação de Filmes com o Método de Centrifugação
 - 3.1 Estudo da Qualidade da Camada
 - 3.2 Curva de Calibração
4. Comparação dos Resultados

RESUMO

Neste capítulo apresentamos os resultados encontrados na fabricação de filmes de fotorresina utilizando as técnicas de IMERSÃO, ROLO, CENTRIFUGAÇÃO. Examinamos a influência de alguns parâmetros considerados relevantes na determinação da qualidade e da espessura dos filmes por cada uma dessas técnicas.

Desenvolvemos para o método de IMERSÃO uma curva de calibração geral da espessura que deve facilitar muito o emprego desta técnica. Os resultados experimentais obtidos concordam com os apresentados por outros pesquisadores.

Por fim, fizemos uma comparação do desempenho de cada uma das técnicas onde o método de IMERSÃO pareceu-nos o mais adequado para fabricação de filmes fotossensíveis para aplicação à óptica.

V. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1. FABRICAÇÃO DE FILMES COM O MÉTODO DE IMERSÃO

Na deposição da camada com a máquina de imersão usamos as fotorresinas IBF-4, KTFR, KMR-747 e KPR.

A qualidade da camada foi testada variando a velocidade de puxamento, alterando a posição de secagem do filme e diluindo as fotorresinas a várias viscosidades.

Os filmes obtidos com a KTFR (-450 cs) variando a velocidade entre 0.84 e 22.7 cm/min apresentam grandes variações de espessuras, de 3.2 a 38.5 μm e a uniformidade varia entre 63 e 96%. Esses resultados estão descritos na tabela 7. Já os resultados da tabela 8 foram obtidos fixando a velocidade em 0.75 cm/min e variando a viscosidade do polímero abrangendo espessuras de 0.15 a 11.9 μm e uniformidades de 88.6 a 96.3%.

A despeito dos diferentes processos e parâmetros envolvidos nessas deposições conseguimos obter através da análise dimensional uma curva de calibração geral que deve facilitar o uso prático desta técnica.

1.1 ESTUDO DA QUALIDADE DA CAMADA

PERFIL EM CUNHA

Os primeiros filmes foram fabricados com uma resina bem viscosa (KTFR, 455 cs, 22°C) e variando a velocidade de puxamento do substrato (vide tabela 7 e fig. 14). Após a deposição, esses filmes eram colocados para secagem sobre uma placa calefa

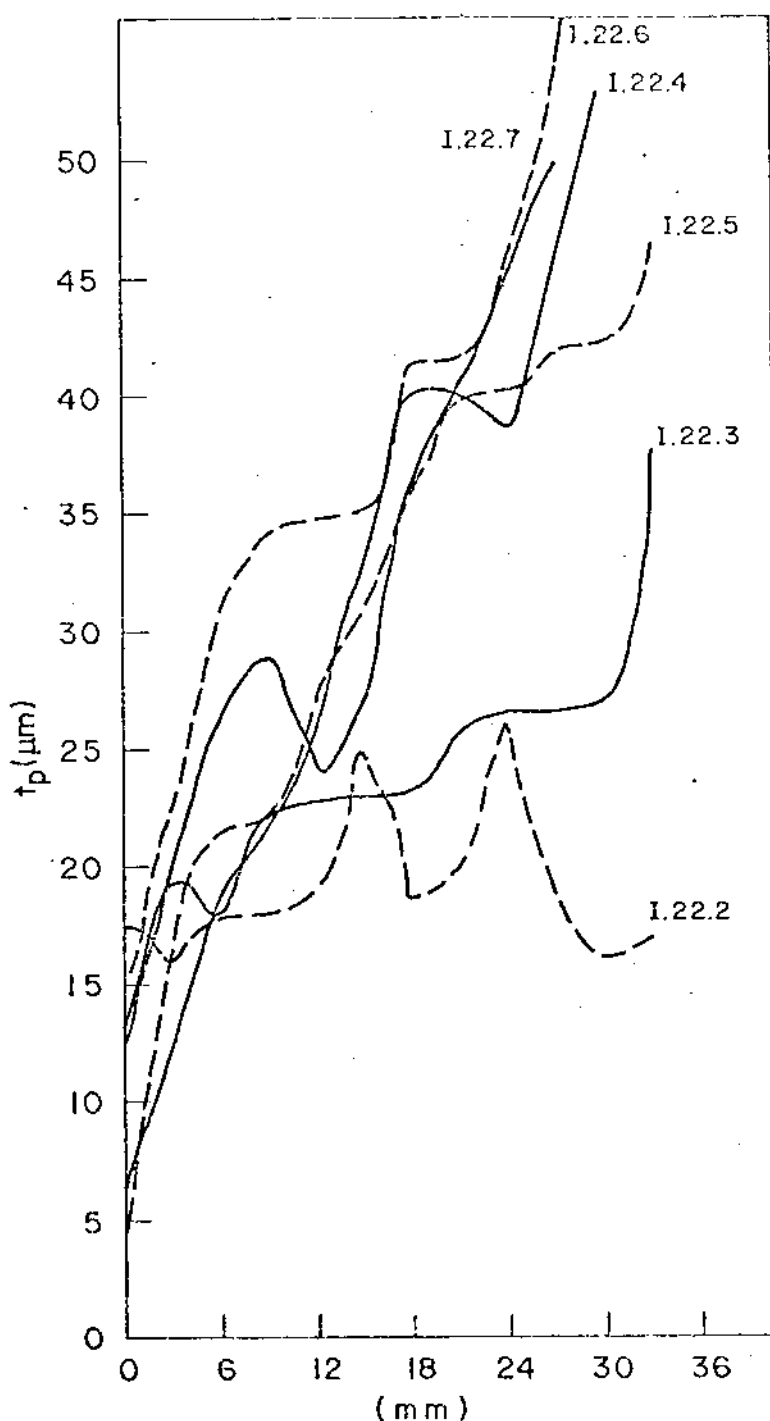


FIG. 14 - Mapeamento da espessura dos filmes obtidos por IMERSÃO a diferentes velocidades. As medidas foram feitas usando um microscópio comum LEITZ (60x; 0,65 de abertura numérica) ao longo do sentido do movimento do suporte do substrato. A secagem do filme foi feita sobre um calefator na posição horizontal. N.ºplaca/ velocidade de puxamento (cm/min): I.22.2/6.0; I.22.3/6.7; I.22.4/12.9 I.22.5/ 14.8; I.22.6/ 18.8 e I.22.7/22.7. Maiores informações na tabela n.º 7. t_p é a espessura do filme na forma sólida.

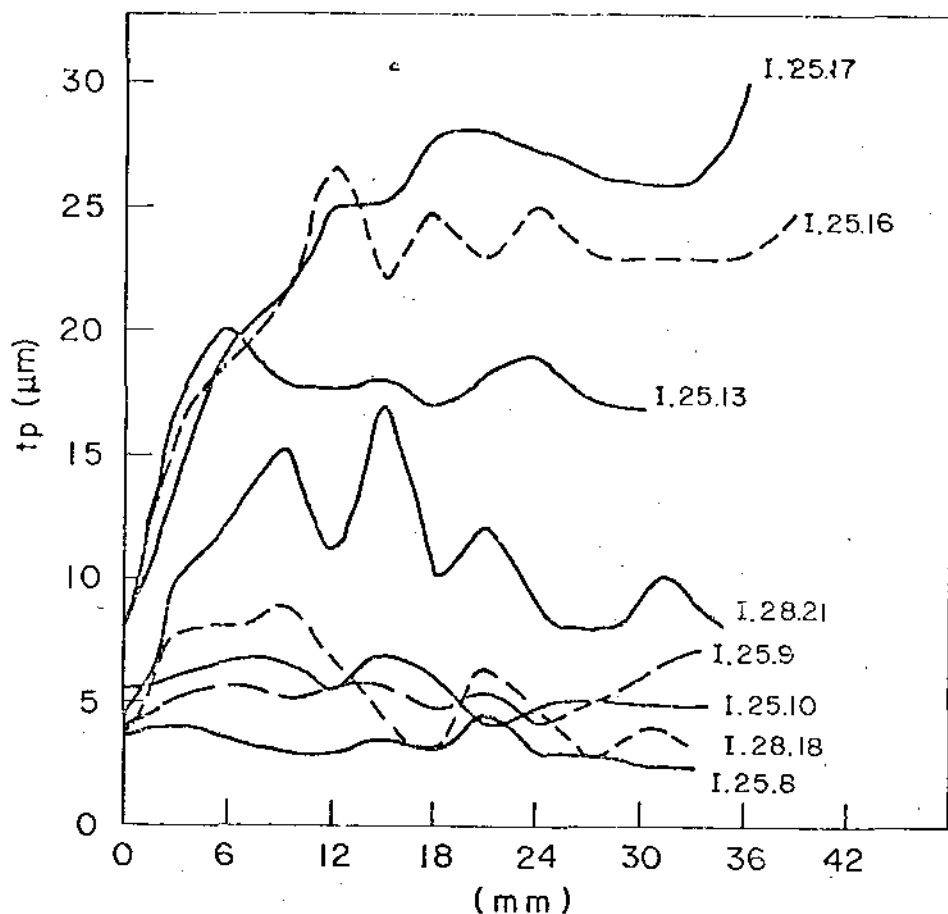


FIG. 15 - Mapeamento da espessura dos filmes obtidos por IMERSÃO a diferentes velocidades. As medidas foram feitas com um microscópio comum LEITZ (60x; 0,65 de abertura numérica) ao longo do sentido do movimento do suporte do substrato. A secagem do filme foi feita na posição vertical, Nº placa/ velocidade de puxamento (cm/min). I.25.8/0,84; I.25.9/0,84; I.25.10/0,84; I.25.13/3,2; I.25.16/6,1; I.27.17/8,6; I.28.18/1,6 e I.28.21/3,8. Maiores informações na tabela nº 7.

t_p é a espessura do filme na forma sólida.

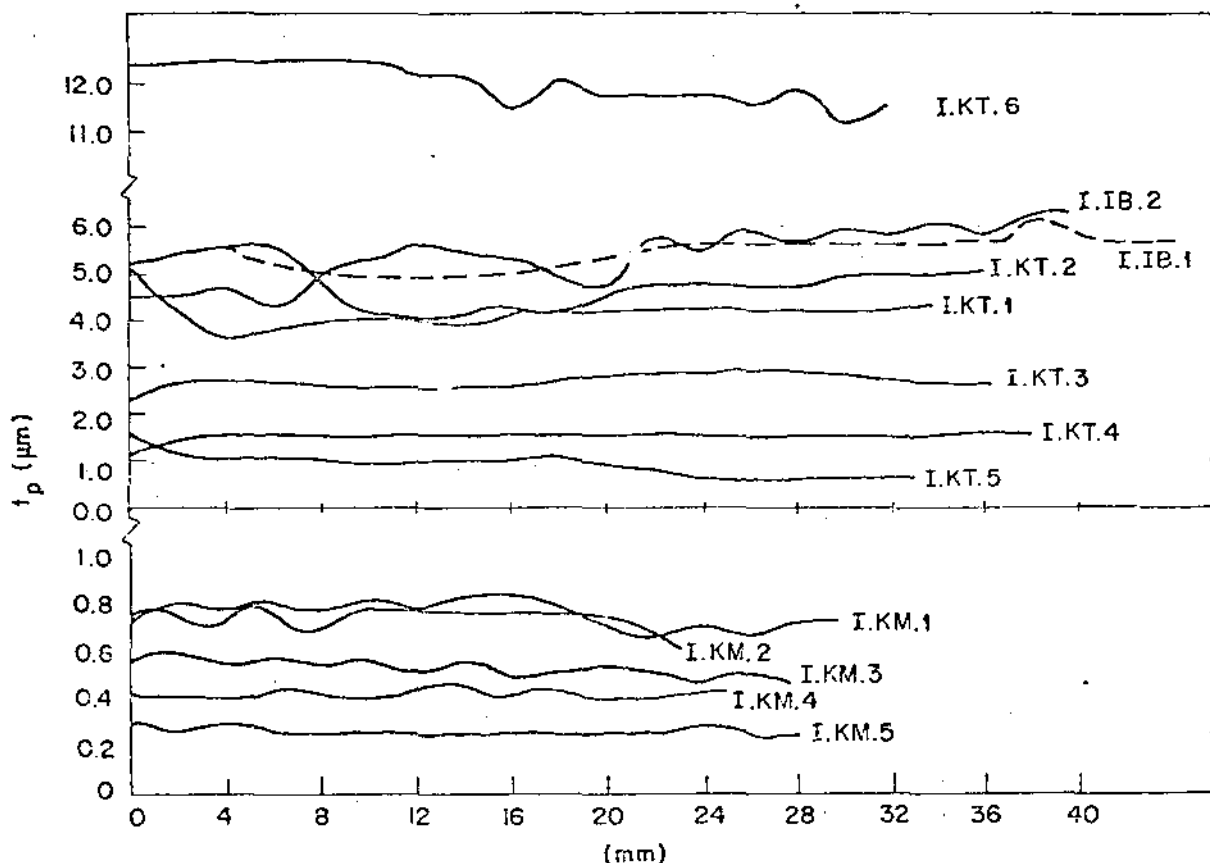


FIG. 16 - Mapeamento da espessura dos filmes obtido por IMER-SÃO a diferentes diluições das fotorresinas. As medidas foram feitas com um microscópio interferencial ZEISS (10x; $\lambda = 5460 \text{ \AA}$) ao longo do sentido do movimento do suporte do substrato. A secagem do filme foi feita na posição vertical. Maiores informações na tabela nº 8. t_p é a espessura do filme na forma sólida.

tora na posição horizontal. Esse procedimento resultou na formação de uma camada de perfil em cunha cuja declividade era extremamente forte, da ordem de 0.1 a 0.4%. Este fato é notável mesmo a mais baixa velocidade de puxamento como 3.2 cm/min o que mostra que esses filmes não secam suficientemente rápido.

Nas deposições seguintes experimentamos deixar o filme secando na posição vertical, imediatamente após sua retirada da solução, e pudemos verificar que na região central da camada a declividade da cunha baixou significativamente para valores entre 10^{-4} a 10^{-3} (vide tabela 7 e figs. 15 e 16). Estes valores quando comparados a 0.1 e 0.4% obtidos com a secagem na horizontal evidenciaram a forte influência da posição de secagem na determinação do perfil da camada constituindo um passo fundamental na eliminação quase total da cunha.

Agrupamos alguns dos perfis mais expressivos em termos da formação da cunha na fig. 17 e os resultados correspondentes na tabela 9 para facilitar as comparações.

UNIFORMIDADE DA ESPESSURA

A uniformidade (U) e a máxima modulação da espessura $((\Delta t_p)_M/t_p)$ foram os parâmetros escolhidos para caracterizar a uniformidade de espessura. Esses valores estão definidos nas tabelas 7, 8 e 9 e foram calculados através dos perfis das curvas plotadas nas figuras 14, 15 e 16. Valores de uniformidade (U) entre 63 e 96% e de máxima modulação da espessura entre 5 e 44% foram medidos ao longo de 20 a 30mm na região central da amostra.

A velocidade de puxamento e a viscosidade da solução

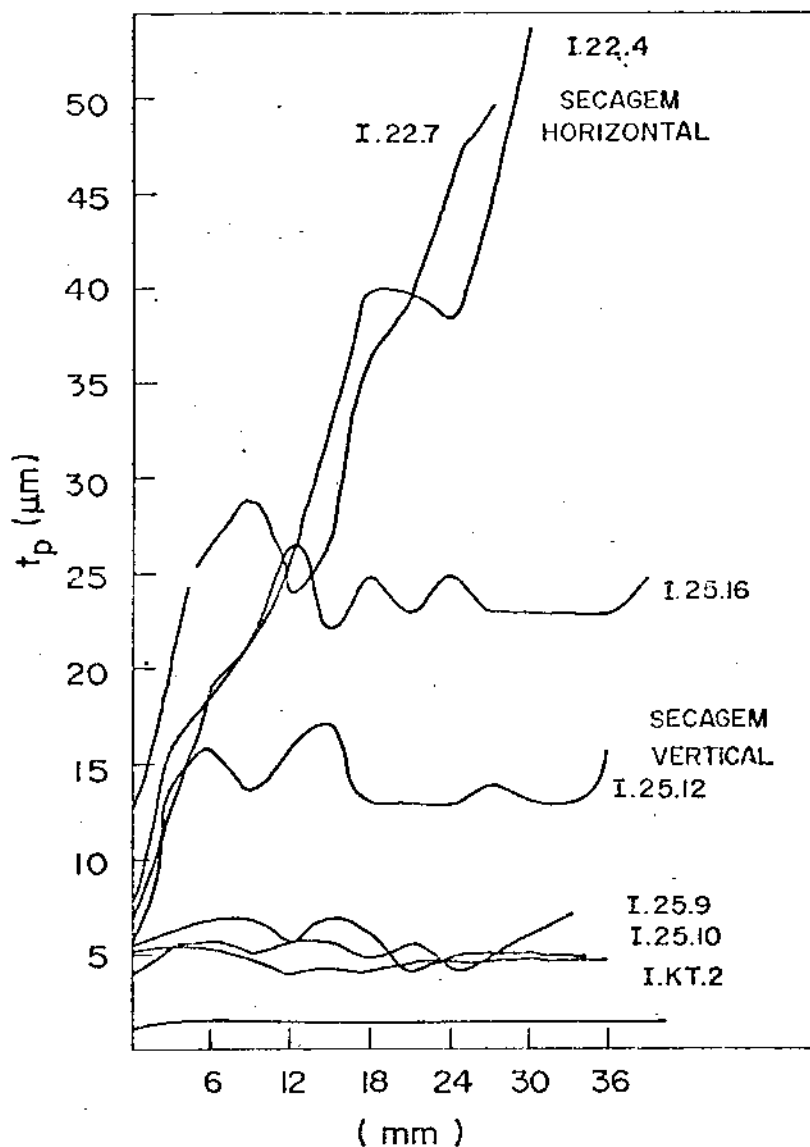


FIG. 17 - Mapeamento da espessura dos filmes obtidos por IMERSÃO. As curvas foram rotuladas para identificação nas tabelas n^os 7 e 8. Note a forte influência da posição de secagem na determinação do perfil em cunha desses filmes. t_p é a espessura do filme na forma sólida.

TABELA Nº 7 - DADOS EXPERIMENTAIS DO MÉTODO DE IMERSÃO

Fotorresina: KTFR (35,8 % em massa, 0,893 g/cm³)

Amostra ^(a)	η/ρ (cs)	U (cm/min)	t_p (μ m)	Declividade da cunha(%)	Uniform. do filme,% ^(b)	$(\Delta t_p)_M/t_p$ ^(c)	H/S ^(d)	V/S ^(d)	N_{Ca} ^(e)
I.22.1	455 ± 18	3.2	27.0	7x10 ⁻²	X	7.2x10 ⁻³
I.22.2	"	6.0	19.2	4.7x10 ⁻²	X	1.3x10 ⁻²
I.22.3	"	6.7	24.0	6x10 ⁻²	X	1.5x10 ⁻²
I.22.4	"	12.9	31.5	0.15	X	3x10 ⁻²
I.22.5	"	14.8	31.0	0.11	X	3.5x10 ⁻²
I.22.6	"	18.8	38.5	0.12	X	4.2x10 ⁻²
I.22.7	"	22.7	34.0	0.12	X	5x10 ⁻²
I.25.8	449 ± 18	0.84	3.2	83	31.0	X	2x10 ⁻³
I.25.9	"	"	5.5	3.0x10 ⁻³	83	16.4	X	2x10 ⁻³
I.25.10	"	"	5.8	5.0x10 ⁻³	77	23.0	X	2x10 ⁻³
I.25.11.	"	2.3	13.1	5.5x10 ⁻⁵	83	29.0	X	5x10 ⁻³
I.25.12	"	2.4	14.1	7.5x10 ⁻³	90	14.0	X	5x10 ⁻³
I.25.13	"	3.2	17.9	3.0x10 ⁻²	95	8.0	X	7x10 ⁻³
I.25.14	"	4.4	13.7	2x10 ⁻³	81	40.0	X	1x10 ⁻²
I.25.15	"	6.1	14.0	7x10 ⁻³	75	32.0	X	1.3x10 ⁻²
I.25.16	"	6.1	23.2	3x10 ⁻²	91	6.5	X	1.3x10 ⁻²
I.25.17	"	8.6	24.9	4.7x10 ⁻²	90	X	1.9x10 ⁻²
I.28.18	443 ± 18	1.6	5.5	1x10 ⁻²	63	55	X	3.5x10 ⁻³
I.28.19	"	2.2	12.0	8.5x10 ⁻³	85	27	X	5x10 ⁻³
I.28.20	"	3.8	10.2	3x10 ⁻²	67	X	8x10 ⁻³
I.28.21	"	3.8	11.3	1.2x10 ⁻²	59	44	X	8x10 ⁻³

(a) Nomenclatura usada: I.22.1, I-inicial do método de imersão, 22- é a temperatura da deposição, 1- é o nº da amostra, respectivamente.

(b) Calculado como 100 (1 - σ/t_p) onde " σ " é o desvio padrão da espessura (t_p) ao longo da área central da amostra.

(c) $(\Delta t_p)_M$ representa a máxima variação da espessura do filme.

(d) H/S ou V/S significa que o filme foi colocado para secagem na posição horizontal ou vertical respectivamente imediatamente após a deposição.

(e) Número de Capilaridade (Un/σ), assumindo $\sigma = 30$ dinas/cm para todas as amostras.

TABELA Nº 8 - DADOS EXPERIMENTAIS DO MÉTODO DE IMERSÃO

Fotorresinas: IBF-4, KTFR, KMR - 747, KPR.

Posição de secagem: vertical

Velocidade de puxamento: 0.75 cm/min temperatura: 25°C

Amostra ^(a)	ρ (g/cm ³)	C_p (%)	η/ρ (cs)	t_p (μ m)	Declividade (%)	Uniform. ^(b) (%)	$(\Delta t_p)_M/t_p$ (c) (%)	N_{Ca} (d)
I.IB.1	0.942	27.3	605	5.1	3.7×10^{-3}	89	14.5	2.0×10^{-3}
I.IB.2	0.942	27.3	605	5.26	1.3×10^{-3}	88.6	22.8	2.0×10^{-3}
I.KT.1(*)	0.893	34.4	333	4.05	3.4×10^{-4}	92.6	6	1.0×10^{-3}
I.KT.2(*)	"	32.6	285	4.71	7.4×10^{-4}	95	15	1.0×10^{-3}
I.KT.3(*)	"	29.5	189	2.84	7.4×10^{-4}	90.8	8	7.0×10^{-4}
I.KT.4(*)	"	23.8	81	1.40	3.0×10^{-4}	96	11	3.0×10^{-4}
I.KT.5(*)	"	19.1	39	0.88	2.1×10^{-3}	69.3	29	1.5×10^{-4}
I.KT.6(*)	"	35.8	1188	11.9	4.0×10^{-3}	96.3	5.5	4.4×10^{-3}
I.KM.1	0.88	13.8	85	0.74	3.6×10^{-4}	94.5	13	3.0×10^{-4}
I.KM.2(*)	"	12.8	68	0.73	7.0×10^{-5}	8	2.5×10^{-4}
I.KM.3(*)	"	11.3	54	0.52	4.3×10^{-4}	92.3	13	2.0×10^{-4}
I.KM.4(*)	"	10.2	39	0.42	7.4×10^{-5}	96	5	1.0×10^{-4}
I.KM.5(*)	"	8.6	24	0.26	1.7×10^{-4}	93.5	9	1.0×10^{-4}
I.KP.1	1.01	7.35	11.3	0.15	5.0×10^{-5}

(*) Fotorresina diluída.

(a) Nomenclatura usada: I.IB.1, I-inicial do método de imersão, IB-inicial da fotorresina, I-é o nº da amostra, respectivamente.

(b) Calculado como $100(1-\sigma/t_p)$ onde " σ " é o desvio padrão da espessura (t_p) ao longo da área central da amostra.

(c) $(\Delta t_p)_M$ representa a máxima variação da espessura do filme.

(d) Número de Capilaridade (Un/σ), assumindo $\sigma=30$ dinas/cm para todas as amostras.

ALGUNS DADOS EXPERIMENTAIS DO MÉTODO DE IMERSÃO

Amostra ^(a)	Fotorresina	C_p (%)	n/p (cs)	U (cm/min)	t_p (μ m)	Decliv. filme (%)	Unif. ^(b) do filme (%)	$(\Delta t_p)_M/t_p$ ^(c)	H/S ^(d)	V/S ^(d)	N_{Ca} ^(e)
I.22.4	KTR	35.8	455	12.9	31.5	0.15	X		3×10^{-2}
I.22.7	"	"	"	22.7	34.0	0.12	X		5×10^{-2}
I.25.9	"	"	"	0.84	5.5	3×10^{-3}	83	16.4		X	2×10^{-3}
I.25.10	"	"	"	0.84	5.8	5×10^{-3}	77	26.0		X	2×10^{-3}
I.25.12	"	"	"	2.4	14.1	7.5×10^{-3}	90	14.0		X	5×10^{-3}
I.25.16	"	"	"	6.1	23.2	3×10^{-2}	91	6.5		X	1.3×10^{-2}
I.KT.2	" (*)	32.6	285	0.75	4.7	7×10^{-4}	95	15.0		X	1×10^{-3}
I.KT.4	" (*)	23.8	81	0.75	1.4	3×10^{-4}	96	11.0		X	3×10^{-4}
I.KM.4	KMR-747(*)	10.2	39	0.75	0.42	7.4×10^{-5}	96	5.0		X	1.6×10^{-4}
I.IB.1	IB-4	27.3	605	0.75	5.1	3.7×10^{-3}	89	14.5		X	5×10^{-3}
I.KP.1	KPR	7.35	11.3	0.75	0.15		X	5×10^{-5}

(*) Fotorresina diluída

(a) Nomenclatura usada; I.22.4, I-inicial do método de imersão, 22- é a temperatura da deposição, 4- é o nº da amostra.

(b) Calculado como $100(1-\sigma/t_p)$ onde " σ " é o desvio padrão da espessura ao longo da área central da amostra.

(c) $(\Delta t_p)_M$ representa a máxima variação da espessura do filme.

(d) H/S ou V/S significa que o filme foi colocado para secagem na pos. horiz. ou vert., respect. imediatamente após a deposição.

(e) Número de Capilaridade (Un/σ), assumindo $\sigma = 30$ dinas/cm para todas as amostras.

ou qualquer outro dos parâmetros controlados não parecem ter qualquer influência relevante sob a uniformidade daqueles filmes cuja secagem se deu na posição vertical. Suspeitamos que alguns dos parâmetros não controlados como a vibração externa, defeitos no mecanismo de transmissão do motor, carência do controle de velocidade, condições de evaporação do filme, etc deveriam ser muito relevantes no que diz respeito a uniformidade do filme.

PADRÃO DE DEFEITOS SIMÉTRICOS

Estes defeitos tem um caráter periódico ou direcional e aparecem sobre a superfície do filme. Todos os filmes obtidos com o método de imersão apresentam alguns defeitos na forma de ondulações periódicas ao longo da direção de deposição. Isto foi detectado através da variação das cores de interferência dos filmes e está associado com a frequência de puxamento no motor.

1.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Estudamos a formação de um filme sobre um substrato que é retirado de um banho líquido tendo em vista a sua grande relevância nas inúmeras aplicações técnicas. Este fenômeno já foi analisado para diferentes regimes de movimento tanto do ponto de vista teórico como do ponto de vista experimental^(4,42,43,44). Chung-Ching Yang e outros⁽⁴⁾ enfatizaram a importância deste método para fabricação de filmes de fotorresina muito finos.

Nós aplicamos o método de imersão para a fabricação de filmes de fotorresina.

Construímos uma primeira curva de calibração limitada a condição de que a velocidade de puxamento foi mantida constante e usamos a viscosidade do polímero como parâmetro de controle da espessura.

Na derivação desta curva usamos a espessura da camada normalizada em termos do conteúdo sólido (t_p/C_p) de modo a descartar qualquer dependência com este valor que varia segundo a fotorresina usada. Os resultados obtidos estão ilustrados na fig. 18.

Frente as restrições com que a 1ª. curva de calibração foi construída quízemos estender a calibração a outros parâmetros de controle dando maior confiabilidade a técnica e facilitando o seu emprego.

Sendo as condições experimentais restritas (algumas das propriedades das fotorresinas variam pouco, o regime de movimento está limitado a baixa velocidade de puxamento, etc). vemos encontrar uma correlação simples que possa dar contas do processo.

Nós desenvolvemos uma correlação puramente empírica que considera todos os parâmetros relevantes os quais afetam sensivelmente a espessura do filme que deve ser usada como uma curva de calibração.

Através da técnica⁽⁴⁹⁾ de "análise dimensional" correlacionamos dois grupos adimensionais (vide Apêndice 4) $(t_p g)/(C_p U^2)$ e $(\eta g)/(\rho U^3)$ onde C_p, η e ρ são o conteúdo sólido, viscosidade e a densidade da solução de fotorresina, t_p é a espessura do filme seco e U é a velocidade de puxamento do substrato

to, g é a aceleração da gravidade na superfície da Terra.

A boa correlação representada na fig.19 mostra que os parâmetros incluídos em ambos os grupos adimensionais referidos acima são os únicos relevantes no processo de imersão a baixa velocidade de puxamento. A linha continua na fig. 19 representa o melhor ajuste dos dados experimentais (coeficiente de correlação de 0.97) a qual deve ser expressa pela equação:

$$t_p / (C_p U^2) = 0.95 \{ \eta / \rho U^3 \}^{0.48} \quad (1)$$

onde t_p é medido em μm , C_p em % em massa, U em cm/min , η/ρ em cs , e o parâmetro g foi excluído. A equação nº 1 pode ser aproximada a

$$t_p / C_p \sim 0.95 \{ (\eta U) / \rho \}^{0.5} \quad (2)$$

a qual em seguida pode ser transformada em

$$t_p / C_p \sim 0.23 \{ (\eta U) / (\rho g) \}^{0.5} \quad (3)$$

onde o termo entre chaves e o termo a esquerda da equação são ambos medidos em μm .

A espessura do filme ainda na fórmula líquida t está relacionado ao filme de polímero sólido t_p por;

$$t = t_p / C_p \quad (4)$$

para o caso em que o solvente e o soluto tem seus valores de densidade muito próximos⁽⁴⁾. Substituímos equação 4 na equação 3 resultando:

$$t \sim 0.23 \{ (\eta U) / (\rho g) \}^{0.5} \quad (5)$$

a qual se aproxima muito daquela correlação linear descrita na fig. 6 da ref. 4 onde o coeficiente aparece como sendo 0.29 ao invés de 0.23 obtido por nós. A correlação na Ref. 4 foi desen-

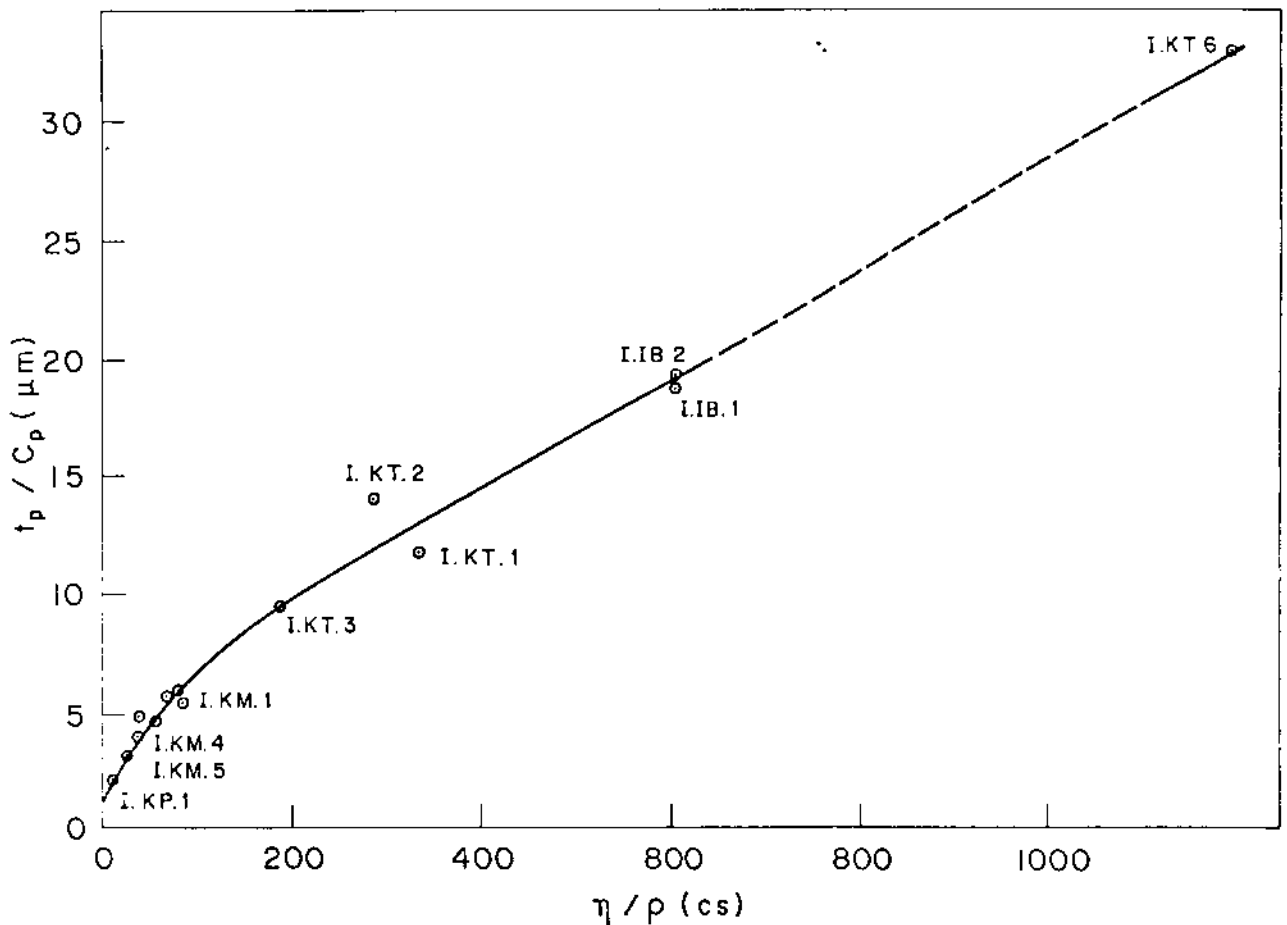


FIG. 18 - Curva de Calibração da Máquina de IMERSÃO em função da viscosidade da fotorresina. Colocamos a espessura - normalizada em conteúdo sólido (t_p/C_p) pois cada uma das diferentes fotorresinas tem valores diferentes de conteúdo sólido. Assim evitamos de fazer uma curva de calibração para cada uma das fotorresinas.

t_p é a espessura do filme na forma sólida.

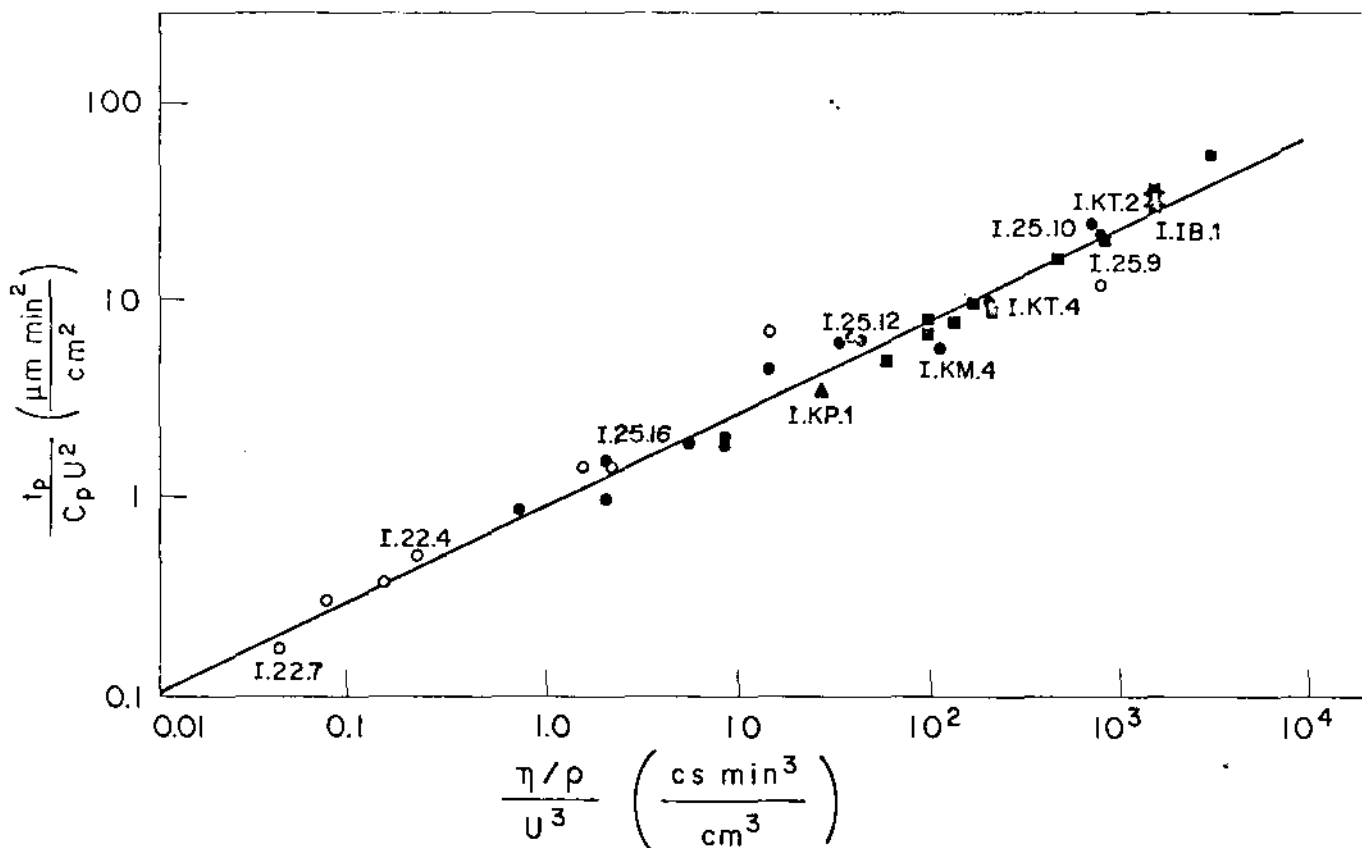


FIG. 19 - Curva de Calibração geral da máquina de IMERSÃO. Usando a técnica de análise dimensional conseguimos correlacionar os parâmetros relevantes no processo de imersão. O coeficiente de correlação desta curva é de 0,97. Os dados experimentais incluem filmes preparados com diferentes fotorresinas: KPR (Δ), KTRF (\circ), KMR-747(\square), e IBF-4 (\boxplus). Os símbolos vazios indicam que a secagem desses filmes foi feita na posição horizontal logo que retirados da fotorresinas líquida. Os símbolos cheios indicam que a secagem desses filmes foi feita na posição vertical. Note que a correlação linear na figura compreende um grande intervalo de número de capilaridade (5×10^{-5} para I.KP.1 a 5×10^{-2} para I.22.7). Maiores informações nas tabelas n^os 7 e 8.

volvida para números de capilaridade $N_{Ca} = (\eta U)/\sigma$ muito baixos, entre 10^{-4} a 10^{-3} . Nós mostramos que a relação funcional na equação 1 abrange um intervalo de número de capilaridade mais amplo, entre 5×10^{-5} e 5×10^{-2} conforme a tabela 7.

O desenvolvimento da relação na fig. 19 e na equação 1 foi obtida usando diferentes fotorresinas comerciais (KTRF, KMR-747, KPR e IBF-4) com diferentes diluições e velocidades de puxamento. Apesar do fato de que as amostras usadas na correlação foram colocadas para secar em diferentes posições (vertical ou horizontal) nenhuma diferença sensível pode ser notada na correlação da equação 1 (vide fig. 19), embora esses filmes exibam diferenças significantes no que diz respeito a qualidade do filme (vide seção V.1.1).

2. FABRICAÇÃO DE FILMES COM A MÁQUINA DE ROLO

2.1 ESTUDO DA QUALIDADE DA CAMADA

A tabela 10 mostra os resultados obtidos para diferentes filmes produzidos com KTRF (448cs) para velocidades de puxamento do centro de massa ^(*) do rolo entre 1.0 a 5.6 cm/min e para diferentes ângulos de inclinação do substrato. O perfil e a espessura de alguns desses filmes foram medidos na região central e ao longo de toda extensão do substrato e está ilustrado na fig. 20.

Após a deposição esses filmes foram mantidos em duas posições diferentes (vertical e inclinada) sem qualquer influência na qualidade do filme. Entendemos que para esse valor elevado de viscosidade a posição de secagem do filme, imediatamente

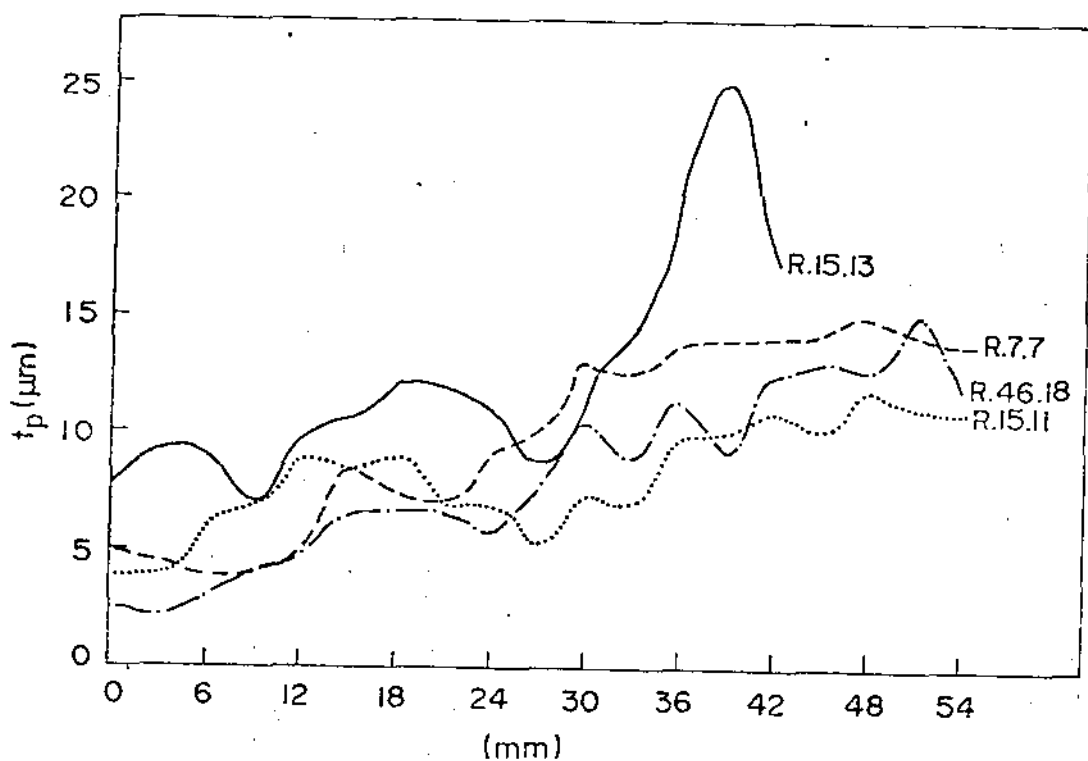


FIG. 20 - Mapeamento da espessura dos filmes obtidos com o ROLLO a diferentes velocidades e ângulo de inclinação do substrato. As medidas foram feitas com um microscópio comum (60x; 0.65 de abertura numérica) ao longo de sentido do movimento do suporte do substrato. N° placa/velocidade de puxamento (cm/min): R.7.7/5.66; R.15.11/3.74 R.15.13/5.5 ; R.46.18/4.7. Maiores informações na tabela nº 10. t_p é a espessura do filme na forma sólida.

TABELA Nº 10 - DADOS EXPERIMENTAIS DA MÁQUINA À ROLO

Fotorresina: KTFR

Viscosidade: 448 \pm 18 cs

Conteúdo sólido: 35.8% em massa

Densidade: 0.88 g/cm³

Amostra	U(cm/min)	Declividade do filme (%)	t _p (μ m)	Posição de Secagem Incl.(I) e Vert.(V)
R.7.1	1.04	4x10 ⁻³	6.3	I
R.7.2	"	6x10 ⁻³	5.9	"
R.7.3	1.56	1.3x10 ⁻²	5.8	"
R.7.4	"	1x10 ⁻²	7.1	"
R.7.5	5.66	6.2	"
R.7.6	"	2.8x10 ⁻²	9.7	"
R.7.7	"	2.6x10 ⁻²	9.7	"
R.15.8	2.52	7x10 ⁻³	8.0	V
R.15.9	2.83	1.2x10 ⁻²	7.9	"
R.15.10	3.22	1.2x10 ⁻²	9.1	"
R.15.11	3.74	1.2x10 ⁻²	7.3	"
R.15.12	5.0	2.9x10 ⁻²	11.0	"
R.15.13	5.5	2.7x10 ⁻²	7.0	"
R.27.14	3.9	1.7x10 ⁻²	7.3	I
R.27.15	3.9	1.3x10 ⁻²	9.8	"
R.27.16	3.9	1.3x10 ⁻²	8.7	"
R.46.17	4.7	1.9x10 ⁻²	7.9	"
R.46.18	4.7	2.6x10 ⁻²	7.5	"

(a) nomenclatura usada; R- é a inicial da máquina do rolo, 15- é o valor do ângulo de inclinação do substrato 11- é o número da amostra.

após a deposição, não deve ter realmente qualquer influência.

*No referencial do centro de massa, o módulo da velocidade da periferia do cilindro é igual ao valor da velocidade do seu centro de massa.

PERFIL EM CUNHA

O ângulo de inclinação do substrato não tem qualquer influência visível na formação da cunha. Este tipo de verificação pode ser feito escolhendo três filmes obtidos a velocidades muito próximas em que os ângulos de inclinação dos substratos variem significativamente. Observe na tabela 10 que os filmes rotulados por R.7.7, R.15.13 e R.46.18 obedecem aos requisitos estabelecidos e a variação do valor da declividade é quase que desprezível, estando entre 2.6 e $2.7 \times 10^{-2}\%$. Isto pode ser explicado pelo fato de que usamos uma solução de alta viscosidade, -448cs.

Não observamos qualquer dependência importante do volume de resina se estes valores estão compreendidos entre 0.3 a 0.5 ml. Este tipo de verificação já foi feita por J.Frejlich (Ref.2, pág. 34).

Os resultados experimentais da tabela 10 mostram que a um aumento na velocidade de puxamento do rolo corresponde um forte aumento na declividade da cunha. Esta dependência está ilustrada na fig.21 cuja função de regressão linear dos pontos experimentais mesmo a velocidades reduzidíssimas apresenta uma declividade residual de $3 \times 10^{-3}\%$. Outros parâmetros tais como a viscosidade, pressão de vapor e tensão superficial da resina talvez possam ter qualquer influência na formação da cunha. Pa-

ra eliminar a cunha uma possível solução é fazer uma segunda deposição imediatamente após a primeira deposição, só que em sentido contrário (Ref.3, pg. 96).

UNIFORMIDADE DA ESPESSURA

Em vista do fato de que todos os filmes formados apresentam uma forte cunha não é apropriado fazer considerações com respeito a uniformidade.

PADRÃO DE DEFEITOS SIMÉTRICOS

Todos os filmes obtidos por este método apresentam uma alta densidade de defeitos na forma de modulações ao longo da direção de deposição o que foi detectado através da variação de cores de interferência dos filmes.

2.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Em função da má qualidade dos filmes fabricados por esta técnica não houve interesse maior quanto a construção da curva de calibração. São muitos os parâmetros envolvidos no processo de formação da camada com a máquina de rolo. Em termos de controle da espessura os mais relevantes são a viscosidade da resina e a velocidade do cilindro.

Nas deposições utilizamos a fotorresina KTRF (448cs) e empregamos o mesmo volume de fotorresina na formação de cada filme. Construimos uma curva de calibração tomando a velocidade do cilindro como parâmetro de controle da espessura e os resul-

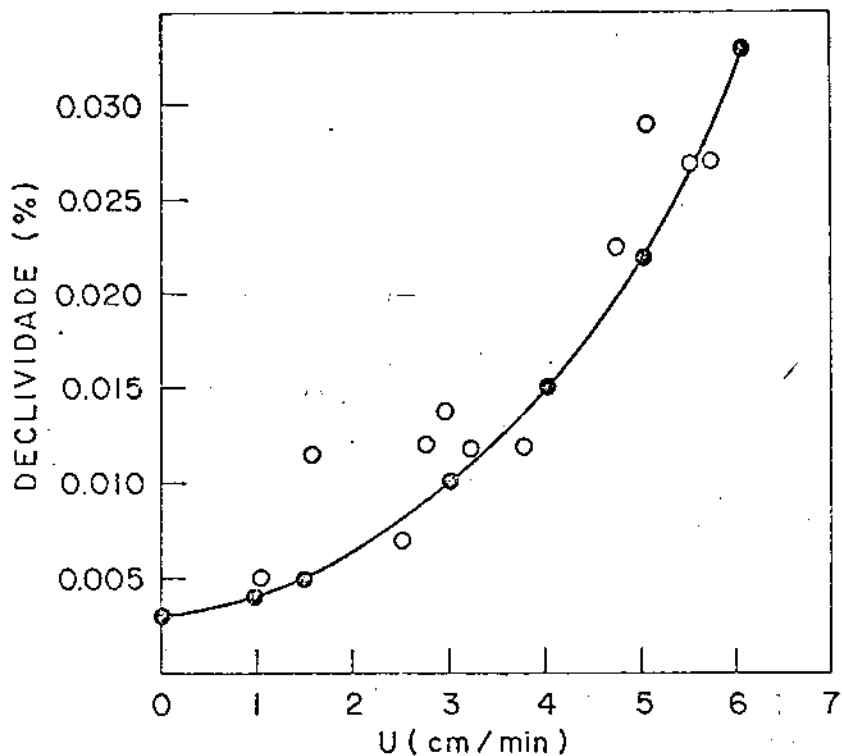


FIG. 21 - Declividade do filme obtido com o ROLLO em função da velocidade de puxamento. Os círculos vazios correspondem aos dados experimentais. Os círculos cheios se referem a melhor aproximação dos dados.

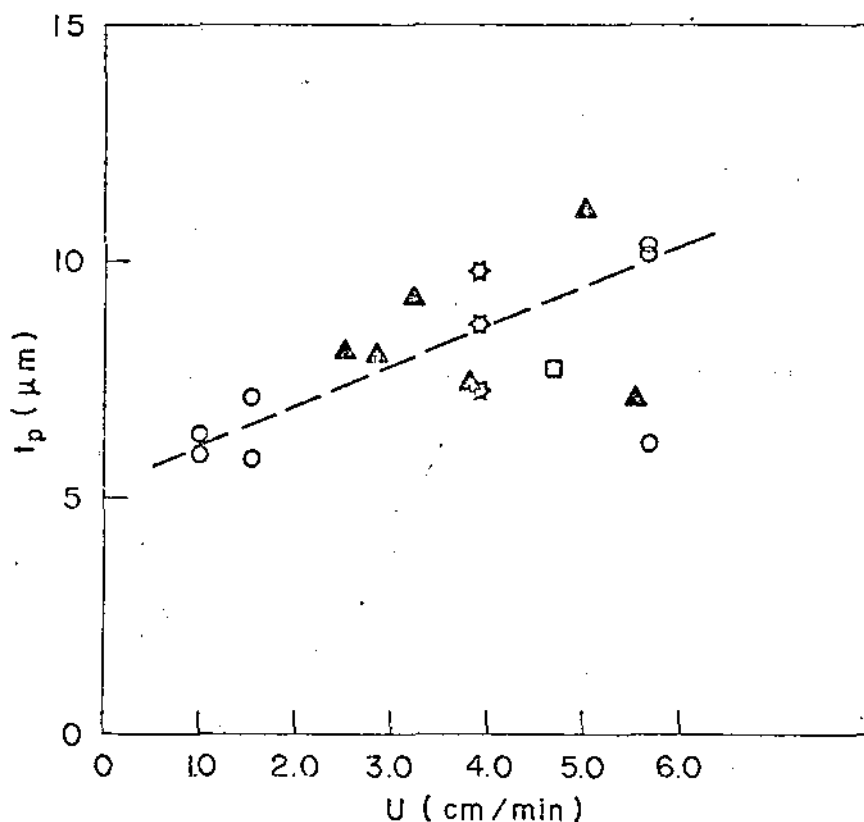


FIG. 22 - Curva de Calibração da espessura dos filmes obtidos com a máquina à ROLO em função da velocidade de puxamento. A cada símbolo corresponde um ângulo de inclinação do substrato: 7° (o), 15° (Δ), 27° (\blacklozenge), e 46° (\square) Os símbolos cheios indicam que a secagem desses filmes foi feita na posição inclinada do substrato, enquanto que os círculos vazios indicam a secagem na posição vertical. Maiores informações na tabela nº 10. t_p é a espessura do filme na forma sólida.

tados obtidos estão ilustrados na fig. 22. A correlação dos pontos experimentais desta curva é pequena à velocidade de 6.0 cm/min melhorando sensivelmente na medida em que a velocidade atinge 1 cm/min. De qualquer modo a velocidade do cilindro tem uma influência relativamente fraca na determinação da espessura do filme. Entendemos que as variações bruscas na espessura daqueles filmes obtidos a mesma velocidade se deva as variações na estabilização da velocidade do motor utilizado para puxar o cilindro.

3. FABRICAÇÃO DE FILMES COM A CENTRIFUGADORA

Na deposição da camada com a centrífugadora usamos as fotorresinas KMR-747 e a KPR. A KMR-747 foi diluída a várias porcentagens de conteúdo sólido ou viscosidades.

Seguindo as recomendações da literatura⁽⁴⁶⁾ para preparar os filmes sobre substratos quadrados operamos com a centrífugadores a baixa velocidade de rotação - 500 rpm. Com a duração de movimento de ~30 segundos conseguimos que a fotorresina atingisse o equilíbrio final em termos de distribuição e acomodação sobre a superfície do substrato. As referências indicam a necessidade de começar a rotação lentamente para permitir ao líquido "molhar" toda a superfície do substrato antes de se atingir a velocidade de centrifugação final.

O volume de fotorresina derramado sobre cada substrato foi suficiente para cobrir toda sua superfície e foi feita com o substrato parado.

Os resultados obtidos dessa deposição estão descritos na tabela 11 e abrangem filmes de espessuras entre 0.56 a 3.92 μm com uma uniformidade de -98%.

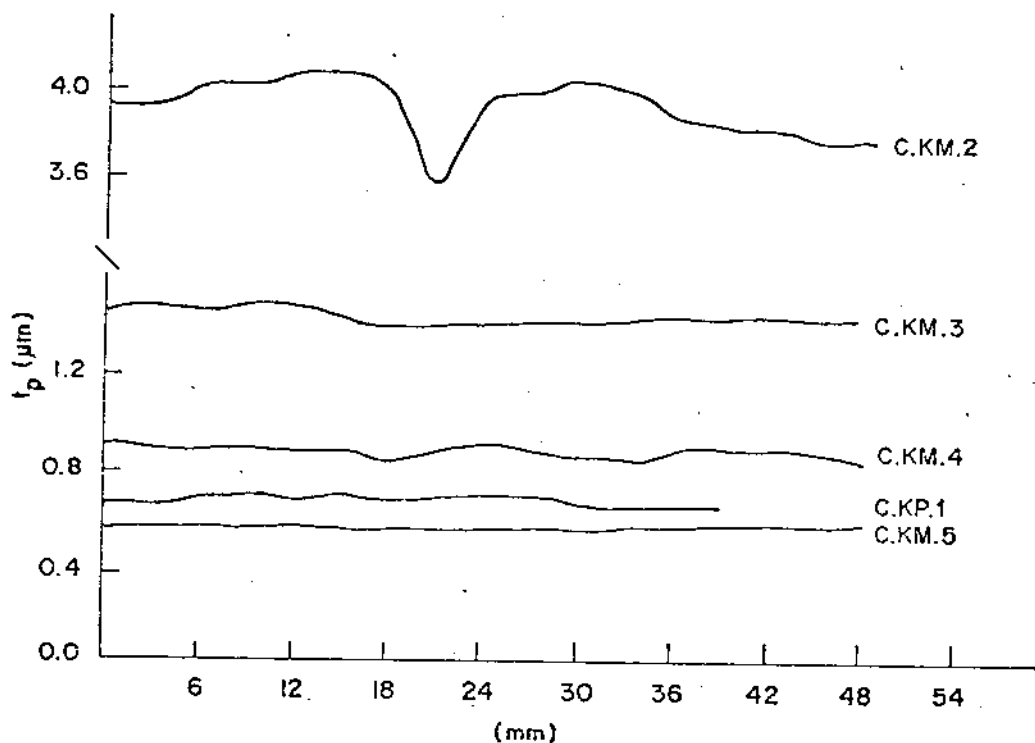


FIG. 23 - Mapeamento da espessura dos filmes obtidos com a CEN TRÍFUGA a diferentes diluições das fotorresinas. Velocidade de rotação de 500 RPM e tempo de movimento de 30 seg. As medidas da espessura foram feitas com um microscópio interferencial ($10\times$; $\lambda = 5460 \text{ \AA}$) ao longo da região central do filme, isto é, excluindo as bordas. Maiores informações na tabela nº 11.

t_p é a espessura do filme na forma sólida.

3.1 ESTUDO DA QUALIDADE DA CAMADA

FALTA DE PARALELISMO DO FILME

Os resultados do perfil e espessura apresentados na figura 23 e na tabela 11 foram obtidos na região central e ao longo da extensão do substrato, excluindo as bordas.

Operando com a centrífugadora a 500 rpm conseguimos eliminar as ondulações comuns àqueles filmes fabricados a mais alta velocidade (4000 a 7000 rpm) mas aparece nas bordas do substrato um forte espessamento da camada. Neste caso, a velocidade de rotação parece ser pequena para conseguir vencer a barreira de tensão superficial nas extremidades do substrato.

UNIFORMIDADE DA ESPESSURA

Verificamos através da fig. 23 e da tabela 11 que a uniformidade dos filmes obtidos está entre 97 a 99%. O efeito do aumento da diluição da KMR-747 parece contribuir relativamente pouco na melhora da uniformidade.

PADRÃO DE DEFEITOS SIMÉTRICOS

Examinando a variação das cores de interferência desses filmes pudemos notar defeitos na forma de traços espalhados radialmente sobre toda a superfície do filme (vide fig. 24). O aparecimento desses defeitos puderam ser atribuídos as: más condições de limpeza do substrato que não são de grau eletrônico, ao tempo de uso da fotorresina, e a defeitos na operação da centrifu

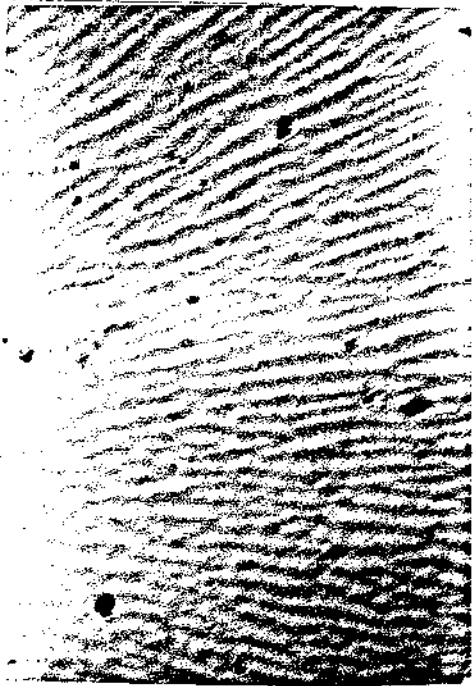


FIG. 24 - Fotografia do padrão de defeitos radiais presentes na superfície dos filmes fabricados com a CENTRÍFUGA.

gadora. Pode ocorrer um defeito devido ao fato de que a velocidade de centrifugação foi rápida demais não permitindo que o líquido molhasse o substrato (Ref. 3, pág. 223). Os recursos utilizados para evitar isso são:

- a aplicação da resina sobre o substrato em movimento deveria continuar após completada a cobertura do substrato assegurando que este fosse uniformemente "molhado".

- no caso da aplicação da resina ser feita sobre o substrato parado, deveríamos operar a centrifugadora a baixa velocidade para permitir que a resina "molhasse" o substrato e, só então, em seguida deveríamos imprimir à centrifugadora a velocidade de rotação requerida.

3.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A espessura resultante da aplicação da camada com a centrifugadora é determinada pela viscosidade da solução, pela velocidade de rotação e pela aceleração de centrifugadora. Em geral, a espessura é uma função hiperbólica da velocidade⁽⁴⁷⁾ conforme a ilustração da fig. 25. Patrick O'Hagan e o Dr. William J. Daughton⁽⁵⁰⁾ obtiveram diferentes curvas características da espessura do filme de fotorresina versus velocidade de rotação utilizando diferentes substratos em diversos tamanhos.

Ao fixar a velocidade de rotação da centrifugadora em 500 rpm preferimos utilizar a diluição da resina como meio eficaz de controle da espessura. Os resultados obtidos estão descritos na tabela 11. Variando a viscosidade entre 8.0 e 85.0 cs obtivemos filmes com espessuras entre 0.5 a 3.9 μm . Com estes resultados construímos uma curva de calibração da máquina de centrifu-

TABELA Nº 11 - DADOS EXPERIMENTAIS DO MÉTODO DE CENTRIFUGAÇÃO

Fotorresina: KMR-747 e KPR

Velocidade de Rotação: 500 RPM Duração do Movimento: 30 segundos

Temperatura: 20°C

Umidade do ar: 50%

Amostra (a)	C _p (% em massa)	η/ρ (cs)	t _p (μm)	Uniformidade do filme (b)
C.KP.1	7.35	11.3	0.66	98
C.KM.2	13.8	85.0	3.92	97
C.KM.3	9.2	28.0	1.44	98
C.KM.4	6.9	13-15	0.87	98.4
C.KM.5	5.5	8-10	0.56	99

(a) Nomenclatura usada; C.KP,1, C-inicial do método de centrifugação, KP- inicial da fotorresina usada, l-é o nº da amostra, respectivamente.

(b) Calculado como $100(1 - \sigma/t_p)$ onde " σ " é o desvio padrão da espessura ao longo da área dental da amostra.

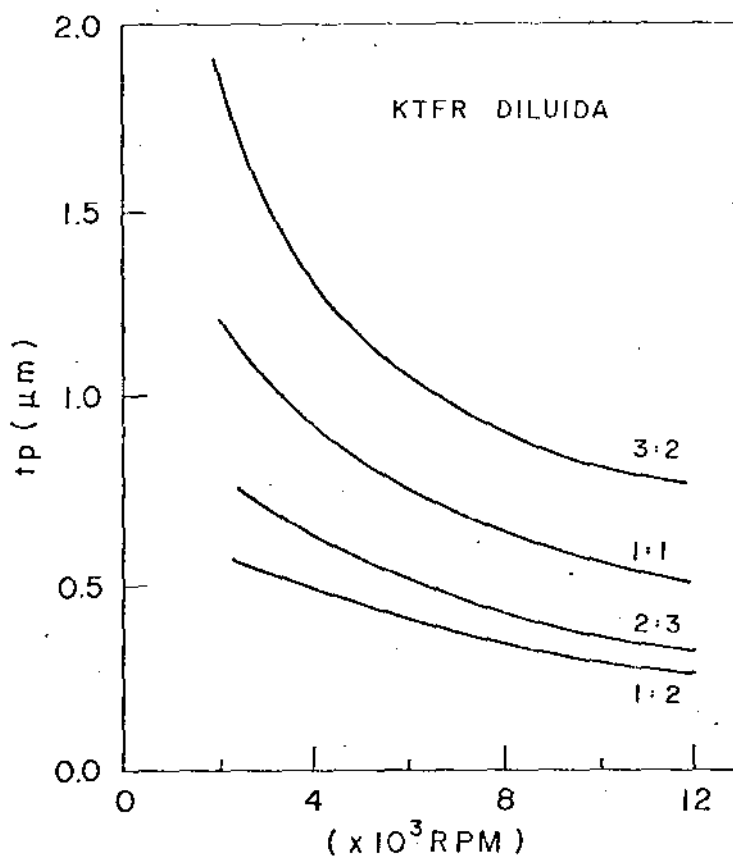


FIG. 25 - Curva de determinação da espessura da camada em função da velocidade de rotação da CENTRÍFUGA. As diferentes curvas são para diferentes razões de diluição (segundo G. F. Damon⁴⁷).

t_p é a espessura do filme na forma sólida.

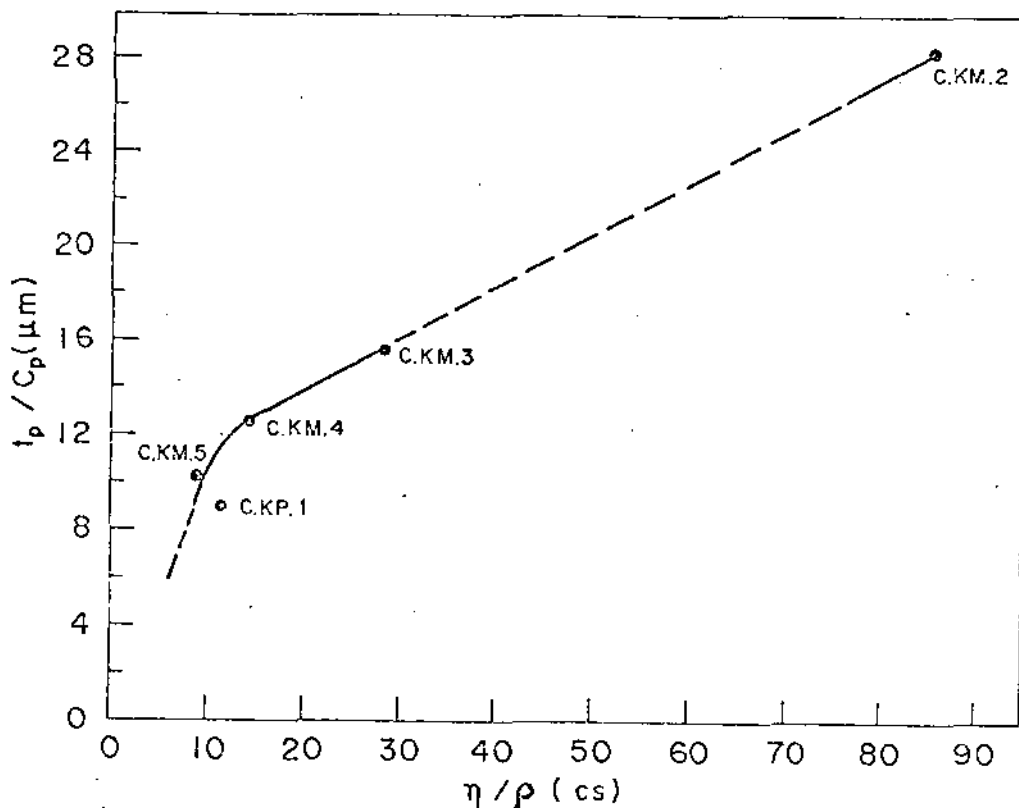


FIG. 26 - Curva de Calibração da Máquina CENTRIFUGADORA em função da viscosidade das fotorresinas. Preferimos usar a espessura normalizada em conteúdo sólido (t_p / C_p) pois cada uma das duas fotorresinas tem valores diferentes de conteúdo sólido. Assim evitamos de fazer uma curva de calibração para cada uma das fotorresinas. t_p é a espessura do filme na forma sólida.

gação envolvendo a espessura normalizada em conteúdo sólido (t_p/C_p) versus a viscosidade do polímero. Esta curva está ilustrada na fig. 26.

4. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo estudamos experimentalmente o desempenho das diferentes técnicas de fabricação de filmes de fotorresinas. Em termos comparativos podemos dizer que a centrífuga e o método de imersão resultaram em geral superiores ao rolo, ao menos no estágio atual da arte.

PERFIL EM CUNHA

O método de imersão e centrifugação resultam num filme com pouco declive se adequadamente operados. A posição de secagem da amostra ao sair do líquido mostrou-se de influência fundamental na redução dessa cunha. Em relação à centrífuga, as condições de operação devem ser cuidadosamente pesquisadas em função do tipo de amostra e substrato. Em todos os casos o rolo teve o pior desempenho.

UNIFORMIDADE DE ESPESSURA

Quando adequadamente utilizado e adaptado a amostras específicas a centrífuga produziu os melhores resultados. É muito possível que o pior desempenho do método de imersão seja devido à vibrações e defeitos mecânicos no sistema de transmissão do motor, o que não foi testado. O método de imersão não tem po-

tencialidade para melhorar muito o seu desempenho neste plano. A forte cunha formada pelo método do rolo faz pouco relevantes considerações no que se refere a sua uniformidade.

PADRÃO DE DEFEITOS SIMÉTRICOS

Todos os filmes formados por imersão apresentam uma modulação periódica na espessura na direção do puxamento. Essa periodicidade foi associada numericamente (mas sem muito rigor) ao período do motor, pelo qual supomos que ela se deve a variações de velocidade de puxamento provocada por defeitos no sistema de transmissão ou no próprio motor. A centrífuga também apresenta um padrão de defeitos originados provavelmente por defeitos de operação e pela falta de limpeza dos substratos (vide fig. 24).

Este tipo de defeito deveria ser relativamente fácil de resolver mudando o desenho mecânico da máquina e utilizando um regulador eletrônico da velocidade do motor, no caso do método de imersão, e selecionando as condições de operação no caso da centrífuga.

DIIFICULDADES DE OPERAÇÃO

A centrífuga é a mais simples de todas as técnicas do ponto de vista da facilidade de manuseio e rapidez. O método de imersão é mais lento e provoca a contaminação da fotorresina mas consome muito menos material por unidade numa operação em grande escala. Os fenômenos físicos envolvidos neste método são mais simples que no caso da centrífuga, o que permite desenvol-

ver uma curva de calibração muito geral o que não pode ser feito para a centrífuga. Em particular, o ajuste da viscosidade da fotorresina permite um controle bastante rigoroso e simples da espessura do filme fabricado por imersão, e dentro dos limites muito largos. Dificilmente se poderia obter filmes de 0.1 μ m de espessura, ou menos, pelo método de centrifugação.

O método de imersão pareceu-nos ser o mais adequado para fabricação de filmes fotossensíveis para aplicações à Óptica onde as variações na forma e tamanho dos substratos é muito grande e há necessidade com frequência de filmes de espessuras variáveis.

VI. CONCLUSÕES

A utilização de filmes fotossensíveis em Óptica, e em particular o uso de fotorresinas, encontra um sério obstáculo no que se refere à disponibilidade de um método simples e eficiente de preparação dos filmes. Para esses efeitos são utilizadas técnicas muito rudimentares (como simplesmente despejar o líquido por cima do substrato e passar logo uma faca para nivelar o filme) ou técnicas desenvolvidas especialmente para a Microeletrônica e que nem sempre atendem às necessidades da Óptica.

Neste trabalho pretendemos mostrar que o método de IMERSÃO ("Dip-coating") é uma técnica muito apropriada para a formação de filmes fotossensíveis orgânicos para uso em Óptica, permitindo formar filmes de boa qualidade sobre substratos de tamanho relativamente grande e forma variada. As espessuras desses filmes são facilmente controláveis diluindo-se mais ou menos o líquido e escolhendo a velocidade de puxamento do substrato. A qualidade dos filmes obtidos é comparável aos obtidos pelo método de centrifugação, mas muito melhor que usando o rolo. Os filmes apresentam uma série de defeitos, o mais importante dos quais parece ser a presença de uma modulação periódica na superfície, originada provavelmente pela variação de velocidade de puxamento do motor e vibrações no sistema de transmissão mecânico do aparelho. Isto deveria ser corrigido num próximo protótipo. A qualidade mais interessante deste método de IMERSÃO é sua grande flexibilidade que permite formar filmes muito finos (nós obtivemos $0.15 \mu\text{m}$, mas a literatura⁽⁴⁾ faz referência a filmes de $0.01 \mu\text{m}$ também) sem solução de continuidade. Isto pode ser mais interessante ainda em fotolitografia de alta

resolução do que propriamente em Óptica. O maior inconveniente deste método está na sua extrema lentidão se comparado com a centrífuga. Um inconveniente menor está no fato de cobrir ambas as superfícies do substrato e provocar a contaminação pelo uso sucessivo da resina.

A relativa simplicidade das relações envolvidas neste processo permitiram desenvolver um relacionamento completamente geral entre as variáveis mais relevantes que afetam a espessura do filme assim fabricado. Essa curva de calibração poderá facilitar em muito a utilização prática deste método. Os resultados obtidos concordam com outros trabalhos recentemente publicados nesta área⁽⁴⁾.

No que se refere ao controle de qualidade dos filmes obtidos, a literatura também não é muito abundante. Neste trabalho tentamos utilizar métodos simples que permitam avaliar a qualidade do filme segundo critérios objetivos e quantitativos sempre que possível. Para esse fim foram utilizados o microscópio comum, o interferencial e o exame visual.

Em matéria de caracterização óptica dos filmes, são muitas as técnicas disponíveis na literatura. Porém poucas tratam do nosso caso especificamente: filme fino transparente sobre substrato também transparente, com índices de refração muito próximos e com superfície bastante irregular do lado do filme. Nós desenvolvemos uma modificação no método de Abelès que permite medir o índice deste filme com muita precisão e simplicidade. Esse método pode ser utilizado para outros tipos de filmes de índice muito maior que o do substrato e cuja medida é bastante difícil por outras técnicas. Em matéria de caracterização óptica dos filmes, outros parâmetros como coeficientes de absorção, inhomogeneidade e/ou estratificação do índice de refração no filme

(Índice de refração variando ao longo da espessura do filme) não foram pesquisados por não terem relação direta com o controle do processo de fabricação destes filmes. Estes materiais fotossensíveis precisam ainda serem caracterizados em termos de sua sensibilidade espectral e resolução espacial fundamentalmente, o que determinará sua utilidade como materiais de registro óptico, mas isto escapa aos objetivos imediatos deste trabalho.

APÊNDICE 1

DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS FOTORRESINAS

As medidas experimentais da viscosidade de líquidos são feitas comumente pelos métodos: cilindro rotor, fluxo capilar e da queda da bolinha.

O método "fluxo capilar" é útil desde que seja feita uma escolha apropriada de dimensões do capilar, e serve para fluído de viscosidade até 100 poises. Para viscosidade mais elevadas, 10 a 10.000 poises o método da "queda da bolinha" é mais adequado.

Como as fotorresinas mais comuns apresentam viscosidade no máximo de 10 poises utilizaremos naturalmente o método "Fluxo Capilar".

Método "Fluxo Capilar"

Utiliza-se o chamado viscosímetro de Ostwald⁽⁵¹⁾. Consiste na medida do tempo que um certo volume de líquido leva para atravessar um tubo cilíndrico longo de secção circular. Vejamos a ilustração da figura nº 27.

A dependência da viscosidade dinâmica é do tipo:

$$\eta = A \cdot \rho \cdot t \quad (1)$$

onde "A" é uma constante para um dado viscosímetro de dimensões fixadas, " ρ " é a densidade do líquido e "t" é o intervalo de tempo decorrido na passagem de um volume de líquido bem conhecido entre duas marcas do reservatório superior.

Um viscosímetro do tipo descrito acima foi projetado e construído no próprio laboratório. A calibração deste viscosímetro consiste na determinação da constante "A" da eq. 1.

VISCOSÍMETRO DE OSTWALD

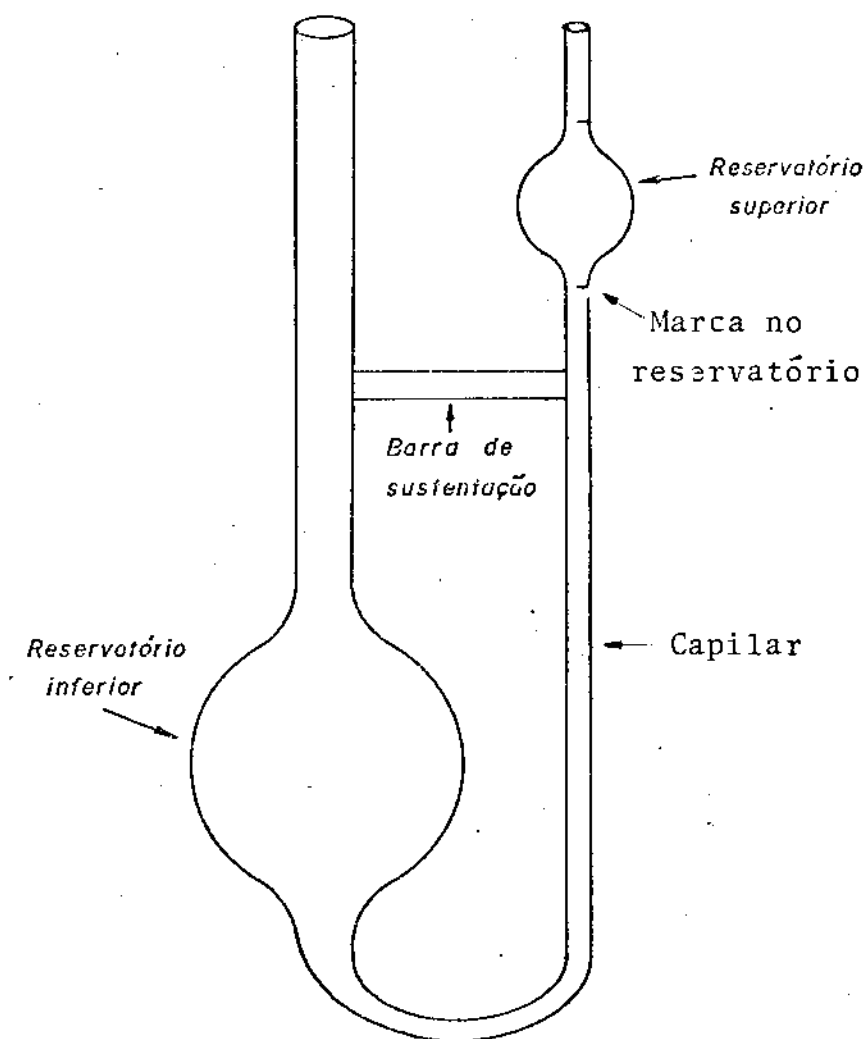


FIG. 27 - Esquema do Viscosímetro de Ostwald.

Calibração do Viscosímetro de Ostwald

O viscosímetro de Ostwald foi projetado para líquidos Newtonianos e para um regime de escoamento laminar. Neste caso, η é uma constante independente do gradiente de velocidade na direção da força de cisalhamento.

O coeficiente η depende da temperatura, pressão e composição. A unidade CGS para a viscosidade dinâmica é chamada de poise. Esta quantidade é o resultado do produto da viscosidade cinemática pela densidade específica do líquido. Por sua vez, a unidade de viscosidade cinemática é definida como η/ρ e mede-se em stokes, sendo simplesmente obtida do produto da constante do viscosímetro pelo tempo de escoamento do fluido entre duas marcas do reservatório superior.

Para equacionar a dependência da viscosidade sobre alguns parâmetros, vamos assumir certas simplificações, que são:

- O fluido seja newtoniano (η é constante)
- O fluido seja laminar (linhas de fluxo são paralelas a parede do capilar,
- O fluxo seja estacionário.

A equação completa para o viscosímetro de Ostwald incluindo a correção da energia cinética é dada por:

$$\eta = A \cdot \rho \cdot t - (B\rho)/t \quad (2)$$

O termo de correção na eq. 2 é usualmente menor que 1% de $(A \cdot \rho \cdot t)$ podendo ser desprezado na determinação do valor da viscosidade. As constantes "A" e "B" são características de um dado viscosímetro de dimensões fixadas " ρ " é a densidade do líquido e " t " é o intervalo de tempo decorrido na passagem de um volume de líquido bem conhecido entre as duas marcas feitas no reservatório superior do viscosímetro de Ostwald.

Para o viscosímetro construído no nosso laboratório o valor dessa constante é 1.26 e o erro na determinação é de 4%.

Preferimos caracterizar nossas fotorresinas em termos de viscosidade cinemática ($\eta/\rho = At$ em centistokes) desde que não temos boa precisão na medida da densidade. Sendo a medida do intervalo de tempo de escoamento exata, os valores obtidos na determinação da viscosidade cinemática deverão ser corrigidos em até no máximo 4%, valor esse correspondente unicamente ao erro na determinação da constante "A".

A repetibilidade na medida do tempo de escoamento entre duas marcas feitas no reservatório é tão grande que podemos dizer que o valor da viscosidade cinemática é precisa, o que torna a técnica confiável.

A exatidão da técnica usada pode ser vislumbrada comparando os resultados das medidas feitas com nosso viscosímetro com aqueles especificados pelos fabricantes e colocados entre parêntesis na tabela nº 2.

Atribuimos as diferenças encontradas a perda das características normais da fotorresina, que antes das medidas feitas já apresentava vestígios de muito tempo de uso.

Para calibração do viscosímetro utilizamos uma mistura de água e glicerina a 20°C por se tratar de uma mistura muito bem conhecida em termos da relação existente entre a viscosidade e a densidade. A medida da viscosidade das fotorresinas foram feitas a 25°C por se tratar da temperatura de trabalho. Essa diferença de temperatura deve introduzir na constante do aparelho um erro da ordem de 10^{-5} (a) devido ao efeito da dilatação cúbica do pirex. Portanto, a correção a ser feita é despre

zível. Misturas de glicerina e água^(b) dão valores padronizados para a viscosidade que podem ser usados na calibração do viscosímetro. A correlação entre esses valores está ilustrado no gráfico da figura nº 28⁽⁵²⁾.

Escolhemos uma solução bem diluída (39% de água) de modo que o ponto de trabalho esteja situado numa região de pequena variação do valor da viscosidade relativa (reta tangente no ponto com coeficiente angular pequeno). Nestas condições uma pequena incerteza na determinação da densidade não compromete a precisão na determinação do valor da viscosidade.

(a) O coeficiente de dilatação cúbica do pìrex é de $9.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. Para uma diferença de temperatura de 5°C a dilatação cúbica sofrida será de 4.8×10^{-5} . A constante "A" varia proporcionalmente a essa dilatação cúbica.

(b) Precaução: A glicerina é bastante higroscópica.

Procedimento Experimental

Fizemos a limpeza do viscosímetro com solução de dicromato de potássio, seguida por acetona e finalmente com ar comprimido limpo. Em seguida colocamos o viscosímetro de Ostwald num banho de água a 20°C e deixamos estabilizar a temperatura. Inserimos no banho um agitador magnético para homogeneizar a temperatura. Por outro lado num recipiente a parte preparamos a solução de glicerina a 20°C através de um outro banho.

Pipetamos 17 ml de solução de glicerina no capilar. Com o auxílio de uma seringa hipodérmica, elevamos o fluído até o nível superior do reservatório. Tomamos o intervalo de tempo decorrido no escoamento da solução entre as duas marcas do reservatório. Repetimos a prova por três vezes consecutivas e es-

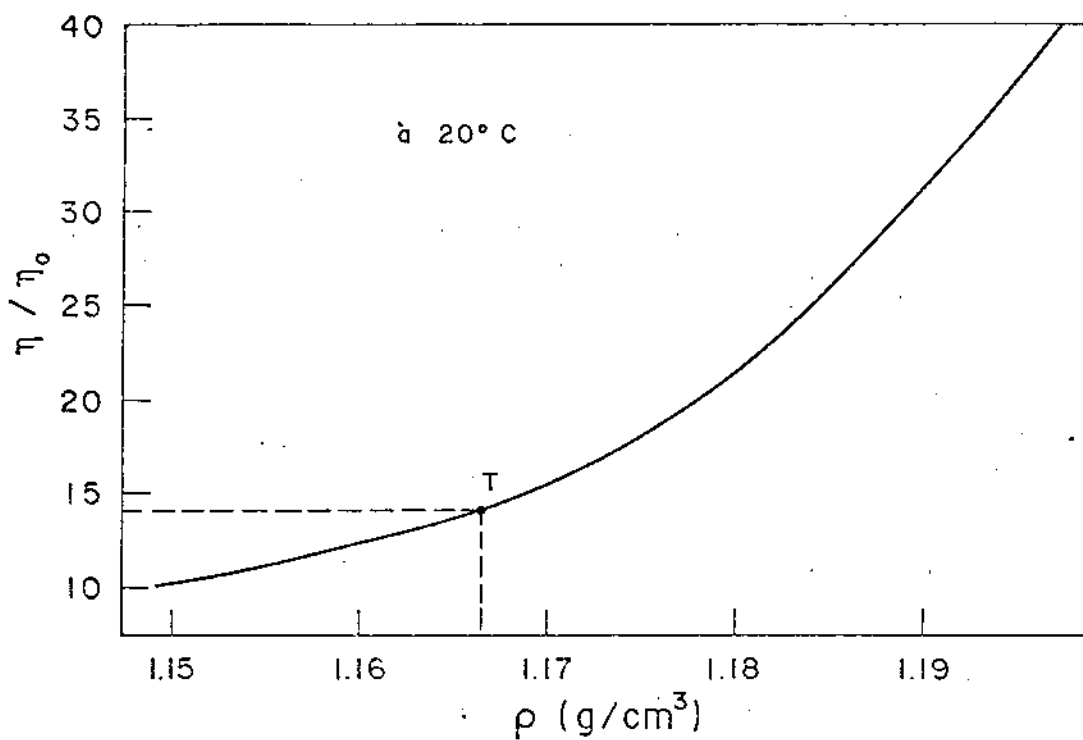


FIG. 28 - Variação da viscosidade relativa da solução de glicerina e água com a densidade. T é o ponto de trabalho. ⁽⁵²⁾

se tempo se manteve constante, 9.5 segundos.

Na determinação da densidade dessa solução utilizamos um picnômetro. Limpamos o picnômetro e aferimos sua massa numa balança analítica, tendo obtido o valor de 23,048 g. Em seguida, todo o volume do picnômetro foi preenchido com água destilada. Submetida ao banho térmico (20°C), feita a limpeza, aferimos a massa do conjunto: picnômetro e água. Repetimos esse procedimento por várias vezes e constatamos o erro na reprodutibilidade do valor da massa de água. Essa massa é de $53.407 \pm 0,003$ g. Fazendo a diferença desse valor com a massa do picnômetro obtemos a massa de água no picnômetro. A densidade da água nessa temperatura é 0.9982 g/ml, conforme tabela. Em resumo, temos com isso determinado o volume do picnômetro que é de $30,414 \pm 0,003$ ml.

Por último, todo volume do picnômetro foi preenchido com uma solução de glicerina e água (39% de água) e termostatizada. Aferida a massa do conjunto obtivemos $58,525 \pm 0,003$ g. Tendo já determinado a massa e o volume do picnômetro pudemos determinar a densidade da glicerina, cujo valor é $1.1665 \pm 0,0003$. numa consulta ao gráfico da figura 28, encontramos que para essa densidade da solução de glicerina, o valor da viscosidade relativa é de 14 ± 0.5 cp.

Tendo já determinado o tempo decorrido na passagem de um volume (17ml) da solução entre as duas marcas do reservatório, a densidade e a viscosidade através do gráfico da figura nº 28, podemos calcular o valor da constante A desse viscosímetro. Da equação nº 1 obtemos

$$A = (\eta/\eta_0) / (\rho t) = 1.26 \quad (3)$$

onde η_0 é a viscosidade absoluta da água a 20°C. O erro na me-

dida dessa constante é dado por

$$\Delta A = A \{ \Delta (\eta/\eta_0)/(\eta/\eta_0) + \Delta \rho/\rho + \Delta t/t \} \quad (4)$$

para os valores obtidos para a solução de glicerina e água a 20°C, que são: $(\eta/\eta_0) = 14 \pm 0,5$ cs; $t = 9,5$ seg., ($\Delta t = 0$), e $\rho = 1,1665 \pm 0,003$ g/cm³ resulta

$$\Delta A = 4\%$$

Concluimos assim a calibração do viscosímetro, o qual foi utilizado nas medidas da viscosidade das fotorresinas durante a fabricação dos filmes.

APÊNDICE 2

DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO SÓLIDO E DA DENSIDADE

2.1 Determinação do Conteúdo Sólido das fotorresinas

O conteúdo sólido é obtido tomando a porcentagem em peso (massa) de matéria sólida de uma solução. Basta então, que se tome a leitura de uma massa de solução em estudo (soluto + solvente) e, feita a secagem desta massa, uma nova leitura da massa de soluto. A razão entre a massa de soluto e a massa de solução resulta o valor do conteúdo de matéria sólida presente nesta solução. Os resultados obtidos de conteúdo sólido foram conseguidos com o auxílio de uma balança analítica.

Procedimento Experimental: A priori, faz-se a calibração da balança analítica e a cada aferição repetimos a calibração. Essa calibração consiste unicamente no ajuste a zero da menor escala da balança (a sexta casa decimal). Esse limite só é realmente confiável se usamos um bom controlador de temperatura e, além disso, evacuamos o meio onde é feita a aferição com sílica gel. Isso transcende nossos objetivos imediatos, vamos nos contentar em obter uma precisão na quarta casa decimal.

Os cadinhos usados devem ser pouco higroscópicos, por isso usamos papel de alumínio.

Tomei 4 cadinhos de papel alumínio aferi suas massas e rotulei-os. Pipetei 1 ml de cada uma das fotorresinas utilizadas em 4 cadinhos diferentes. Tomei a massa do conjunto (cadinho + solução) e, em seguida, levei-os a uma estufa para secagem a temperatura de 80° a 90° Celsius. Dado um tempo suficientemente longo para secagem dos solventes em solução, aferi a massa

do soluto restante em cada cadinho. Deduzida a massa do cadinho de cada uma das massas do conjunto vamos obter:

$$\% C_p = \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa da solução}} \times 100$$

Obtivemos assim a porcentagem de conteúdo sólido presente em cada uma das fotorresinas sob análise.

2.2 Determinação da densidade

A determinação da densidade (ρ) das fotorresinas foi feita usando uma pipeta volumétrica aferida e uma balança de dois braços. O erro na medida da massa é de 0.2 grama enquanto que no volume é de 0.05 ml. O erro relativo das duas grandezas na determinação da densidade de uma massa líquida de 24.75 g à 20°C é de

$$\Delta \rho / \rho = (\Delta m / m + \Delta v / v) = 0.01$$

$$\Delta \rho \approx 1\% \quad \text{pois } \rho \approx 1$$

Temos desprezado outros erros, tais como a da expansibilidade do vidro e da observação do menisco na pipeta já que foram estimados muito pequenos.

Os resultados obtidos na determinação do conteúdo sólido e da densidade estão ilustrados na tabela nº 2.

APÊNDICE 3

CORREÇÃO POR MUDANÇA DE FASE NA MEDIDA DA ESPESSURA DE UM FILME FINO POR MÉTODO INTERFERENCIAL

Considerando que a luz branca tem um espectro modulado com um máximo de intensidade em $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ e que é alta a sensibilidade do olho neste comprimento de onda, podemos então supor que a iluminação é feita com uma fonte puramente monocromática ($\lambda = 6000 \text{ \AA}$).

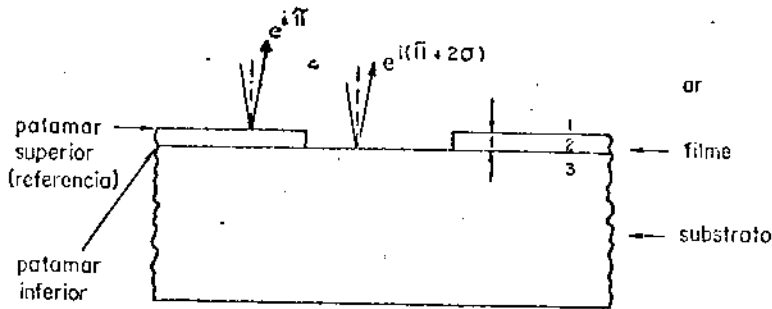
Se calcularmos a diferença de fase introduzida apenas pela diferença do caminho óptico percorrido pelo feixe no ar ao longo da espessura t (isto é, entre o patamar inferior e o superior), conforme a figura 29A, vamos encontrar

$$2\sigma = \frac{4\pi t}{\lambda} \quad (1)$$

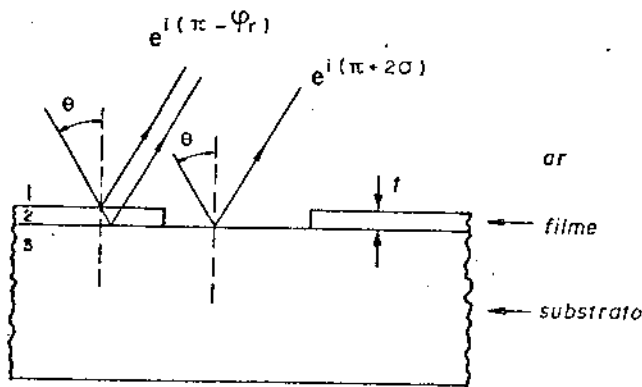
No caso de filmes muito finos e transparentes além dessa diferença de fase haverá uma mudança de fase por reflexão nas interfaces ar/filme e filme/vidro ao longo da espessura t no filme. Veja a ilustração da figura 29B. Devido a esse efeito as medidas da espessura desses filmes com as técnicas interferenciais darão valores apenas aparentes merecendo, em alguns casos, uma correção.

A correção de fase ϕ_r na reflexão da onda eletromagnética na região do filme pode ser introduzida reescrevendo a eq. 1, como

$$2\sigma' = 2\sigma - \phi_r \quad (2)$$



(A)



(B)

FIG. - 29 - (A) Diferença de fase (2σ) introduzida na onda refletida na interface vidro/ar e filme/ar quando consideramos apenas as diferenças de caminho óptico na região da incisão.

(B) Diferença de fase ($2\sigma - \phi_r$) introduzida na onda refletida quando consideramos também as diferenças de fase ao longo da espessura do filme.

multiplicando ambos os lados da eq. 2 por $\lambda/4\pi$ obtivemos

$$t' = t - (\phi_r \lambda) / 4\pi \quad (3)$$

Assim, a correção na medida da espessura do filme será de

$$\Delta t = t - t' = (\phi_r \lambda) / (4\pi) \quad (4)$$

A mudança de fase na reflexão ϕ_r pode ser facilmente calculada da expressão do coeficiente de reflexão o qual inclui as reflexões múltiplas nas duas primeiras interfaces (ar/ filme e filme/vidro) resultando (Ref.12 pág.62).

$$\text{tg } \phi_r = \frac{\{ r_{23}(1-r_{12}^2) \cdot \text{sen } 2\beta \}}{r_{12}(1+r_{23}^2) + r_{23}(1+r_{12}^2) \cdot \text{cos } 2\beta} \quad (5)$$

onde r_{12} e r_{23} são os coeficientes de reflexão dos meios 1,2 e 3 para a onda TE, dados por

$$r_{12} = \frac{n_1 \text{cos} \theta_1 - n_2 \text{cos} \theta_2}{n_1 \text{cos} \theta_1 + n_2 \text{cos} \theta_2} \quad (6a)$$

$$r_{23} = \frac{n_2 \text{cos} \theta_2 - n_3 \text{cos} \theta_3}{n_2 \text{cos} \theta_2 + n_3 \text{cos} \theta_3} \quad (6b)$$

e 2β é a mudança de fase entre os raios sucessivos

$$2\beta = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 t \text{cos} \theta_2 \quad (7)$$

Como a luz incide sobre o filme segundo um cone de luz cujo ângulo é muito pequeno em relação a normal, podemos considerar

$$\theta_1 \approx \theta_2 \approx \theta_3 \approx 0 \quad (8)$$

portanto, podemos simplificar as equações 6a, 6b e 7 resultando

$$r_{12} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (9a)$$

$$r_{23} = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (9b)$$

$$2\beta = \frac{2\pi n_2 t}{\lambda} \quad (10)$$

Uma vez fixado os valores dos índices de refração (n_1, n_2, n_3), da espessura do filme (t) e do comprimento de onda da luz (λ) podemos calcular através da eq. 5 o valor da mudança de fase na reflexão ϕ_r , o qual deve ser usada na eq. 4 para determinar a correção na medida da espessura do filme.

Levantamos a curva de Δt vs t e observamos um comportamento senoidal cuja amplitude é constante para um conjunto de dados n_1, n_2, n_3 e λ . Fizemos os cálculos considerando os valores típicos dos índices ($n_1 = 1, n_2 = 1.35-1.7$ e $n_3 = 1.5$), $\lambda = 6000$. Os filmes fabricados no laboratório tem espessuras maiores que 1500 Å de modo que a correção na medida dessa espesura não ultrapassa 5%. Isto pode ser constatado na figura nº 30.

O efeito de uma pequena alteração no valor do comprio

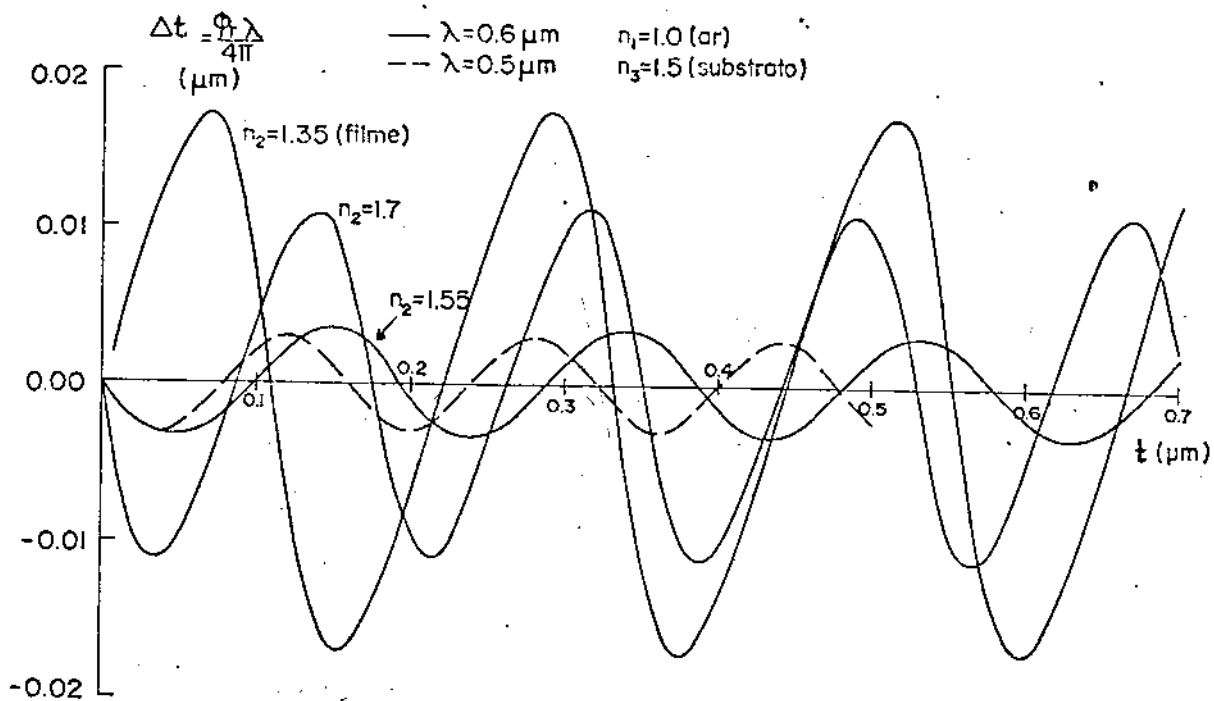


FIG. 30 - Correção na medida da espessura geométrica de um filme quando usamos microscópio interferencial. As curvas foram calculadas para filmes de diferentes índices de refração (linhas cheias).

mento de onda da luz de 6000 Å para 5000 Å sobre a curva de índice $n_1=1.55$ (linhas cheias) é um deslocamento dessa curva em relação ao eixo t (linhas tracejadas). Esse deslocamento só afeta significativamente o valor da espessura se esta é superior a 4000 Å.

APÊNDICE 4

DERIVAÇÃO DA FUNÇÃO DE CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS RELEVANTES NA DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES FABRICADOS POR IMERSÃO ⁽⁴⁹⁾.

Qualquer relacionamento entre as quantidades físicas deve ser dimensionalmente consistente. Ao considerar as dimensões das quantidades físicas envolvidas, obtemos certas relações entre elas. No nosso caso estamos interessados em escrever t_p/C_p (t_p é espessura do filme seco e C_p é o conteúdo sólido da solução) como função das outras quantidades relevantes, isto é,

$$t_p/C_p = F_1(\eta, U, g, \rho) \quad (1)$$

onde η é a viscosidade e ρ é a densidade da solução; U é a velocidade de puxamento do motor e g é a aceleração da gravidade. Podemos escrever (1) como,

$$F_2(t_p/C_p, \eta, U, g, \rho) = 0 \quad (2)$$

Cada um dos termos da função definida pela equação (2) deve ser adimensional, por isto os denominamos grupos adimensionais. A função consiste de termos nos quais as quantidades aparecem como produto de potência. A equação (2) pode ser reescrita como:

$$F_3 = \{\pi_1, \pi_2, \pi_3, \dots\} = 0 \quad (3)$$

onde $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \dots$ são combinações das quantidades $\eta, t_p/C_p, U, g, \rho$. Agora cada função deve ser a soma de quaisquer número de termos, cada um dos quais é um termo básico acrescido de uma

potência. Cada quantidade pode ser expressa em termos de um número de unidades fundamentais usualmente massa, comprimento e tempo.

Se assumimos que as variáveis são combinadas como produtos de potência, teremos:

$$F_1 = n^a (t_p/c_p)^b \cdot g^c \cdot \rho^d \cdot U^e \quad (4)$$

A função F_1 consiste de 5 quantidades que envolvem 3 fundamentais, vejamos

$$\begin{aligned} n &: M L^{-1} T^{-1} \\ t_p/c_p &: L \\ g &: LT^{-2} \\ \rho &: ML^{-3} \\ U &: LT^{-1} \end{aligned}$$

Qualquer termo deve ser adimensional com respeito as fundamentais, então,

$$\begin{aligned} \text{para a massa } M: & \quad +a \quad \quad \quad +d = 0 \\ \text{para o comprimento } L: & \quad -a + b + c - 3d + e = 0 \\ \text{para o tempo } T: & \quad -a \quad -2c \quad -e = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Temos 3 relações e 5 coeficientes desconhecidos de modo que o sistema pode ser resolvido em termos de dois desses coeficientes. Resolvendo simultaneamente em termos de a e b o sistema (5) resulta

$$\begin{aligned} d &= -a \\ c &= a + b \\ e &= -3a - 2b \end{aligned} \quad (6)$$

então

$$F_1 = n^a \cdot (t_p / C_p)^b \cdot g^{a+b} \cdot \rho^{-a} \cdot U^{-3a-2b} .$$

$$F_1 = \{ (ng) / (\rho U^3) \}^a \cdot \{ (t_p g) / (C_p U^2) \}^b \quad (7)$$

desde que a e b pode assumir quaisquer valores, escrevemos

$$F_2 = \{ (ng) / (\rho U^3) \} \cdot \{ (t_p g) / (C_p U^2) \} = 0 \quad (8)$$

ou

$$\{ (t_p g) / (C_p U^2) \} = F_3 \{ (ng) / (\rho U^3) \} \quad (9)$$

Finalmente, obtivemos dois grupos adimensionais $(t_p g) / (C_p U^2)$ e $(ng) / (\rho U^3)$ os quais deverão estar ligados por uma função F_3 .

REFERÊNCIAS

1. J.J. Clair e outros, *Nouv. Rev. Optique*, 6 (1975), 303
2. J. Frejlich, tese de doutoramento apres. na "Université Pierre et Marie Curie" - 30.06.77 - pág. 33
3. W.S. De Forest, *Photoresist Materials and Process*, Mc Graw Hill Book Comp., (1975), pág. 98
4. Chung-Ching Yang e outros, *Thin Solid Films*, 74, (1980), 117
5. B.D. Washo, *IBM J. Res. Develop.*, 21, (1977), 190
6. D.S. Lo e outros, *App. Optics*, 14, (1975), 820
7. T. Mishima e K.C. Kao, *App. Optics*, 21, (1982), 2894
8. *Handbook of Thin Film Technology*, Maissel & Glang, Mc Graw Hill (1970), Cap. 11, pág. 13.
9. M. Gibson e J. Frejlich, "Implementation on the Abelès Method for Thin Film Refractive Index Measurement with Transparent Substrates", aceito para publicação na *Applied Optics* em Nov/83
10. R.J. Collier e outros, *Optical Holography*, Acad. Press (1971)
11. M. Gibson e outros, "Dip Coating Method for Thin Photoresist Film Fabrication", submetido à publicação na "*Thin Solid Films*"
12. M. Born e E. Wolf, *Principles of Optics*, Perg. Press, NY, (1975), pág. 632.
13. A. Vasivek, *Optics of Thin Films*, North Holland Pub. Comp., Amsterdam (1960)
14. M. Françon, *Progress in Microscopy*, Perg. Press, (1961), pág. 144.
15. Ref. 14, pág. 165.
16. M. Françon, *Opt. Interferometry*, Acad. Press, (1966), pág. 81.

17. A.R.Rollet, S.B.Akad, Wiss Wien, III, 77 (1878), 177.
18. H.Mayer, Physik dünner Schichten Wissenschaftliche Verlags-
gesellschaft m.b.H., Stuttgart, 1950.
19. K.Blodgett, J.Am..Chem.Soc., 57, (1935), 1007.
20. W.A.Pliskin, e E.E.Conrrad, IBM J.Res.Develop., 8(1964), 43.
21. Veja por exemplo, Surface Profile Measuring Systems Sloan
Tech. Corp., Santa Bárbara, Calif., 1980.
22. O.S.Heavens, Optical Properties of Thin Solid Films, (Dover,
NY, 1965), Cap. 5.
23. R.M.A.Azzam e N.M.Bashara, Elisometry and Polarized Light,
North Holland, Amsterdam, 1977, Cap. 3.
24. Ref. 23, Cap. 5, pag. 401.
25. D.E.Aspnes , Optical Properties of Solids New Devel., ed.
B.O.Seraphin, North Holland, Amsterdam, 1976, pág.801.
26. J.C.Manifacier e outros, Jour. of Physics E, 9(1976), 1002.
27. F.Abelès, C.R. Acad. Sci., Paris, 228 (1949), 553.
28. Y.Baset, J. Physics Radium, 12, (1951), 66
29. G.Hass, Vacuum, 2(1952)331.
30. D.Polster e R.W.Woodruff, J.Opt.Soc.Am., 43(1953)346.
31. O.S.Heavens e S.D.Smith, J.Opt. Soc. Am., 47, (1957), 469.
32. A.C.Traub e H.Osterberg, J.Opt.Soc. Am., 47, (1957), 62.
33. M.Hacskaylo, J.Opt.Soc.Am., 54, (1964), 198.
34. W.K.Burns e A.B.Lee, J.Opt.Soc.Am., 64, (1974), 108.
35. A.R.Reisinger e outros, Opt. Eng., 20, (1981), 111
36. O.S.Heavens e H.M.Lidell, App.Opt., 4, (1965), 629.
37. P.Bousquet, Ann.Phys. (Paris), (13), 2, (1957), 163.
38. J.F.Hall, J.Opt.Soc.Am., 47, (1957), 662.
39. G.Bauer, Ann.Phys. (Leipzig), (5), 19, (1957), 662.

40. L.Cescato e J.Frejlich, App. Optics, 18, (1979), 1486.
41. Kodak Publication, nº P-246, pág.16.
42. P.Groenveld, Chem. Eng. Sci., 25, (1970), 33.
43. P.Groenveld, Chem. Eng. Sci., 25, (1970), 1579.
44. D.Marques e outros, Chem. Eng. Sci., 33, (1978), 87.
45. B.D.Washo, IBM J.Res.Develop., 21, (1977), 190.
46. Ref. 8, Cap. 7, pág. 31.
47. G.F.Damon, Proc. 2d. Kodak Seminar Microm., (1966), pág. 36
48. G.C.Schwartz Proc. 1st Kodak Seminar Microm., (1965), pg. 41.
49. J.M. Coulson e J.F.Richardson, Chem. Engineering vol. 1, Perg. Press, NY, (1964).
50. P.O' Hagan e W.J, Daughton, Kodak Publ. nº G-48, Rochester (1978), pág. 95.
51. F.Daniels e outros, Exp. Phys.Chem, Mc.Graw Hill Book Comp., pg.157.
52. CRC - Handbook of Chem & Phys., 52nd, D-181.
53. The Optical Encycl. & Dict, Publ. pela Optical Spectra, 25^a ed., vol 2, (1979), pág. 351.
54. O.S.Heavens, Physics of Thin Films, vol. 2, ed. G.Hass e R. Thun, Acad. Press, NY (1964), pág. 210.