

## PROCESSOS DE CORROSÃO POR PLASMA DE VIDRO ÓPTICO PARA FABRICAÇÃO DE ELEMENTOS ÓPTICOS DIFRATIVOS

M.S. Medeiros\* ; R.D. Mansano; A. Moreira

Universidade de São Paulo, Laboratório de Sistemas Integráveis, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica, Av. Prof. Luciano Gualberto, trav. 3, 153, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil

Recebido: 26 de julho, 2006; Revisado: 18 de março, 2007

Palavras-chave: corrosão por plasma, dispositivos ópticos, elementos ópticos difrativos (EODs)

### RESUMO

*Neste trabalho está sendo apresentado o desenvolvimento de elementos ópticos difrativos (EOD) de modulação completa (fase e amplitude) em vidro óptico. Foi feito o estudo dos processos de corrosão do substrato de vidro óptico com plasmas de  $CF_4$  para se obter um processo otimizado de produção dos dispositivos. O intuito da otimização é produzir EODs que gerem imagens livres de imperfeições, apresentando melhor qualidade óptica e maior rendimento. Os vidros ópticos devido a seu baixo custo são uma boa opção aos materiais comumente utilizados em microlentes e elementos difrativos. Tais vidros apresentam diversas características físico/química que os tornam excelentes candidatos como material estrutural em dispositivos difrativos; eles são inertes quimicamente, transparentes na região que abrange tanto o visível quanto o infravermelho e são isolantes térmicos, porém apresentam problemas de corrosão devido a contaminação metálica.*

### ABSTRACT

*In this work is being presented the development of diffractive optic elements (DOEs) with complete modulation (phase and amplitude) in optic glass. The study of the processes of corrosion of the optic glass substrate was made with  $CF_4$  plasmas to find an optimized process of devices production. The intention of the optimization is to produce diffractive optic elements that generate images without imperfections, presenting better optic quality and bigger income. The optic glasses had low cost and, because that, they are a good option to the standard materials used in diffractive microlenses and elements. Such glasses present diverse characteristics physical/chemical that become them excellent candidates as structural material in diffractive devices; they are chemicaly inert, transparent in the region that in such a way encloses visible how the infra-red and they are thermal insulators, however they present problems of corrosion due the metallic contamination.*

### 1. INTRODUÇÃO

Este estudo tem por objetivo o desenvolvimento de elementos ópticos difrativos (EOD) de modulação completa (fase e

amplitude) fabricados sobre substrato de vidro óptico. Tais elementos podem ser aplicados na prototipagem de dispositivos ópticos de baixo custo, cujo emprego pode ser visto em equipamentos utilizados no dia-a-dia, tais como sensores de posição e presença, lentes em câmeras fotográficas, etc. É fato que a grande maioria dos instrumentos ópticos possuem elementos ópticos e/ou reflexivos. Em certos casos é possível substituir estes elementos pelos EODs que são dispositivos muito mais leves e ocupam um volume relativamente menor, além de eliminar quase todas as etapas empregadas em métodos tradicionais de fabricação de elementos ópticos, como abrasão e polimento. O substrato de vidro como material estrutural apresenta diversas vantagens como transparência na região do visível e boa estabilidade térmica.

Os elementos ópticos difrativos (EODs) compõe uma nova classe de sistemas ópticos que operam através do princípio de difração e aproveitam a luz difratada. Tais componentes são muito mais eficientes que os componentes ópticos clássicos e são usados para manipular a amplitude, a fase e a polarização de uma frente de onda [1-8].

Os elementos ópticos tradicionais usam seu formato para “dobrar” a luz. A óptica difrativa trabalha pela quebra de ondas de luz incidentes em um vasto número de outras pequenas ondas, as quais são recombinadas para formar outras novas ondas que se propagam de maneira que se obtenha um resultado desejado. Os EODs são destinados à redefinir o papel dos sistemas ópticos em diversas áreas. EODs podem funcionar como redes, lentes ou qualquer outro tipo de elemento óptico.

Existem duas maneiras para se fabricar elementos ópticos difrativos: processos litográficos para fabricação de óptica difrativa e processos de impressão direta baseados em litografia por feixe de elétrons ou litografia por feixe de laser. No caso deste trabalho, foi utilizado o primeiro processo que consiste em litografia com máscara de exposição e processos de corrosão usados para fabricar microestruturas ópticas em vidro, permitindo que múltiplos elementos sejam fabricados simultaneamente resultando na diminuição de custos e tempo gasto em processo. Esta é atualmente a principal tecnologia de fabricação de elementos difrativos [9].

É justamente na etapa de corrosão que se encontra a problemática com relação à rugosidade da superfície do vidro e reprodutibilidade dos processos para se fabricar dispositivos semelhantes. Por isso, foi feito um estudo dos processos de

\* marinsparvoli@yahoo.com.br

corrosão do substrato de vidro óptico com plasmas de  $CF_4$  para se encontrar um processo otimizado de produção dos dispositivos. O intuito da otimização é produzir EODs que gerem imagens livres de imperfeições, apresentando maior qualidade óptica e maior rendimento.

## 2. EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados substratos de vidro óptico *B270 da Schott*.

### Seqüência de trabalho

1) Etapas de limpeza dos substratos para remoção de contaminações:

- Água D.I. – lavagem (5 minutos).
- $5H_2O_2 + 1NH_4OH + 4H_2O$  por 10 minutos à  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Água D.I. – lavagem (5 minutos).

2) Evaporação de Alumínio

A evaporação de uma fina camada de alumínio sobre o substrato de vidro tem como finalidade promover a formação de estruturas durante o processo de corrosão.

Primeiramente, é feita a pesagem da quantidade de necessária de alumínio para se obter  $2000\text{ \AA}$  de espessura do filme de metal evaporado. Em seguida, o metal é colocado no filamento da evaporadora. Em seguida, o pré-vácuo ( $10^{-2}$  Torr) e em seguida o alto vácuo ( $10^{-7}$  Torr). A evaporação do metal se dá com uma corrente que passa pelo filamento em torno de 40 A.

3) Processo de Litografia

A máscara utilizada no processo das lâminas foi a máscara padrão (Figura 1) com a finalidade de se transferir as estruturas impressas nela e obter-se degraus após a corrosão para se medir a profundidade de corrosão, a taxa de corrosão e a rugosidade através da técnica de perfilometria. Posteriormente, foram feitos elementos ópticos difrativos com 2 níveis de fase através de uma máscara contendo 22 dispositivos.

O fotorresiste utilizado no processo foi o OFPR 8600 da Tokyo Ohka e a espessura do filme deste polímero é de  $1,32\text{ }\mu\text{m}$ , medida por perfilometria.

4) Processo de Corrosão

Nos processos de corrosão por plasma foi utilizado um sistema modo RIE (*Reactive Ion Etching*) e realizaram-se dois tipos de processos: no primeiro utilizou-se máscara de fotorresiste e no segundo, máscara de alumínio. Durante os processos foram variados os parâmetros pressão e potência.

O padrão da máscara utilizada na corrosão produziu degraus, nos quais foram feitas medidas de espessura e rugosidade RMS utilizando um perfilometro Sloan, modelo DEKTAK 3030, também foi feita a medição após a etapa de

litografia, a etapa de corrosão e após a remoção do fotorresiste.

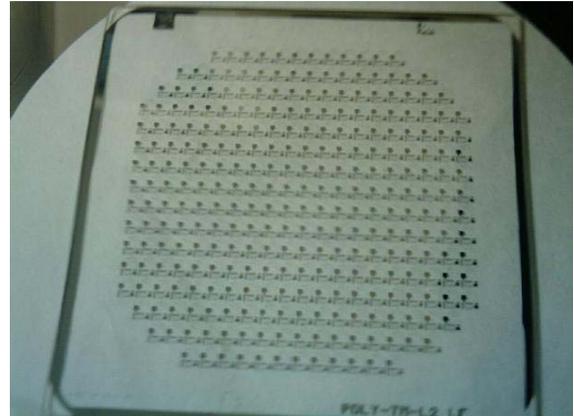


Figura 1 - Máscara para geração de degraus.

Os elementos ópticos difrativos foram fabricados seguindo a seqüência de processo apresentada na Figura 2.

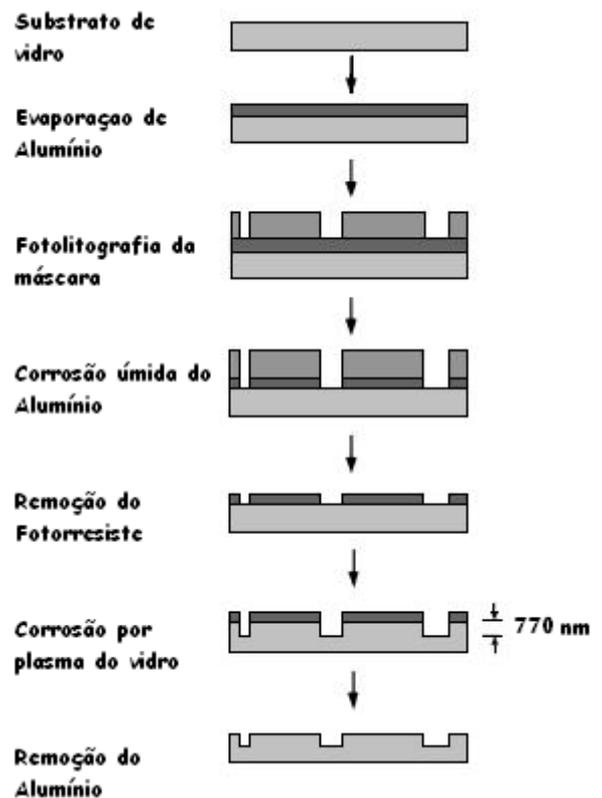


Figura 2 - Seqüência de fabricação de elementos ópticos difrativos com 2 níveis de fase.

5) Microanálise

Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura 6460LV da Jeol com EDS (Energy Dispersive Spectrometer) com o qual é gerado o espectro relativo ao número de

contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra.

#### 6) Análise óptica de elementos ópticos difrativos de vidro com 2 níveis de fase

Para a análise do funcionamento dos elementos ópticos difrativos, foram escolhidos dois dispositivos: um que forma uma imagem de um quadrado e um que forma a imagem de uma cruz. Para obter os resultados desta análise, foi montado um aparato constituído de um laser de HeNe com comprimento de onda de 632,8 nm, um pinhole, 3 lentes, um polarizador e um anteparo onde a imagem foi formada para ser capturada por uma câmera ccd (Figura 3).

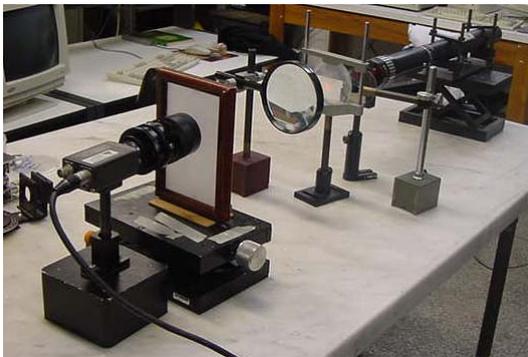


Figura 3 - Montagem óptica utilizada na caracterização dos EODs de vidro com dois níveis de fase.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Máscara polimérica

Foram feitos estudos de taxa de corrosão para se ter um controle da altura do degrau ( $d_{max}$ ) dos EODs. Com base nos resultados referentes ao índice de refração obtidos pela técnica de elipsometria, tem-se que para o vidro para o comprimento de onda do laser de HeNe (1):

$$d_{max} = 632,8 / 2(1,41 - 1) = 0,77 \mu\text{m} \quad (1)$$

O processo foi iniciado utilizando máscaras de fotorresiste. Os resultados da taxa de corrosão do vidro em função dos parâmetros de plasma são apresentados na Figura 4.

Neste gráfico (Figura 4) de taxa de corrosão do vidro em função de potência. As curvas para as 2 pressões mais baixas crescem quase que na mesma proporção, apesar da inclinação da curva pertencente à pressão de 100 mTorr ser mais suave. Em oposição é visto que a curva para a maior pressão apresenta declínio, mostrando assim que a taxa de corrosão não aumenta com o aumento da pressão, mas depende de outro fator que é a potência. Portanto, observa-se que existe um ponto onde a taxa de corrosão é otimizada e este ocorre com pressão de 100 mTorr e potência de 200 W. Após o processo de corrosão e antes da remoção total do fotorresiste, foram feitas medidas das alturas dos degraus. Foi visto claramente que o processo de corrosão por plasma ata-

cou intensamente o fotorresiste que protegia o padrão que era pretendido ser implementado no substrato de vidro. Justamente por este fator, foi necessário substituir o fotorresiste por alumínio que não sofre corrosão.

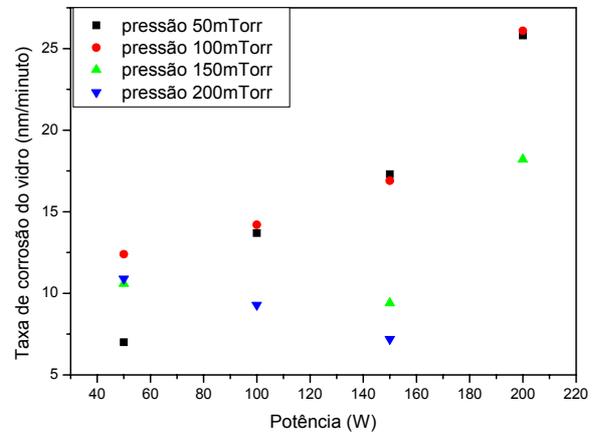


Figura 4 - Taxa de corrosão do vidro em função da variação de potência e pressão no processo de corrosão por plasma.

O valor médio da rugosidade RMS fotorresiste se apresentou constante, aproximadamente de 5,5 nm para as 16 amostras, apesar da amostra cujo processo foi feito com potência de 100 W e pressão 50 mTorr apresentar alguns valores discrepantes da média (rugosidade RMS 12,5 nm). A polimerização durante o processo de corrosão por plasma é um parâmetro influente pois concorre com a corrosão do material e além de ser um obstáculo à corrosão, ele proporciona maior valor à rugosidade da superfície.

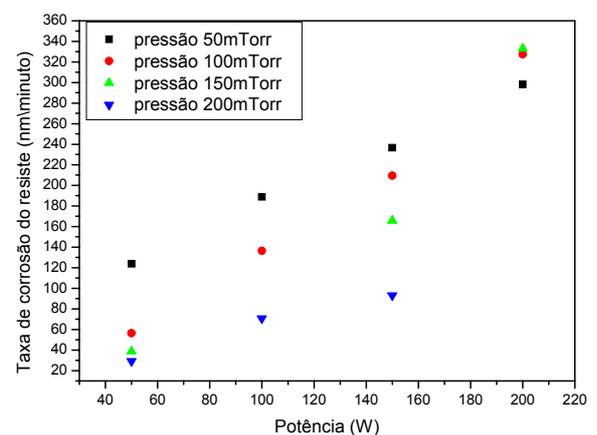


Figura 5 - Taxa de corrosão do fotorresiste em função da variação de potência e pressão no processo de corrosão por plasma.

No gráfico de taxa de corrosão do fotorresiste em função de potência (Figura 5). As curvas correspondentes às pressões intermediárias de 100 mTorr e 150 mTorr apresentam um crescimento com o aumento da potência mais acentuado em relação às outras curvas. Já a curva correspondente à pressão de 200 mTorr apresenta um crescimento (da taxa de corrosão do fotorresiste com o aumento da potência) muito baixo se comparado com o crescimento das outras curvas. A

taxa de corrosão da máscara de fotorresiste está demasiadamente alta, indicando que este material não é apropriado para o processo.

É observado que os valores de seletividade são relativamente baixos (Figura 6), indicando que houve demasiado ataque ao fotorresiste durante o processo de corrosão por plasma. O valor ideal para a seletividade do vidro em relação ao material de mascaramento seria superior à 5 e os resultados inferiores à 0,4 só provam que o fotorresiste não é a máscara de proteção ideal para ser utilizada no processo, levando-se em conta que se forem feitos processos mais longos, ela poderá ser corroída totalmente, estragando o dispositivo a ser implementado no vidro.

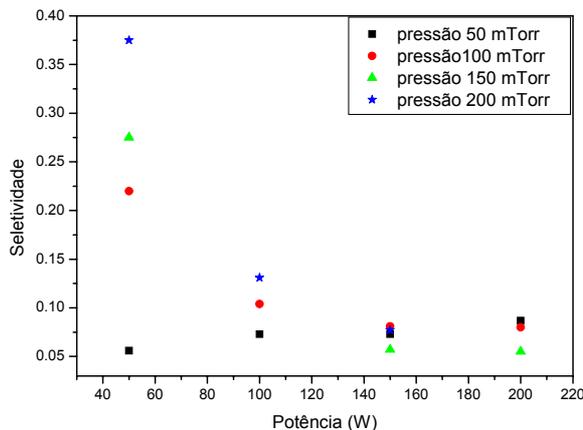


Figura 6 - Seletividade entre vidro e fotorresiste em função de potência variável.

As curvas para taxa de seletividade entre vidro e fotorresiste decaem quase que exponencialmente, com exceção da curva pertencente à pressão de 50 mTorr que é quase constante, apesar de apresentar uma leve tendência ao crescimento. A curva com maior inclinação pertence à maior pressão e as curvas intermediárias apresentam praticamente o mesmo comportamento. A inclinação das curvas deve aumentar conforme se aumenta o valor da pressão.

A partir do valor de  $d_{\max}$  encontrado na Equação 1 e tendo os resultados das taxas de corrosão do vidro para cada processo, pode-se estimar em minutos o tempo necessário para se obter a amplitude  $d_{\max}$  em cada processo de corrosão do vidro protegido por fotorresiste. Neste estudo, o processo ideal é aquele cuja pressão é de 100 mTorr e potência 200 W, para o qual o tempo calculado é 29,5 minutos.

### 3.2 Amostras protegidas por alumínio

Um dos objetivos deste trabalho é corrigir a problemática do processo de corrosão por plasma com relação à reprodutibilidade do processo e a rugosidade relativamente alta sobre o material. O processo inicial já feito em um trabalho anterior [10] era em plasma de  $CF_4+H_2$  utilizando filme de fotorresiste como máscara. Como o plasma de  $CF_4+H_2$  promove demasiada polimerização (processo que é concorrente da corrosão), neste trabalho utilizou-se plasma de  $CF_4$  puro

com a finalidade de se diminuir a rugosidade no dispositivo final.

Nos gráficos para as amostras protegidas com fotorresiste são apresentados os resultados de taxa de corrosão do fotorresiste muito altas e resultados de seletividade muito baixos. O alumínio não sofre nenhuma deterioração no processo, logo a seletividade entre a máscara de alumínio e o vidro tende ao infinito (muito além do valor ideal que se superior à 5), o que é uma excelente vantagem.

Pela taxa de corrosão do vidro é visto que o processo pode ser controlado e portanto é possível corroer-se uma altura o mais perto possível do desejado na lâmina inteira. Em todos os casos de amostra, a rugosidade RMS foi inferior a 1/10 do comprimento de onda 632,8 nm do laser de HeNe, indicando que a rugosidade da superfície estava com um valor muito baixo.

Os valores da rugosidade RMS para todas amostras (amostras protegidas por máscara de fotorresiste ou alumínio) estão bem próximos, com exceção da amostra cujo processo de corrosão foi feito com potência RF de 200 W e pressão de 150 mTorr que apresentou um valor elevado (13 nm). A rugosidade média teve valor médio 3,2 nm.

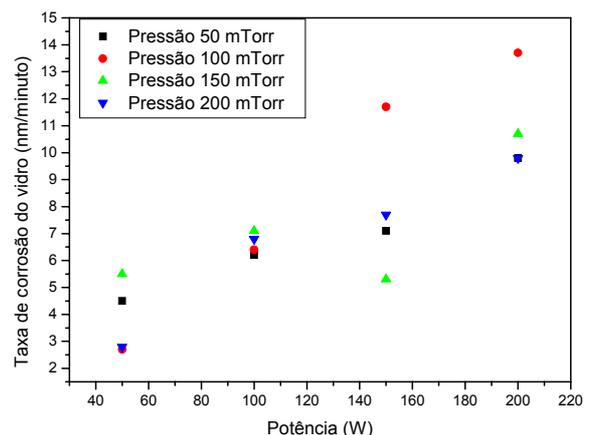


Figura 7 - Taxa de corrosão do vidro em função da variação de potência no processo de corrosão por plasma.

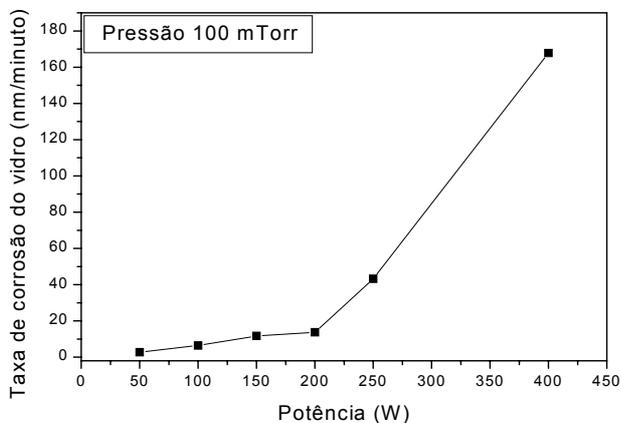
As curvas mostradas na Figura 7 apresentam crescimento com o aumento da potência do processo, mas a curva que apresenta uma inclinação mais acentuada é a pertencente à pressão de 100 mTorr e é nela que se encontra o ponto ótimo do processo (onde existe maior taxa de corrosão) para uma potência de 200 W.

A partir do valor  $d_{\max}$  já calculado e os resultados das taxas de corrosão do vidro para cada processo, pode-se estimar em minutos o tempo necessário para se obter a amplitude  $d_{\max}$  em cada processo de corrosão do vidro protegido por alumínio. O menor tempo estimado de processo (56,2 minutos) foi obtido para amostra cuja pressão de processo foi 100 mTorr e potência 200 W. Com relação aos tempos de corrosão para se obter uma espessura de 0,77  $\mu\text{m}$ , está visível que houve um aumento nos valores calculados para este processo utilizando máscara de alumínio com relação ao

processo utilizando fotorresiste e isto já era esperado, baseando-se nos resultados de taxa de corrosão do vidro.

Foram também utilizadas potências de processo maiores (250 W e 400W) do que as utilizadas anteriormente com a finalidade de se obter taxas de corrosões maiores e portanto diminuir o tempo de processo para se alcançar a espessura desejada. Para a amostra cuja potência de processo foi 250 W, a rugosidade RMS teve valor de 1,6 nm e para a amostra cuja potência foi 400 W, foi obtida uma rugosidade 5,4 nm.

Quanto maior o nível de contaminação existente no material, menor a taxa de corrosão. O vidro utilizado neste trabalho é composto de vários outros elementos além de  $\text{SiO}_2$ , como  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Tabela 1).



**Figura 8 - Gráfico de taxa de corrosão em função de potência apenas para o vidro óptico.**

Nesta etapa foram utilizadas potências mais altas justamente pelo fato das taxas de corrosão para o vidro óptico vistas anteriormente se apresentarem muito baixas. O que pode ser visto neste gráfico (Figura 6) foi justamente que quanto maior a potência, maior é a taxa de corrosão do vidro, sendo que a partir de 200 W a taxa de corrosão cresce abruptamente.

**Tabela 1 - Resultados obtidos pela microanálise de porcentagem atômica para verificação de contaminações**

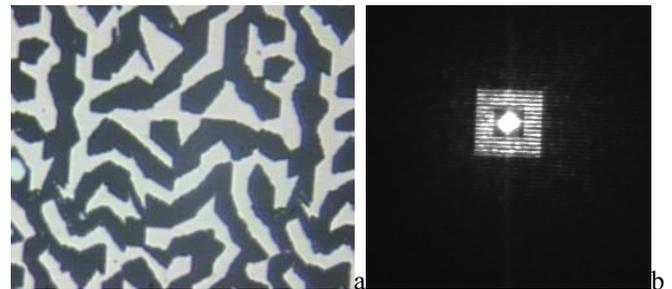
	C	O	Na	Al	Si	K	Ca
<b>Virgem</b>	30.8	53.4	5.00	0.30	8.97	0.57	0.78
<b>250 W</b>	32.5	55.8	4.68	0.39	5.53	0.24	0.31
<b>400 W</b>	44.1	45.8	3.51	0.56	4.95	0.29	0.37

Na Tabela 1 pode ser observado que existe uma grande porcentagem de carbono nas amostras, parte desta proveniente do gás  $\text{CF}_4$  do plasma. Isso indica que existe formação de polímeros sobre a superfície do material, principalmente do vidro óptico. Infelizmente isso é um problema, já que tal polímero acaba funcionando como máscara, impedindo a corrosão da região e diminuindo o valor de taxa de corrosão estimado, o que prejudica muito a reprodutibilidade de um dado processo.

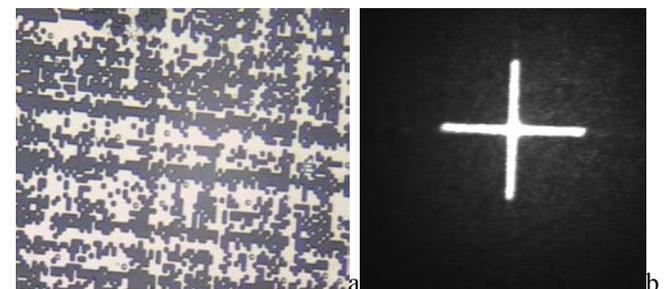
A grande quantidade de oxigênio observada é devido à própria composição do vidro B270. A sílica fundida (vidro puro) possui normalmente o dobro desse elemento em relação ao silício, no entanto, o vidro utilizado no trabalho é contaminado com muitos óxidos, o que eleva a porcentagem de  $\text{O}_2$  detectada na microanálise. Mesmo o vidro virgem que não sofreu nenhum processo chega a ter 6 vezes mais oxigênio do que silício. E isso prejudica em muito a corrosão por plasma, já que durante o processo, são formados óxidos não voláteis que mascaram a superfície do vidro e impedem que a taxa de corrosão seja maior.

### 3.3 EODs de dois níveis de fase obtidos através de corrosão de vidro óptico

Foram fabricados 22 diferentes tipos de elementos ópticos difrativos sobre substrato de vidro pelo processo de corrosão por plasma de  $\text{CF}_4$  com parâmetros pressão de 100 mTorr e potência de 400 W. Para se obter a espessura de  $0,77 \mu\text{m}$  estimada anteriormente, foi necessário um tempo de processo de corrosão de aproximadamente 5 minutos. Para a análise do funcionamento dos elementos ópticos difrativos, foram escolhidos dois dispositivos: um que forma uma imagem de um quadrado e um que forma a imagem de uma cruz (Figuras 9 e 10).



**Figura 9 - a) Estrutura do EOD após a do dispositivo e b) Imagem do dispositivo "quadrado"**



**Figura 10 - a) Estrutura do EOD após a fabricação do dispositivo e b) Imagem do dispositivo "cruz".**

Foram obtidas imagens (Figuras 9b e 10b) homogêneas e bem definidas, além da intensidade luminosa e uniforme em toda a imagem.

#### 4. CONCLUSÃO

O processo de corrosão do vidro com máscara de fotorresistente não apresentou bons resultados com relação à taxa de corrosão do fotorresistente que foi demasiadamente alta, então foi feito um segundo processo utilizando uma máscara de alumínio (que não é atacada durante o processo por plasma). Após o processo e remoção do alumínio, foi medida a altura e a rugosidade do trecho corroído do vidro pela técnica de perfilometria e observou-se que as rugosidades não variaram demasiadamente. Verificou-se que devido ao alto nível de contaminação existente no material, houve comprometimento na taxa de corrosão e na rugosidade do dispositivo obtido. Foi verificado portanto, que o melhor método de fabricação dos dispositivos utiliza máscara de alumínio, com processo de corrosão por plasma com pressão de 100 mTorr e potência de 400 W.

Em todas amostras, a rugosidade RMS foi inferior a 1/10 do comprimento de onda 632,8 nm do laser vermelho de HeNe, indicando que esta rugosidade superficial não influencia no desempenho do dispositivo.

Quando comparadas as imagens formadas pelos dispositivos produzidos com processos de corrosão por plasma (100 mTorr de pressão e 400 W de potência), notou-se que os

dispositivos apresentam boa qualidade e alta resolução óptica.

#### REFERÊNCIAS

1. RIVERA, N.I.R., *Imagens por dupla difração com luz branca usando redes de difração e uma fenda*, Dissertação de Mestrado UNICAMP, 2006.
2. TOMA, S.N.; ALEXANDRESCU, A.; CRISTEA, D.; MULLER, R.; KUSKO, M.; DUMBRĂVESCU, N.; NASCOV, V.; COJOC, D., *IEEE 2004*, 401-404.
3. KUSKO, M.; COJOC, D.; APOSTOL, D.; MULLER, R.; MANEA, E.; PODARU, C., *IEEE 2003*, 167-170.
4. DASCHNER, W.; LARSSON, M.; LEE, S.H., *IEEE 1995*, 1283-1285.
5. SPAGNOLO, G.S.; SIMONETTI, C.; COZZELLA, L., *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 7 (2005) 333-342
6. GALLAGHER, N.C., *IEEE 1989*, 440-444.
7. NASCOV, V.; APOSTOL, D.; DAMIAN, V.; KUSKO, M.; DUMBRĂVESCU, N.; MULLER, R.; PODARU, C.; COJOC, D.; TOMA, S.N., *IEEE 2004*, 513-516.
8. KUROIWA, Y.; TAKESHIMA, N.; NARITA, Y.; TANAKA, S.; HIRAOB, K., *Optics Express* 12 (2004) 1908-1915.
9. SEARS, F.W., *Física*, Vol. 3, Ed. Gertum Carneiro, 2005.
10. TOMAS, T.R., *Rough Surfaces*, second edition, Imperial College Press, 2002.