

DANIEL ORQUIZA DE CARVALHO

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE
DISPOSITIVOS ÓPTICO INTEGRADOS EM TECNOLOGIA DE
SILÍCIO PARA APLICAÇÃO EM SENSORIAMENTO**

**São Paulo
2012**

DANIEL ORQUIZA DE CARVALHO

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE
DISPOSITIVOS ÓPTICO INTEGRADOS EM TECNOLOGIA DE
SILÍCIO PARA APLICAÇÃO EM SENSORIAMENTO**

**Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências**

**São Paulo
2012**

DANIEL ORQUIZA DE CARVALHO

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE
DISPOSITIVOS ÓPTICO INTEGRADOS EM TECNOLOGIA DE
SILÍCIO PARA APLICAÇÃO EM SENSORIAMENTO**

**Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências**

Área de Concentração:

Engenharia Elétrica – Microeletrônica

Orientador:

Prof.º Dr. Marco Isaías Alayo Chávez

**São Paulo
2012**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à minha esposa Juliana, cujo apoio incondicional foi essencial para que a realização deste trabalho ocorresse de forma muito mais leve e alegre.

Gostaria de agradecer especialmente o meu orientador, Prof.º Dr. Marco Isaías Alayo Chávez, pela valiosa orientação e companheirismo durante todos esses seis anos de mestrado e doutorado e a todos os membros do grupo GNMD, pelas críticas e sugestões ao longo do trabalho.

Ao Prof.º Carlos Dominguez Horna do Centro Nacional de Microeletrônica, pelo incentivo e pelo apoio durante o estágio realizado e a parte final deste trabalho.

Aos meus pais Washington e Lizete, e a meus irmãos Olívia e Vitor, por serem pessoas tão queridas e pelo apoio constante.

Aos amigos que eu conheci durante este trabalho: Alexandre Lopes, Kátia Franklin, Gustavo Rehder, Marcus Pelegrini e Maria Armas.

À Tereza pela paciência durante as horas e horas de plasma e a todo o pessoal da sala limpa do LME: Rita, Christina, João, Márcio e Marcos e pelo apoio essencial para toda a parte experimental.

A Carlos, Zulmira e Elizandra pela amizade e convivência.

A Deus por todas as oportunidades de aprendizado e crescimento.

À FAPESP e à CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os objetivos desta tese são: o estudo e aprimoramento dos diferentes parâmetros geométricos e de processo de fabricação de guias de onda ARROW (*Anti-Resonant Reflecting Optical Waveguides*), visando reduzir as perdas por propagação; e o projeto, fabricação e caracterização de sensores óptico integrados utilizando os processos aprimorados. Os parâmetros estudados foram: os materiais utilizados nas camadas antirresonantes, as espessuras destas camadas, a profundidade de corrosão para definição do *rib* e a rugosidade nas paredes laterais, que considera-se o parâmetro mais crítico no que diz respeito às perdas por propagação obtidas com o processo de fabricação utilizado neste trabalho. Os materiais utilizados na fabricação dos guias de onda ARROW sobre substrato de silício foram filmes de oxinitreto de silício (SiO_xN_y) depositados por PECVD à temperatura de 320°C , filmes de SiO_2 crescidos em forno de oxidação em ambiente umida a 1200°C e filmes de TiO_xN_y depositados por pela técnica de Magnetron Sputtering Reativo. A definição das paredes laterais dessas estruturas foi feita através da Corrosão por Plasma Reativo (RIE) e técnicas fotolitográficas convencionais. Para o aprimoramento dos processos, as técnicas de caracterização utilizadas foram: medidas de perdas por propagação, utilizando a técnica de vista superior e a análise modal dos guias de onda. Um processo de fabricação alternativo foi proposto, onde pedestais são utilizados para a definição das paredes laterais antes da deposição do núcleo dos guias de onda. Este processo permitiu a redução significativa das perdas e o corte dos modos superiores para guias com larguras menores ou iguais a $6\ \mu\text{m}$. Finalmente, com os guias e os processos aperfeiçoados foram fabricados dois diferentes tipos de sensores ópticos: sensores refratométrico baseados em interferômetro de Mach-Zehnder (IMZ) e sensores de umidade baseados em absorção por campo evanescente utilizando o polímero polipirrol (PPy). Os resultados da caracterização dos sensores baseados em IMZ permitem concluir que, embora se tenha observado uma resposta do sensor em termos de variação da potência na saída do dispositivo com a variação do índice de refração, esta variação possivelmente esta sendo influenciada pela interferência multimodo resultante de limitações do processo de fabricação, o que reduz significativamente a sensibilidade com relação a valores projetados. Os sensores de umidade apresentaram uma variação significativa da potência de saída para umidades relativas ao redor de 70%, permitindo sua utilização em diferentes aplicações, como na indústria alimentícia e no monitoramento da qualidade do ar.

ABSTRACT

The main goals of this thesis are: the study and improvement of different geometrical and fabrication process parameters of Anti-Resonant Reflecting Optical Waveguides (ARROWs), aiming at reducing the propagation losses; and the design, fabrication and characterization of integrated optics sensors using the improved processes. The studied parameters were: the materials used as anti-resonant layers, the thickness of these layers, the rib height and the sidewall roughness (SWR), which is considered the most critical parameter with respect to propagation losses in the fabrication process used in this work. The materials used in the fabrication of the ARROW waveguides over silicon substrate were silicon oxynitride (SiO_xN_y) films deposited by PECVD at 320°C , SiO_2 films, thermally grown at 1200°C and TiO_xN_y films deposited by the reactive magnetron sputtering technique. The definition of the sidewalls of these waveguides was performed by Reactive Ion Etching (RIE) and conventional photolithographic techniques. The characterization techniques used were: propagation loss measurements, using the top view technique and modal analysis. Also, an alternative fabrication process was proposed, where pedestals are used in order to define the sidewalls before deposition of the core of the ARROW waveguides. This process allowed for significant reduction of losses and for cutoff of the higher modes at widths of $6\ \mu\text{m}$. Finally, with the waveguides and improved processes two different types of optical sensors were fabricated: refractometric sensors based on Mach-Zehnder interferometer (IMZ) and humidity sensors based on evanescent field absorption using the polymer polypyrrole (PPy). The characterization results of the IMZ based sensors showed that, although a sensor response has been observed, in terms of change of the output power with variation of the refractive index of the external medium, this variation is possibly being influenced by multimode interference resulting from limitations in the fabrication process. This significantly reduces the sensitivity with respect to designed values. The humidity sensors showed a significant variation in the output power for relative humidity values around 70%, allowing its use in different applications, such as in the food industry and in air quality monitoring.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1.	Ilustração de guia <i>rib</i> convencional (a) e guia <i>rib</i> ARROW (b).	3
Figura 2.1.	Ilustração dos principais componentes do reator PECVD.	14
Figura 2.2.	Fotografia da câmara de <i>sputtering</i> (a), fotografia de um <i>torus</i> de <i>sputtering</i> (b) e ilustração simplificada da seção transversal do <i>torus</i> e porta amostras, que têm formatos cilíndricos com diâmetros de aproximadamente 4 polegadas (c).	17
Figura 2.3.	Distribuição da parte real da amplitude do campo elétrico, calculada através do método TMM, em função da posição para o modo TE ₀ (perfil do índice de refração é ilustrado em linha pontilhada) (a) e atenuação (em dB/cm) em função da espessura da primeira camada ARROW, para os três primeiros modos da polarização TE (b).	21
Figura 2.4.	Lâmina de silício embutida no acrílico (a) e Politriz utilizada para o polimento (b).	26
Figura 2.5.	Ilustração da geometria dos guias de onda do tipo pedestal fabricados nesta etapa do trabalho. Foram utilizados valores de $h = 2,5, 3,5$ e $4,5\mu\text{m}$	27
Figura 2.6.	Ilustração do processo de fabricação dos guias ARROW tipo pedestal: substrato de silício (a); deposição da 2ª camada ARROW (b); deposição de cromo (c); litografia, definição da máscara de cromo e corrosão do <i>rib</i> (d); remoção do cromo (e); deposição da 1ª camada ARROW (f); deposição do núcleo (g).	28
Figura 2.7.	Ilustração do processo de fabricação dos guias ocós: substrato de silício mono-cristalino (a). Dupla camada de filmes PECVD depositados à 320 °C, sendo o de baixo um filme de SiO ₂ com 2 μm de espessura e o de cima um filme de Si ₃ N ₄ com 100 nm de espessura (b). Fotolitografia (c). Escoamento térmico do fotorresiste (d). Camadas ARROW superiores: filme de SiO ₂ com 2 μm de espessura depositado à 100 °C (e) e filme de Si ₃ N ₄ com 100 nm de espessura depositado à mesma temperatura (f). Remoção do fotorresiste (g).	29
Figura 2.8.	Representação esquemática da montagem utilizada para fazer a análise modal dos guias de onda.	30
Figura 2.9.	Representação esquemática da montagem utilizada na medida de atenuação pela técnica de vista superior (a) e gráfico da intensidade luminosa em função da distância ao longo do guia de onda (b).	31
Figura 3.1.	Imagem de MEV do núcleo de um guia de onda ARROW com detalhe da parede lateral (a), intensidade dos pixels ao longo da superfície na região limitada pelas linhas amarelas (b) e imagens de MEV obtidas de uma perspectiva de vista de cima de guias ARROW através da qual foram obtidas estimativas da rugosidade (c) e (d).	35
Figura 3.2.	Resultados apresentados por Zhou et al. [55] para a utilização de duas máscaras diferentes para a corrosão de filmes de SiO ₂ : cromo definido via corrosão úmida (a) e uma máscara dupla composta de fotorresiste SU-8 sobre um filme de cromo (b).	37
Figura 3.3.	Guias de onda obtidos em [2] através da utilização de fotorresiste positivo convencional como máscara para corrosão RIE.	38
Figura 3.4.	Imagens da nucleação, crescimento e coalescência de filmes de Prata sobre um substrato de NaCl com orientação (111), para diferentes espessuras de filme (a). Ilustração dos diferentes modos de crescimento dos filmes (b) e da formação de estrutura colunar de grãos a partir do modo de Volmer – Weber (c). As imagens foram adaptadas de Ohring [66]	39

Figura 3.5.	Ilustração do princípio utilizado na medida de XRD: dependendo de parâmetros geométricos e do comprimento de onda da radiação incidente, há interferência construtiva para um determinado ângulo θ	41
Figura 4.1.	Micrografia de uma linha definida em fotorresiste SU-8 (a) e linha definida em fotorresiste AZ-4620 (b).....	43
Figura 4.2.	Curvas experimentais obtidas através da técnica de Difração de Raios-X para os cinco filmes de Cr e Ni depositados sobre substratos de silício, mostrando a intensidade refletida em função de 2θ (ângulo entre o feixe incidente e o refletido) para o intervalo de 2θ entre 43° e 47°	45
Figura 4.3.	Micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos núcleos dos guias de onda fabricados com diferentes larguras (a). Guia de onda com $4\ \mu\text{m}$ de altura de <i>rib</i> com pequenos defeitos na superfície (b). Guia de onda fabricado utilizando a máscara de NiCr (c) e Linha definida em SiO_2 térmico com as mesmas condições de corrosão das imagens anteriores (d).....	48
Figura 4.4.	Imagens de MEV de: guia de onda de $10\ \mu\text{m}$ de largura fabricado em trabalhos anteriores, onde a condição <i>RIE 1</i> foi utilizada (a) e guia de $10\ \mu\text{m}$ de largura fabricado no trabalho atual utilizando a condição <i>RIE 3</i> da Tabela 2.7(b).....	49
Figura 4.5.	Imagem capturada da luz sendo inserida em guia de onda com <i>rib</i> de 25% da espessura do núcleo do guia. Perdas em função da largura para guias com altura de <i>rib</i> de: 40% da espessura do núcleo, com máscara de Cr (b); 70% da altura do núcleo, com máscara de Cr (c); 85% da altura do núcleo, com máscara de Cr (d); 100% da altura do núcleo, com máscara de Cr (e); 85% da altura do núcleo, com máscara de NiCr (f). Em (g) são mostradas as perdas em função da profundidade de <i>rib</i> , para diferentes larguras (<i>w</i>), calculadas através do método NU-FDM.....	51
Figura 4.6.	Perdas por propagação (dB/cm) em função da largura (μm) medidas para guias ARROW fabricados com TiO_xN_y com 0, 15, 25 e 30 sccm de nitrogênio na mistura gasosa utilizada na deposição.....	53
Figura 4.7.	Espectros de FTIRs dos diferentes filmes TiO_xN_y	54
Figura 4.8.	Gráficos das perdas medidas para os dez guias fabricados com diferentes espessuras de camada ARROW, em função da largura dos guias de onda.....	57
Figura 4.9.	Gráficos das perdas medidas para a maior largura fabricada ($w = 20\ \mu\text{m}$) e calculada teoricamente através do TMM, em função da espessura da camada ARROW.....	59
Figura 4.10.	Micrografias dos guias ARROW pedestal com $h = 2,5\ \mu\text{m}$ (a), $h = 3,5\ \mu\text{m}$ (b) e guia de onda com $40\ \mu\text{m}$ em largura e corrosão isotrópica (c).....	61
Figura 4.11.	Imagens capturadas com câmera CCD ao lado de gráfico 3D da intensidade luminosa na saída de guias pedestal com largura de $6\ \mu\text{m}$ (a) e $10\ \mu\text{m}$ (b).....	62
Figura 4.12.	Perdas por propagação medidas para ARROWs pedestal com $4,5\ \mu\text{m}$ (a), $3,5\ \mu\text{m}$ (b) e $2,5\ \mu\text{m}$ (a) de profundidade. A linha tracejada corresponde à tendência para os guias fabricados com o passo de corrosão isotrópica e a linha contínua para os guias fabricados sem este passo.....	62
Figura 4.13.	Ilustração dos guias ARROW com núcleos ociosos fabricados.....	64
Figura 4.14.	Espectros de FTIRs dos filmes usados na fabricação dos guias ARROW com núcleos ociosos. Em vermelho é mostrado o espectro do SiO_2 depositado termicamente para comparação.....	65

Figura 4.15. Micrografia de microscopia Eletrônica de varredura (MEV) das paredes laterais de uma estrutura autossustentada similar aos ocos fabricados, com 100 μm de largura. No detalhe é mostrada a seção transversal completa.....	66
Figura 4.16. Perdas por propagação (dB/cm) medidas para os ocos em função da largura (μm). O detalhe mostra a luz se propagando em uma junção ‘Y’ fabricada com ARROWs ocos.	67
Figura 4.17. Guias fabricados pelo Grupo de Transdutores Químicos no Centro Nacional de Microeletrônica (a) e perdas dos guias ARROW fabricados em conjunto com o GTQ, em função da largura dos guias de onda. (b).....	68
Figura 4.18. Distribuição espacial do campo elétrico obtidos através de algoritmos em MatLab baseados no FD-BPM para um guia reto (a). Simulação BPM, de um dispositivo MMI utilizado como beam splitter (adaptada de [2]) (b).	70
Figura 4.19. Representação bidimensional de um dispositivo de interferência Multimodo (MMI) com um guia monomodo de entrada e um guiamonomodo de saída situados no eixo de simetria central (retirada de Okamoto, [82]).....	71
Figura 4.20. Relação entre ‘ u_m ’ e ‘ w_m ’ em um guia de onda slab simétrico (retirada de Okamoto, [82]).	73
Figura 4.21. Distribuição de potência luminosa em um acoplador de 3 dB baseado em dispositivo MMI (a) e em um acoplador 1x8 baseados em dispositivo MMI com comprimentos $L_{\text{MMI}}/8$ (b) (ambas retiradas de Okamoto, [82]).	75
Figura 4.22. Ilustração de um sensor integrado baseado em dispositivo de interferência multimodal MMI (a) e simulação BPM da propagação de luz em uma região multimodo excitada por um guia monomodo na entrada (b).	76
Figura 4.23. Variação da razão de potências nos guias de saída ($P1/P2$) em função do índice de refração do líquido no qual o dispositivo esta imerso. P1 é a potência da guia de saída central e P2 é a potência da guia de saída da esquerda.....	77
Figura 4.24. Distribuição de potencia ao longo do guia (de entrada) de 10 μm de largura com excitação com a fibra no centro do guia (a) e excitação com a fibra na lateral do guia (b). Dispositivo MMI projetado para avaliar a influência do desalinhamento da fibra com relação ao guia de entrada de 10 μm de largura (c).	79
Figura 4.25. Potência ao longo do MMI para excitação com a fibra deslocada (Figura 4.24b) (a) e região de formação da imagem em detalhe (b).	80
Figura 4.26. Relação entre potência no guia central e no guia lateral em função do índice de refração para o caso da excitação com a fibra deslocada em relação ao eixo de simetria do guia de entrada.	81
Figura 5.1. Ilustração de um sensor refratométrico baseado em IMZ com guias ARROW.	83
Figura 5.2. Gráfico da variação calculada da potência na saída um sensor baseado em IMZ com guia ARROW com a configuração ilustrada na Figura 5.1 em função do índice de refração do meio externo (a) e gráfico análogo para um sensor baseado em guia TIR com núcleo de nitreto de silício ($n=2.00$) sobre silício.....	84
Figura 5.3. Gráfico da razão da variação do índice efetivo pela variação do índice de superstrato ‘ $\Delta n_{\text{eff}}/\Delta n_{\text{superstr.}}$ ’ Em função da espessura do núcleo de guia TIR com 2 μm de camada inferior e índice de refração do núcleo $n=2.00$. Os valores de índice efetivo foram calculados a partir de rotina baseada no método de diferenças finitas.....	87

Figura 5.4.	Distribuição do campo elétrico calculado pelo método de matrizes de transferência para diferentes valores de espessura 't' da camada de TiO ₂ situada acima do guia ARROW.	88
Figura 5.5.	Micrografias de MEV de guias em formato de interferômetro de Mach-Zehnder fabricados.	91
Figura 5.6.	Ilustração do processo de fabricação por <i>lift-off</i> de um sensor baseado em IMZ com guias ARROW utilizando uma camada superior de TiO ₂ para aumentar a sensibilidade à variações no índice de refração.	92
Figura 5.7.	Fotografias da montagem utilizada para inserir e captar luz nos Mach-Zehnders (a) e detalha da região da lâmina do IMZ com presilhas prendendo a região que contem as fibras coladas à lâminas de silício (b).	94
Figura 5.8.	Resultados de medidas da variação da potência medida para um IMZ com configuração semelhante à ilustrada na Figura 5.6, imerso na água em função da temperatura da água.....	95
Figura 5.9.	Ilustração do processo de fabricação de um sensor baseado em IMZ com guias ARROW utilizando uma camada superior de TiO ₂ e uma cobertura para aumentar a sensibilidade à variações no índice de refração. A cobertura é removida no plasma na região do braço sensor utilizando uma máscara de cromo.	97
Figura 5.10.	Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do filme de cromo depositado sobre o PDMS para definição da janela sobre o braço sensor do IMZ: 'craquelamento' do cromo (a) e guias pedestal interrompidos devido ao 'craquelamento' da máscara de cromo (b), região de uma 'janela' que passou por corrosão por plasma (c), guia de onda na região da 'janela', coberto por restos de PDMS (d).....	98
Figura 5.11.	Ilustração do processo alternativo de fabricação das janelas. Região sobre o braço sensor é coberta com o fotorresiste SU8 (c). Deposição do PDMS por spin-coating (d). Remoção por plasma de CHF ₃ e O ₂ da película que fica sobre o SU8 (e) e remoção do SU8 da região da janela utilizando o plasma de O ₂ (f). A estrutura final é mostrada em (g).	99
Figura 5.12.	Micrografias de MEV das janelas definidas em PDMS através do processo ilustrado na Figura 5.11 sobre interferômetros de Mach-Zehnder com: guias rib ARROW (a) e (b); e guias ARROW pedestal (c).	100
Figura 5.13.	Interferômetros de Mach-Zehnder com guias ARROW pedestal (a),(b), (c) e (d). Redes de Bragg fabricadas com guias pedestal (e) e (f).	101
Figura 5.14.	Índice de refração em função da percentagem em massa de etileno glicol na solução de etileno glicol em água (a) e índice de refração em função da percentagem em volume de etanol na solução de etanol em água (b).	102
Figura 5.15.	Gráficos da potência na saída do IMZ em função do índice de refração da solução de etanol em água, medida em um sensor baseado em IMZ com guia pedestal com sobrecamada de TiO ₂ de 11 nm (a). Os quadrados cheios em (a) mostram a potência medida a seco (logo antes de se pingar a solução com o respectivo índice de refração sobre a janela do IMZ). Em (b) é mostrada a relação de potência medida com o líquido sobre a potência medida a seco logo antes de se pingar o líquido.	104
Figura 5.16.	Gráficos da potência na saída do IMZ em função do índice de refração da solução de etanol em água, medida em um sensor baseado em IMZ com sobrecamada de TiO ₂ de 15 nm (a). Os quadrados cheios em (a) mostram a potência medida a seco (logo antes de se pingar a solução com o respectivo índice de refração sobre a janela do IMZ). Em (b) é mostrada a relação de potência medida com o líquido sobre a potência medida a seco.	105

Figura 5.17. Montagem feita com dez imagens obtidas através de microscopia óptica, mostrando parte de um interferômetro de Mach-Zehnder fabricado utilizando guias de 7 μm de largura.....	107
Figura 5.18. Ilustração do processo de polimerização do Polipirrol.....	109
Figura 5.19. Ilustração das fibras ópticas de entrada e saída alinhadas sobre um ' <i>v-groove</i> ' utilizadas para os testes iniciais da utilização do PPy como sensor de umidade: o polímero é sintetizado no espaço entre as fibras.	110
Figura 5.20. Ilustração das configurações que foram utilizadas para fabricar o sensor de umidade com o polímero PPy utilizando guias ARROW. Em (a) o núcleo do guia de onda é interrompido ao longo da direção de guiamento e em (b) a cobertura de PDMS é removida.	111
Figura 5.21. Estrutura de acrílico, montada para realizar a caracterização do sensor variando a umidade com o auxílio de um borbulhador.	112
Figura 5.22. Potência medida na saída dos dispositivos fabricados utilizando polipirrol, com a configuração baseada em absorção do campo evanescente, em função da umidade relativa para dois dispositivos diferentes: (a) e (b).	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Condições de deposição e índice de refração dos filmes de SiO_xN_y utilizados para a medida elipsométrica.....	16
Tabela 2.2.	Composição dos filmes de TiO_xN_y e índice de refração (n) para os diferentes fluxos de N_2 e O_2 [49].....	18
Tabela 2.3.	Descrição sucinta do processo de fabricação da maioria dos guias de onda ARROW.....	19
Tabela 2.4.	Condições de deposição e espessuras dos filmes de Cr e liga NiCr.....	22
Tabela 2.5.	Resumo do processo de deposição, exposição e revelação do fotorresiste AZ-1518.....	23
Tabela 2.6.	Resumo do processo de deposição, exposição e revelação do fotorresiste SU-8.....	24
Tabela 2.7.	Condições de corrosão por RIE com plasma de CHF_3 e O_2	25
Tabela 4.1.	Posição do pico, a largura a meia altura e o diâmetro médio de cristalito para os diferentes filmes.....	46
Tabela 4.2.	Perdas medidas para guias fabricados no atual trabalho e anteriormente, com diferentes larguras.....	52
Tabela 4.3.	Fluxos utilizados na deposição dos diferentes TiO_xN_y , índice de refração (n) e espessuras calculadas e depositadas.....	53
Tabela 4.4.	Código da amostra, tempo de deposição e as espessuras medidas pela técnica de perfilometria para os filmes utilizados na fabricação de guias ARROW.....	55
Tabela 4.5.	Comparação das perdas medidas para os primeiros guias ARROW fabricados, guias fabricados com novas condições de corrosão e guias pedestal, para diferentes larguras.....	63
Tabela 4.6.	Fluxos utilizados nas deposições e respectivos índices de refração das camadas antirressonantes inferiores e superiores dos guias ARROW com núcleos ocios.....	64
Tabela 5.1.	Valores calculados para: o tamanho do campo evanescente ' t_{evanesc} '; a razão entre o campo evanescente e o campo total'; a razão da variação do índice efetivo pela variação do índice de superstrato ' $\Delta n_{\text{eff}}/\Delta n_{\text{superstr.}}$ '; e a variação de fase na saída de um IMZ ' ΔF_{IMZ} ' para uma variação do índice de refração externo de $\Delta n_{\text{superstr.}}=0,02$ (1,33 a 1,35), para diferentes valores de espessura e de índice de refração de núcleo de guias TIR e ARROW.....	86
Tabela 5.2.	Valores calculados para a razão da variação do índice efetivo pela variação do índice de superstrato ' $\Delta n_{\text{eff}}/\Delta n_{\text{superstr.}}$ ' e variação de fase na saída de um IMZ ' ΔF_{IMZ} ', para diferentes valores de espessura ' t ' da camada de TiO_2 depositada acima do braço sensor de IMZ com guia ARROW. O comprimento de janela do braço sensor utilizado para o cálculo foi de $L=5\text{mm}$	89

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força atômica
ARROW	Anti-resonant Reflecting Optical Waveguides (Guias de onda ópticos baseados em reflexão antirressonante)
a-SiC:H	Carbeto de silício amorfo hidrogenado
AZ-4620	Fotorresiste positivo
BPM	Beam Propagation Method (Metodo de Propagação de Feixes)
β	Componente do vetor de onda na direção de propagação
CCD	Charge Coupled Device
CNM	Centro Nacional de Microeletrônica
CHF ₃	Trifluorometano (gás)
Cr	Cromo
CTI	Centro de Tecnologia da Informação
C ₄ F ₈	Octofluorociclobutano
DMMP	<i>Dimethyl-methyl Phosphonate</i> (Dimetil Metilfosfonato)
d ₁	Espessura da primeira cama anti-ressonante
d ₂	Espessura da segunda cama anti-ressonante
FeCl ₄	Cloreto Férrico
FTIRs	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
FWHM	<i>Full width at Half Maximum</i> (Largura a meia altura)
GNMD	Grupo de Novos Materiais e Dispositivos
GTQ	Grupo de Transdutores Químicos
HC-ARROW	Guias de onda ARROW com núcleo oco
IMZ	Intererômetro de Mach-Zehnder

k	Vetor de onda
KOH	Hidróxido de potássio
L	Limite de detecção do sensor
LC-ARROW	Guias de onda ARROW com núcleo líquido
λ	Comprimento de onda da luz no vácuo
MEMs	Dispositivos micro-eleto-mecânicos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMI	Dispositivos de interferência multi-modo
n_{eff}	Índice de refração efetivo
Ni	Níquel
NU-FDM	Método de diferenças finitas com reticulado não uniforme
$n_{\text{substr.}}$	Índice de refração do substrato de silício
N_2	Nitrogênio (gás)
N_2O	Óxido nitroso (gás)
n_1	Índice de refração da segunda cama anti-ressonante
n_2	Índice de refração do núcleo do guia de onda
n_3	Índice de refração da primeira cama anti-ressonante
PDMS	Polímero polidimetilsiloxano
PECVD	Deposição química a vapor assistida por plasma
PPy	Polímero polipirrol
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford)
RCA	Limpeza padrão em microeletrônica, desenvolvida pela empresa de mesmo nome

<i>rib</i>	Configuração de guia de onda, onde a lateral do núcleo do mesmo é parcialmente corroída
RIE	Corrosão por plasma de Íon Reativo (Reactive Ion Etching)
RIU	Unidades de índice de refração
S	Sensibilidade do sensor
SF6	Hexafluoreto de enxofre (gás)
SiO _x N _y	Oxinitreto de silício
SiH ₄	Silano (gás)
SiO ₂	Óxido de silício
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
SLAB	Guia de onda composto por camadas paralelas, com espessura definida e que se estendem ao infinito lateralmente
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i>
SU8	Fotorresiste negativo desenvolvido pela empresa Microchem
SWR	<i>Sidewall Roughness</i> (Rugosidade das paredes laterais do guia de onda)
σ	Ruído
TE	Polarização transversal elétrica
TiO _x N _y	Oxinitreto de titânio
TiO ₂	Oxido de titânio
TM	Polarização transversal magnética
TMM	Método de matrizes de Transferência
τ	Tamanho de grão cristalográfico estimado através da técnica de Difração de Raios-X
w _L	Largura lateral dos guias pedestal
XRD	X-Ray Diffraction (Difração de Raios-X)

Sumário

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO.....	1
1.1. Introdução.....	1
1.1.1. Guias de Onda e Óptica Integrada.....	1
1.1.2. Sensores Ópticos e Óptico Integrados	5
1.2. Objetivos do trabalho.....	11
1.3. Organização do trabalho	12
2. TRABALHOS ANTERIORES E METODOLOGIA.....	13
2.1. Antecedentes	13
2.2. Materiais e métodos.....	14
2.2.1. Técnicas PECVD e RF Magnetron Sputtering.....	14
2.2.2. Processo de fabricação de guias de onda ARROW.....	18
2.3. Processo de Fabricação de Guias ARROW pedestal.....	26
2.4. Processo de Fabricação de Guias ARROW com núcleos Ocos	29
2.5. Caracterização óptica.....	30
2.5.1. Análise Modal	30
2.5.2. Medidas de atenuação.....	31
3. FABRICAÇÃO DE GUIAS DE ONDA EM TECNOLOGIA DE SILÍCIO: ANTECEDENTES E ESTADO DA ARTE	33
3.1.1. Rugosidade nas paredes laterais de guias de onda	33
3.1.2. Fotorresistes como materiais de mascaramento	36
3.1.3. Metais como materiais de mascaramento: Estudo do tamanho de grão	38
4. APRIMORAMENTO DOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE GUIAS DE ONDA ARROW.....	42
4.1. Estudos Relacionados com os Materiais de Mascaramento.....	42

4.1.1.	Testes com fotorresiste negativo SU-8	43
4.1.2.	Testes com fotorresiste positivo AZ-4620 com Hard bake.....	44
4.1.3.	Estudo do tamanho de grão dos materiais de mascaramento	44
4.2.	Estudo de profundidade de <i>rib</i> e das condições da corrosão por plasma.....	46
4.3.	Guias ARROW com camada ARROW de TiO_xN_y	52
4.4.	Guias ARROW com diferentes espessuras de camada ARROW	55
4.5.	Guias ARROW pedestal	59
4.6.	Guias ARROW com núcleos Ocos.....	64
4.7.	Estágio no Centro Nacional de Microeletrônica (CNM)	67
4.7.1.	Sensor baseado em dispositivo de interferência multimodo (MMI)	69
5.	PROJETO E FABRICAÇÃO DE SENSORES ÓPTICOS.....	82
5.1.	Sensor baseado no interferômetro de Mach-Zehnder (IMZ)	82
5.1.1.	Princípio de funcionamento e projeto de sensores baseados no IMZ.....	82
5.1.2.	Fabricação e caracterização de sensores baseados no IMZ	89
5.2.	Sensor de umidade utilizando o polímero polipirrol (PPy).....	108
6.	CONCLUSÕES	116
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

1.1. Introdução

1.1.1. Guias de Onda e Óptica Integrada

A óptica integrada é uma área de pesquisa que objetiva o desenvolvimento da tecnologia de dispositivos ópticos miniaturizados, em um mesmo substrato [1]. Estes dispositivos podem ter aplicações relacionadas com comunicações ópticas, como no caso de moduladores, multiplexadores, chaves, entre outros, ou relacionados com sensoriamento como sensores interferométricos, sensores de absorção, acelerômetros ópticos, além de outros dispositivos fabricados em tecnologia planar [2]. A primeira proposta de circuito óptico integrado foi feita por Stewart E. Miller, nos Laboratórios Bell em 1969, com o propósito de integrar componentes utilizados em redes de comunicações ópticas, como repetidores e funções de roteamento em um circuito óptico planar [3].

O desenvolvimento de óptica integrada utilizando materiais semicondutores possibilita a integração de circuitos ópticos e eletrônicos em um mesmo chip (integração monolítica). Dentro deste contexto, existem materiais que são bastante apropriados para a integração monolítica de fontes de luz, guias de onda e detectores, como é o caso dos semicondutores com *band-gap* direto compostos de materiais das famílias III-V, tais como arseneto de gálio e alumínio [(GaAl)As] e arseneto fosfeto de índio e gálio [(InGa)(AsP)][4,5]. Por outro lado, existe a tecnologia do silício que, apesar de não ser a mais adequada neste sentido, por ser um semicondutor com *band-gap* indireto, oferece uma série de vantagens, quais sejam: o silício é mais barato que outros semicondutores, possui boas características mecânicas e uma resistência térmica relativamente baixa. Além disso, o silício tem sido o principal protagonista no desenvolvimento da tecnologia de microeletrônica e de circuitos integrados.

Recentemente foram conseguidos avanços muito significativos na integração de dispositivos ópticos com eletrônicos utilizando tecnologia compatível com o processo CMOS. Isto é atestado pelos excelentes resultados na fabricação de moduladores eletro-ópticos, com dimensões compactas e altas taxas de transmissão [6,7]. A substituição de interconexões metálicas por guias de onda ópticos em níveis de conexão que envolvam distâncias maiores dentro da arquitetura dos computadores, visa reduzir drasticamente os gargalos relacionados

com as taxas de transmissão que limitam a frequência de operação e com a dissipação de calor. Tudo isso demonstra o grande potencial da óptica integrada baseada em tecnologia de silício.

Outro fator que impulsionou a pesquisa em óptica integrada é o enorme sucesso da tecnologia de fabricação de fibras ópticas, a qual se tornou um componente fundamental em todas as redes de telecomunicações do mundo. Com relação a isto, pode ser afirmado que existe uma grande compatibilidade entre estas tecnologias, pois o óxido de silício, que é amplamente utilizado na tecnologia de microeletrônica, e outros materiais desta tecnologia possuem índices de refração compatíveis com o das fibras ópticas [8] e existe a possibilidade de se alinhar guias de onda com fibras ópticas a baixos custos através de *v-grooves*, facilmente criados em lâminas de silício devido às diferentes taxas de corrosão das diversas orientações cristalográficas do silício [9].

Guias de onda são componentes fundamentais tanto em comunicações ópticas quanto em óptica integrada. O número de modos que um guia de onda pode comportar é um parâmetro importante nestas áreas e depende de características físicas dos guias, como a permissividade elétrica, de sua geometria e de suas dimensões. Guias de onda que suportam apenas um modo (modo fundamental), são ditos guias monomodo e, de forma geral, são importantes na área de telecomunicações, notadamente em transmissões de dados onde é necessário evitar a dispersão modal de forma a preservar a integridade do sinal que é transmitido por longas distâncias [2]. O mesmo ocorre com muitas aplicações em sensoriamento, como em alguns tipos de sensores interferométricos onde a operação multimodo também é indesejável, pois os diferentes modos possuem diferentes constantes de propagação e, por isso, para uma mesma geometria de dispositivo, interferem com fases ópticas diferentes uns dos outros, distorcendo o sinal na saída do sensor.

O princípio mais comumente utilizado para confinar luz em guias de onda ópticos é a Reflexão Interna Total, onde a luz que se propaga dentro dos guias sofre reflexões nas interfaces do guia de onda formando ângulos superiores ao ângulo crítico com relação à direção normal a estas interfaces. No entanto a fabricação de guias monomodo convencionais, baseados no princípio de reflexão interna total, implica um compromisso entre três parâmetros (ver Figura 1.1):

- O contraste de índices de refração entre o núcleo e as demais camadas do guia de onda (definido aqui como a diferença máxima entre os índices do núcleo e dos meios que o circundam: $\max(n_2 - n_i)$, para $i = 0, 1$),
- A espessura do núcleo 't' e
- A altura do rib 'h'.

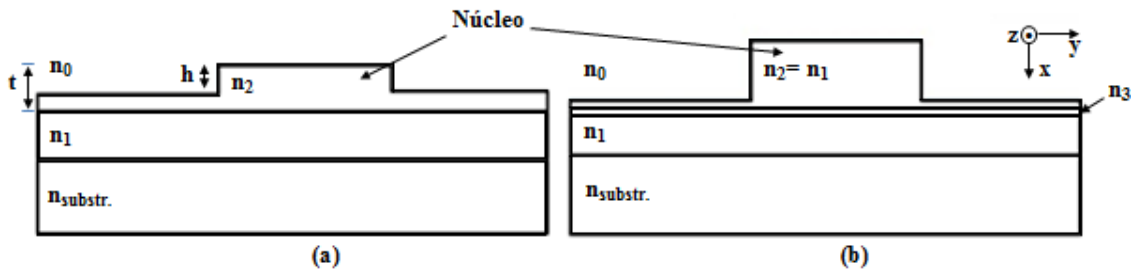


Figura 1.1. Ilustração de guia *rib* convencional (a) e guia *rib* ARROW (b).

Através de simulações simples utilizando um analisador modal (*mode solver*) e variando estes parâmetros é possível observar que para um alto contraste de índices, a espessura do núcleo não pode ser superior a poucas centenas de nanômetros e a altura do *rib* não pode ser superior a poucos nanômetros (em alguns casos, menor do que 5 nm) [10]. Por outro lado, para que a altura 'h' e espessura 't' possam ser fabricadas com maiores dimensões o contraste de índice tem de diminuir. Para se ter uma espessura de núcleo da ordem de alguns micra, o contraste de índices tem de ser da ordem de 10^{-3} unidades de índice de refração [10].

Neste último caso também é necessário utilizar uma camada de isolamento (com índice de refração n_1 , na Figura 1.1a) bastante espessa (com uma espessura de até 6 μm , dependendo da configuração do núcleo) entre o núcleo e o substrato, pois o campo eletromagnético fica pouco confinado e o silício possui um alto índice de refração, o que faz com que a luz tenda a escapar para o substrato, além de absorver significativamente luz com comprimentos de onda na faixa do visível ($n_{\text{silício}} = 3,88 + 0,00158i$ em $\lambda = 633\text{nm}$) [10].

No primeiro caso, onde se utiliza um alto contraste de índices, as perdas por inserção de luz no guia de onda tendem a ser bastante grandes e é necessária a utilização de lentes ou *tappers* no guia de onda para diminuir estas perdas. Isto acontece porque as fibras ópticas comerciais usadas para a inserção de luz no dispositivo possuem diâmetros de núcleo da ordem de 4 μm enquanto que a espessura do núcleo destes guias de onda são da ordem de poucas centenas de nanômetros.

Como alternativa aos guias convencionais foram propostos nos anos de 1986 e 1989 os guias de onda do tipo ARROW-A [11] e ARROW-B [12], respectivamente. A seção transversal de um guia ARROW (*Antirresonant Reflecting Optical Waveguide*) é ilustrada na Figura 1.1b. Os guias ARROW possuem 3 camadas: o núcleo (com índice de refração n_2), uma fina camada chamada de 1ª camada ARROW (com índice de refração n_3) e uma última camada que se encontra em contato com o substrato chamada de 2ª camada ARROW (com índice de refração n_1 , usualmente igual ao valor do índice de refração do núcleo). A diferença entre um guia ARROW-A e ARROW-B é que enquanto no primeiro o índice do núcleo ' n_2 ' é menor do que o índice da 1ª camada ARROW ' n_3 ' ($n_2 < n_3$), no guia ARROW-B ' n_2 ' é maior do que ' n_3 '.

A proposta, nestas estruturas, é a utilização de duas ou mais camadas com espessuras e índices de refração apropriados entre o núcleo e o substrato, de forma que a luz que esta sendo guiada, na direção do eixo 'z', sofra múltiplas reflexões dentro destas camadas e seja eficientemente refletida de volta para o núcleo do guia de onda [11]. Assim, estas camadas funcionam como cavidades de Fabry-Perot em antirressonância, permitindo desta forma máxima refletância para o núcleo. Nesta condição de antirressonância a geometria (espessura das camadas) é projetada para que esta interferência resulte em uma alta refletância para o modo fundamental. Por sua vez, os modos superiores na direção transversal à superfície do substrato, não necessariamente satisfazem esta condição e 'vazam' para o substrato. Por isto se diz que estes guias são pseudo-monomodo (ou monomodo virtuais), já que os modos superiores na direção do eixo 'x' existem, mas tem altas perdas e são efetivamente eliminados depois de curtíssimas distâncias [2].

Além da operação virtual monomodo, existem outras diferenças entre os guias convencionais e os guias ARROW (ARROW-A, que é mais comumente utilizado). Nos guias ARROW a propagação é dependente da polarização, sendo a polarização transversal magnética (TM) mais atenuada que a polarização transversal elétrica (TE). Além disso, para uma determinada geometria existe uma faixa de comprimentos de onda onde as perdas são muito altas. Nestes comprimentos de onda a condição de ressonância é satisfeita e, portanto, pouca luz volta para o núcleo. Detalhes mais específicos do funcionamento e do projeto de guias ARROW podem ser encontrados pelo leitor interessado em nosso trabalho de mestrado, onde os métodos de matrizes de transferências e diferenças finitas foram utilizados para projetar guias ARROW [13].

1.1.2. Sensores Ópticos e Óptico Integrados

A área de sensoriamento óptico utilizando tecnologias de óptica integrada e fotônica tem se desenvolvido a passos largos nesta última década [14]. É possível citar diferentes fatores que vêm propulsionando este desenvolvimento, entre elas: a possibilidade de se fabricar dispositivos com altíssimas sensibilidades, o alto grau de desenvolvimento em que se encontram as diferentes tecnologias de fabricação como, por exemplo, a de microeletrônica, a de lasers e a de fibras ópticas e, o barateamento de componentes pela produção em massa.

Além disso, os sensores ópticos tem se mostrado vantajosos quando comparados a sensores que utilizam a eletricidade, devido a características como: imunidade à interferência eletromagnética, maior segurança com relação a ambientes adversos e, inclusive, ambientes inflamáveis como poços de petróleo e tanques de combustíveis.

Historicamente, a área de comunicações ópticas foi, sem dúvidas, determinante para a consolidação da tecnologia de fibras ópticas, possibilitando a sua produção em larga escala. Porém, outras aplicações como a obtenção de imagens médicas em regiões insondáveis do corpo humano, e o sensoriamento óptico de diversas grandezas físicas coexistiram desde muito cedo com as aplicações em telecomunicações.

O primeiro sensor com tecnologia de fibra óptica (alinhado de *Photonic sensor*) foi desenvolvido há aproximadamente quatro décadas e servia para medir vibrações mecânicas remotamente [15]. Dez anos depois, o surgimento da fibra monomodo comercial, junto com o laser que foi concebido experimentalmente anos antes (em 1960), permitiram a implementação de interferômetros. Um dos grandes atrativos inerentes à tecnologia de fibras ópticas é sem dúvida o sensoriamento distribuído: devido às baixíssimas perdas, da ordem de décimos de dB/km, e à possibilidade de se utilizar diferentes comprimentos de ondas para diferentes sensores, as fibras ópticas permitem a realização de redes de sensores possibilitando, por exemplo, o monitoramento de vazamento de gases ao longo de áreas bastante extensas. Além disso, é possível saber em que posição aconteceu o vazamento com precisão de até 1 metro com este tipo de sistema [15].

Além dos sensores baseados em fibra óptica, o desenvolvimento de sensores óptico integrados fabricados com tecnologias de silício tem ganhado também bastante força, pois, além de serem compatíveis com as fibras ópticas (o que viabiliza a interligação de vários sensores óptico integrados usando fibras ópticas), eles possuem outras vantagens como: a

inércia química do óxido de silício e materiais relacionados, a robustez e a estabilidade mecânica com relação a vibrações, dimensões reduzidas e possibilidade de integração com uma eletrônica de controle fabricada com tecnologia de silício [16].

Existe uma gama muito grande de aplicações dos sensores óptico integrados proposta na literatura, como sensores de pressão, deslocamento, campo magnético, acelerômetros ópticos, refratômetros, entre outros [17-21]. Uma área de aplicação que vem ganhando grande força nos últimos anos é a área de biossensoriamento. Os biossensores, ou sensores baseados em afinidade, se baseiam na interação seletiva e ligação de moléculas alvo com determinados componentes biológicos como enzimas, receptores, anticorpos, ácidos nucleicos, entre outros [22]. Estes componentes biológicos servem para capturar especificamente o analito alvo em uma superfície sólida onde está situado o transdutor. Os sinais gerados pelo transdutor são correlacionados com a presença do analito alvo na amostra (por exemplo, toxinas, polímeros, hormônios, filamentos de DNA, proteínas, bactérias, etc) e, portanto, são usados para estimar sua abundância.

No caso de sensores óptico integrados, a concentração de moléculas alvo altera localmente o índice de refração de forma proporcional à sua concentração. Isso é utilizado, por exemplo, em sensores interferométricos de campo evanescente para introduzir um atraso de fase em um dos guias de onda fazendo com que a saída seja modulada pela interferência da luz que sofre este atraso com a luz de um braço de referência. Esta mudança local do índice de refração é utilizada também nos sensores SPR (*Surface Plasmon Resonance*), pois ela altera o índice efetivo e, portanto o comprimento de onda ou o ângulo de excitação do plasmon de superfície [25].

Outra aplicação com grande potencial é na área de automação e controle de processos, onde existe a necessidade de monitorar concentrações e composições de materiais e insumos em tempo real sem o risco de contaminar produtos de alto valor. Uma importante ferramenta para este monitoramento é o refratômetro de bancada, usualmente utilizado para determinar concentrações de soluções, açúcares, álcool ou solventes. Recentemente, versões *'inline'* desse tipo de equipamento têm chegado ao mercado. Além disso, é comum que tais processos ocorram em ambientes inflamáveis ou voláteis onde uma tecnologia livre de faíscas é necessária [16]. Exemplos de processos que podem ser monitorados desta forma são processos de fermentação na fabricação do álcool a partir do açúcar e processos de fabricação de fármacos, onde contaminações dos solventes utilizados também podem ser monitoradas

através de refratômetros [16]. Os refratômetros “*inline*” disponíveis hoje no mercado são fabricados utilizando componentes maciços como prismas, possuindo um volume físico relativamente grande [23, 24]. Com a utilização da óptica integrada é possível reduzir tamanho destes equipamentos significativamente, além de aumentar a sensibilidade de detecção.

Quando se fala em desenvolvimento de sensores, um parâmetro muito importante para avaliar o desempenho do dispositivo é a sensibilidade ‘*S*’, que é definida como a razão da magnitude da variação do sinal de saída do sensor pela variação da grandeza física sendo analisada. Em um sensor óptico que mede a variação do índice de refração de um líquido (ou algum parâmetro físico que altera este índice de refração) a sensibilidade é determinada pela intensidade da interação entre a luz e a matéria. Uma classe importante de sensores ópticos são aqueles baseados em campo evanescente, em que a interação da luz com o analito (o material que é o foco de uma determinada análise) se dá através da porção do campo que está nas redondezas do núcleo do guia de onda/fibra óptica e decai exponencialmente, ou evanesce, com a distância do núcleo. Nesta classe de sensores a sensibilidade é determinada pela fração da luz no campo evanescente com relação à luz que se propaga dentro do núcleo do guia de onda, que é a região de maior confinamento de luz [14].

Outro parâmetro chave é o limite de detecção ‘*L*’, que é a mínima variação do analito, detectável pelo sensor. O limite de detecção depende da amplitude do ruído ‘*σ*’ presente no sinal de saída do sensor e é definido como a razão entre a amplitude do ruído e a sensibilidade ($L = \sigma / S$). No caso de um sensor óptico, o limite de detecção pode ser especificado em termos da variação no índice de refração, com valores em RIU (do inglês *Refractive Index Units*), ou diretamente em termos da variação da concentração em volume ou massa do analito que provoca a variação do índice de refração. Como existem muitas aplicações diferentes para sensores refratométricos na literatura, é interessante utilizar a primeira opção (limite de detecção em RIU) para fazer uma análise comparativa de primeira ordem. Assim, podemos citar algumas configurações utilizadas em sensores ópticos e seus respectivos valores de limite de detecção obtidos na literatura: sensores baseados em plasmons de superfície (SPR) [25,26] com limite de detecção de até 10^{-8} RIU, sensor óptico integrado baseado em interferômetro de Mach-Zehnder [27,28] com limite de detecção de até 10^{-7} RIU, sensor óptico integrado baseado em interferômetro de Young [29] com limite de detecção de até 10^{-7} RIU, sensor óptico integrado baseado em interferômetro de retro-espalhamento (*Backscattering interferometer*) [30] com limite de detecção de até 7×10^{-9} RIU, sensor de

fibra óptica baseado em rede de Bragg (*Fiber Bragg Grating*) [31] com limite de detecção de até 10^{-6} RIU e sensor de fibra óptica baseado em cristal fotônico [32] com limite de detecção de até 10^{-5} RIU.

Como veremos na parte final deste trabalho, no caso de sensores de campo evanescente, a geometria e parâmetros físicos (índices de refração) dos guias de onda utilizados têm uma influência grande na sensibilidade, e, portanto no limite de detecção, dos sensores dos quais fazem parte. Especificamente, realizaremos uma comparação entre diferentes geometrias de guias convencionais e ARROW e compararemos a sensibilidade destas estruturas.

Além dos sensores nos quais o esquema de sensoriamento não está relacionado com a parte real do índice de refração do analito, existem aqueles nos quais variações na parte imaginária do mesmo são exploradas. É sabido que o campo da espectroscopia óptica permite o acesso e monitoramento de características dos materiais que estão relacionadas com transições eletrônicas e modos de vibrações e rotações moleculares com energias possíveis de serem sondadas especificamente através da luz. Estas características também podem ser exploradas através de sensores de absorção, com diferentes configurações e utilizando luz branca, de forma a se ter uma resposta espectral, ou mesmo monocromática, onde uma região do espectro de absorção específica é explorada.

Existem vários sensores, que utilizam as características peculiares dos guias ARROW permitindo que estes dispositivos sejam mais sensíveis opticamente ou apresentem características diferentes das vistas em guias convencionais. Algumas das características apresentadas por estes guias são uma grande motivação para que haja continuidade na pesquisa que está sendo feita aqui.

O interferômetro Mach-Zehnder é um dispositivo onde a luz que se propaga inicialmente em um guia de onda se divide em duas componentes com intensidades iguais, através de junções do tipo “y” (Figura 1.2a), ou usando acopladores direcionais (Figura 1.2b), propagando-se separadamente por certa distância e depois se juntando novamente. Nesses dispositivos, o caminho óptico em um dos braços é alterado enquanto o outro braço é mantido isolado. Essa mudança no caminho óptico é feita através da variação do índice de refração do material que compõe o núcleo, ou o meio externo, próximo do guia de onda. Isso pode ser feito por uma variação de pressão mecânica, temperatura ou da utilização de líquidos com diferentes índices de refração, na região que fica acima do núcleo do guia de onda. A

interferência das duas componentes, ao se juntarem no trecho final do Mach-Zehnder, causa uma variação na potência de saída do dispositivo, com relação à potência de entrada. Assim, é possível medir alguma grandeza física, através da calibração da variação dessa grandeza com a variação da potência de saída do dispositivo. Na literatura, são apresentados interferômetros Mach-Zehnder, fabricados através de guias ARROW, que funcionam como sensores de pressão [8], sensores de temperatura e refratômetros para soluções biológicas com diferentes índices de refração [33], entre outros.

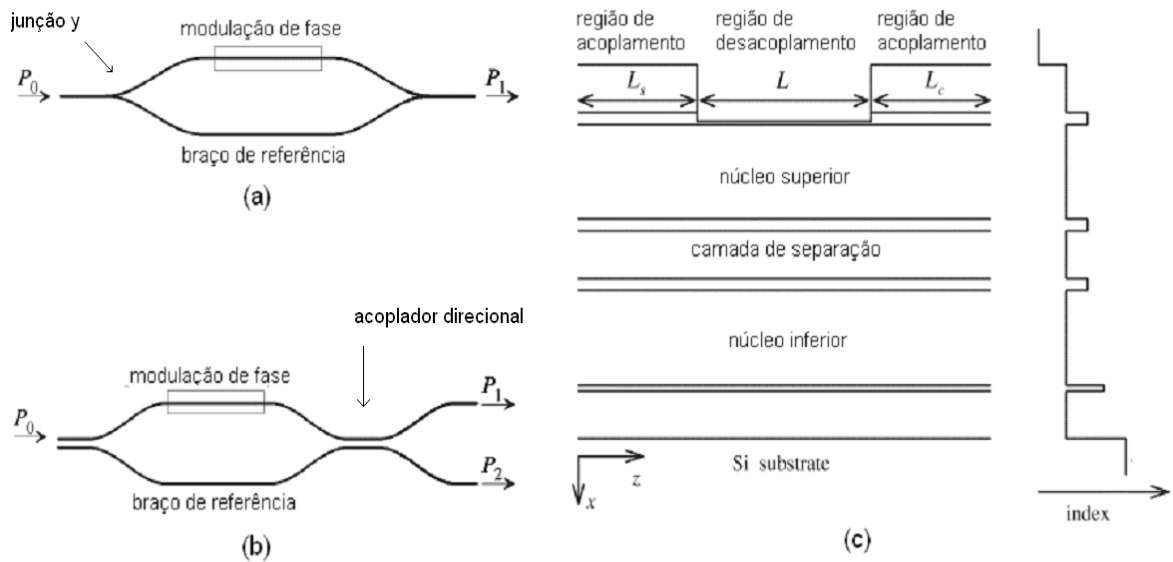


Figura 1.2. Ilustração de interferômetros Mach-Zehnder ((a) e (b)). Em (c) é mostrada uma alternativa utilizando guias de onda ARROW, com núcleos ‘empilhados’ (adaptada de Hsu et al. [34]).

Uma estrutura diferente é mostrada por Hsu et al. [34] para a fabricação de um interferômetro Mach-Zehnder. Nela, dois guias de onda ARROW são fabricados, um sobre o outro, com uma camada de separação entre eles, como mostrado na Figura 1.2c. As camadas que ficam em cima do núcleo superior podem ser projetadas, de tal forma que para espessuras apropriadas, haja acoplamento muito próximo de 3 dB entre os dois guias de onda. Por outro lado, se essas camadas forem fisicamente removidas, através de uma corrosão, em uma determinada região, os guias de ARROW inferior e superior ficam isolados um do outro, e há uma região de desacoplamento, como indicado na Figura 1.2c.

Esse princípio, que também é utilizado por Huang et al. [35] para a fabricação de beam-splitters, é utilizado para a fabricação de um interferômetro de Mach-Zehnder onde há duas regiões com acoplamento entre os dois guias de ondas, separadas por uma região onde os

dois permanecem isolados, e o núcleo inferior serve como referência, por estar isolado do meio externo. Assim, uma diferença de caminho óptico, introduzida na região de desacoplamento, faz com que, ao se atingir a região de acoplamento, haja interferência entre a luz se propagando no guia superior e no guia inferior. Nesse caso, podemos observar a importância de utilização da estrutura ARROW para reduzir significativamente o comprimento total do dispositivo, pelo fato de a utilização de curvas ao longo do dispositivo não ser necessária. A razão pela qual as curvas fazem com que o tamanho do dispositivo Mach-Zehnder convencional seja maior é que, para apresentarem baixas perdas por radiação, essas curvas precisam possuir raios de curvatura grandes e, além disso, a distância entre os dois braços normalmente não pode ser muito curta.

Por último, uma tendência interessante que surge na área de sensoriamento óptico é a integração de dispositivos ópticos com microcanais (canais com dimensões micrométricas por onde passam fluídos), gerando assim dispositivos opto-fluídicos em um único chip [36].

Dispositivos opto-fluídicos podem ser desenvolvidos, tanto com a finalidade de usar métodos ópticos para analisar pequenas quantidades de fluidos quanto para usar fluidos para manipular as propriedades ópticas dos materiais [37]. A utilização dos guias de onda convencionais, nessa nova área, depara-se com limitações pelo fato de o índice de refração da água e da maioria das soluções aquosas ser relativamente baixo ($\sim 1,33$), o que dificulta a utilização das mesmas como núcleo de guias de onda, pois são necessários materiais sólidos com índices de refração ainda menores como revestimento externo. Existem aplicações em que ambos, o núcleo e o revestimento externo, são compostos por líquidos imiscíveis; ou aplicações onde se utilizam materiais nanoporosos, que possuem índice de refração menor que os líquidos, como revestimento externo. Existe também uma classe de polímeros fluorados que podem ser usados com a mesma finalidade, mas possuem limitações quanto ao controle da espessura [37].

Outra possibilidade para se fabricar guias ocos é a utilização de guias de onda *slot* (do inglês fenda ou espaço) [38, 39]. Nestes guias a fenda é uma região com baixo índice de refração de dimensões nanométricas (50 a 150 nm) que é situada entre duas regiões de alto índice de refração. Devido à pequena largura da fenda, e levando em conta a condição de continuidade do vetor deslocamento elétrico normal às interfaces, a distribuição de campo elétricos na fenda têm uma intensidade altíssima na região de baixo índice de refração (fenda), o que tem grande potencial em ser usado em sensores optofluídicos de alta sensibilidade [37].

Os guias ARROW também são apropriados para a fabricação de dispositivos optofluídicos, pelo fato de proporcionarem guiamento com atenuações relativamente baixas e em núcleos com índices de refração menores que os índices das camadas antirressonantes dos mesmos. Por isso, foram propostos os guias de onda do tipo *Liquid Core* (LC-ARROW) e *Hollow Core* (HC-ARROW) que apresentam grande potencial na integração do campo da microfluídica com a óptica integrada. A vantagem disto é uma interação muito maior da luz com o material alvo no sensoriamento quando comparado com sensoriamento baseado em campo evanescente, pois uma alteração no índice de refração do analito é capaz de produzir uma alteração muito maior na fase ou na absorção da luz que se propaga no guia de onda. Além disso, as dimensões dos guias ARROW costumam ser grandes. Isto por um lado se traduz em uma menor relação entre a potência e a área modal (intensidade), o que leva a menores sensibilidades. Por outro lado, a dimensão dos microcanais em muitas aplicações de microfluídica é da ordem de dezenas a centenas de μm^2 , o que é compatível com as dimensões de guias ARROW.

Os primeiros guias ARROW monomodo com núcleo líquido foram demonstrados em 2004 [40]. O núcleo desses guias era composto de etileno glicol, e os mesmos apresentavam comprimentos de ~ 1 mm a ~ 1 cm. A partir daí, foram propostas estruturas com menores perdas [37] e guias ARROW com núcleos líquidos foram utilizados para a análise de células [41] e sensores refratrométricos [42], entre outros. Além disso, guias de onda com núcleo oco também foram propostos [43] e utilizados para a fabricação de chaves micro-eleto-mecânicas [44], entre outros dispositivos.

1.2. Objetivos do trabalho

A proposta deste projeto de pesquisa é aperfeiçoar todas as etapas do processo de fabricação de guias de onda ARROW de forma a obter um processo de fabricação que gere guias com o mínimo de perdas ópticas totais, dando continuidade ao trabalho de mestrado desenvolvido pelo candidato e possibilitando a fabricação de sensores ópticos.

O projeto basicamente objetiva analisar a influencia de diferentes parâmetros geométricos e parâmetros do processo de fabricação nas perdas presente em guias de onda fabricados através de tecnologia de microeletrônica. Assim, foram estudados os materiais utilizados nas camadas antirressonantes, as espessuras desta camada, a profundidade de corrosão para definição do *rib* e a rugosidade nas paredes laterais, que é o parâmetro mais

crítico no que diz respeito às perdas por propagação obtidas com o processo de fabricação utilizado neste trabalho. Finalmente, com os guias e os processos aperfeiçoados tentou-se desenvolver dois diferentes tipos de sensores ópticos para demonstrar a viabilidade de utilização das estruturas ópticas estudadas.

1.3. Organização do trabalho

Este texto está dividido em seis capítulos. No capítulo 2, são apresentados os antecedentes relacionados com a fabricação de dispositivos ópticos no contexto do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD) do Laboratório de Microeletrônica (LME). Além disso, são apresentados os materiais e métodos utilizados para fabricar e caracterizar os guias de onda e outros dispositivos deste trabalho. O capítulo 3 trata dos antecedentes e da revisão bibliográfica sobre temas relacionados com o aprimoramento do processo de fabricação de guias de onda em tecnologia de silício, com ênfase na redução das rugosidades das superfícies dos materiais.

No capítulo 4 são apresentados os resultados dos estudos relacionados com o aprimoramento dos processos de fabricação dos guias de onda ARROW, visando à redução das perdas por propagação. Além disso, resultados de outros temas relacionados são apresentados, a saber: guias ARROW pedestal fabricados através de um processo alternativo visando minimizar perdas por propagação e guias de onda com núcleos ocos fabricados utilizando fotorresiste positivo como material sacrificial. Além disso, foi realizado um estágio, no Centro Nacional de Microeletrônica em Barcelona, cujas atividades são tratadas nesse capítulo.

No capítulo 5 são apresentados os trabalhos relacionados com a fabricação de sensores ópticos utilizando os processos de fabricação aprimorados que são discutidos no capítulo que o antecede. Dois tipos de sensores foram projetados, fabricados e caracterizados: um sensor refratométrico baseado em interferômetro de Mach-Zehnder e um sensor integrado de umidade baseado em absorbância. O capítulo 6 trata das conclusões deste trabalho.

2. TRABALHOS ANTERIORES E METODOLOGIA

2.1. Antecedentes

A pesquisa na área de óptica-integrada dentro do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos teve seu início no ano de 2003, quando toda a infraestrutura para caracterização de guias de dispositivos ópticos foi montada e o processo de fabricação de guias de onda e dispositivos ópticos começou a ser desenvolvido [45]. O grupo já possuía ampla experiência na área de desenvolvimento e caracterização de ligas dielétricas e semicondutoras como o oxinitreto de silício (SiO_xN_y), o carbeto de silício (a-SiC:H) obtidos pela técnica de PECVD, entre outros [46,47]. Além disso, o grupo tinha larga experiência na pesquisa de dispositivos microeletrônicos e sensores eletrônicos [48,49].

Em trabalhos anteriores (dissertação de mestrado, 2008 [13]) foram projetados e fabricados guias de onda ARROW (*Anti-Resonant Reflecting optical waveguides*), através da utilização de filmes finos, de materiais amorfos, obtidos pelas técnicas de Deposição Química a vapor assistida por plasma (PECVD) e Sputtering. Pelo fato de o funcionamento destes guias ser bastante dependente da geometria e das propriedades ópticas dos materiais, foram realizadas simulações utilizando o Método de Matrizes de Transferência (TMM) e do Método de Diferenças Finitas com Reticulado Não Uniforme (NU-FDM) para a determinação dos parâmetros geométricos destas estruturas. Na fabricação, foram utilizados filmes de oxinitreto de silício (SiO_xN_y) e carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-SiC:H), depositados por PECVD, e filmes de TiO_2 depositados por *sputtering DC*, para a fabricação das camadas que compõem os guias de onda. A definição das paredes laterais dessas estruturas foi feita através da Corrosão por Plasma Reativo (*RIE*) utilizando técnicas fotolitográficas convencionais.

Os guias ARROW foram caracterizados em termos de perdas por propagação, para o comprimento de onda de 633 nm, utilizando a técnica de clivagem e a técnica de vista superior [50]. As perdas em função do comprimento de onda para a faixa do visível e do infravermelho próximo também foram medidas utilizando fonte de luz branca, monocromador e medidor de potência óptica. Além disso, a análise modal dos guias de onda foi feita através de imagens obtidas através de uma objetiva de microscópio e de uma câmera CCD (*Charge Coupled Device*). Naquele trabalho logramos obter guias de onda com operação monomodo, que são necessários para diversos dispositivos óptico integrados. Os resultados mostraram a viabilidade de se obter valores de atenuações razoáveis (de no mínimo 3 dB/cm para guias

monomodo). Não obstante, percebeu-se que estas perdas precisavam ser ainda menores para a fabricação de dispositivos com comprimentos maiores, como sensores baseados em interferômetro de Mach-Zehnder, por exemplo.

2.2. Materiais e métodos

2.2.1. Técnicas PECVD e RF Magnetron Sputtering

A Deposição Química a Vapor assistida por Plasma (PECVD) é uma técnica de deposição de filmes finos a partir da reação química de gases os quais contém os elementos necessários para a formação do material que compõe o filme [45]. Nessa técnica, parte da energia necessária para ativar as reações químicas é fornecida através de uma descarga elétrica gerada pela aplicação de uma diferença de potencial alternada entre dois eletrodos. A descarga elétrica quebra as moléculas gasosas que estão circulando pela câmara de deposição, gerando assim um plasma entre os eletrodos. As espécies ativas do plasma reagem quimicamente resultando na formação de um filme sólido sobre um substrato aquecido, posicionado fora da região dos eletrodos. Como há a geração de espécies ativas, não são necessárias temperaturas tão altas, sendo que a temperatura de deposição se situa, normalmente, na faixa de 200 a 300°C.

Os filmes utilizados na fabricação dos guias de onda foram depositados em um reator de plasma direto, com acoplamento capacitivo, sendo que a configuração utilizada dos eletrodos é do tipo tríodo [45]. Ademais, os eletrodos são acoplados a um gerador de potência de RF e o porta-substrato é aquecido resistivamente através de um controlador de temperatura. Uma ilustração esquemática do reator utilizado é mostrada na Figura 2.1.



Figura 2.1. Ilustração dos principais componentes do reator PECVD.

À câmara de deposição são acoplados dois sistemas de vácuo: um para limpeza inicial da câmara (alto-vácuo, da ordem de 10^{-6} Torr) e o outro para a etapa de deposição (para gerar vácuo da ordem de 30 mTorr). O sistema de alto-vácuo é composto por uma válvula gaveta e uma bomba difusora *Diffstak CR160, Edwards*. Esse sistema é utilizado para reduzir a quantidade de contaminantes, existentes na câmara antes da deposição, que possam comprometer as características dos filmes. A câmara permanece em vácuo de aproximadamente 10^{-6} Torr durante algumas horas, antes da deposição. O outro sistema de vácuo, que é utilizado na etapa de deposição para remover os gases da câmara mantendo a pressão constante, consiste em uma bomba mecânica rotatória de duplo estágio *TRIVAC-D65-B* em serie com outra bomba do tipo Roots *Ruvac-WAU-251-US*, ambas fabricadas pela *Leybold-Heraeus*.

O sistema de geração de potência de RF é composto por uma fonte RFX-600, *Advanced Energy Corp.*, operando na frequência de 13,56 MHz, e por um casador de impedâncias que se encontra acoplado a duas grades de 400 cm^2 (20 cm x 20 cm) que são os eletrodos utilizados na geração do plasma. O sistema de aquecimento é do tipo resistivo, tendo as deposições sido realizadas a 320°C [46]. A temperatura é monitorada através de um termopar tipo K, que está em contato direto com o porta-substrato. As garrafas dos gases são conectadas à câmara através de uma tubulação de aço inoxidável. O controle do fluxo dos gases é feito através de controladores de fluxo de massa (*Mass Flow Meter* da MKS). Dentro da câmara, se encontram o porta-substrato, que está na posição invertida, para evitar o acúmulo de precipitado durante a deposição, além dos dois eletrodos, como indicado na Figura 2.1.

Foram depositados filmes de oxinitreto de silício (SiO_xN_y) com diferentes composições nos guias de onda fabricados neste trabalho. Os gases utilizados para a obtenção destes filmes são: silano (SiH_4), óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio (N_2). Como demonstrado em trabalhos anteriores do GNMD [47, 48], pode-se obter filmes de oxinitreto de silício com composições que variam continuamente desde o óxido de silício (SiO_2) até o nitreto de silício (Si_3N_4) através da variação dos fluxos de N_2O e N_2 . Isso permite que seja possível obter filmes com índice de refração com qualquer valor dentro da faixa que vai do índice de refração do SiO_2 ($n=1,46$) até o índice do Si_3N_4 ($n=2,00$).

No início do atual trabalho, reproduzimos a série de deposições realizada no trabalho de mestrado de Denise Criado [47] objetivando averiguar a reprodutibilidade da composição e

índice de refração dos filmes de SiO_xN_y e concluímos que as características dos materiais são bastante reprodutíveis mesmo em deposições feitas com alguns anos de diferença. A Tabela 2.1 mostra os fluxos dos gases utilizados para cada condição de deposição, além do índice de refração, medido pela técnica de elipsometria. Estas condições de deposição são as mesmas utilizadas por Criado [47] com uma potência de RF de 200 W, e uma temperatura de 320°C. Nesta tabela é possível observar que, conforme o fluxo relativo de nitrogênio aumenta e o fluxo de óxido nitroso diminui, o índice de refração aumenta e se aproxima mais do índice do Si_3N_4 .

Tabela 2.1. Condições de deposição e índice de refração dos filmes de SiO_xN_y utilizados para a medida elipsométrica.

Código de identificação	Fluxo de N_2O (sccm)	Fluxo de N_2 (sccm)	Fluxo de SiH_4 (sccm)	Pressão (mtorr)	Índice de Refração
<u>7500</u>	75	00	30	39	$1,461 \pm 0,003$
<u>5322</u>	53	22	30	38	$1,476 \pm 0,004$
<u>3045</u>	30	45	30	38	$1,551 \pm 0,003$
<u>1560</u>	15	60	30	35	$1,656 \pm 0,005$
<u>0075</u>	0	75	30	34	$1,919 \pm 0,010$

Filmes de oxinitreto de titânio (TiO_xN_y) com diferentes composições foram utilizados como 1ª camada antirressonante dos guias de onda ARROW fabricados. A deposição desses filmes foi feita através da técnica de *sputtering*. Esta técnica é baseada em um processo físico em que átomos são arrancados fisicamente de um alvo, pelos íons de um plasma, o qual é formado na região próxima à do alvo. Este alvo é formado pelo material a ser depositado, em forma sólida (no caso do *sputtering* reativo, este material não é depositado diretamente, mas reage com outras espécies presentes no plasma formando o material a ser depositado). Na deposição dos filmes de TiO_xN_y , tal como foi feita, utiliza-se um alvo de titânio (Ti), e o plasma é de argônio (Ar). Além do argônio, utilizam-se os gases oxigênio e nitrogênio nessa deposição, de forma que o titânio que é ejetado do alvo reage com os mesmos formando o TiO_xN_y [49].

No caso do *sputtering* RF uma fonte de RF é utilizada para gerar um plasma entre o alvo e o porta amostras. O campo elétrico gerado entre o alvo e a parte externa do *torus* (fonte de *sputtering*, mostrada na Figura 2.2b) ioniza o gás de trabalho que no caso é o argônio, gerando elétrons. Devido à diferença de massa entre os elétrons e os íons, o campo elétrico é suficiente para fazer com que os primeiros atinjam o alvo, que está conectado ao sinal de RF,

durante o semi-ciclo positivo do sinal de RF (Figura 2.2c). O alvo acumula um excesso de cargas negativas e, com isso, a região do plasma próxima ao alvo têm um acúmulo de íons (região de bainha). Nesta região aparece uma diferença de potencial (tensão de auto-polarização) constante entre o alvo e o plasma que acelera os íons de argônio em direção ao alvo. Esses íons atacam o alvo e removem fisicamente (pulverização catódica – *sputtering*) átomos de Ti, que reagem com o oxigênio e o nitrogênio presentes na câmara. Além disso, existe um ímã permanente na região abaixo do alvo que é utilizado para fazer com que o plasma seja mais uniformemente confinado na região entre o alvo e o porta-substrato, daí o nome *magnetron sputtering*.

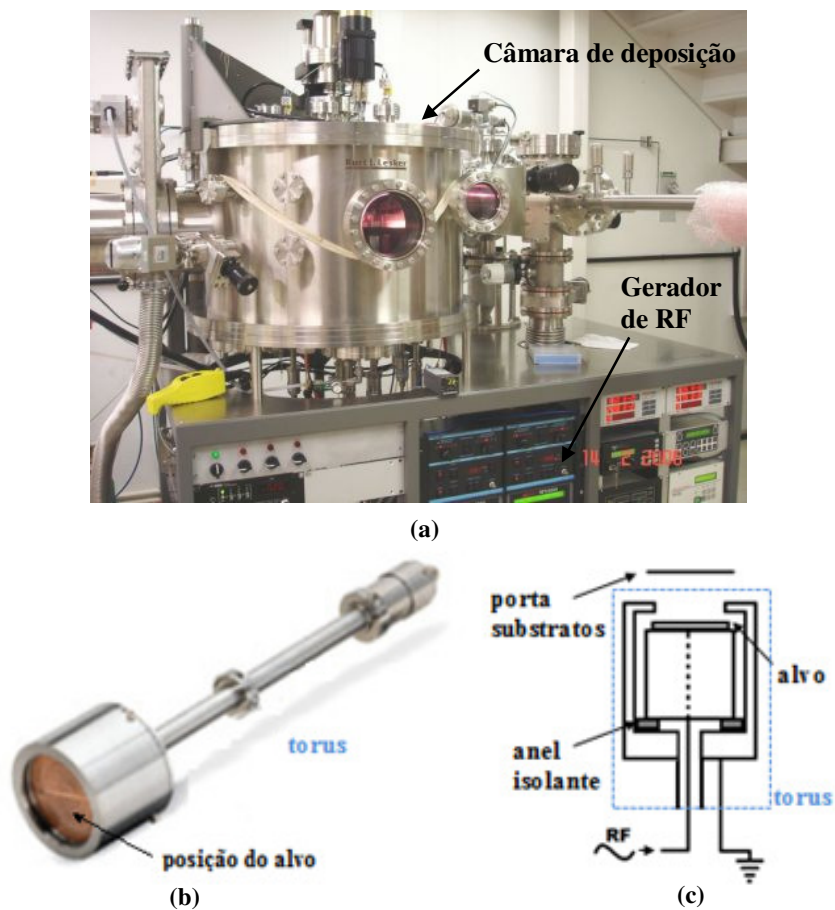


Figura 2.2. Fotografia da câmara de *sputtering* (a), fotografia de um *torus* de *sputtering* (b) e ilustração simplificada da seção transversal do *torus* e porta amostras, que têm formatos cilíndricos com diâmetros de aproximadamente 4 polegadas (c).

No processo utilizado, tanto o porta-substrato como o alvo têm formatos circulares com diâmetros de 4 polegadas e ficam separados por uma distância de 5 cm. Assim como no PECVD, a câmara é mantida em alto vácuo antes da deposição por algumas horas, antes do

processo de deposição, para realizar o processo de limpeza. A inserção de gases neste equipamento também é feita através de controladores de fluxo de massa e a deposição é feita à temperatura ambiente.

A Tabela 2.2 mostra os fluxos de N₂ e O₂ utilizados na deposição dos filmes de TiO_xN_y, bem como as percentagens relativas de titânio, oxigênio e nitrogênio presentes nos filmes, medidas através da técnica de Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS*), além dos índices de refração dos filmes. Como se pode ver na tabela, foram utilizados TiO_xN_y depositados com quatro diferentes fluxos de N₂ e O₂. O fluxo de Ar foi mantido em 60 sccm, a pressão na câmara em 1 mtorr e a potência de RF em 150W, em todos os casos. É importante destacar que o estudo que levou à obtenção dessas condições de deposição além das medidas das características composicionais dos filmes de TiO_xN_y foi realizado anteriormente, em um trabalho paralelo desenvolvido no GNMD por Albertin [49].

Tabela 2.2. Composição dos filmes de TiO_xN_y e índice de refração (n) para os diferentes fluxos de N₂ e O₂ [49].

Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de O ₂ (sccm)	Ti (at.%) (± 2)	O (at.%) (± 2)	N (at.%) (± 2)	Índice de refração (±,002)
30	10	31	66	3	2,317
25	15	33	66	1	2,446
15	25	28	65	7	2,555
0	40	33	65	2	2,836

2.2.2. Processo de fabricação de guias de onda ARROW

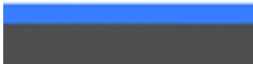
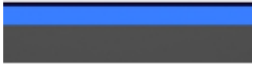



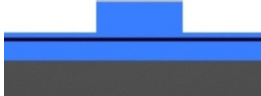


As principais etapas do processo de fabricação de guias ARROW são ilustradas na Tabela 2.3. Os guias de onda foram fabricados sobre lâminas de silício do tipo P, de 4 polegadas de diâmetro, com orientação cristalográfica <100> e com resistividade de 3-10 ohm.cm. As lâminas são normalmente cortadas em pedaços quadrados de uma por uma polegada, antes da realização da limpeza inicial.

A limpeza química inicial das lâminas de silício consiste em quatro etapas. A primeira etapa é a limpeza ‘piranha’ (solução de 4H₂SO₄ + 1H₂O₂, em volume) por 10 minutos à 80°C, a segunda é a limpeza padrão 1 comumente usada em microeletrônica (RCA1, solução de 1NH₄OH + 1H₂O₂ + 4H₂O(DI) , em volume) por 10 minutos à 70°C e a terceira limpeza é a limpeza padrão 2 (RCA2, solução de 1HCl + 1H₂O₂ + 4H₂O(DI), em volume) por 10 minutos à 70°C. A última etapa de limpeza é a remoção do óxido nativo em solução de decapante lento

de vidro (DLV, solução de 4HF + 25 NH₄F, em volume) por 15 segundos. Entre cada uma das etapas é realizado um enxágue em água deionizada por dez minutos.

Em alguns estudos realizados neste trabalho, etapas diferentes das descritas na **Tabela 2.3** foram utilizadas, como no caso dos guias pedestal e nos guias ocos, que serão discutidos nas seções 2.3 e 2.4 respectivamente.

Tabela 2.3. Descrição sucinta do processo de fabricação da maioria dos guias de onda ARROW.

ETAP	Ilustração	Descrição
(a)		Camada antirressonante inferior – Filmes de SiO ₂ com espessuras de 2 μm obtidos por crescimento térmico em ambiente úmido à 1200° C sobre uma lâmina de silício cristalino tipo p <100> e resistividade 3-10 ohm-cm.
(b)		Primeira camada antirressonante – Filmes de SiO _x N _y no caso do estudo da espessura da camada ARROW e filmes de TiO ₂ e TiO _x N _y nos demais casos.
(c)		Núcleo – Filmes de 4 μm de SiO _x N _y depositados por PECVD (condições de deposição correspondentes aos códigos 7500 e 5322 na Tabela 2.1).
(d)		Material de mascaramento – Deposição do cromo por RF <i>magnetron sputtering</i> . Para teste de material de mascaramento utilizou-se níquel pela técnica de <i>electron-beam</i> .
(e)		Fotolitografia de contato utilizando fotorresiste AZ-1518 (2μm), ou AZ-4620 (6μm) no caso do teste da utilização de resiste como máscara. Esta etapa é seguida pela corrosão úmida do cromo em solução de nitrato cérico amoniacal.
(f)		Corrosão por plasma RIE utilizando os gases CHF ₃ e O ₂ com diferentes pressões e temperaturas.
(g)		Remoção do cromo em solução de nitrato cérico amoniacal.
(h)		Cobertura – Deposição de ~ 2 μm de óxido de silício depositado por PECVD (condição de deposição correspondente ao código 7500 na Tabela 2.1).

(a) Segunda camada antirressonante (inferior)

Ao contrário do que era feito em trabalhos anteriores (mestrado), optou-se por utilizar um óxido de silício (SiO₂) crescido termicamente em forno de oxidação, em ambiente úmido,

pelo fato de o mesmo apresentar uma homogeneidade em espessura ao longo da amostra muito maior do que o óxido depositado por PECVD. De fato, enquanto o erro na espessura do óxido térmico é de 1%, o erro na espessura do óxido PECVD pode chegar a 8%, o que indica uma variação de espessuras relativamente grande ao longo da lâmina.

A espessura da camada antirressonante inferior dos guias fabricados foi em torno de $2,10 \pm 0,02 \mu\text{m}$, que é aproximadamente metade da espessura utilizada para o núcleo. Esta relação de espessuras (segunda camada ARROW com metade da espessura do núcleo) é a que minimiza as perdas para o substrato de silício [13]. As medidas de espessura foram feitas através da técnica de perfilometria, sendo que costuma-se fazer três medidas por lâmina, em posições diferentes ao longo da mesma. O índice de refração medido por elipsometria para o óxido térmico resultou ser $1,460 \pm 0,001$.

(b) Primeira camada antirressonante (superior)

O material utilizado para a primeira camada antirressonante na maioria dos guias fabricados foi o TiO_xN_y . De fato, foi feito um estudo utilizando diferentes composições deste material para avaliar qual leva a menores perdas. Para isso, todos os tipos de TiO_xN_y apresentados na Tabela 2.2 foram utilizados na fabricação de guias. As espessuras desses filmes foram projetadas para que fossem compatíveis com as espessuras de antirressonância calculadas através de uma rotina baseada no método de matrizes de transferência (TMM), que foi implementada durante o nosso trabalho de mestrado, e é descrita em detalhe em nossa dissertação [13]. Estas espessuras são as que permitem o mínimo de perdas para o substrato de silício.

Como um exemplo, na Figura 2.3a é mostrada a distribuição da componente E_y do campo elétrico correspondente ao modo fundamental da polarização TE, ao longo da seção transversal de um guia ARROW com camada antirressonante de TiO_2 , calculada através do método TMM. Na Figura 2.3b é mostrado o gráfico da atenuação (em dB/cm), em função da espessura da primeira camada ARROW, para os três primeiros modos da polarização TE, também calculada através da rotina mencionada.

Como se pode observar, as atenuações dos modos superiores são décadas maiores que a do modo fundamental (operação pseudo-monomodo, ou monomodo virtual). A atenuação do modo fundamental é uma função periódica da espessura da primeira camada antirressonante, possuindo valores mínimos de perdas para certas espessuras. Além disso, uma pequena variação na espessura, nessa região de mínimas perdas, não leva a um aumento muito

grande na atenuação, ou seja, há certa tolerância com relação aos parâmetros de fabricação. Dessa forma, as espessuras dos filmes de TiO_xN_y utilizados na fabricação da primeira camada antirressonante foram projetadas para satisfazer a condição de antirressonância (condição de mínimas perdas) ilustrada no gráfico da Figura 2.3b.

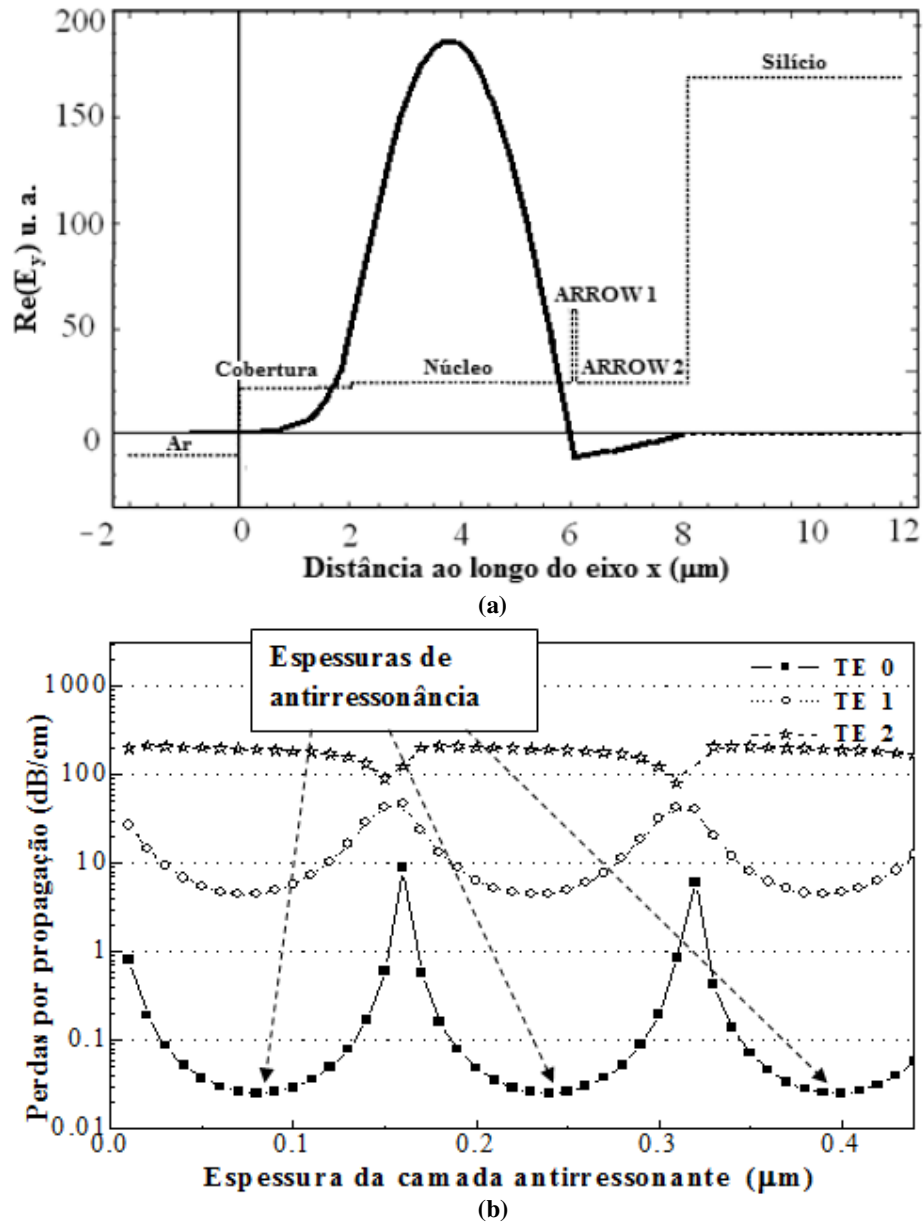


Figura 2.3. Distribuição da parte real da amplitude do campo elétrico, calculada através do método TMM, em função da posição para o modo TE0 (perfil do índice de refração é ilustrado em linha pontilhada) (a) e atenuação (em dB/cm) em função da espessura da primeira camada ARROW, para os três primeiros modos da polarização TE (b).

Além da utilização de diferentes TiO_xN_y , foi realizado um estudo da espessura da camada antirressonante. Para este estudo, foi necessária a utilização de espessuras maiores do que a espessura do primeiro período de antirressonância (90 nm na Figura 2.3b). Inicialmente, houve a tentativa de se fazer isso com filmes de TiO_xN_y , mas não foi possível depositar filmes com espessuras maiores do que 200 nm deste material. A razão para isto é que o *stress* mecânico destes filmes que, pelo fato de os mesmos terem sido depositados sobre 2 μm de óxido térmico, levou os filmes a trincarem. Por esta razão, filmes de SiO_xN_y com espessuras diferentes foram utilizados como primeira camada antirressonante. Como estes filmes precisam ter altos índices de refração para que a estrutura apresente alta refletância, a condição **0075** da Tabela 2.1 foi utilizada.

(c) Núcleo

Filmes de SiO_xN_y com espessura $4,01 \pm 0,19 \mu m$ e índice de refração de $1,461 \pm 0,003$ (código de identificação **7500** na Tabela 2.1) foram utilizados nos guias de onda onde não foi depositado nenhum material de cobertura. A razão para isto é que para que os guias ARROW tenham operação pseudo-monomodo (onde os modos superiores têm perdas muito altas e acabam se perdendo nos primeiros milímetros dos guias) o índice de refração do núcleo tem de ser próximo do índice da segunda camada antirressonante [13]. Como será visto, nas últimas etapas do atual trabalho foi necessário desenvolver dispositivos com cobertura para poder fabricar um sensor baseado no interferômetro de Mach-Zehnder, já que nestes sensores é necessário que um dos braços esteja exposto ao meio externo e o outro não esteja. Para este fim utilizou-se o polímero polidimetilsiloxano (PDMS) cujo índice de refração é 1,410 e, portanto, menor do que o do óxido de silício.

(d) Material de mascaramento

O material de mascaramento que temos utilizado é o cromo depositado por *sputtering RF* no mesmo equipamento utilizado para obter os filmes de TiO_xN_y . As condições de deposição deste material podem ser vistas na primeira linha da Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Condições de deposição e espessuras dos filmes de Cr e liga NiCr.

Código	Pressão (mtorr)	Potência RF (W)	Fluxo de Ar (sccm)	Corrente sputt. (A)	Tensão de sputt. (V)	Espessura (nm)
<i>Cr</i>	1,5	70	10	-	-	400
<i>NiCr</i>	0,75	-	-	0,2	26	70

Filmes com espessura de 400 nm são depositados após a deposição do núcleo e a definição da geometria dos guias nestes filmes é feita após a etapa de litografia, pela transferência da geometria do fotorresiste por corrosão úmida em solução de nitrato cérico amoniacal e ácido acético. Desta forma o cromo fica com o mesmo formato do padrão que é fotolitografado, como ilustrado na Tabela 2.3e.

Neste trabalho também fizemos um estudo do material de mascaramento utilizando diferentes materiais na tentativa de melhorar as perdas por espalhamento devido à rugosidade das paredes laterais dos guias de onda. Neste estudo, utilizamos o fotorresiste AZ-4620, que quando depositado a 3000 rpm no *spinner* tem espessura aproximada de 6 μm , fazendo um processo de recozimento para que o mesmo pudesse suportar um maior tempo de corrosão por plasma. O fotorresiste SU8, que pode ser depositado com espessuras maiores e filmes de liga níquel-cromo (80% Ni e 20% Cr) também foram testados para este fim. A liga de níquel-cromo apresentou maior seletividade do que os filmes de cromo, mas não resultou em paredes menos rugosas como será mostrado mais adiante. Este último material também foi depositado pela técnica de *sputtering*,

(e) Fotolitografia

Fotolitografia padrão foi utilizada para a definição do cromo que serviu de máscara mecânica para os guias de onda. Além disso, como mencionado, os fotorresistes AZ-1518 e SU8 foram testados diretamente como material de mascaramento para os guias de onda. O processo de litografia destes dois resistes será descrito sucintamente a seguir. A Tabela 2.5 mostra as etapas do processo de aplicação, exposição e revelação do fotorresiste AZ-1518.

Tabela 2.5. Resumo do processo de deposição, exposição e revelação do fotorresiste AZ-1518.

Etapa:	Descrição:
Deposição por spin-coating	Aplicação do fotorresiste utilizando <i>spinner</i> com rotação de 3000 rpm por 30 segundos (~2 μm)
Pre-bake	20 minutos a 80°C em estufa para evaporação do solvente do fotorresiste
Exposição	Exposição por 10 segundos de luz UV na alinhadora MJB3 (<i>Karl Suss</i>)
Pós-bake	30 minutos a 100°C no forno para ativar reação nas regiões expostas à luz UV
Revelação	Aproximadamente 1 minuto no revelador de <i>AZ 351 Developer</i>
Hard bake	60 min a 180°C em estufa (somente no teste de utilização do resiste como máscara)

Este fotorresiste, ao contrário do SU8, é um fotorresiste positivo onde a região sensibilizada pela luz é removida na revelação. Dessa forma, as regiões que ficam escondidas pelas geometrias da fotomáscara são reproduzidas no fotorresiste após a revelação.

A Tabela 2.6 mostra um resumo do processo de aplicação, exposição e revelação do fotorresiste SU8, que foi realizado com o auxílio de um aluno de doutorado do Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP [51]. Nesse processo, a etapa de *Soft bake* tem o propósito de evaporar o solvente e tornar o fotorresiste mais denso e a etapa de Pós *bake* serve para que ocorra a reação química que faz com que as regiões que foram expostas à luz ultravioleta, não sejam removidas pelo revelador. O *Hard bake* é opcional e em nosso caso foi utilizado na tentativa de tornar o fotorresiste mais denso e resistente ao plasma, na definição das paredes laterais dos guias de onda.

Tabela 2.6. Resumo do processo de deposição, exposição e revelação do fotorresiste SU-8.

Etapa:	Descrição:
Deposição por <i>spin-coating</i>	Aplicação do fotorresiste. O spinner atinge a rotação de 3000 rpm em duas etapas: 1^a - rampa de 100 rpm/s até 500 rpm ; 2^a - rampa de 300 rpm/s até 3000 rpm
<i>Soft bake</i>	2 minutos a 65°C (hot-plate) seguidos por 5 minutos a 95°C para evaporar solvente.
Exposição	Exposição por 10 segundos na alinhadora MJB3 (<i>Karl Suss</i>)
Pós <i>bake</i>	1 minutos a 65°C seguidos por 2 minutos a 95°C no forno
Revelação	50 segundos a 1 minuto no revelador de SU-8
<i>Hard bake</i>	30 min a 250°C (estufa)

Uma máscara fotolitográfica foi projetada por nós utilizando o software Autocad para a fabricação dos guias de onda deste trabalho. Esta máscara contém guias (linhas) retas com diferentes larguras (de 1 a 150 μm), guias curvos com diferentes larguras e raios de curvatura, interferômetros de Mach-Zehnder entre outras geometrias. Sua fabricação foi feita no Centro de Tecnologia de Informação Renato Archer (CTI), em Campinas. Esta máscara tem a dimensão de cinco por cinco polegadas, dividida em quatro quadrantes que são mostrados no Apêndice A.

(f) Corrosão por plasma (*Reactive Ion Etching - RIE*)

Após a litografia e definição da máscara de cromo, as dimensões laterais dos guias foram definidas através de uma corrosão por plasma RIE, utilizando os gases CHF₃ e O₂. As condições utilizadas na corrosão por RIE são mostradas abaixo, na Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Condições de corrosão por RIE com plasma de CHF₃ e O₂

Código	Gases	Pressão (mtorr)	Fluxo de CHF ₃ (sccm)	Fluxo de O ₂ (sccm)	Potência (W)
<i>RIE 1</i>	CHF ₃ e O ₂	100	40	40	200
<i>RIE 2</i>	CHF ₃	100	40	-	200
<i>RIE 3</i>	CHF ₃ e O ₂	<u>50</u>	40	40	<u>100</u>

Com relação à profundidade de corrosão, uma das metas para este trabalho era a de se fazer um estudo empírico da profundidade de corrosão para avaliar a altura de *rib* que leva a menores perdas. Para isso, foram fabricados guias com profundidades de *rib* de aproximadamente 25, 45, 70, 85 e 100% da espessura total do núcleo.

(g) Remoção do cromo

Após a corrosão por plasma, o cromo é totalmente removido da superfície da lâmina em solução de nitrato cérico amoniacal e ácido acético. Em seguida ocorre a limpeza e caracterização dos guias ou a deposição da cobertura dependendo do caso.

(h) Deposição da cobertura dos guias de onda

A princípio considerou-se a utilização do SiO₂ PECVD (condição 7500, na Tabela 2.1) com índice de refração $n = 1,461$ para a cobertura dos guias de onda. Neste caso teria sido necessário utilizar um núcleo com índice de refração um pouco maior do que o do SiO₂ para que ocorresse reflexão interna total na interface entre núcleo e cobertura. O SiO_xN_y com o código 5322 na Tabela 2.1 era um candidato para este fim, mas constatou-se que ao fazer guias com este material o número de defeitos devido a precipitação de partículas sobre o material durante a deposição era maior, fazendo com que uma quantidade muito grande de guias ficassem comprometidos após a litografia. Por fim, pelas razões mencionadas, utilizou-se o polímero polidimetilsiloxano (PDMS) cujo índice de refração é 1,410 e, portanto, menor do que o do óxido de silício.

(i) Lixamento e polimento

Para fazer com que as superfícies de entrada e saída dos guias ficassem planas e livres de rugosidades, utilizou-se um processo de lixamento e posterior polimento dessas superfícies. Para isso, essas lâminas foram inicialmente embutidas em resina acrílica, como mostrado na Figura 2.4. Em seguida, ambas as faces expostas foram lixadas e em seguida polidas. O lixamento foi feito através de máquinas lixadeiras e lixas d'água. O polimento foi feito utilizando uma politriz (modelo MINIMET 1000), fabricada pela *Buehler*, sendo que, inicialmente, foi feito um polimento grosseiro, com uma pasta com grãos de diamante de 1 μm de diâmetro, e, em seguida, um polimento com uma suspensão com grãos de diamante de 0,1 μm de diâmetro.

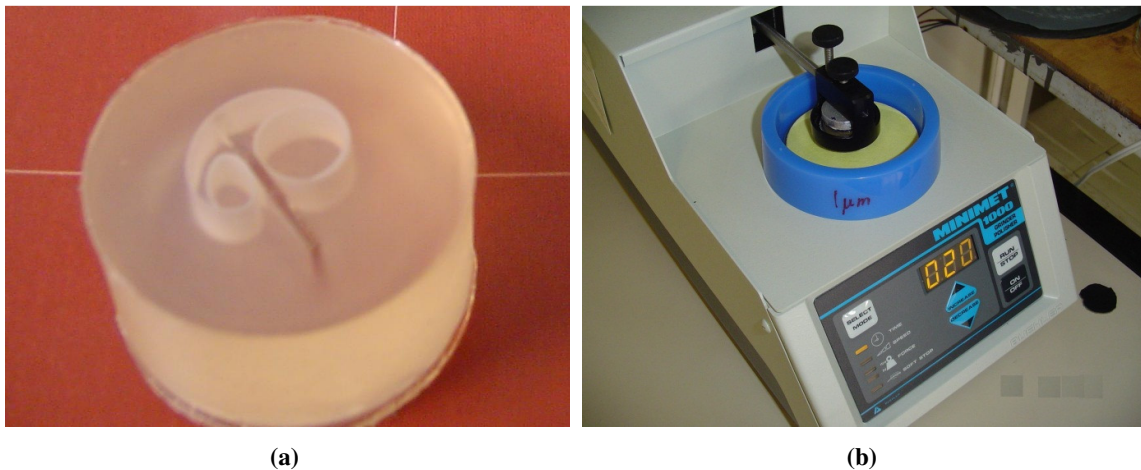


Figura 2.4. Lâmina de silício embutida no acrílico (a) e Politriz utilizada para o polimento (b).

Após esse processo, o acrílico foi removido com acetona, e as lâminas, limpas com a solução de piranha. Este processo de lixamento foi feito na maioria dos estudos realizados neste trabalho.

2.3. Processo de Fabricação de Guias ARROW pedestal

Neste trabalho, uma alternativa para a fabricação de guias com baixas perdas foi proposta e investigada [52]. A ideia é bastante simples e consiste em um método de fabricação alternativo para os guias de onda, onde a corrosão para a definição das paredes laterais é realizada antes da deposição do núcleo do guia de onda como mostrado na Figura

2.5. Um método de fabricação semelhante foi proposto e utilizado para a fabricação de guias com núcleos líquidos por Lunt et al. [53], mas segundo o nosso conhecimento, a utilização deste método para fabricar guias com núcleos sólidos não havia sido feita antes. Nesse processo a corrosão por plasma é feita após o crescimento térmico do SiO_2 utilizado como segunda camada antirressonante. Além disso, parte do substrato de silício é corroída como pode ser observado na figura. Três diferentes alturas de pedestal ‘h’ foram fabricadas $h = 2,5, 3,5$ e $4,5 \mu\text{m}$, e as larguras de guia variaram de 2 a $20 \mu\text{m}$. Outro parâmetro mostrado na figura é a largura lateral ‘ w_L ’ que corresponde ao aumento de largura em cada lado do pedestal devido à deposição do núcleo.

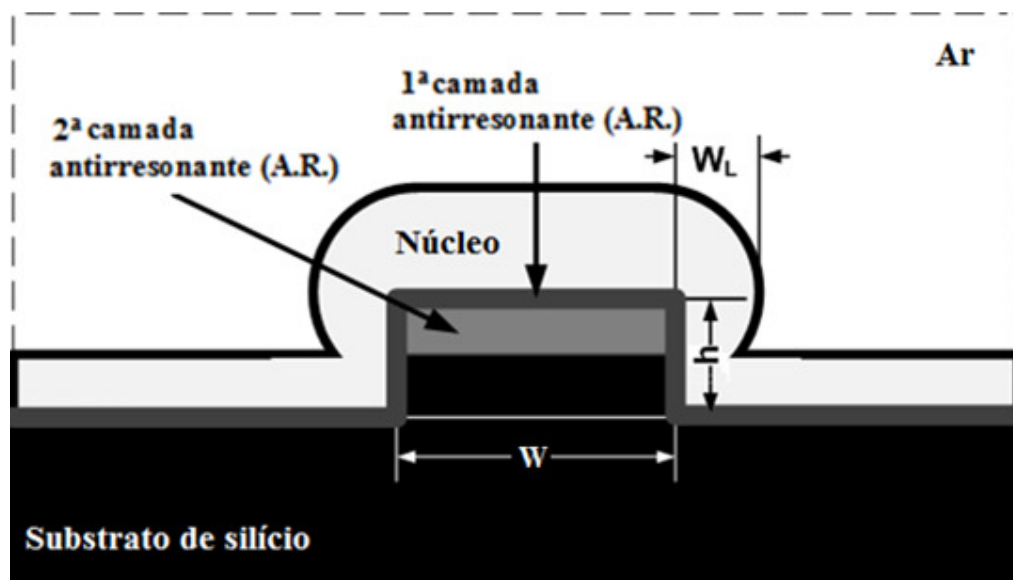


Figura 2.5. Ilustração da geometria dos guias de onda do tipo pedestal fabricados nesta etapa do trabalho. Foram utilizados valores de $h = 2,5, 3,5$ e $4,5 \mu\text{m}$.

A Figura 2.6 ilustra o processo de fabricação dos guias ARROW pedestal. A primeira etapa é o crescimento térmico de $2 \mu\text{m}$ de SiO_2 sobre o substrato de silício. Após esta etapa os pedestais são definidos com a corrosão por plasma de CHF_3 e O_2 utilizando máscara de cromo, com as profundidades mencionadas (Figura 2.6c, ‘d’ e ‘e’). Em seguida, em algumas lâminas foi feita uma etapa adicional de corrosão isotrópica de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ do substrato de silício. A corrosão isotrópica do silício é feita utilizando apenas o gás SF_6 o que garante que a corrosão não ocorra somente na direção vertical, como acontece quando da utilização do gás oxigênio.

Após as etapas de corrosão é feita a deposição da primeira camada ARROW (TiO_xN_y) e o núcleo (SiO_2 -PECVD) (Figura 2.6f e 'g'). A etapa de corrosão isotrópica faz com que o substrato de silício fique com a forma ilustrada pela linha pontilhada na Figura 2.6g, pois a corrosão com SF_6 ocorre nas laterais com uma taxa similar à taxa da corrosão na vertical. O objetivo deste passo era avaliar se a remoção de parte do substrato de silício da região que fica em baixo do guia melhoraria o desempenho em termos de perdas por propagação, já que o silício possui um alto índice de refração e absorbância.

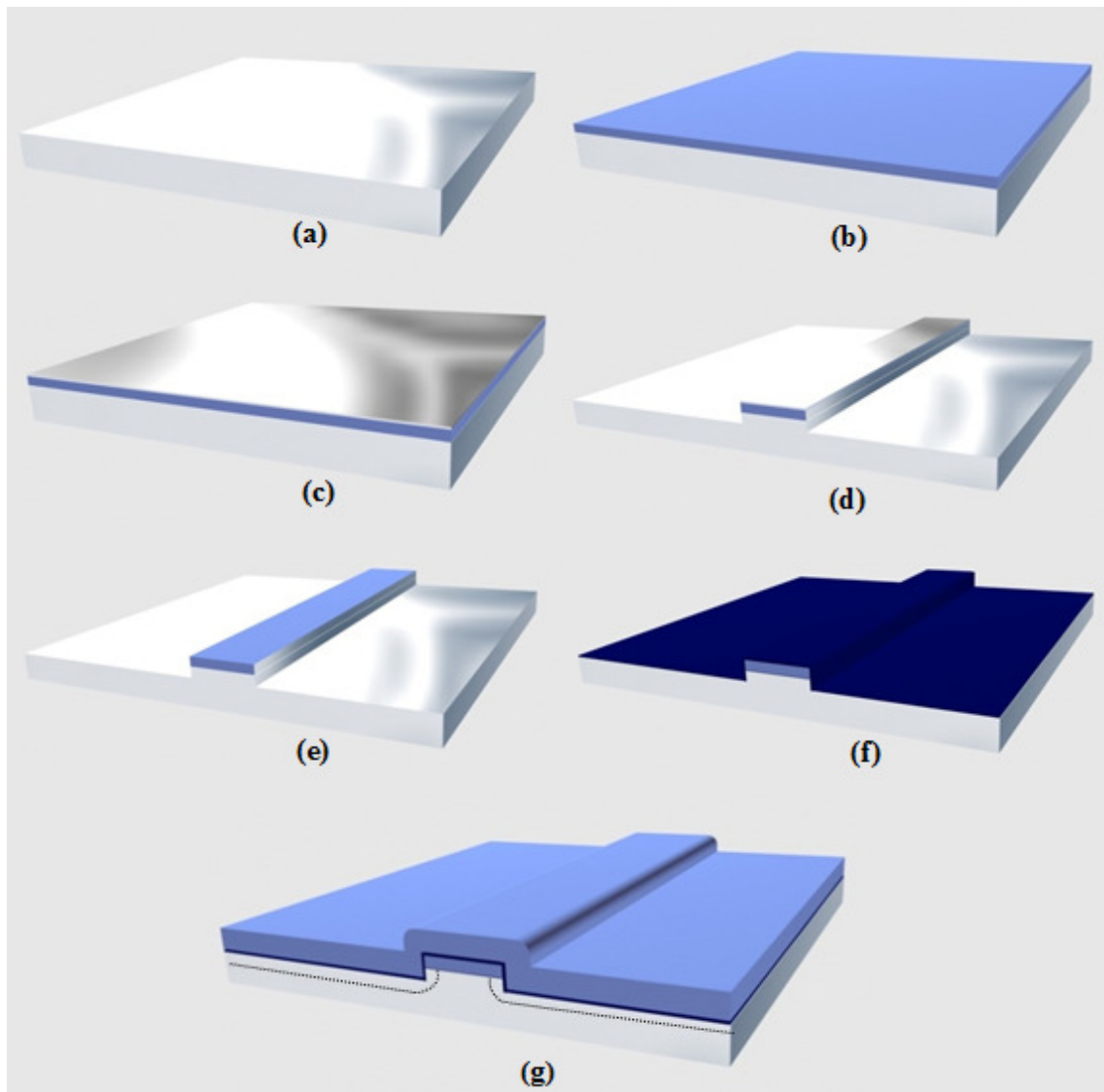


Figura 2.6. Ilustração do processo de fabricação dos guias ARROW tipo pedestal: substrato de silício (a); deposição da 2ª camada ARROW (b); deposição de cromo (c); litografia, definição da máscara de cromo e corrosão do *rib* (d); remoção do cromo (e); deposição da 1ª camada ARROW (f); deposição do núcleo (g).

2.4. Processo de Fabricação de Guias ARROW com núcleos Ocos

Além de guias *rib* ARROW e pedestal, foram fabricados guias de onda com núcleo oco usando fotorresiste convencional (AZ-4620) como material sacrificial. A Figura 2.7 ilustra o processo de fabricação dos guias com núcleo oco a partir de lâminas de silício monocristalino (Figura 2.7a). Inicialmente são depositadas as camadas antirressonantes inferiores: o SiO_2 PECVD com 2 μm de espessura e o Si_3N_4 com 100 nm de espessura depositados à 320° C (Figura 2.7b). A etapa de fotolitografia foi feita com linhas de 20 a 100 μm de largura e 2,5 cm de comprimento utilizando fotorresiste com aproximadamente 6 μm de espessura (Figura 2.7c).

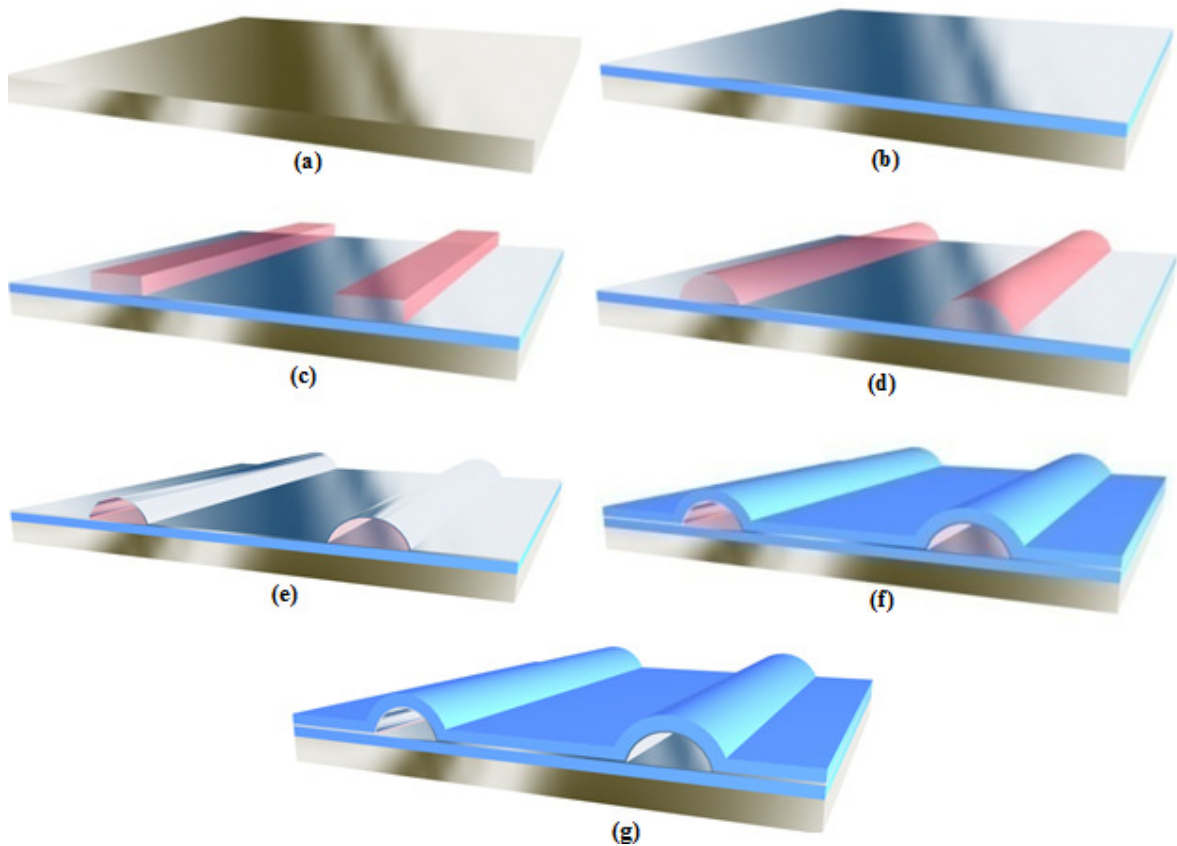


Figura 2.7. Ilustração do processo de fabricação dos guias ocos: substrato de silício mono-cristalino (a). Dupla camada de filmes PECVD depositados à 320 °C, sendo o de baixo um filme de SiO_2 com 2 μm de espessura e o de cima um filme de Si_3N_4 com 100 nm de espessura (b). Fotolitografia (c). Escoamento térmico do fotorresiste (d). Camadas ARROW superiores: filme de Si_3N_4 com 100 nm de espessura depositado à 100°C (e) e filme de SiO_2 com 2 μm de espessura depositado à mesma temperatura (f). Remoção do fotorresiste (g).

A Figura 2.7d ilustra o escoamento térmico do fotorresiste. Este escoamento ocorre durante a etapa de aquecimento que precede à deposição do Si_3N_4 . Além disso, devido à utilização do fotorresiste AZ-4620 como material sacrificial, foi necessário desenvolver um processo de deposição dos filmes de Si_3N_4 e de SiO_2 por PECVD a 100°C , pois se este fotorresiste for exposto a temperaturas superiores a esta, sofre endurecimento e até carbonização, o que não permite a sua remoção. Isto será discutido em maior detalhe no capítulo quatro, onde os resultados da caracterização destes guias são apresentados.

Após a fotolitografia, é feita a deposição PECVD da camada ARROW superior de Si_3N_4 com 100 nm de espessura, à 100°C (Figura 2.7e) seguida da deposição da camada de SiO_2 com 2 μm , também à 100°C (Figura 2.7f). A última etapa do processo de fabricação é a remoção do fotorresiste. Para garantir que as partes superiores dos guias não quebrassem esta etapa foi feita em acetona de forma lenta, sem agitação mecânica e nem utilização de altas temperaturas.

2.5. Caracterização óptica

2.5.1. Análise Modal

Para a análise modal dos guias de onda utiliza-se a montagem ilustrada na Figura 2.8. Uma objetiva (40x), é utilizada, junto com uma câmera CCD para se capturar a imagem da intensidade de luz na saída dos guias de onda de diferentes larguras. A objetiva é alinhada aos guias através de um micro-posicionador. A câmera CCD é montada sobre uma base deslissante para que se possa encontrar o foco.

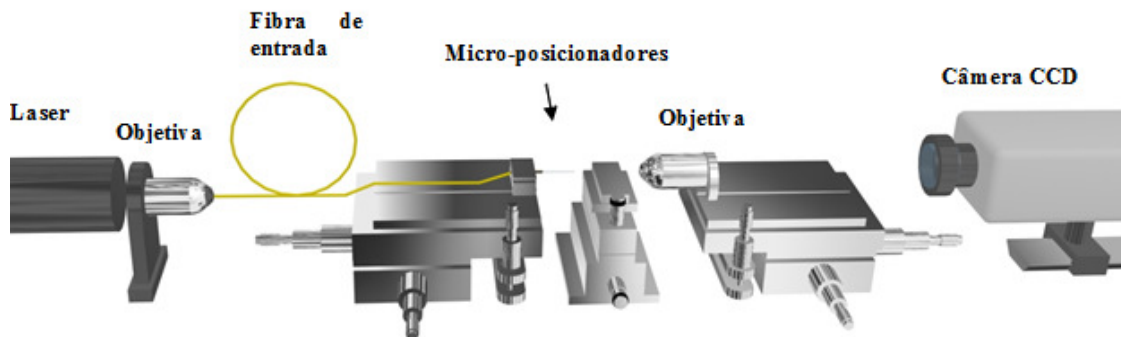


Figura 2.8. Representação esquemática da montagem utilizada para fazer a análise modal dos guias de onda.

2.5.2. Medidas de atenuação

Para realizar as medidas de atenuação dos guias fabricados utilizou-se uma técnica que consiste em utilizar uma câmera do tipo Charged Coupled Device (CCD) para capturar imagens a partir de uma vista superior da intensidade de luz espalhada pelos guias de onda. A montagem experimental é ilustrada na Figura 2.9a.

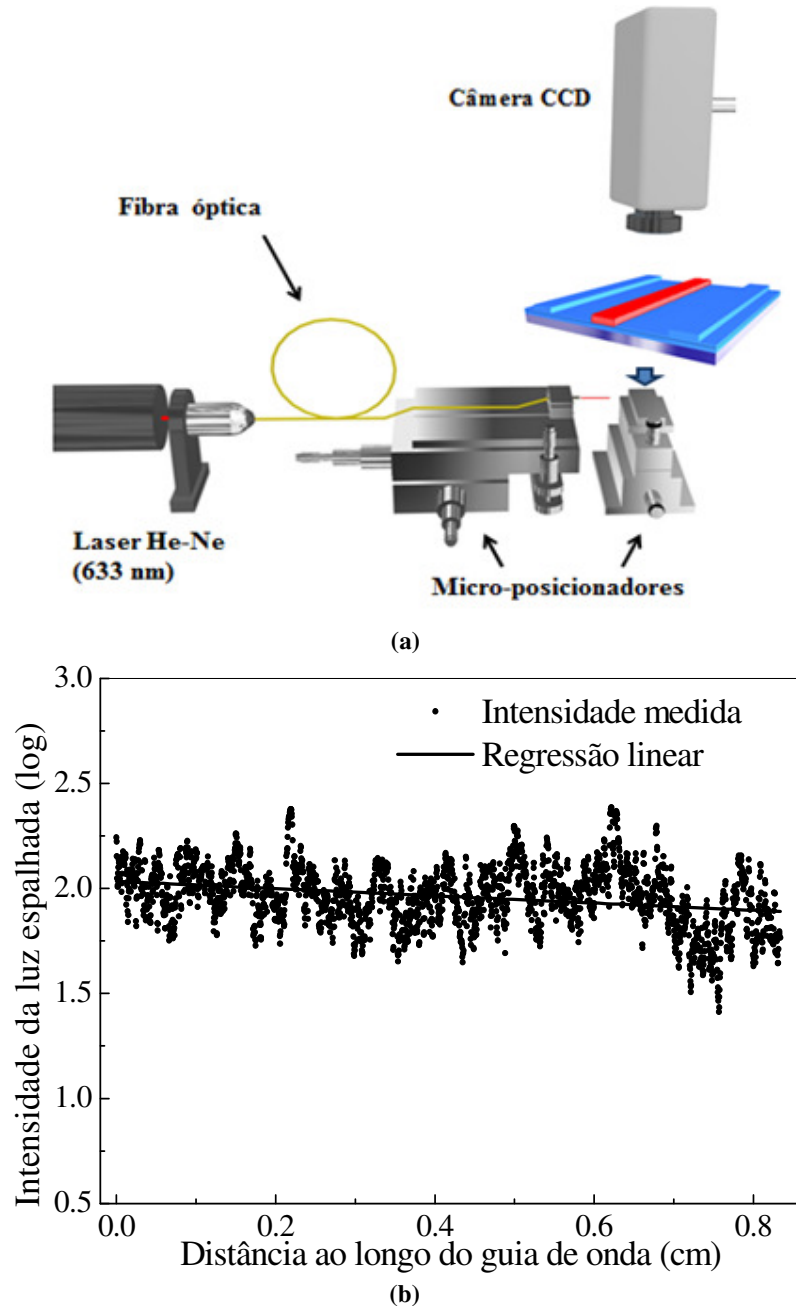


Figura 2.9. Representação esquemática da montagem utilizada na medida de atenuação pela técnica de vista superior (a) e gráfico da intensidade luminosa em função da distância ao longo do guia de onda (b).

A luz de um laser de He–Ne laser (632,8 nm) é inserida numa fibra óptica com núcleo de 4 μm diâmetro, através de uma objetiva de microscópio (20x), para depois ser inserida em uma das faces polidas do guia de onda. Embora não seja mostrado nesta figura, um microscópio óptico foi utilizado junto com a câmera CCD para realizar a captura das imagens. As imagens capturadas são utilizadas para fazer um gráfico da intensidade de potência de luz espalhada, em escala logarítmica, em função da distância. Na Figura 2.9b, é mostrado um desses gráficos. As perdas são então calculadas a partir do valor da inclinação da curva obtida. Deste ponto em diante, chamaremos essa técnica de técnica de vista superior. Esta medida é baseada na consideração de que a intensidade de luz espalhada, pela superfície do guia de onda, é proporcional à intensidade de luz guiada. Trata-se de uma boa consideração se a superfície dos guias for razoavelmente regular [50].

3. FABRICAÇÃO DE GUIAS DE ONDA EM TECNOLOGIA DE SILÍCIO: ANTECEDENTES E ESTADO DA ARTE

Este capítulo trata dos antecedentes e da revisão bibliográfica relacionada com o aprimoramento do processo de fabricação de guias de onda fabricados com materiais dielétricos sobre silício. São discutidos os materiais de mascaramento, o processo de formação dos filmes e métodos utilizados para diminuir a rugosidade das paredes laterais com o objetivo de reduzir as perdas por propagação.

3.1.1. Rugosidade nas paredes laterais de guias de onda

Há uma quantidade razoável de artigos na literatura que tratam sobre a corrosão por plasma e os diferentes materiais de mascaramento que podem ser usados para a definição de paredes verticais tanto para MEMs (*Micro-electro-mechanical Devices*) como para dispositivos ópticos.

Bhardwaj et al. [54] fazem um resumo interessante dos materiais de mascaramentos mais utilizados, apontando vantagens e desvantagens. Nesse artigo, os principais tipos de materiais discutidos são: fotorresisteste, silício poli e metais. A utilização de fotorresistes permite conseguir seletividades de até 6:1 (taxa de corrosão do material a ser corroído com relação à taxa de corrosão do material de mascaramento) para o SiO₂ PECVD, com a utilização dos gases C₄F₈ (sendo possível a utilização de outro gás de flúor e carbono, como CHF₃, CF₄) e H₂. Por outro lado, se o O₂ é utilizado ao invés do H₂, a seletividade diminui com relação ao fotorresiste. A corrosão utilizando o silício poli ou amorfo como máscara, que pode ser depositado por LPCVD, é feita também com a utilização do gás H₂, assim como no caso do fotorresiste, objetivando obter altas seletividades. Neste caso, a seletividade é tanto maior quanto maior a concentração deste gás e seletividades de até 30:1 são obtidas desta forma [54].

No caso da corrosão utilizando metais como máscara, a escolha do metal é feita baseando-se no quão inerte é o metal com relação à reação com o agente químico da corrosão, que no nosso caso é o elemento Flúor (CHF₃). Nesse sentido é sugerido que os metais que menos reagem com este elemento são o níquel (Ni), o cromo (Cr) e a liga de níquel-cromo

(NiCr). Tipicamente a seletividade destes materiais é bastante maior do que a do silício poli ou fotorresiste, podendo chegar à 100:1. Embora os metais sejam quimicamente inertes às espécies do plasma, eles são corroídos por um processo de pulverização catódica (*sputtering*), que é um processo físico. Dessa forma, essas espécies removem fisicamente o metal, que é em seguida re-depositado em outras regiões da lâmina ou da câmara, o que causa um micro-mascaramento (*micromasking*) em pontos específicos [54]. Como o metal protege o óxido que está em baixo desses pontos, ocorre a formação de uma estrutura que assemelha bastante a ‘grama’ [55].

A ocorrência de re-deposição depende de um número de fatores como a taxa de corrosão do metal (que por sua vez depende da energia dos íons que atingem a máscara e da densidade de íons e espécies iônicas) e da tensão de auto-polarização, que varia com a potência e pressão na câmara. Utilizando valores adequados de potência e pressão, seria possível até mesmo obter uma superfície livre do efeito de micro-mascaramento [54].

Para ter uma ideia (estimativa grosseira) da rugosidade nos guias fabricados anteriormente em nosso trabalho de mestrado [13], utilizou-se o seguinte método: através da ‘escala’ da imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrada na Figura 3.1a, determinou-se a distância entre pixels na imagem através de um software de análise de imagens (ImageJ) [56]. Com este mesmo programa, é possível fazer um gráfico da intensidade dos pixels ao longo da superfície. Neste gráfico, mostrado na Figura 3.1b é possível observar que a rugosidade apresenta um padrão ‘colunar’ ou de ‘fileiras’. Dividindo a distância ao longo do eixo ‘x’ do gráfico pelo número de ‘colunas’ contadas ao longo desse eixo (entre 13 e 17), estima-se que a distância entre ‘colunas’ esteja entre 111 nm e 145 nm.

Nas Figura 3.1c e d são mostradas imagens de MEV de guias ARROW obtidas em uma perspectiva de vista de cima. Estas imagens permitiram estimar valores de rugosidade que ficam entre 40 nm e 70 nm, que é aproximadamente a metade da distância entre ‘colunas’ obtidas a partir das Figura 3.1a e b.

Estes valores podem dar uma idéia da ordem de grandeza da rugosidade. Considerando o comprimento de onda utilizado neste trabalho ($\lambda=633$ nm), esses valores de rugosidade são considerados muito altos. Acredita-se que para que as perdas por espalhamento sejam pequenas é necessário que a rugosidade seja pelo menos de 10 a 20 vezes menor do que o comprimento de onda de trabalho.

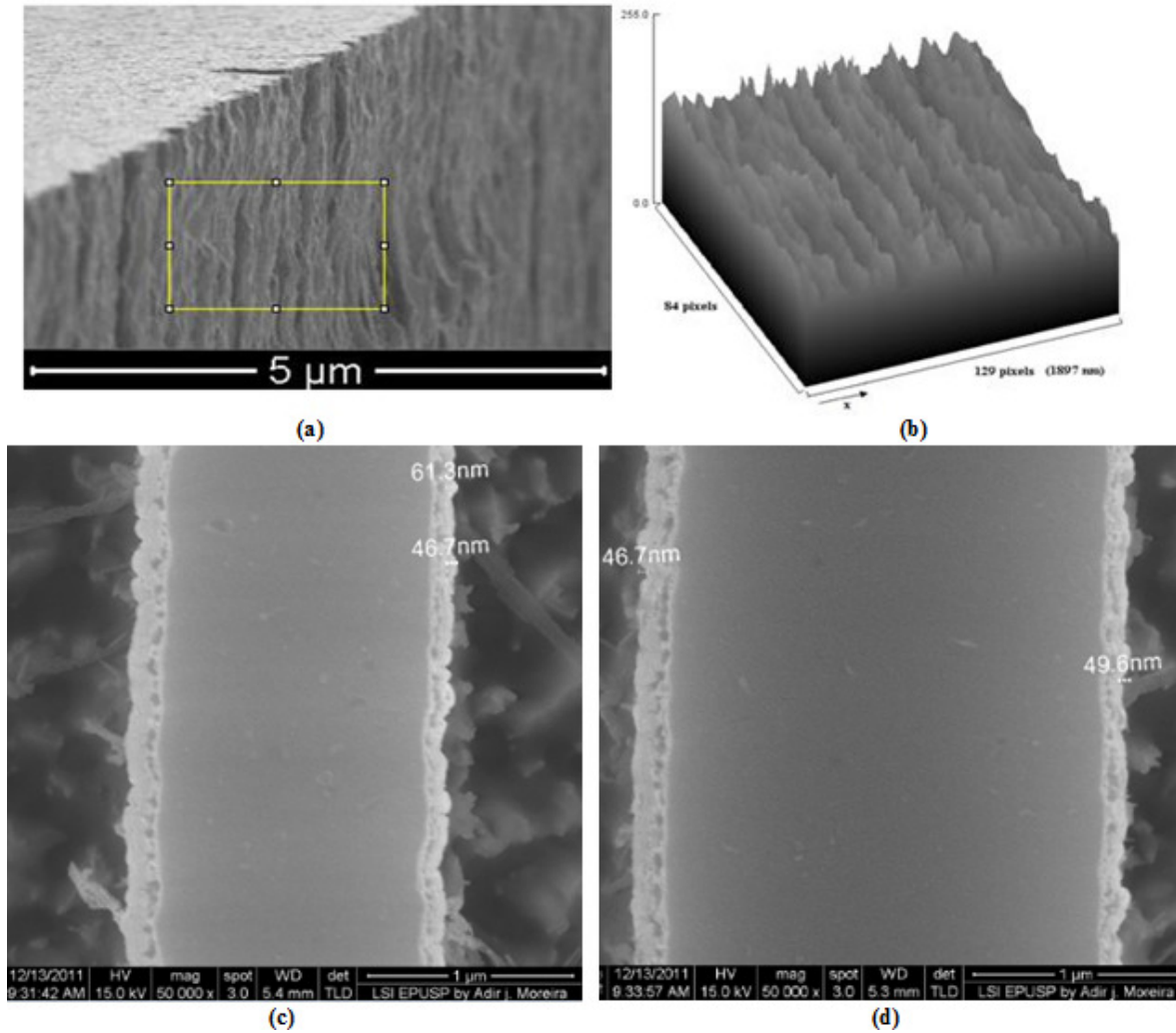


Figura 3.1. Imagem de MEV do núcleo de um guia de onda ARROW com detalhe da parede lateral (a), intensidade dos pixels ao longo da superfície na região limitada pelas linhas amarelas (b) e imagens de MEV obtidas de uma perspectiva de vista de cima de guias ARROW através da qual foram obtidas estimativas da rugosidade (c) e (d).

Pelo fato da rugosidade das paredes laterais aparentarem ter uma estrutura verticalmente colunar, considera-se a hipótese que, de alguma forma, irregularidades das máscaras são transferidas para o SiO_xN_y durante a corrosão. De fato Poulton et al. [57] afirmam que as causas da rugosidade nas paredes laterais de guias de onda definidos por RIE são imperfeições na máscara, que são propagadas para o filme e defeitos na anisotropia no processo de corrosão (o que não é o caso do nosso processo, pois as paredes apesar de rugosas são perfeitamente verticais). A única outra explicação que poderia haver para isso, seria que a estrutura morfológica do filme já apresentasse uma estrutura colunar, o que não é o caso já que os filmes são amorfos.

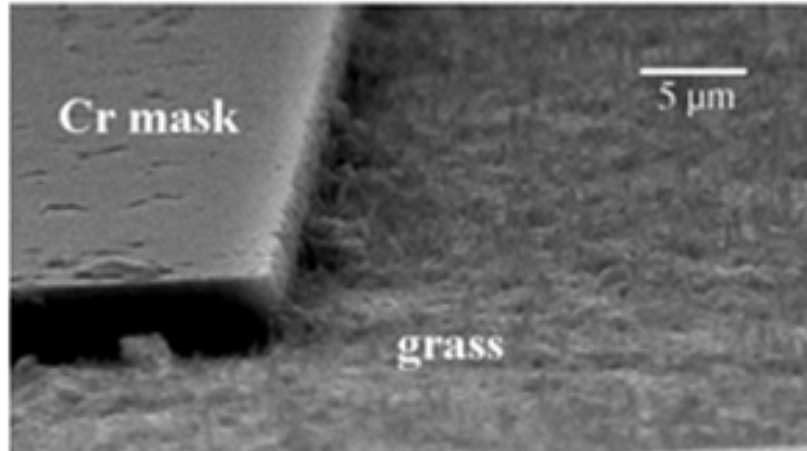
Existe uma quantidade razoável de artigos encontrados na literatura sobre a rugosidade nas paredes laterais de guias de onda [57, 58, 59], sendo que existe até uma sigla para designar esse tipo de rugosidade: SWR (*Sidewall Roughness*). Choi et al. [59] afirmam que a SWR na corrosão RIE com mascaramento metálico é devida à erosão das bordas da máscara, o que deixa uma superfície facetada. Como a definição das linhas na máscara metálica é normalmente feita através de corrosão úmida, as bordas apresentam um perfil que vai diminuindo em espessura, típico de corrosão isotrópica. Nossa hipótese aqui é que na região da borda deve acontecer um processo de pulverização dessa camada mais fina, deixando expostos os contornos dos grãos do metal, o que provoca a rugosidade que é propagada para o filme a ser corroído.

Se houver fundamento nas hipóteses mencionadas, o tamanho de grão do metal da máscara utilizado na fabricação de nossos guias deve ser da mesma ordem de grandeza da rugosidade estimada através da Figura 3.1. Na realidade, metais com grãos de tamanhos que vão desde nanômetros até milímetros são apresentados na literatura. Lee et al. [60], por exemplo, apresentam filmes de nitreto de cromo (CrN) depositados por *magnetron sputtering RF*, que possuíam grãos de 80 a 120 nm. Esses filmes foram depositados utilizando um alvo de Cr e os gases argônio e nitrogênio, com potência de RF de 200W. O tamanho dos grãos foi estimado a partir da imagem de AFM. Na realidade o tamanho de grão depende das condições de deposição e também do método de deposição. No trabalho de Choi et al. [61] são apresentados grãos de filmes de cromo depositados por galvanoplastia pulsada, que dependendo das condições podem ter tamanhos de 15 nm ou atingir dimensões maiores que o micrão.

3.1.2. Fotorresistes como materiais de mascaramento

O SU-8 é um fotorresiste negativo desenvolvido pela *Microchem* [62] que possui características atraentes, como a possibilidade de fabricação de estruturas com alta razão de aspecto. Por esta razão este fotorresiste tem sido utilizado como máscara e também como material estrutural em diversos dispositivos nas áreas de MEMS, óptica integrada, microfluídica, entre outras [63, 64, 65]. Este fotorresiste foi utilizado no atual trabalho na tentativa de se obter um material de mascaramento que gerasse paredes laterais com menor rugosidade.

Zhou et al. [55] utilizaram SU-8 como material de mascaramento para a fabricação de guias de onda em SiO_2 dopado com germânio, depositado por PECVD, e mostraram os resultados obtidos com máscara de cromo (Figura 3.2a) contrastando com resultados obtidos utilizando esse fotorresiste sobre um filme de cromo (Figura 3.2b). Naquele trabalho, a definição das paredes laterais é feita através de corrosão RIE, com os gases CHF_3 e O_2 . A espessura do SU-8 utilizado foi de $4\ \mu\text{m}$. Além disso, no caso da Figura 3.2a, a máscara de cromo foi definida por corrosão úmida. A rugosidade nas paredes laterais dos guias é atribuída às irregularidades nas bordas da máscara de cromo, que é propagada para as paredes laterais durante a corrosão. Além disso, a re-deposição de pedaços de cromo, que são removidos da superfície da máscara, gera a ‘grama’ que pode ser observada na Figura 3.2a, através do processo de micro-mascaramento.



(a)



(b)

Figura 3.2. Resultados apresentados por Zhou et al. [55] para a utilização de duas máscaras diferentes para a corrosão de filmes de SiO_2 : cromo definido via corrosão úmida (a) e uma máscara dupla composta de fotorresiste SU-8 sobre um filme de cromo (b).

No trabalho de Llobera [2] utilizou-se fotorresiste positivo convencional como máscara para corrosão RIE com a diferença de que foi feito um passo adicional de *Hard bake* a 200°C para tornar o fotorresiste resistente ao plasma. Na Figura 3.3 é mostrada uma imagem obtida através de microscópio eletrônico de um guia de onda ARROW fabricado por esse processo. O gás utilizado no processo de corrosão RIE foi o CHF₃ com fluxo de 50 sccm, a pressão na câmara foi mantida em 37,5 mtorr e a potência de RF utilizada foi de 500W. Isso levou a taxas de corrosão razoavelmente altas, sendo que o autor menciona 100 nm/min o que deveria possibilitar a corrosão das 2,5 µm do *rib* em apenas 25 minutos. Pelo fato de se utilizar fotorresiste as paredes laterais apresentam uma inclinação razoável, não obstante, conseguiram-se paredes com rugosidades muito baixas, daí as baixas perdas reportadas pelo autor.

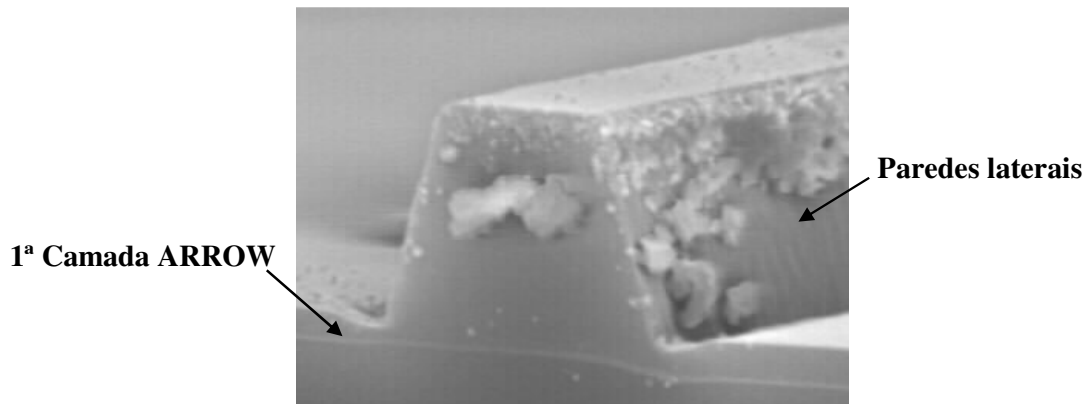


Figura 3.3. Guias de onda obtidos em [2] através da utilização de fotorresiste positivo convencional como máscara para corrosão RIE.

3.1.3. Metais como materiais de mascaramento: Estudo do tamanho de grão

No atual trabalho, foi feito um estudo, pela técnica de Difração de Raios-X (XRD), do tamanho de grão dos metais utilizados como máscara, no intuito de entender melhor se a rugosidade era devido aos grãos do metal usado como mascaramento. Antes de explicar o princípio de funcionamento desta técnica é importante destacar que existem diferentes tipos de grãos e diferentes mecanismos de formação destes grãos nos filmes metálicos.

Os grãos cujos tamanhos são estimados pela técnica de XRD são os grãos cristalográficos, que não são os mesmos que os grãos morfológicos que podem resultar do processo de formação dos filmes. Para entender melhor isto, descreveremos brevemente os

modelos utilizados para explicar a formação da morfologia dos filmes depositados pelas técnicas que utilizamos.

Existem três modelos para descrever as diferentes maneiras de formação da estrutura morfológica de filmes finos, obtidos por técnicas de Deposição Química a Vapor (CVD, da sigla em inglês) e Deposição Física a Vapor (PVD) [66]. Inicialmente, após a exposição do substrato ao vapor formado pelas espécies precursoras, ocorre a formação de pequenos aglomerados de átomos, que podem se movimentar ao longo da superfície do substrato. Estes aglomerados então começam a crescer em tamanho incorporando espécies e outros aglomerados menores até que a densidade dos mesmos começa a saturar. No próximo estágio os aglomerados começam a se fundir em um fenômeno de coalescência, que em alguns casos é semelhante à coalescência de líquidos, especialmente se a deposição é realizada em altas temperaturas. Este fenômeno ocorre até a formação de um filme contínuo, como ilustrado na Figura 3.4a [66].

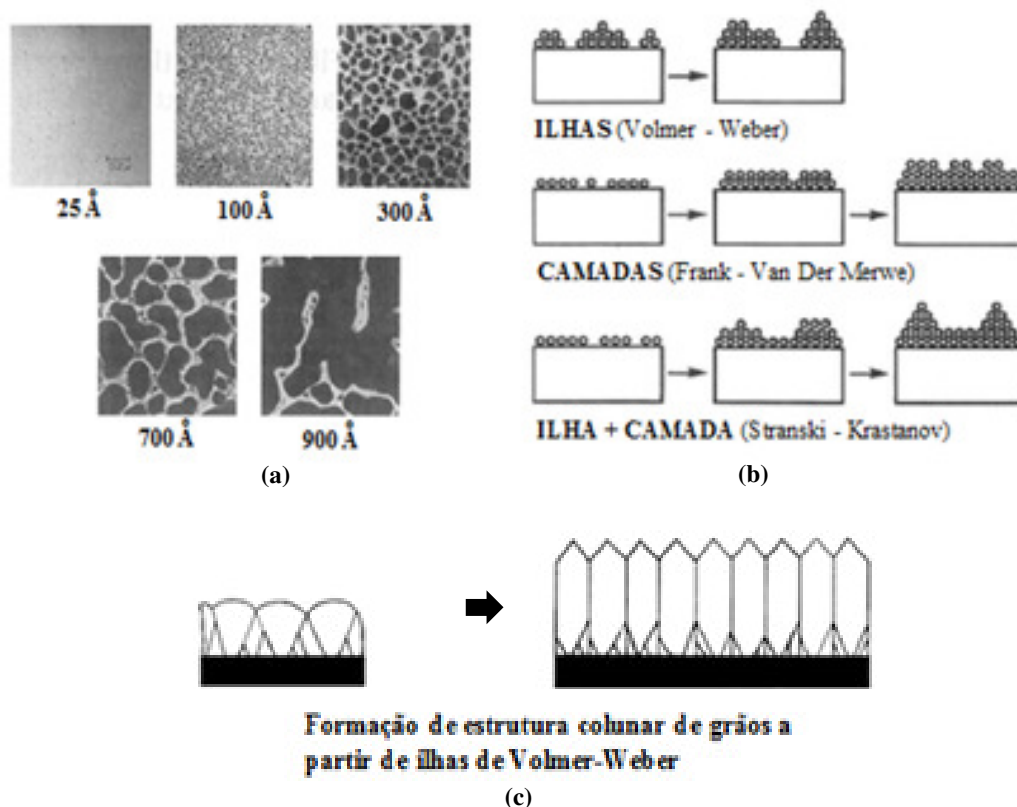


Figura 3.4. Imagens da nucleação, crescimento e coalescência de filmes de Prata sobre um substrato de NaCl com orientação (111), para diferentes espessuras de filme (a). Ilustração dos diferentes modos de crescimento dos filmes (b) e da formação de estrutura colunar de grãos a partir do modo de Volmer – Weber (c). As imagens foram adaptadas de Ohring [66]

De forma geral, a etapa inicial (~100 nm iniciais) do processo de formação dos filmes ocorre da maneira descrita, porém algumas variações podem ocorrer de acordo com a mobilidade dos átomos e moléculas sobre a superfície do substrato. Muitas observações das etapas subsequentes de formação dos filmes indicam três modos de crescimento ilustrados na Figura 3.4b e c.

O primeiro é o crescimento por ‘ilhas’ [66], também conhecido por Volmer-Weber, que ocorre quando os menores aglomerados estáveis iniciam um processo de nucleação, crescendo em três dimensões até formar ilhas. Isto acontece quando os átomos ou moléculas do depósito estão mais fortemente ligados uns aos outros do que aos átomos do substrato, por isso metais e semicondutores depositados sobre óxidos tendem a formar tais ilhas, pelo menos inicialmente.

O modo de crescimento por ‘camadas’ [66], também conhecido por Frank-Van Der Merwe, corresponde às características opostas: os átomos ou moléculas estão mais fortemente ligados ao substrato do que uns aos outros e a extensão em duas dimensões dos núcleos estáveis se dá até a formação de uma camada contínua de átomos ou moléculas que se estende lateralmente numa região muito grande, que no caso ideal é igual a toda a superfície do substrato. O crescimento epitaxial (crescimento de filmes monocristalinos sobre um monocristal) de filmes semicondutores é o exemplo mais importante de crescimento por camadas [66]. Contudo que a energia das ligações entre os átomos seja decrescente, conforme se deposita o filme, este modo de crescimento é mantido.

O terceiro modo de crescimento corresponde a um modo misto onde após a formação de algumas camadas se dá a formação de ilhas pelo fato de as ligações entre os átomos e as camadas precedentes não serem mais fortes que as ligações que unem os átomos uns aos outros [66]. Este modo de crescimento é comum na deposição de metais sobre substratos metálicos e semicondutores.

O mecanismo de crescimento por ilhas culmina com a formação de grãos que podem ter diferentes formatos, inclusive o formato colunar, frequentemente encontrado e ilustrado na Figura 3.4c. Acontece que os grãos descritos até aqui são grãos morfológicos que resultam do encontro do contorno de uma ilha que cresce com o contorno das ilhas adjacentes. Grãos cristalográficos ou cristalitos, por outro lado, são regiões nanométricas com diferentes orientações cristalográficas. Um grão morfológico pode conter muitos grãos cristalográficos e

a Difração de Raios-X permite medir o tamanho médio dos cristalitos e não dos grãos morfológicos.

A Figura 3.5 ilustra o princípio físico utilizado na medida de Difração de Raios-X [67]. O feixe incidente é ‘refletido’ pelas camadas atômicas e dependendo de parâmetros geométricos e do comprimento de onda da radiação incidente, há interferência construtiva para um determinado ângulo θ .

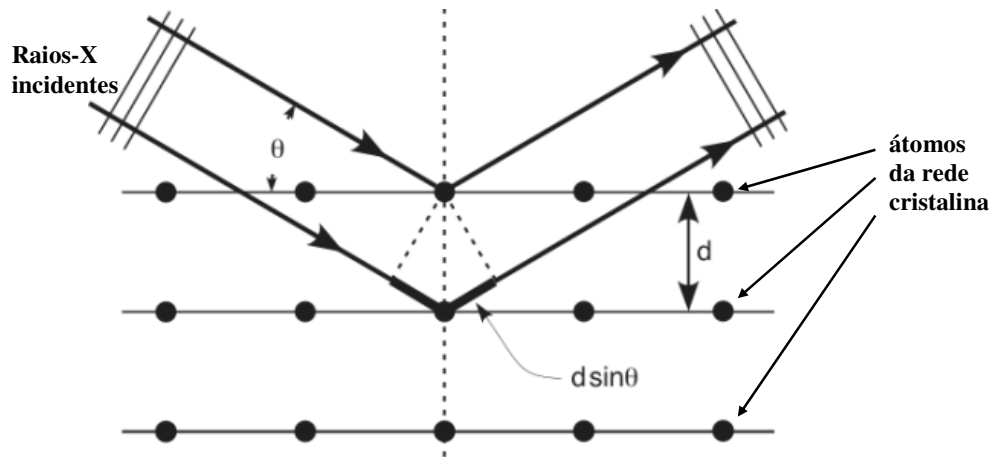


Figura 3.5. Ilustração do princípio utilizado na medida de XRD: dependendo de parâmetros geométricos e do comprimento de onda da radiação incidente, há interferência construtiva para um determinado ângulo θ .

Através de uma análise simples é possível perceber que a relação entre o ângulo θ e o comprimento de onda λ é:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad (3.1)$$

onde ‘ n ’ é um inteiro e ‘ d ’ a distância entre os planos atômicos da rede cristalina. Materiais com diferentes estruturas cristalinas possuem diferentes padrões de intensidade da difração refletida em função do ângulo θ . Além disso, o tamanho médio ‘ τ ’ de grão cristalino de um material policristalino pode ser estimado a partir da largura a meia altura (FWHM) dos picos de intensidade em função de θ através da equação de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (3.2)$$

onde ‘ β ’ representa a largura a meia altura e ‘ K ’ é um parâmetro denominado fator de forma, cujo valor típico é 0,9 e depende da forma do cristalito. O comprimento de onda de Raios-X utilizado nas medidas foi de 1,54 angstroms.

4. APRIMORAMENTO DOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE GUIAS DE ONDA ARROW

Este capítulo trata dos estudos realizados para aprimorar o processo de fabricação dos guias ARROW, visando diminuir as perdas de propagação. A seção 4.1 trata dos materiais de mascaramento utilizados na tentativa de reduzir a rugosidade nas paredes laterais dos guias de onda. Na seção 4.2, são discutidos os estudos relacionados com o aprimoramento das condições da corrosão por plasma e da profundidade de corrosão para a definição das paredes laterais dos guias *rib* ARROW. Os diferentes materiais explorados para serem empregados como camada antirressonante são tratados na seção 4.3. Filmes de TiO_xN_y com diferentes composições foram avaliados para este fim devido ao alto índice de refração destes filmes. Na seção 4.4, discute-se o estudo relacionado com a espessura da camada ARROW. Finalmente, a seção 4.5 trata dos guias pedestais, propostos como uma alternativa para a fabricação de guias com baixar perdas.

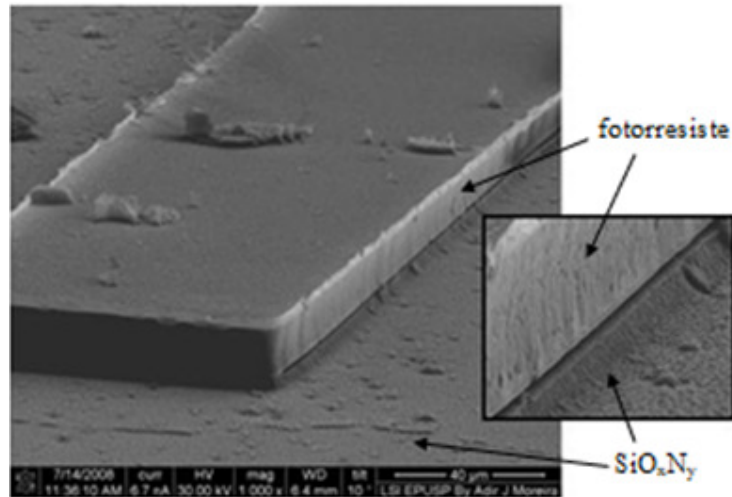
Temas relacionados com os processos desenvolvidos, como o desenvolvimento do processo de fabricação de guias ocos e o estágio realizado no Centro Nacional de Microeletrônica (CNM), são discutidos nas seções 4.6 e 4.7, respectivamente. Este último possibilitou aprender com a experiência daquele Centro com relação ao processo de fabricação de guia ARROW desenvolvido por eles, que é similar ao desenvolvido neste trabalho.

4.1. Estudos Relacionados com os Materiais de Mascaramento

Para se tentar conseguir guias de onda com paredes laterais menos rugosas do que as obtidas durante o trabalho de mestrado (ver Figura 3.1a), no atual trabalho diferentes materiais de mascaramento foram estudados. A princípio o foco foi tentar usar materiais poliméricos, através do teste com diferentes fotorresistes. Por não se ter conseguido resultados razoáveis com essas tentativas, optou-se por continuar utilizando materiais metálicos, mas testando-se outros metais além do cromo, inclusive com outras condições de corrosão. Além disso, foi feito um estudo onde foi medido o tamanho de grão, através da técnica de Difração de Raios-X, de filmes metálicos depositado com diferentes condições. Estas medidas foram feitas com o objetivo de escolher dentre os materiais disponíveis (Ni, e Cr) depositados com diferentes condições, qual é o melhor para a utilização como máscara.

4.1.1. Testes com fotorresiste negativo SU-8

Na Figura 4.1a é mostrada a micrografia de uma linha de SU-8 definida neste trabalho. Esta linha possui uma espessura maior do que 10 μm .



(a)



(b)

Figura 4.1. Micrografia de uma linha definida em fotorresiste SU-8 (a) e linha definida em fotorresiste AZ-4620 (b).

A máscara de SU-8 foi utilizada na tentativa de corrosão de filmes de SiO_xN_y 7500 de aproximadamente 4 μm de espessura, com plasma de CHF_3 e O_2 (condição *RIE 1* da Tabela 2.7). Apesar de as paredes laterais do fotorresiste terem resultado bastante boas, os resultados da corrosão por plasma não foram satisfatórios, visto que o SU-8 foi corroído muito

rapidamente, em períodos que só foram suficientes para a corrosão de uma pequena profundidade do SiO_xN_y (aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$). Assim, não conseguimos uma boa seletividade com este fotorresiste utilizando as condições de corrosão de que dispomos.

4.1.2. Testes com fotorresiste positivo AZ-4620 com Hard bake

Além dos testes com fotorresiste negativo SU-8, foram feitos testes utilizando fotorresiste positivo (AZ-4620). Na Figura 4.1b é mostrado o resultado de uma linha fotogravada em fotorresiste convencional, que passou por um processo de *Hard bake* a 200°C semelhante ao que foi feito por Llobera [2]. Como se pode observar, o *Hard bake* provoca o escoamento térmico do fotorresiste fazendo com que o mesmo fique com um formato arredondado. Esse formato é o que faz com que os guias resultantes da utilização deste fotorresiste fiquem com paredes inclinadas.

Assim como no caso do SU-8, foram realizadas tentativas de corrosão de filmes de SiO_xN_y 7500 de aproximadamente $4 \mu\text{m}$ de espessura, neste caso com plasmas de CHF_3 (condição *RIE 2* da Tabela 2.7) e também com plasmas de CHF_3 e O_2 (condição *RIE 1* da Tabela 2.7). No caso da utilização apenas do CHF_3 , tal como é feito por Llobera [2], o fotorresiste apresenta uma resistência boa, mas a taxa de corrosão do SiO_xN_y é tão lenta que torna inviável a corrosão com a profundidade necessária para os guias ARROW ($\sim 3 \mu\text{m}$). Além disso, a corrosão parece ser menos anisotrópica do que no caso da mistura CHF_3 e O_2 .

No caso do plasma de CHF_3 com O_2 o fotorresiste foi corroído muito rapidamente, sendo que o *hard bake* só retardou um pouco essa corrosão. Isso era esperado já que o plasma O_2 é utilizado tanto na corrosão de fotorresistes como de outros polímeros. Acredita-se que a impossibilidade de utilização de plasma com CHF_3 (sem O_2) se deu por causa da impossibilidade de utilizarmos potências de RF tão altas quanto as que foram utilizadas por Llobera [2], visto que o nosso sistema RIE permite no máximo 200 W de potência.

4.1.3. Estudo do tamanho de grão dos materiais de mascaramento

O estudo, pela técnica de Difração de Raios-X (XRD), do tamanho de grão dos metais utilizados como máscara foi realizado, utilizando níquel depositado por evaporação por feixe de elétrons e cromo depositado por sputtering com diferentes condições de deposição. Esse estudo gerou resultados inesperados onde o tamanho de grão medido (10 a 20 nm) foi bem

menor do que era esperado pelo padrão observado nas paredes laterais dos guias de onda (da ordem de 50 nm a 150 nm). Para compreender estes resultados buscou-se entender os tipos de grãos existentes nestes filmes e os mecanismos de formação destes grãos, como exposto na seção 3.1.3.

Foram medidos filmes de cromo depositados por *sputtering* a 70, 100 e 150W de potência de radio frequência, para se avaliar a influência deste parâmetro no tamanho de grão. Além disso, um filme foi depositado a 70W com a diferença de que esta deposição foi feita à frio. O tempo médio de deposição destes filmes é de 20 minutos e ao final o substrato atinge temperaturas de até 150°C. No caso do filme depositado a frio, o tempo de deposição foi dividido, sendo que se faziam períodos de 2 minutos de deposição separados por 7 minutos de resfriamento do substrato. Com isso, constatou-se que o mesmo não ultrapassou os 60°C. Filmes de níquel foram obtidos pela técnica de evaporação por feixe de elétrons, como mencionado anteriormente. A Figura 4.2 mostra a intensidade refletida, medida pela técnica de Difração de Raios-X, em função de 2θ (ângulo entre o feixe incidente e o refletido) para os cinco filmes de Cr e Ni depositados sobre substratos de silício. Esta curva é mostrada para o intervalo de 2θ entre 43 ° e 47°.

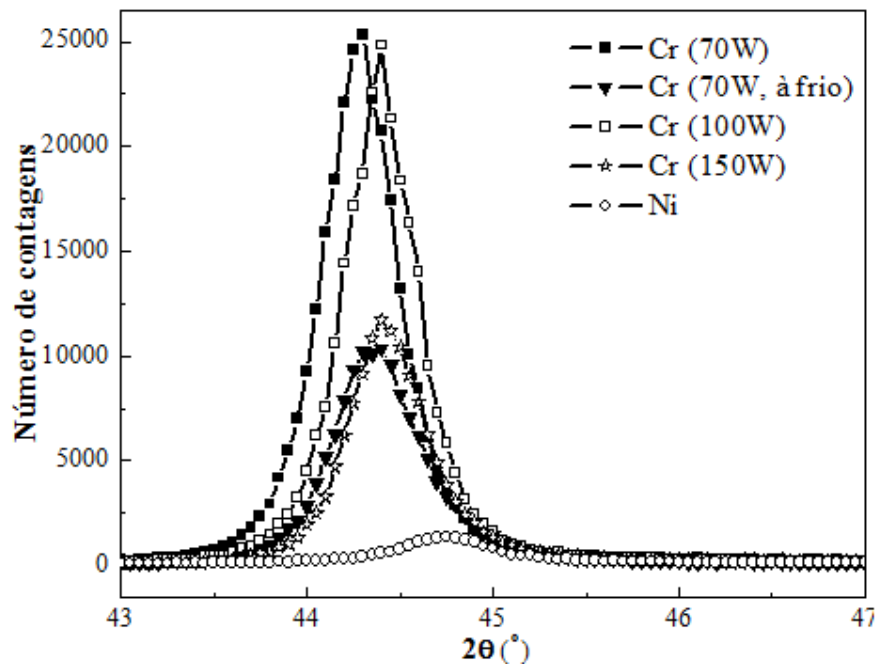


Figura 4.2. Curva experimentais obtidas através da técnica de Difração de Raios-X para os cinco filmes de Cr e Ni depositados sobre substratos de silício, mostrando a intensidade refletida em função de 2θ (ângulo entre o feixe incidente e o refletido) para o intervalo de 2θ entre 43 ° e 47°.

Para cada curva é possível observar o pico situado em $\sim 44,4^\circ$ ($44,75^\circ$ no caso do Ni), cuja largura a meia altura permite estimar o tamanho de grão. A Tabela 4.1 mostra a posição do pico, a largura a meia altura e o diâmetro médio de cristalito para os picos que geraram os maiores diâmetros, que corresponderam ao plano cristalográfico (110). Como se pode ver, os filmes de Cr depositado a baixa temperatura e o filme de Ni apresentaram menor tamanho de grão, embora a diferença de tamanho não seja muito grande. Além disso, como mencionado, o grão medido por esta técnica não corresponde ao grão cristalográfico.

Tabela 4.1. Posição do pico, a largura a meia altura e o diâmetro médio de cristalito para os diferentes filmes.

Amostra	Potência de Depos. (W)	Posição do Pico ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	<Diâmetro> (nm)
Cr	150	44,42992	0,44209	19,426
Cr	100	44,39474	0,42196	20,350
Cr	70	44,38591	0,43173	19,889
Cr (depositado a frio)	70	44,37420	0,49675	17,285
Ni	-	44,75193	0,53918	15,946

Tendo em vista a pequena diferença entre os tamanhos de grão cristalográfico e impossibilidade de se saber o tamanho de grão morfológico através da Difração de Raios-X, foi proposto outro estudo com o objetivo de diminuir a rugosidade das paredes laterais dos guias de onda. Este estudo será discutido na próxima seção.

4.2. Estudo de profundidade de *rib* e das condições da corrosão por plasma

Em trabalhos anteriores, a profundidade de *rib* utilizada foi de aproximadamente 75% da espessura do núcleo do guia de onda por se ter observado pelas simulações que quanto maior a profundidade do *rib*, menores as perdas. Como se havia averiguado que a corrosão da espessura total do núcleo gera perdas maiores do que as obtidas para a profundidade de 75% da espessura total do núcleo, utilizou-se a mesma para a caracterização dos guias de onda. No atual trabalho, buscamos fazer um estudo das perdas para diferentes profundidades para verificar que este valor realmente é o que minimiza as perdas.

Concomitantemente, utilizamos condições de corrosão por plasma mais brandas do que eram utilizadas anteriormente. Essas condições foram utilizadas na tentativa de se diminuir o ataque físico dos íons ao material de mascaramento e, dessa forma, obter melhores paredes

laterais. Dado que a diminuição da potência de RF e da pressão de deposição leva a tempos consideravelmente maiores de corrosão, considerou-se que a diminuição dos valores destes parâmetros resultaria em um menor ataque físico à máscara. Enfatizamos que aqui se supôs que o ataque iônico é responsável pela erosão das bordas da máscara que poderia ser responsável por gerar a rugosidade, como foi discutido anteriormente.

As condições da corrosão RIE utilizada para a definição das paredes laterais foi a que corresponde ao código *RIE 3* na Tabela 2.7. Nessas condições a potência de RF utilizada (100 W) é metade da potência utilizada em trabalhos anteriores. A pressão na câmara utilizada foi de 50 mTorr, que além de também ser a metade da de outros trabalhos, é a mínima pressão que pode ser utilizada de forma controlada no nosso sistema, considerando os fluxos utilizados. Na Figura 4.3a, são mostradas micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos núcleos dos guias de onda de diferentes larguras que foram fabricados com máscara de cromo. Esses guias possuem altura de *rib* de aproximadamente 4 μm .

Na Figura 4.3b é mostrado um guia com 4 μm de altura de *rib*, onde é possível observar a presença de pequenos defeitos na superfície dos guias. Observa-se aqui que devido a se ter utilizado um filme de SiO_xN_y 7500, ao contrário do filme que era utilizado anteriormente (SiO_xN_y 3045), a superfície dos guias encontra uma densidade de defeitos bem menor do que pode ser observada na Figura 3.1.

Na Figura 4.3c é mostrado um guia de onda fabricado utilizando a máscara de NiCr. Nesse guia é possível observar uma rugosidade um pouco maior nas paredes laterais, embora se tenha utilizado as mesmas condições de corrosão. Uma possível razão é o fato de o filme ser muito mais fino que o filme de cromo, o que pode ter causado uma maior erosão da borda da máscara mesmo com as novas condições de corrosão. Como este material não levou a uma rugosidade menor do que o cromo, a sua utilização como máscara foi descartada como possibilidade nos guias fabricados após este estudo.

Na Figura 4.3d é mostrado uma linha definida em SiO_2 térmico por corrosão RIE, utilizando as mesmas condições das utilizadas para a fabricação dos guias, com máscara de Cr. Essa linha foi definida para averiguar o seguinte fato: mesmo quando o material a ser corroído é o óxido térmico, a mesma estrutura em forma de grama resulta e as paredes laterais são bastante parecidas com as do oxinitreto de silício depositado por PECVD. Isso permite

concluir que tanto a rugosidade lateral, quanto a ‘grama’, são devidas ao material de mascaramento e não à estrutura do material sendo corroído.

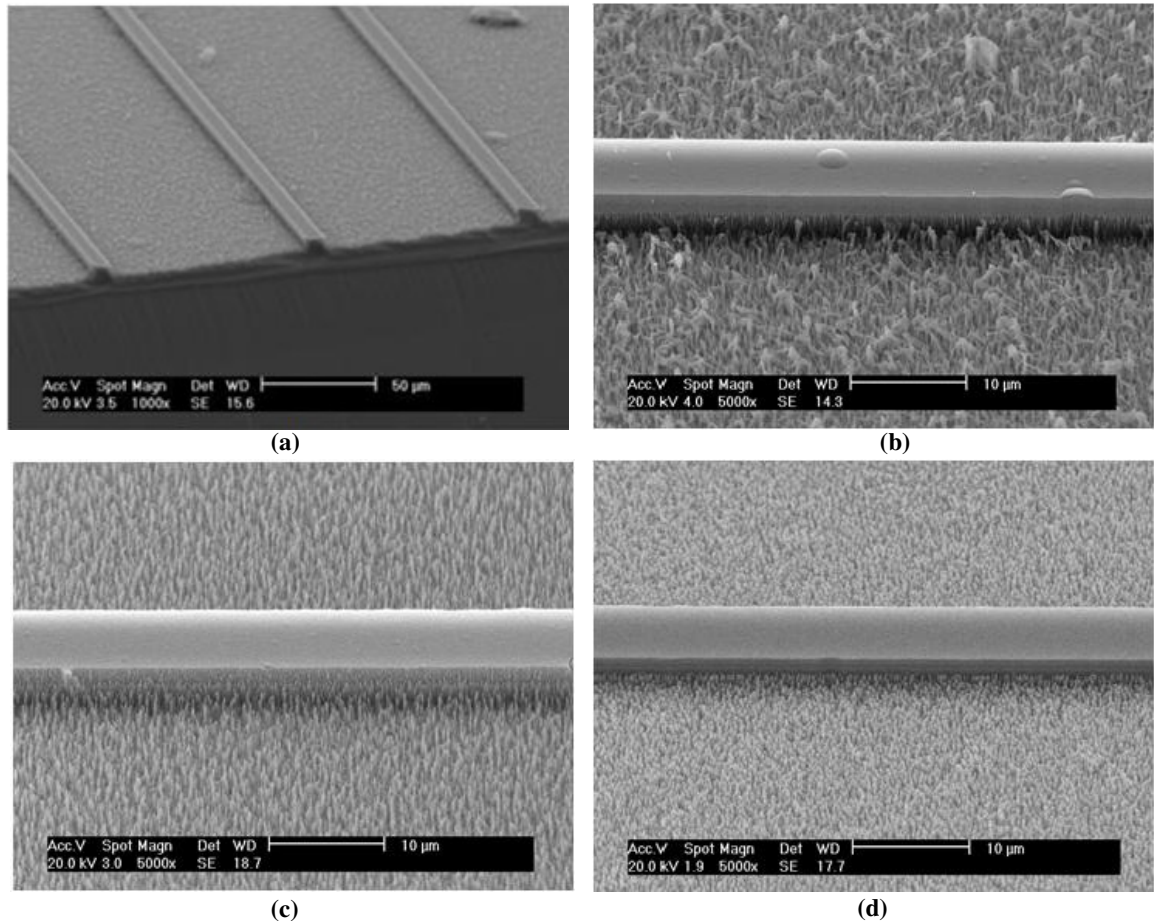
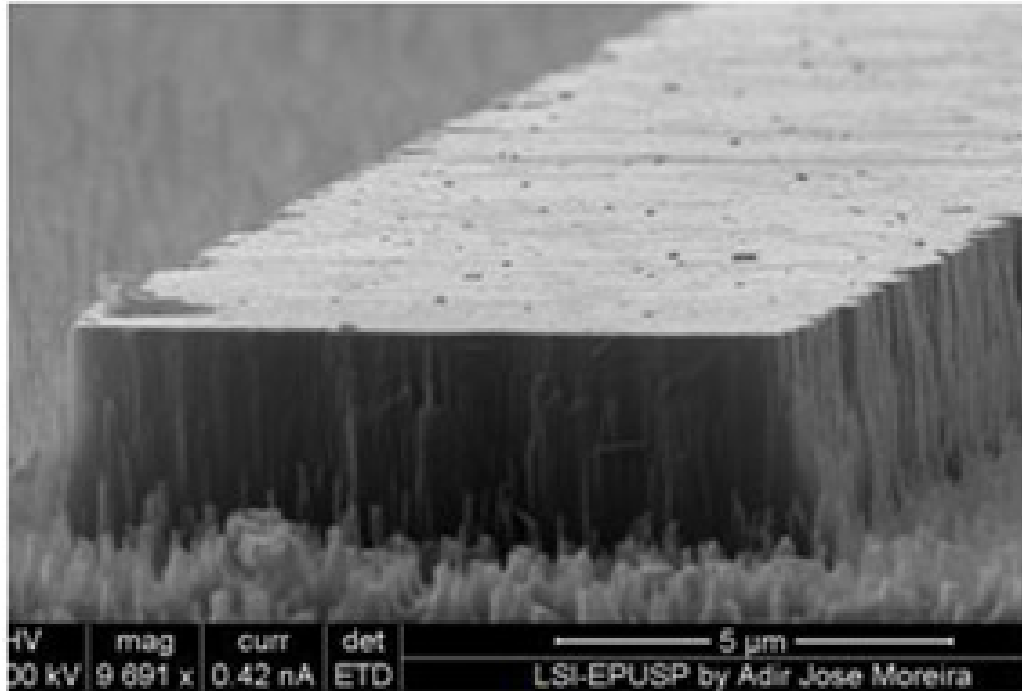
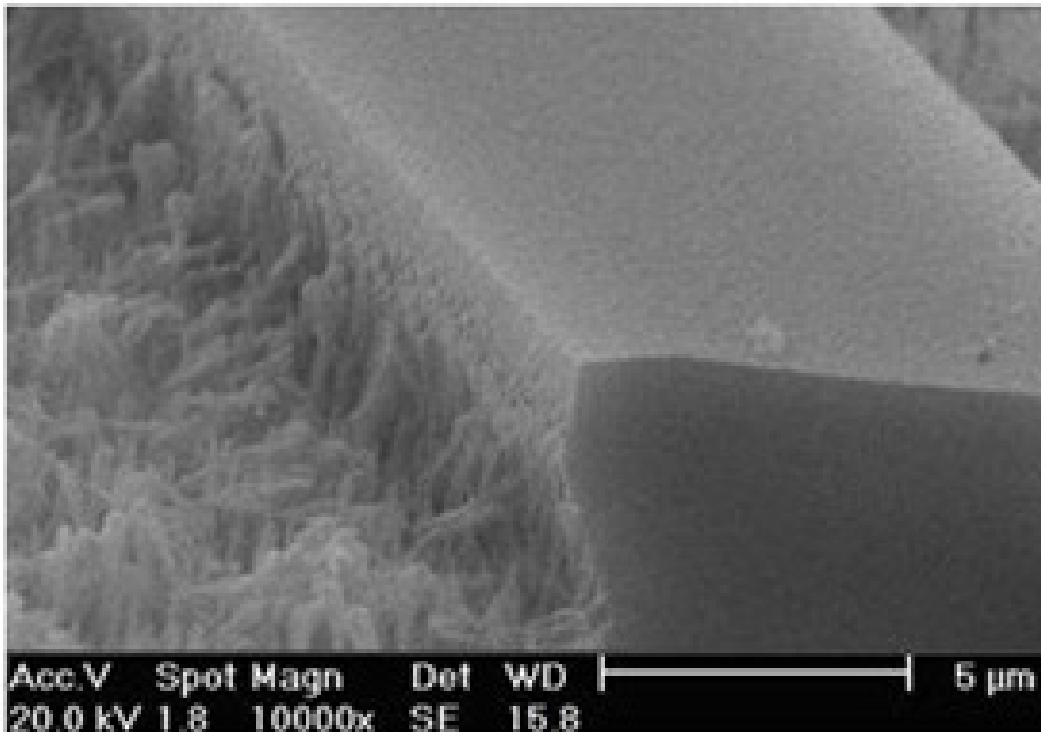


Figura 4.3. Micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos núcleos dos guias de onda fabricados com diferentes larguras (a). Guia de onda com 4 µm de altura de *rib* com pequenos defeitos na superfície (b). Guia de onda fabricado utilizando a máscara de NiCr (c) e Linha definida em SiO₂ térmico com as mesmas condições de corrosão das imagens anteriores (d).

Na Figura 4.4a é mostrada uma micrografia de MEV de um guia de onda de 10 µm de largura fabricado em trabalhos anteriores, onde a condição *RIE 1* Tabela 2.7 foi utilizada. Na Figura 4.4b é mostrada uma imagem do guia correspondente fabricado no trabalho atual utilizando a condição *RIE 3 da* Tabela 2.7. A parede lateral resultante da utilização da nova condição de corrosão possui uma rugosidade bastante menor.



(a)



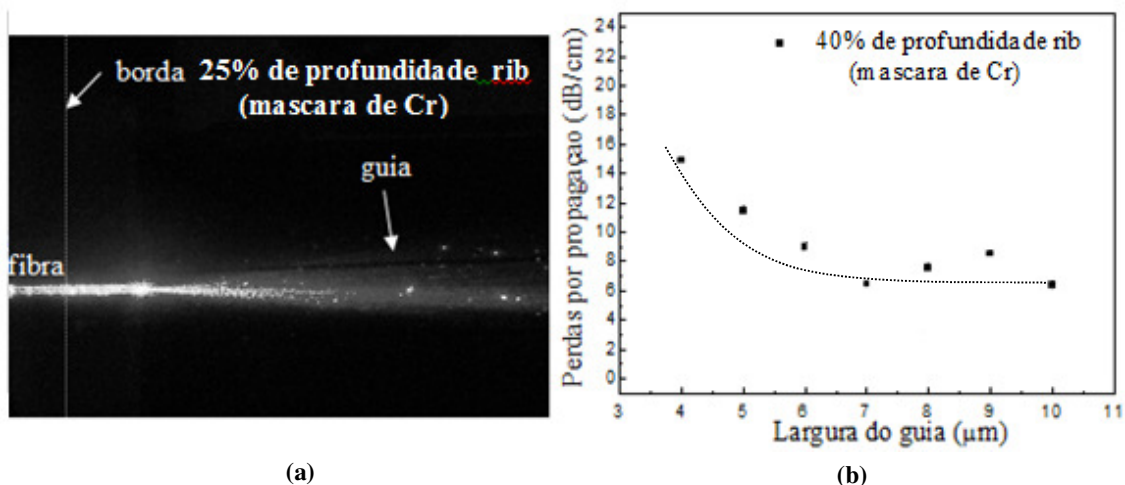
(b)

Figura 4.4. Imagens de MEV de: guia de onda de 10 μm de largura fabricado em trabalhos anteriores, onde a condição *RIE 1* foi utilizada (a) e guia de 10 μm de largura fabricado no trabalho atual utilizando a condição *RIE 3* da Tabela 2.7(b).

As medidas das perdas por propagação foram feitas para os guias ARROW com 40, 70, 85 e 100% de profundidade de *rib*. Também foram fabricados guias com apenas 25% de profundidade de *rib*, mas as imagens capturadas não permitem a realização dessas medidas. Como pode ser observado na Figura 4.5a, esta profundidade não é suficiente para confinar a luz adequadamente, sendo que nos primeiros milímetros a luz escapa e é acoplada nos guias próximos ao que se está tentando medir. Nessa figura os dois primeiros centímetros do lado esquerdo correspondem à fibra óptica utilizada para acoplar luz. A partir do fim da fibra é possível ver que a luz diverge se acoplando aos outros guias, que estão a uma distância de 90 μm do guia ao qual se está tentando acoplar a luz.

Na Figura 4.5b, 'c', 'd' e 'e' são mostradas as perdas por propagação em função da largura do guia, para guias fabricados com máscara de Cr, com altura de *rib* de: 40, 70, 85 e 100% da espessura do núcleo, respectivamente. Para profundidade de *rib* de 40% as perdas são bastante altas, de 5 a 15 dB/cm. Os melhores resultados foram obtidos para guias com 85% de profundidade de *rib*, fabricados com máscara de cromo. No caso dos guias onde toda a espessura do núcleo foi corroída, as perdas também foram mais altas do que para esse último.

Na Figura 4.5f, são mostradas as perdas para guias fabricados com máscara de NiCr, com 85% de profundidade de *rib*. Esses guias apresentaram perdas maiores do que os guias correspondentes fabricados com máscara de cromo. Isso pode ser relacionado com o fato de esses guias terem apresentado rugosidade um pouco maior nas paredes laterais (Figura 4.3d).



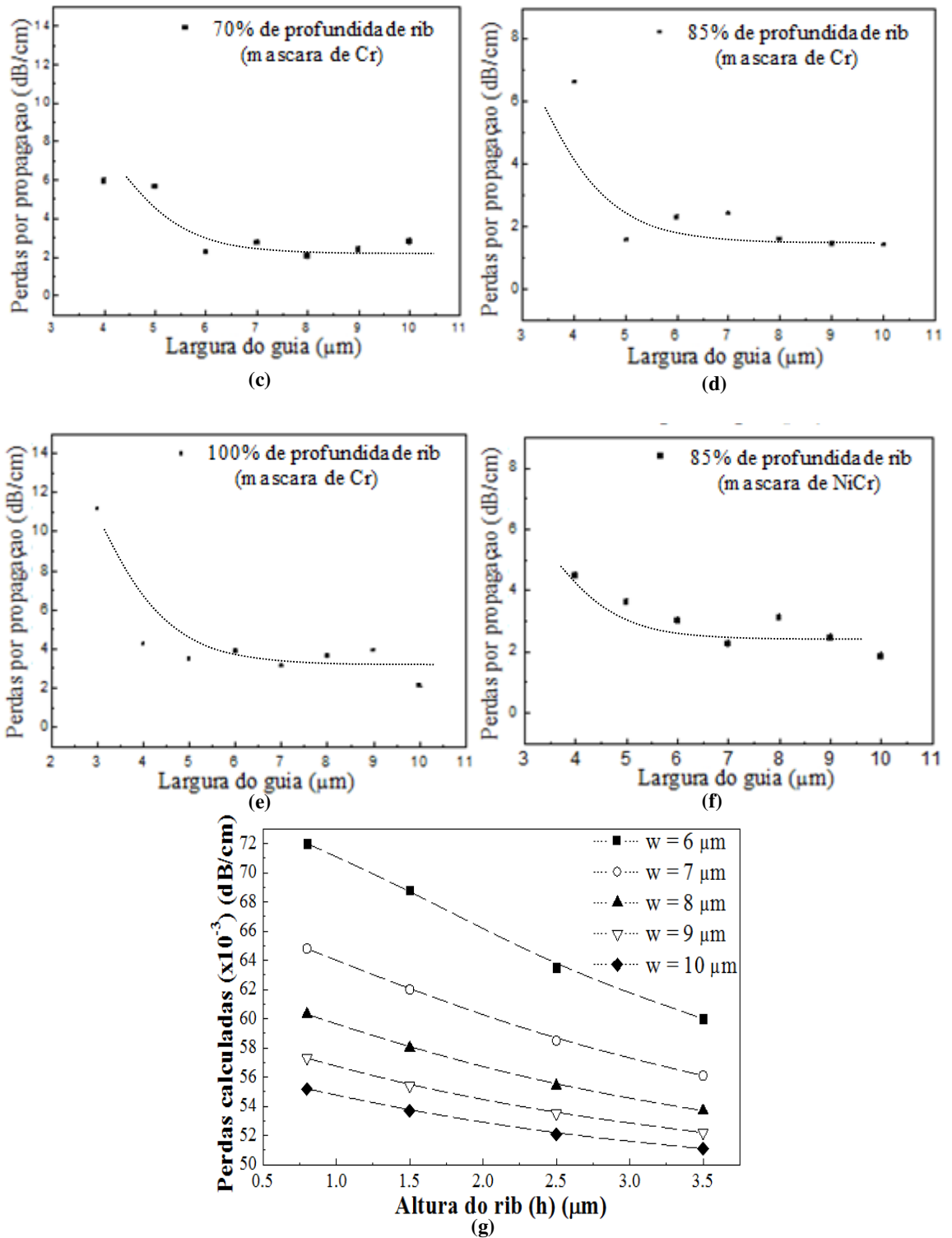


Figura 4.5. Imagem capturada da luz sendo inserida em guia de onda com *rib* de 25% da espessura do núcleo do guia. Perdas em função da largura para guias com altura de *rib* de: 40% da espessura do núcleo, com máscara de Cr (b); 70% da altura do núcleo, com máscara de Cr (c); 85% da altura do núcleo, com máscara de Cr (d); 100% da altura do núcleo, com máscara de Cr (e); 85% da altura do núcleo, com máscara de NiCr (f). Em (g) são mostradas as perdas em função da profundidade de *rib*, para diferentes larguras (*w*), calculadas através do método NU-FDM.

Na Figura 4.5g são mostradas as perdas, para diferentes larguras ‘w’, em função da profundidade de *rib*, calculadas através do método NU-FDM. Através dessa rotina é possível calcular as perdas e a distribuição de campos ao longo da seção transversal bidimensional do guia de onda, dados os índices de refração ao longo dessa seção. A seção transversal do guia é dividida em células e a entrada da rotina é uma matriz bidimensional com os índices de refração em cada posição dessa seção (além de outros parâmetros como o comprimento de onda, a discretização ao longo dos eixos ‘x’ e ‘y’, etc). Como podemos observar na figura, as perdas diminuem com a profundidade de *rib* e com o aumento da largura dos guias.

Através dessa mesma rotina é possível calcular a largura de *rib* que permite obter guias monomodo e o que foi verificado através da mesma, e confirmado experimentalmente, foi que guias com largura menores ou iguais a 8 μm tem comportamento monomodo.

O fato de as perdas medidas serem bem maiores do que as mostradas na Figura 4.5g se deve à não modelagem de perdas devidas ao espalhamento causado por rugosidades e à não consideração de variações na espessura das camadas no método mencionado. Na Tabela 4.2 são mostradas as perdas medidas para guias fabricados no atual trabalho e anteriormente, para diferentes larguras de interesse.

Tabela 4.2. Perdas medidas para guias fabricados no atual trabalho e anteriormente, com diferentes larguras.

Perdas de propagação dos guias (dB/cm)		
Largura do guia	Condições antigas	Condições atuais
6 μm	4,97 \pm 0,32	2,23 \pm 0,87
7 μm	5,60 \pm 0,90	2,36 \pm 0,28
8 μm	3,18\pm0,42	1,52\pm0,19
9 μm	2,28 \pm 0,29	1,39 \pm 0,25

Nos guias de onda monomodo de maior largura (8 μm), as perdas caíram de aproximadamente 3 dB/cm para 1,5 dB/cm. Isto demonstra que as novas condições de fabricação (condição *RIE 3* na Tabela 2.7) melhoraram as características ópticas dos dispositivos.

4.3. Guias ARROW com camada ARROW de TiO_xN_y

Em nosso trabalho de mestrado o carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-SiC:H) e o óxido de titânio (TiO_2) foram utilizados como camada antirresonante, sendo que este último

material levou aos melhores resultados em termos de perdas (aproximadamente 3 dB/cm em guias de 8 μm de largura). Por esta razão, no atual trabalho estudou-se a utilização do oxinitreto de titânio TiO_xN_y , com diferentes composições, devido à transparência e altos índices de refração deste material. Para a realização deste estudo foram utilizados TiO_xN_y depositados por sputtering com quatro diferentes fluxos de N_2 na mistura gasosa, indicados na primeira coluna da Tabela 4.3. Como pode ser observado na tabela, as espessuras desses filmes estão compatíveis com as espessuras de antirressonância calculadas através de uma rotina baseada no método de matrizes de transferência (TMM). Estes materiais foram desenvolvidos e estudados em termos de composição, morfologia e características ópticas em um trabalho de pós-doutorado (Processo Fapesp no. 2007/04327-3) que foi realizado por uma integrante do grupo de pesquisa.

Tabela 4.3. Fluxos utilizados na deposição dos diferentes TiO_xN_y , índice de refração (n) e espessuras calculadas e depositadas.

N_2 (sccm)	O_2 (sccm)	Índice de refração (± 0.002)	Esp. Calculada (TMM) (nm)	Esp. Depositada (nm) (± 5)
30	10	2.317	94	101
25	15	2.446	90	95
15	25	2.555	81	91
0	40	2.836	79	86

A Figura 4.6 mostra as perdas por propagação para os guias de onda fabricados com filmes de TiO_xN_y obtidos com 30, 25, 15 e 0 sccm de N_2 na mistura gasosa, em função da largura dos guias de onda para valores entre 4 e 10 μm .

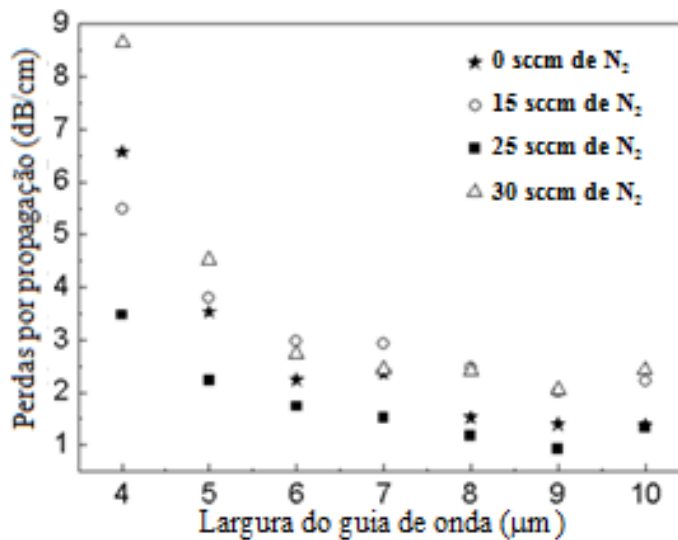


Figura 4.6. Perdas por propagação (dB/cm) em função da largura (μm) medidas para guias ARROW fabricados com TiO_xN_y com 0, 15, 25 e 30 sccm de nitrogênio na mistura gasosa utilizada na deposição.

Todos os guias de onda com largura superior a 5 μm fabricados com esses filmes tiveram perdas abaixo de 3 dB/cm. Cabe lembrar que guias com larguras menores que 8 μm apresentam comportamento monomodo. Estes guias de onda foram fabricados utilizando corrosão por plasma RIE com condição *RIE 3 da* Tabela 2.7.

Os guias de onda fabricados com TiO_2 (depositados com 40 sccm de O_2 e 0 sccm de N_2) apresentaram baixas perdas, como esperado, já que esses filmes têm o maior valor de índice de refração entre os demais. Guias de onda monomodo fabricados com esses filmes apresentaram perdas de até 1,5 dB/cm. As menores perdas, no entanto, foram obtidas para guias de onda fabricados com 25 sccm de N_2 na mistura gasosa. Os filmes obtidos com 0 e 25 sccm de nitrogênio na mistura gasosa apresentam a mesma composição atômica (conforme os resultados obtidos por RBS) [68], mas o primeiro apresenta as fases cristalinas anatase e rutilo e o filme depositado com 25 sccm de N_2 é amorfo, como pode ser observado pelos resultados de FTIRs apresentados na Figura 4.7, onde a curva correspondente a este último filme não possui nem o pico relacionado com o modo de vibração da ligação Ti-O da fase cristalina rutilo nem o pico relacionado com a fase cristalina anatase [49].

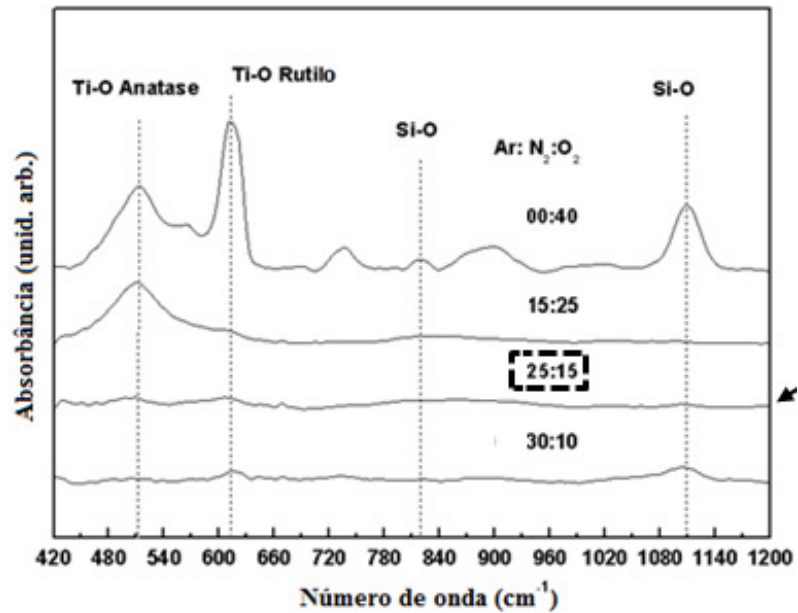


Figura 4.7. Espectros de FTIRs dos diferentes filmes TiO_xN_y .

A cristalização dos filmes em fases rutilo e anatase além de produzir um aumento no índice de refração também gera um aumento no coeficiente de extinção [69] e, por conseguinte, um aumento nas perdas de guia de onda fabricada com estes materiais. Para

confirmar essa hipótese foi realizado um tratamento térmico a 550°C por duas horas em ambiente de nitrogênio nos guias de onda fabricada com TiO_xN_y com 25% de nitrogênio. Esta temperatura é suficiente para cristalizar esse filme. As perdas dos guias resultantes mostrou um aumento de aproximadamente 35% de perdas após o recozimento. Assim, os guias fabricados com TiO_xN_y com 25 sccm de nitrogênio na mistura gasosa apresentaram melhores resultados em termos de perdas além de que estes filmes possuem o menor valor de stress residual dentro todos os outros [49].

4.4. Guias ARROW com diferentes espessuras de camada ARROW

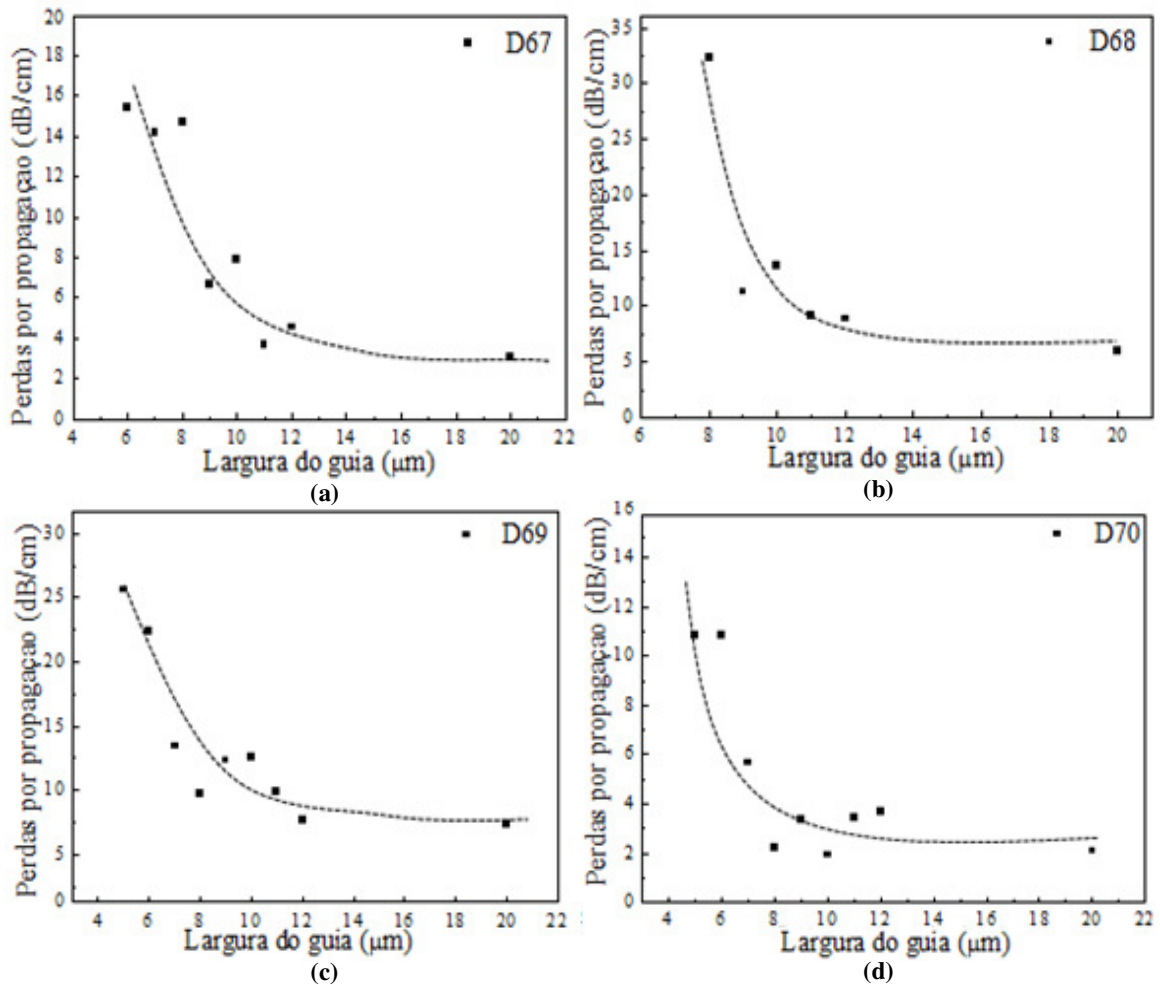
Para medir as perdas em função da espessura da camada antirressonante, guias de onda ARROW com 9 diferentes espessuras desta camada foram fabricados. Como mencionado, não foi possível realizar esta atividade com filmes de óxido de titânio por causa do alto valor de tensão residual destes filmes. Isto fazia com que filmes com espessuras acima de 200 nm trincassem inviabilizando a fabricação dos guias de onda. Essas espessuras eram necessárias para se chegar próximo à condição de ressonância, onde a refletância destes filmes passa a ser mínima e a transmitância máxima, para o comprimento de onda para o qual foi projetado. Por isso foram utilizados filmes de nitreto de silício Si_3N_4 depositados por PECVD (condição de deposição **0075**). A Tabela 4.4 mostra o tempo de deposição e as espessuras medidas pela técnica de perfilometria para os filmes utilizados na fabricação de guias ARROW.

Tabela 4.4. Código da amostra, tempo de deposição e as espessuras medidas pela técnica de perfilometria para os filmes utilizados na fabricação de guias ARROW.

CÓDIGO DA AMOSTRA	Tempo de deposição (min.)	<Espessura> (nm)
D72	100	415 ± 27
D67	120	490 ± 35
D75	125	503 ± 26
D76	130	551 ± 38
D68	135	581 ± 27
D69	140	556 ± 21
D71	145	567 ± 19
D70	152	623 ± 23
D73	160	705 ± 22

A espessura calculada para a condição de ressonância foi de 556 nm (máxima atenuação do guia). Como visto anteriormente, as perdas variam de forma periódica com relação à espessura da camada antirressonante, sendo que existem picos de perdas máximas que correspondem à condição de ressonância (ver Figura 2.3b). Por esta razão, cinco das nove espessuras utilizadas estão ao redor desta espessura para se garantir que se chegaria a um valor próximo da ressonância, já que o pico tem largura pequena.

A Figura 4.8 mostra os gráficos das perdas medidas para os dez guias fabricados com diferentes espessuras da primeira camada ARROW, em função da largura dos guias de onda.



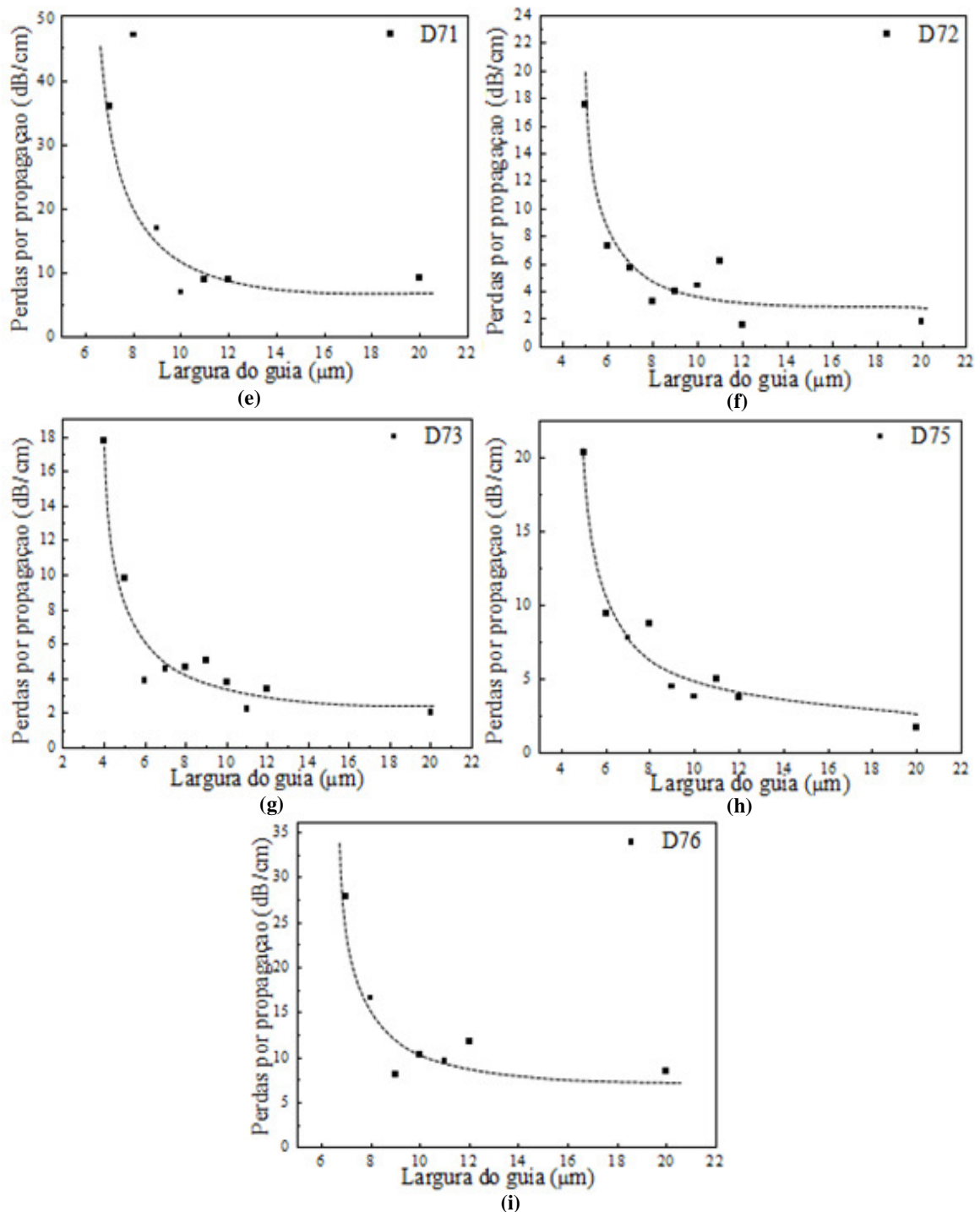


Figura 4.8. Gráficos das perdas medidas para os dez guias fabricados com diferentes espessuras de camada ARROW, em função da largura dos guias de onda.

Os guias fabricados com espessuras próximas da condição calculada para a ressonância (556 nm) apresentaram perdas altas como esperado. Para os guias mais largos as perdas ficaram em torno de 10 dB/cm. Os guias fabricados com espessuras próximas da condição calculada para a antirressonância (410 e 700 nm) apresentaram perdas baixas, o que

também era esperado. Para os guias mais largos as perdas ficaram entre 2 e 4 dB/cm. Estes valores de perdas são maiores que os obtidos para os outros guias fabricados com TiO_2 e TiO_xN_y para a condição de antirressonância (condição de menores perdas), o que era esperado já que estes últimos apresentam valores de índice de refração maiores ($n = 2,454$) e maior uniformidade em espessura devido à técnica com que são depositados.

A Figura 4.9 mostra os gráficos das perdas medidas para a maior largura fabricada ($w = 20 \mu\text{m}$) em função da espessura da camada ARROW e calculadas teoricamente através do Método de Matrizes de Transferência (TMM). Uma gaussiana foi ajustada com os pontos medidos e o centro desta gaussiana está em 562 nm, a 6 nm de distância do valor calculado teoricamente (556 nm). Isto é razoável se considerarmos que a variação de espessura ao longo de uma única lâmina é bastante grande, além de variações nas espessuras das outras camadas.

A razão para se escolher a largura máxima fabricada para realizar essa análise se deve a que esta largura é a que mais se aproxima de um guia SLAB (que se estende infinitamente nas direções laterais), utilizado no modelo do método TMM. Desta forma se minimiza a influência do confinamento lateral (paredes laterais) nas perdas.

Guias ARROW com a camada antirressonante com espessura próxima da condição de ressonância podem ser utilizados como refratômetros de baixa sensibilidade como demonstrado por Bernini et al. [70]. Para isto, os guias precisam ter espessura de camada ARROW bem próxima do valor de ressonância. Bernini et al. [70] demonstram teoricamente e experimentalmente que se um guia é projetado nesta condição e possui segunda camada ARROW, que em nosso caso é o óxido crescido termicamente, também nessa condição, então variações no índice de refração de um líquido situado em cima do núcleo, provocarão alterações nas perdas do guia e por consequência, na potência da saída. A sensibilidade conseguida para este tipo de sensor, no entanto, não é muito grande.

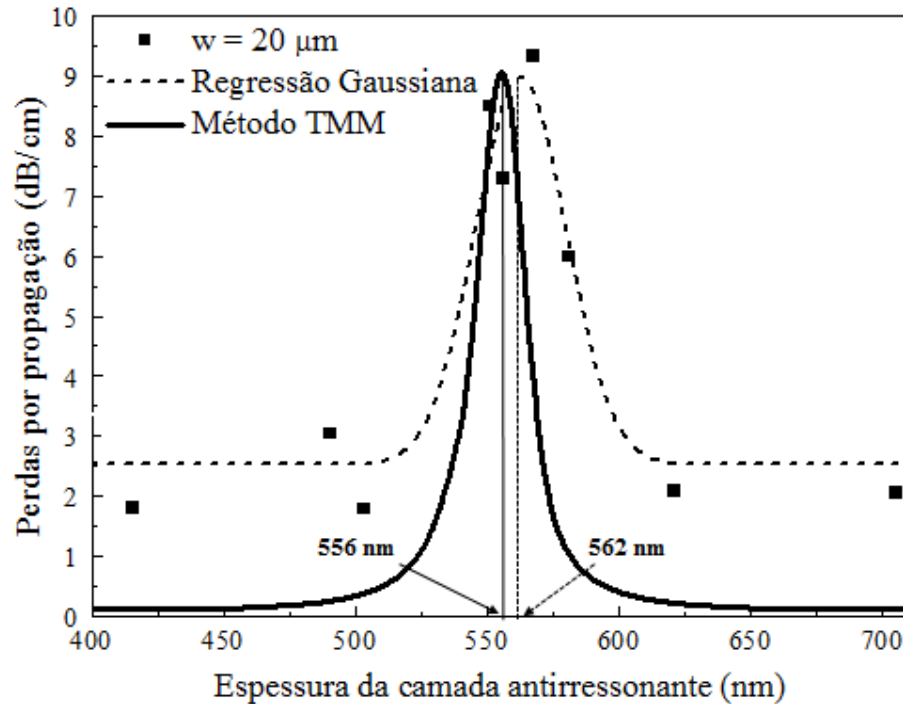


Figura 4.9. Gráficos das perdas medidas para a maior largura fabricada ($w = 20 \mu\text{m}$) e calculada teoricamente através do TMM, em função da espessura da camada ARROW.

4.5. Guias ARROW pedestal

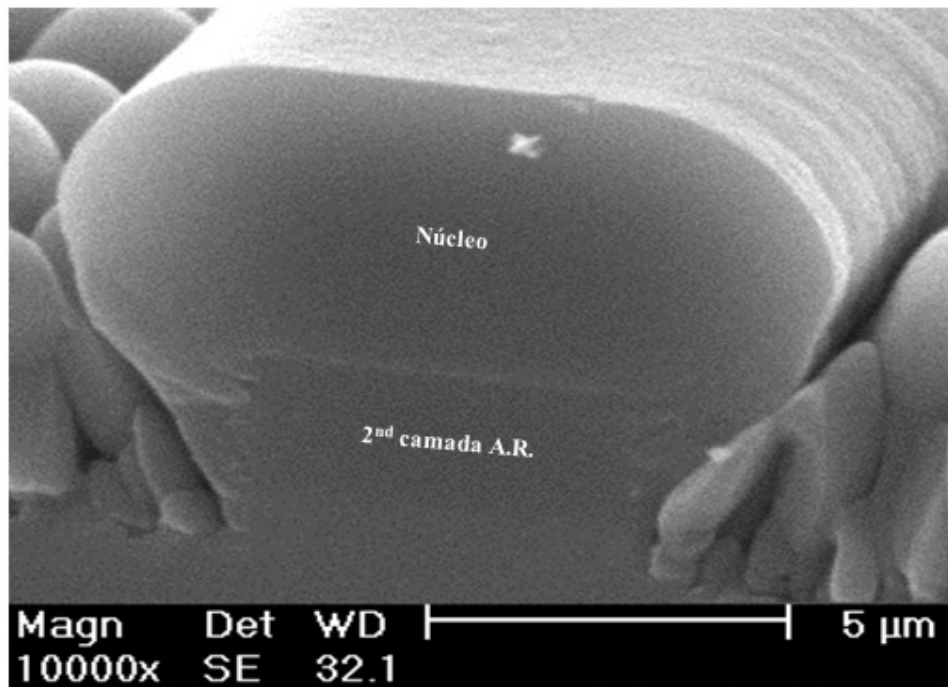
Como mencionado anteriormente, foram fabricados guias de onda com uma nova geometria que chamamos de pedestal utilizando as etapas de processamento descritas na seção 2.3. Três diferentes alturas de pedestal ‘h’ foram fabricadas $h = 2,5$, $3,5$ e $4,5 \mu\text{m}$, e as larguras de guia variaram de 2 a $20 \mu\text{m}$.

A Figura 4.10a e a Figura 4.10b mostram micrografias obtidas por MEV dos guias ARROW pedestal com $h = 2,5 \mu\text{m}$ e $h = 3,5 \mu\text{m}$, respectivamente. Nas seções anteriores mostramos que a rugosidade da parede lateral pode ser melhorada através da modificação das condições de plasma RIE, a fim de torná-la menos agressiva a máscara de cromo, embora isto só seja possível utilizando longos tempos de corrosão (8 horas no plasma RIE). Os guias de onda pedestal mostrados, por outro lado, foram fabricados com as condições normais de corrosão (RIE 1, Tabela 2.7).

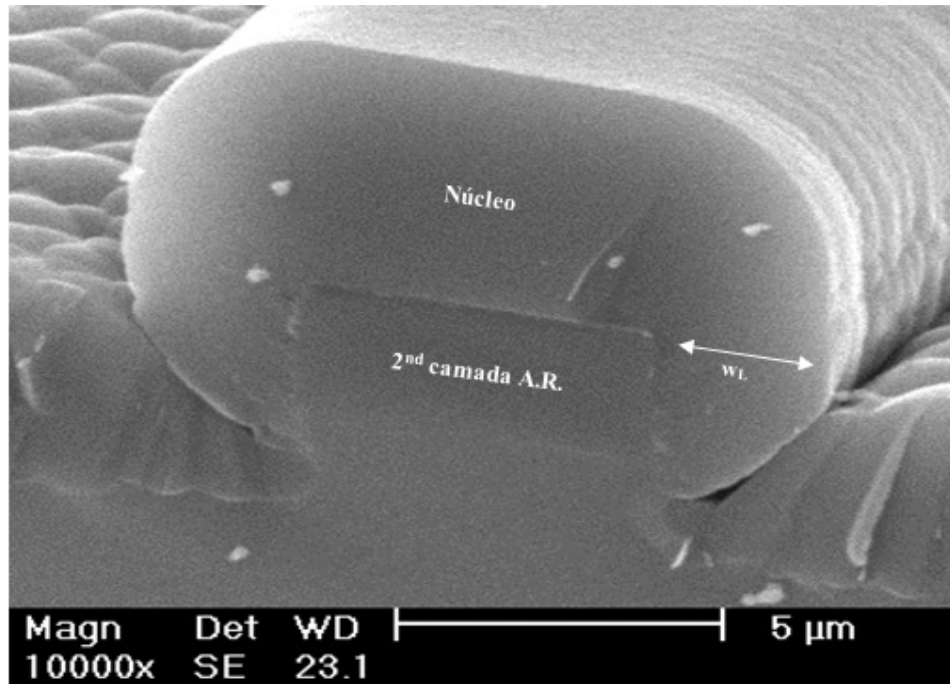
Além disso, verificou-se que os guias de onda resultantes têm poucas imperfeições, conforme visto na Figura 4.10a e ‘b’, já que a etapa de litografia é realizada após o óxido crescido termicamente e não após o óxido de PECVD espesso usado como núcleo, que por

natureza é muito menos homogêneo em espessura e, ocasionalmente, apresenta defeitos em forma de bolha que podem até levar a interrupções no guias de onda se o fotorresiste utilizado não é espesso o suficiente para cobri-las.

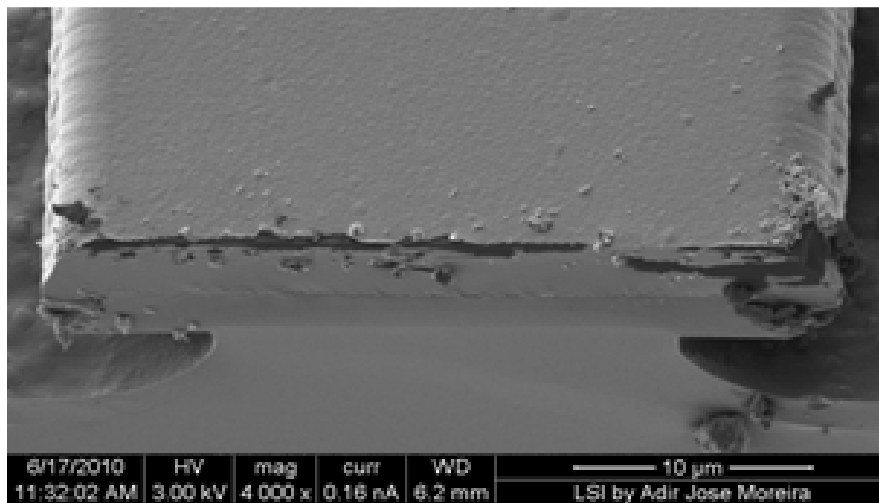
Comparando a Figura 4.10a com a Figura 4.10b, observa-se que a menor altura de pedestal corresponde à menor largura lateral ' w_L '. Em ambos os casos, a parede lateral tem uma forma que se assemelha a um semicírculo, sendo que a posição deste semicírculo varia de acordo com a altura do pedestal: na Figura 4.10a o centro do semicírculo parece estar no meio do núcleo, enquanto que na Figura 4.10b o centro parece estar perto da interface entre o núcleo e as camadas antirressonantes. A Figura 4.10c mostra um guia pedestal com 40 μm de largura fabricado com uma etapa de corrosão isotrópica de 10 minutos, o que resultou em uma corrosão por debaixo do óxido (*undercut*) de cerca de 7 μm . Esse *undercut* fez com que guias com larguras inferiores a 15 μm tenham sido ejetados, o que não possibilita a fabricação de guias monomodo com um passo de corrosão isotrópica tão grande. Estes guias (Figura 4.10c) foram os primeiros guias pedestal fabricados e apesar de não se ter conseguido fabricar guias monomodo, devido ao fato mencionado, os guias multimodo (com larguras grandes) guiaram bastante bem (com atenuações da ordem de 1 dB/cm).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.10. Micrografias dos guias ARROW pedestal com $h = 2,5 \mu\text{m}$ (a), $h = 3,5 \mu\text{m}$ (b) e guia de onda com $40 \mu\text{m}$ em largura e corrosão isotrópica (c).

O gráfico 3D da distribuição de intensidade luminosa ao longo da superfície de saída do guia de onda (obtido com a ajuda de um software de edição de imagem, ImageJ) para guias de onda ópticos com larguras de $6 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$ são mostradas nas Figura 4.11a e b, respectivamente. A imagem capturada pela câmera CCD também é mostrada no lado esquerdo de cada figura. Como pode ser visto na figura, os guias com largura igual ou inferior a $6 \mu\text{m}$ possuem apenas o modo fundamental. No entanto, em guias de onda ópticos com $7 \mu\text{m}$ a

10 μm de largura, foi possível observar um ou dois lobos horizontais, que estão relacionados com os modos quasi-TE₀₀ e TE₂₀, dependendo da posição da fibra óptica usada para inserir luz no guia de onda.

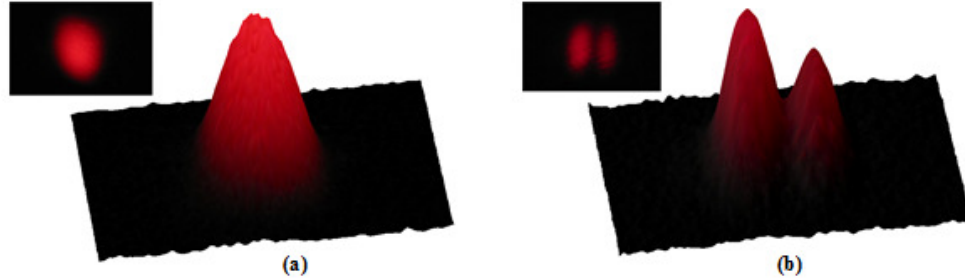


Figura 4.11. Imagens capturadas com câmera CCD ao lado de gráfico 3D da intensidade luminosa na saída de guias pedestal com largura de 6 μm (a) e 10 μm (b).

A Figura 4.12 mostra as perdas ópticas em função da largura do guia de onda para os guias ARROW pedestal com alturas de 2,5, 3,5 e 4,5 μm .

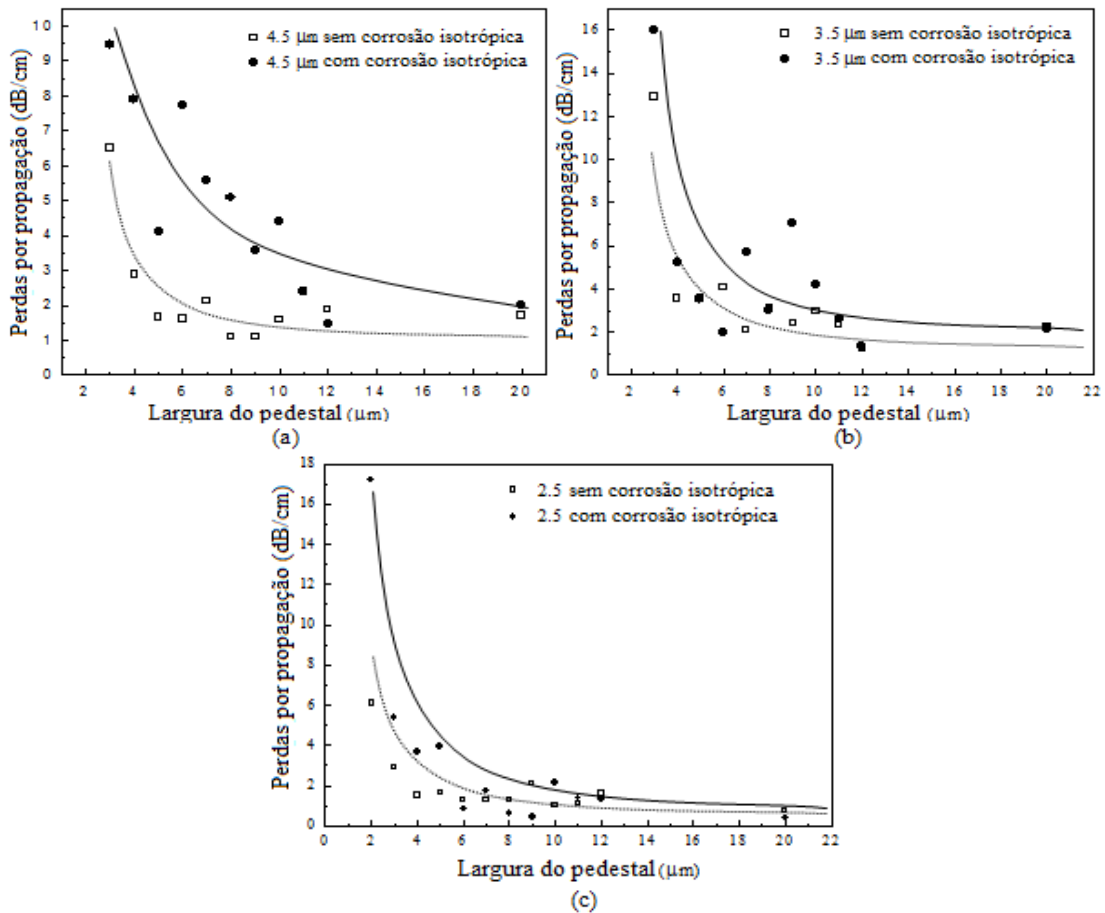


Figura 4.12. Perdas por propagação medidas para ARROWs pedestal com 4,5 μm (a), 3,5 μm (b) e 2,5 μm (a) de profundidade. A linha tracejada corresponde à tendência para os guias fabricados com o passo de corrosão isotrópica e a linha contínua para os guias fabricados sem este passo.

Para efeito de comparação, os resultados obtidos com os guias fabricados com e sem corrosão isotrópica do substrato de silício são apresentados nesta figura. Pode-se observar na figura que todos os guias de onda fabricados sem o passo de corrosão isotrópica apresentaram menores perdas do que guias fabricados com este passo para larguras inferiores a 12 μm . No caso dos guias de ondas com altura de $h = 2,5 \mu\text{m}$, a perda da estrutura mais larga que permite operação monomodo (larguras de 6 mm) foi de 0,84 dB/cm. Esses guias de onda foram os que apresentaram os melhores resultados em termos de perdas de propagação. Como visto na micrografia correspondente na Figura 4.10, esses guias têm um núcleo com um formato que tende a manter a luz mais concentrada na região central, ao contrário dos outros guias de ondas com altura pedestal de 3,5 e 4,5 μm , que têm uma forma semelhante à da Figura 4.10b.

O menor valor de perda óptica obtida foi de 0,45 dB/cm correspondendo a um guia de onda de 9 μm de largura, ainda mais baixo que as perdas obtidas com ARROWs convencionais fabricadas com condição de plasma RIE menos agressiva. Os guias de onda que passaram por 7 μm de corrosão isotrópica (Figura 4.10c) resultaram em perdas em torno de 1 dB / cm, embora guias com larguras inferiores a 15 μm tenham sido ejetados, como mencionado.

A Tabela 4.5 mostra uma comparação entre as perdas dos guias pedestal, os guias fabricados com novas condições de corrosão por plasma RIE e os primeiros guias ARROW fabricados com TiO_2 em trabalhos anteriores.

Tabela 4.5. Comparação das perdas medidas para os primeiros guias ARROW fabricados, guias fabricados com novas condições de corrosão e guias pedestal, para diferentes larguras.

Perdas por propagação (dB/cm)			
Largura	Primeiros ARROW	Novas condições RIE	Pedestal
6 μm	4,97 \pm 0,32	2,23 \pm 0,87	0,84\pm0,22
7 μm	5,60 \pm 0,90	2,36 \pm 0,28	1,32 \pm 0,37
8 μm	3,18\pm0,42	1,52\pm0,19	0,59 \pm 0,15
9 μm	2,28 \pm 0,29	1,39 \pm 0,25	0,45 \pm 0,27

Os valores dentro da região cinza nesta tabela correspondem à guias monomodo. Como pode-se ver as perdas para guias monomodo de maior largura diminuíram com as novas condições de corrosão e ainda mais no caso da utilização de pedestais no nosso processo de fabricação.

4.6. Guias ARROW com núcleos Ocos

Por não possuímos experiência anterior com a fabricação de guias com núcleos ocos, de todas as opções que existem para a fabricação de guias com núcleos ocos, como a soldagem de lâminas ou a utilização de fotorresistes de difícil remoção, optamos por um processo simples com a utilização de fotorresiste convencional (AZ-4620) como material sacrificial, tal como foi explicado na seção 2.4. Este fotorresiste não pode ser exposto a temperaturas superiores a 100° C, pois sofre endurecimento e até carbonização, o que não permite a sua remoção. Por isso, foram obtidas novas condições de deposição para os filmes PECVD [71], que normalmente são depositados a 320° C. A Figura 4.13 ilustra os guias fabricados, cuja forma arredondada se deve ao escoamento térmico do fotorresiste durante a deposição das camadas antirressonantes superiores.

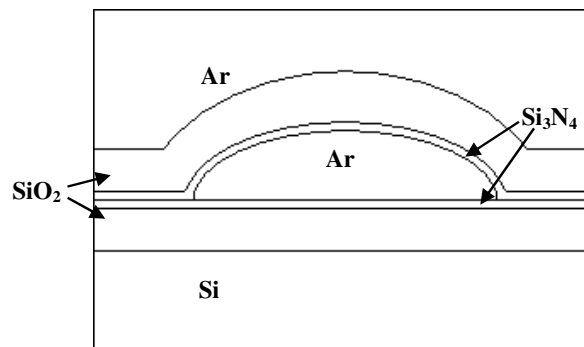


Figura 4.13. Ilustração dos guias ARROW com núcleos ocos fabricados.

A Tabela 4.6 mostra os fluxos utilizados nas deposições e os índices de refração das camadas antirressonantes inferiores e superiores dos guias fabricados.

Tabela 4.6. Fluxos utilizados nas deposições e respectivos índices de refração das camadas antirressonantes inferiores e superiores dos guias ARROW com núcleos ocos.

	Fluxo de SiH ₄ (sccm)	Fluxo de N ₂ O (sccm)	Fluxo de N ₂ (sccm)	Índice de Refração	
				Camadas inferiores (320°C)	Camadas superiores (100°C)
SiO ₂	30	75	0	1.46	1.43
Si ₃ N ₄	30	0	75	1.90	1.76

Os filmes utilizados como camadas inferiores, depositados antes do fotorresiste, foram óxido de silício e nitreto de silício depositados por PECVD a 320° C. Os filmes superiores foram depositados por PECVD a 100° C, e por isso apresentam índices um pouco menores como pode ser visto na tabela.

Não obstante a diferença de índices de refração, os filmes depositados à 100° C e 320° C apresentaram composição química bastante semelhante como pode ser visto na Figura 4.14, que mostra os resultados das medidas de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIRs), junto com o espectro de óxido de silício depositado termicamente para comparação. As bandas correspondentes às ligações N-H e Si-H, que estão na região espectral entre 2000 e 4000 cm^{-1} são mostradas em maior detalhe para os filmes de Si_3N_4 . As respectivas regiões não são mostradas para o SiO_2 pelo fato de esses filmes não apresentarem nenhum pico nesta região.

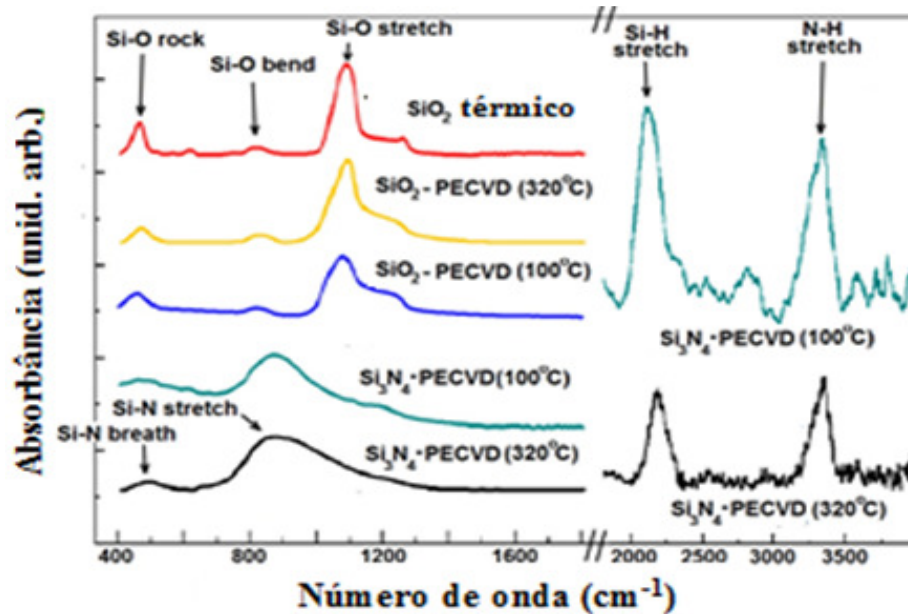


Figura 4.14. Espectros de FTIRs dos filmes usados na fabricação dos guias ARROW com núcleos ocos. Em vermelho é mostrado o espectro do SiO_2 depositado termicamente para comparação.

O filme depositado com fluxo de N_2O igual a 75 sccm (SiO_2) à temperatura de 100° C apresenta o espectro característico muito próximo ao do depositado à 320° C, e ao do SiO_2 térmico cujos picos das bandas correspondem aos modos vibracionais de *SiO stretching*, *bending* e *rocking*, centrados nos valores 1084, 820 e 460 cm^{-1} , respectivamente [47]. Porém, o ‘ombro’ na região entre 1100-1250 cm^{-1} , correspondente ao modo vibracional *Si-O stretching* fora de fase, se torna menos definido para a amostra depositada a 100° C e 320° C, o que pode estar relacionado a uma maior desordem estrutural [72]. Além disso, a largura a meia altura (FWHM) calculada para o pico *Si-O stretching* é claramente mais larga para a amostra depositada a 100° C, confirmando a maior desordem estrutural. Como a desordem estrutural pode causar um crescimento na densidade de defeitos como ‘*dangling bonds*’, ela pode ser responsável pelo menor valor de índice de refração dessa amostra (Tabela 4.6) [73,

74]. As amostras depositadas com fluxo gasoso de N_2 de 75 sccm à temperatura de $100^\circ C$ apresentam um espectro de FTIRs muito parecido ao Si_3N_4 depositado a $320^\circ C$, possuindo os modos vibracionais correspondentes aos picos de Si-N *stretching* ($\sim 850\text{ cm}^{-1}$) e *wagging* (470 cm^{-1}) [75, 76]. Por outro lado, foi observado que as bandas centradas em 2300 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} , que correspondem aos modos de Si-H *stretching* e N-H *stretching* respectivamente, ficaram ambos maiores para as amostras depositadas à $100^\circ C$. Isto é uma indicação de uma maior incorporação de hidrogênio neste filme, que pode ser responsável pelo menor índice de refração desta amostra.

Antes da fabricação dos guias com Si_3N_4 como primeira camada antirressonante de alto índice de refração, houve uma tentativa frustrada de se utilizar a primeira camada ARROW de TiO_2 , cujos resultados em termos de perdas para ARROWs com núcleos sólidos são melhores. Os guias fabricados desta forma não guiaram luz. Uma possível causa para isto é que os filmes de TiO_2 são depositados por *sputtering* e há um aquecimento não induzido, inerente ao processo e que não pode ser muito bem controlado. Este controle é feito intercalando etapas de deposição com etapas em que se desliga o plasma para resfriamento da amostra. Possivelmente a temperatura ultrapassou o limite para o endurecimento do fotorresiste e parte deste deve ter ficado nas paredes internas dos guias. Como o fotorresiste não possui alta transparência, esta pode ser uma causa dos resultados mencionados. A Figura 4.15 mostra uma estrutura autossustentada definida um guia oco fabricado utilizando linhas de fotorresiste como material sacrificial.

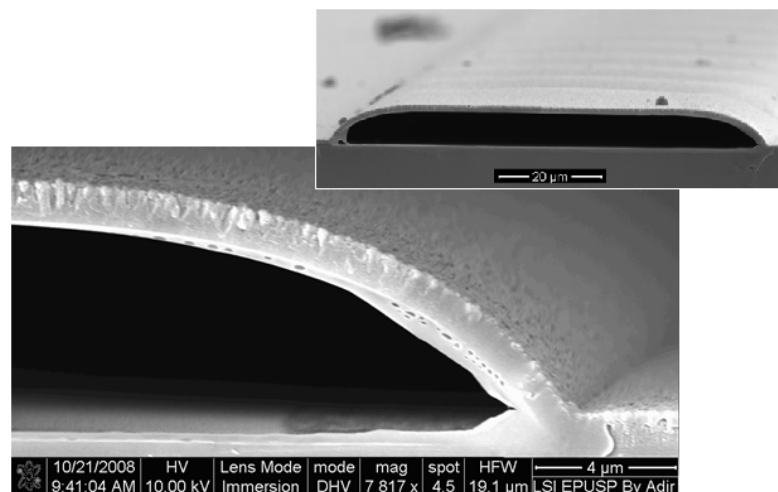


Figura 4.15. Micrografia de microscopia Eletrônica de varredura (MEV) das paredes laterais de uma estrutura autossustentada similar aos ocos fabricados, com $100\text{ }\mu\text{m}$ de largura. No detalhe é mostrada a seção transversal completa.

A Figura 4.16 mostra as perdas por propagação medidas para os guias de onda ocos fabricados com larguras de 20 a 100 μm . Todos os guias fabricados apresentaram perdas menores que 30 dB/cm, sendo que os guias com larguras maiores que 50 μm apresentaram perdas entre 10 e 15 dB/cm.

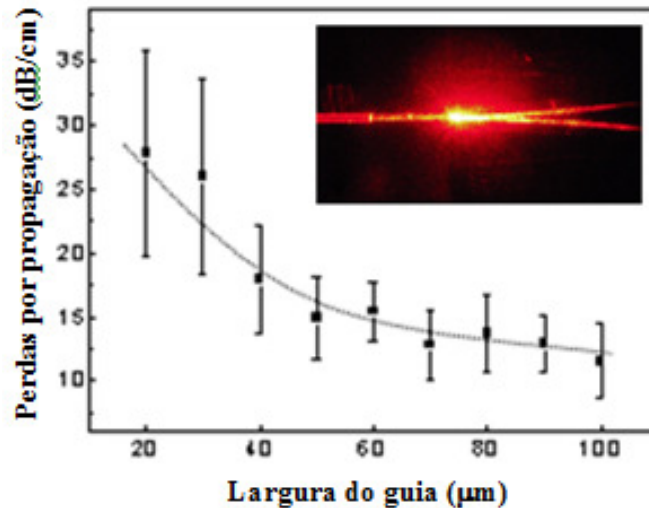


Figura 4.16. Perdas por propagação (dB/cm) medidas para os ocos em função da largura (μm). O detalhe mostra a luz se propagando em uma junção ‘Y’ fabricada com ARROWs ocos.

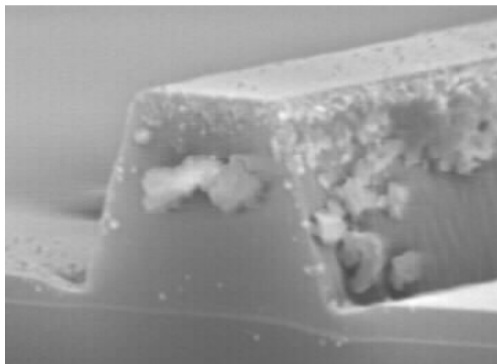
Estes valores de perdas, embora grandes, permitem a utilização destas estruturas em aplicações que requerem guias ocos e líquidos com comprimentos de até 1 cm, comprimento em que ainda se consegue medir alguma potência na saída. Em futuros trabalhos, pretende-se aperfeiçoar este processo de fabricação utilizando um maior número de camadas antirressonantes e possivelmente o fotorresiste SU8 cuja remoção é mais difícil, mas, por outro lado, geometrias retangulares são possíveis [40, 77]. Além de guias retos, também foram fabricadas junções-Y com guias ocos e a Figura 4.16 também mostra a luz se propagando por mais de 500 μm de distância através deste tipo de estrutura.

4.7. Estágio no Centro Nacional de Microeletrônica (CNM)

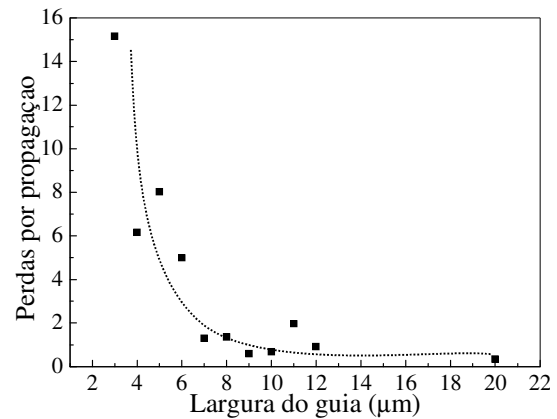
Durante este doutorado realizou-se um estágio sanduiche de quatro meses no Grupo de Transdutores Químicos (GTQ), no Centro Nacional de Microeletrônica em Barcelona, na Espanha. Este grupo tem grande experiência com sensores opto-químicos, tendo fabricado e caracterizado vários deles [78]. Além disso, o GTQ possui grande experiência com guias ARROW, já tendo inclusive patenteado sensores e métodos de fabricação utilizando este tipo

de guia de onda [79]. Os objetivos desse estágio eram: aprender com a experiência daquele grupo no desenvolvimento de guias ARROW e sensores ópticos, conhecer a infraestrutura de fabricação e caracterização óptica e tentar estabelecer contatos para a realização de futuras colaborações.

Os guias ARROW fabricados pelo GTQ possuem perdas bastante baixas, pois eles utilizam um processo que dispensa a utilização de máscara de cromo para a definição do *rib* do guia de onda. Eles utilizam um fotorresiste especial de uma empresa chamada *Olin Hunt* e fazem a corrosão por plasma com uma potência bastante grande e sem a utilização de O_2 , de forma que o fotorresiste utilizado tem seletividade suficiente para suportar a corrosão dos 3,5 μm do núcleo do guia ARROW. Esse processo resulta nos guias mostrados na Figura 4.17a. A utilização de um material polimérico (fotorresiste) como máscara faz com que as paredes laterais tenham uma rugosidade bastante baixa. Além disso, os guias não ficam com paredes totalmente verticais, como pode ser visto na figura.



(a)



(b)

Figura 4.17. Guias fabricados pelo Grupo de Transdutores Químicos no Centro Nacional de Microeletrônica (a) e perdas dos guias ARROW fabricados em conjunto com o GTQ, em função da largura dos guias de onda. (b).

Os guias fabricados em conjunto com o GTQ foram feitos com os nossos materiais utilizando um processo semelhante ao apresentado no início deste trabalho. A segunda camada ARROW foi feita com SiO_2 térmico, a primeira camada ARROW com TiO_xN_y depositados por *sputtering* (condição correspondente a 25 sccm de N_2 na Tabela 2.2) e o núcleo com SiO_2 PECVD (condição 7500 na Tabela 2.1). A definição do *rib*, por plasma RIE foi feita utilizando o processo do GTQ, incluindo a litografia. A deposição de uma cobertura sobre os guias também foi feita no CNM. O processo de fabricação foi iniciado alguns meses antes da viagem ao CNM, mas devido à perda do primeiro conjunto de amostras em uma etapa de limpeza realizada pelos funcionários da sala limpa do CNM, esse processo teve de

ser reiniciado e só foi terminado durante o estágio. Os resultados da caracterização destes guias de onda são mostrados na Figura 4.17b, em função da largura do guia de onda. As perdas observadas nesta figura são comparáveis às perdas obtidas para os guias ARROW pedestal desenvolvidos no atual trabalho (menores do que 1 dB/cm para guias com larguras de 8 μm).

Além da fabricação dos guias de onda, outras atividades relacionadas com a caracterização de guias de onda foram realizadas utilizando guias de onda ARROW, guias convencionais e guias poliméricos fabricados anteriormente no CNM. Especificamente, as atividades consistiram na familiarização com o processo de polimento das entradas dos guias, que é um pouco diferente do processo que utilizamos aqui, além da realização de medidas de perdas dos guias para comprimento de onda fixo e análise modal, utilizando a bancada óptica do CNM.

4.7.1. Sensor baseado em dispositivo de interferência multimodo (MMI)

Além das atividades mencionadas, durante o estágio iniciou-se um diálogo com o professor responsável no sentido de simular e fabricar um sensor refratométrico baseado em dispositivo de interferência multimodo (MMI). Para fazer estas simulações utilizamos uma rotina simples implementada por nós em Matlab baseada no método de propagação de feixes (FD-BPM, *Finite-difference Beam Propagation Method*) escalar 2D sem aproximação *wide-angle* [80]. A Figura 4.18a mostra um gráfico de superfície bidimensional da distribuição do campo elétrico calculado através desta rotina ao longo de um guia de onda reto.

Dispositivos MMI utilizam a propriedade que guias com um alto número de modos possuem de reproduzir uma imagem inicial, um número ‘n’ de vezes [81]. O número de vezes depende da distância do início do guia. Na Figura 4.18b, é mostrada a distribuição de potência calculada por Llobera [2] de um dispositivo deste tipo utilizado como *beam-splitter*. Na entrada, um guia monomodo insere luz no dispositivo. A imagem inicial (modo q-TE₁₁) é repetida certo número de vezes (número M, indicado na Figura), em posições que ficam a determinadas distâncias da origem. Se forem fabricados guias monomodo, nessas posições, é possível fazer *beam splitter* com um número ‘N’ de entradas e um número ‘M’ de saídas (*beam-splitter* NxM).

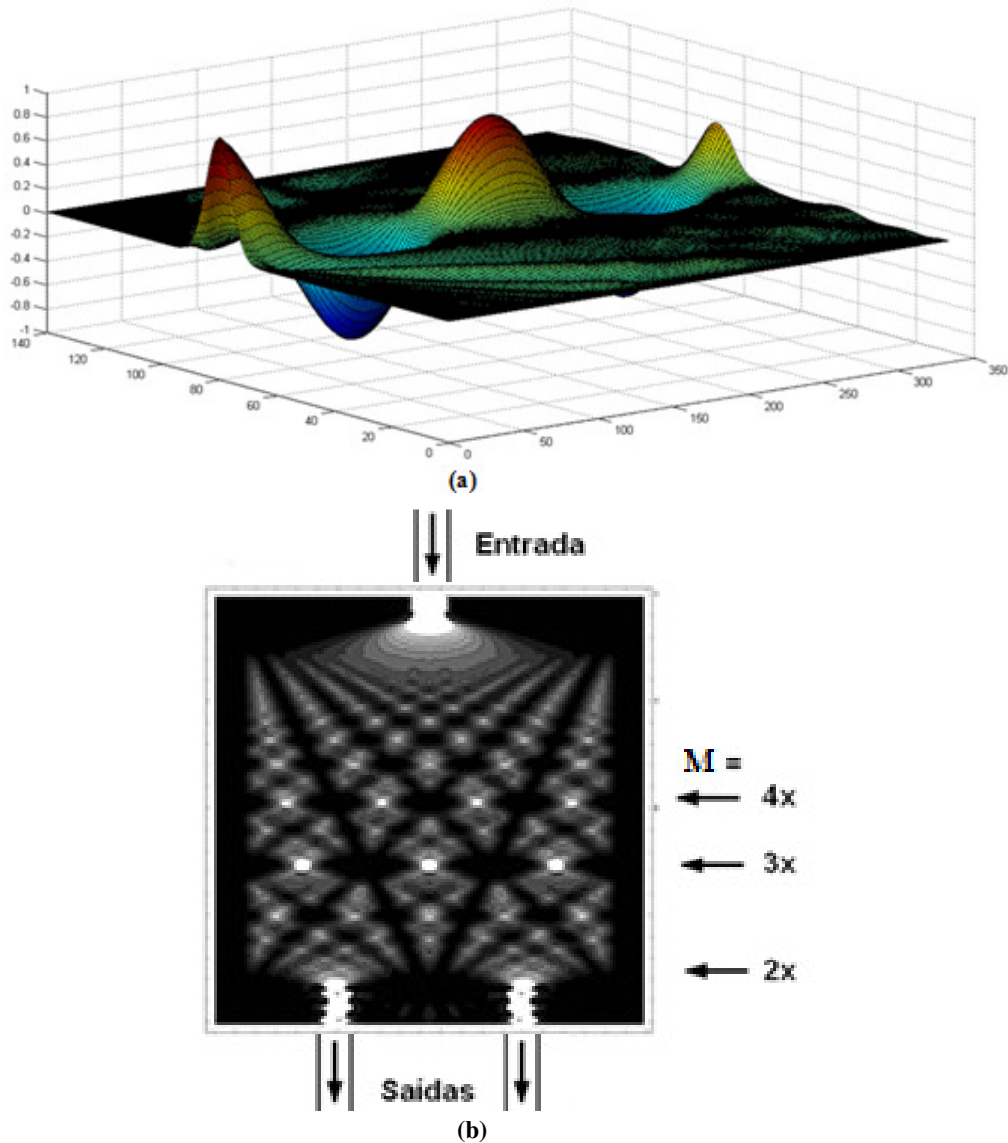


Figura 4.18. Distribuição espacial do campo elétrico obtidos através de algoritmos em MatLab baseados no FD-BPM para um guia reto (a). Simulação BPM, de um dispositivo MMI utilizado como beam splitter (adaptada de [2]) (b).

Nos MMIs a luz que se propaga em um guia monomodo, é inserida em uma região altamente multimodal (um guia significativamente mais largo). Dentro desta região, a potência é transferida para os diferentes modos suportados e existe uma distância “L” para o qual todos os modos sofrem uma mudança de fase múltipla de 2π .

Para entender o funcionamento destes dispositivos, consideremos a ilustração da Figura 4.19, que corresponde a um MMI em duas dimensões [82]. É possível modelar a estrutura 3D através deste modelo bidimensional utilizando como índice de refração do núcleo dos guias de onda ‘ n_1 ’ o índice de refração efetivo do guia tridimensional ‘ n_{eff} ’. O

comprimento e a largura da região multimodo são 'L' e 'W' respectivamente. Na Figura 4.19, os guias na entrada e na saída da região multimodo são guias monomodo com largura igual a '2a' e estão centrados no eixo de simetria do MMI ($x=0$).

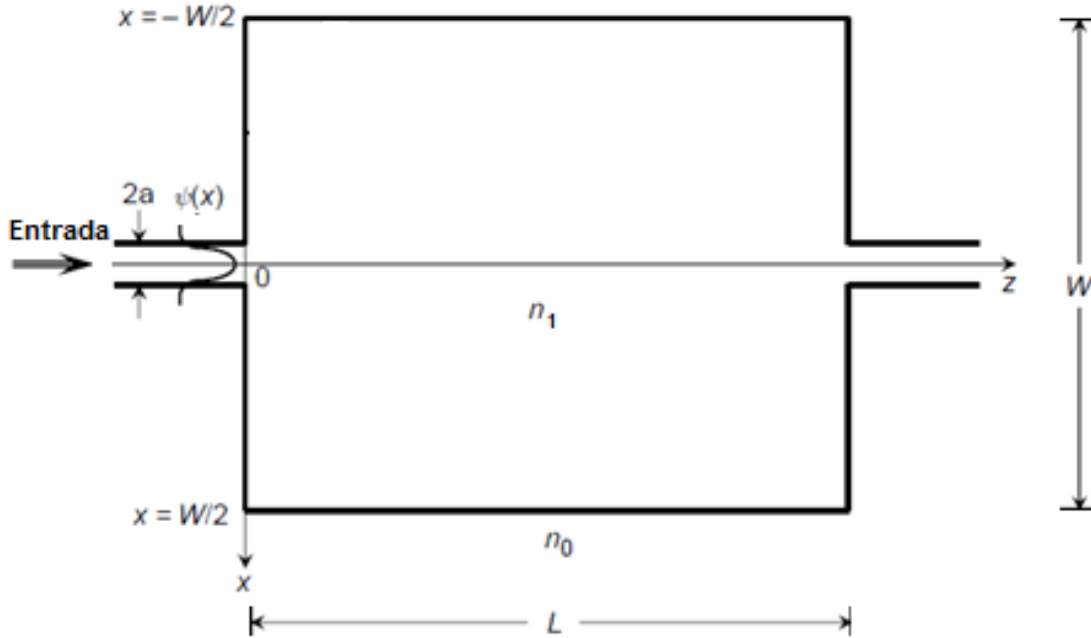


Figura 4.19. Representação bidimensional de um dispositivo de interferência Multimodo (MMI) com um guia monomodo de entrada e um guiamonomodo de saída situados no eixo de simetria central (retirada de Okamoto, [82]).

Considerando excitação com polarização TE com relação ao plano de propagação, a distribuição da componente 'y' do campo elétrico para o modo 'm' na região do núcleo do MMI tem a forma:

$$E_y^m(x, y) = A_m \cdot \cos\left(\frac{2u_m}{W}x - \frac{m\pi}{2}\right) \cdot \exp(-j\beta_m z) \quad \left(|x| \leq \frac{W}{2}\right) \quad (4.1)$$

onde:

$$u_m = \kappa_m W / 2 \quad (4.2)$$

e ' κ_m ' é a componente do vetor de onda na direção transversal à direção de propagação, ' u_m ' é o vetor de onda transversal normalizado, ' A_m ' é a amplitude de cada um dos 'm' modos propagantes na região multimodo e ' β_m ' é componente do vetor de onda na direção de propagação. O fator cosenoidal corresponde à distribuição de campos (onda estacionária) na

direção transversal à direção de propagação e a exponencial corresponde à mudança de fase ao longo da direção de propagação. A solução analítica da propagação de ondas em um guia bidimensional é apresenta em maior detalhe em Okamoto [82].

Nas regiões externas ao núcleo do MMI, cujos índices são iguais a ‘ n_0 ’, o campo cai exponencialmente a zero e a distribuição de campos tem a forma:

$$E_y^m(x, y) = A_m \cdot \cos\left(u_m + \frac{m\pi}{2}\right) \cdot \exp\left[\frac{2w_m}{W}\left(x + \frac{W}{2}\right)\right] \cdot \exp(-j\beta_m z) \quad \left(x < -\frac{W}{2}\right) \quad (4.3)$$

$$E_y^m(x, y) = A_m \cdot \cos\left(u_m - \frac{m\pi}{2}\right) \cdot \exp\left[\frac{2w_m}{W}\left(x - \frac{W}{2}\right)\right] \cdot \exp(-j\beta_m z) \quad \left(x > \frac{W}{2}\right) \quad (4.4)$$

onde:

$$w_m = \xi_m W / 2 \quad (4.5)$$

e ‘ ξ_m ’ é a componente transversal do vetor de onda na região externa ao núcleo e ‘ w_m ’ é o vetor de onda transversal normalizado. Nestas equações os fatores cossenoidais garantem que a amplitude do campo elétrico seja contínua nas interfaces entre o núcleo e as regiões laterais. As exponenciais reais correspondem ao campo evanescente que tende a zero conforme o campo se distancia do núcleo.

Os valores dos vetores de onda transversais normalizados suportados pela região multimodos podem ser obtidos através da equação [82]:

$$w_m = u_m \cdot \tan\left(u_m - \frac{m\pi}{2}\right) \quad (4.6)$$

e

$$u_m^2 + w_m^2 = k^2 \left(\frac{W}{2}\right)^2 (n_1^2 - n_0^2) = v^2 \quad (4.7)$$

Na equação (4.7) a frequência normalizada ‘ v ’ é definida. Estas duas equações permitem encontrar os vetores de onda transversais para um guia slab simétrico a partir do comprimento de onda e dos parâmetros físicos do guia.

As relações entre os vetores de onda transversais normalizados ‘ u_m ’ e ‘ w_m ’ para diferentes valores de ‘ m ’ obtidas a partir de (4.6) são mostradas na Figura 4.20.

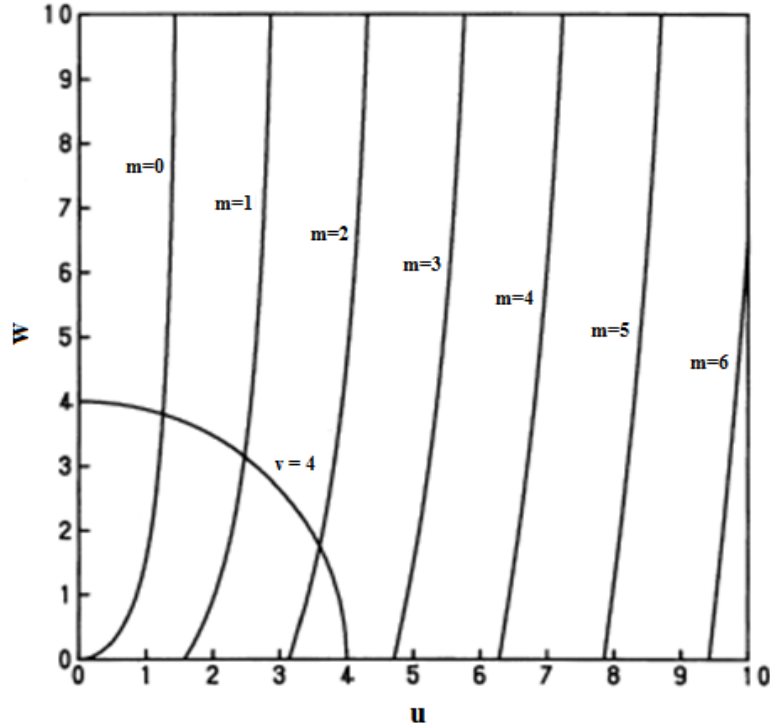


Figura 4.20. Relação entre ‘ u_m ’ e ‘ w_m ’ em um guia de onda slab simétrico (retirada de Okamoto, [82]).

Na Figura 4.20 a seção de círculo relaciona ‘ u_m ’ e ‘ w_m ’ através da equação (4.7) para a frequência normalizada ‘ $v=4$ ’. A intercessão das curvas obtidas através da equação (4.6) com a obtida através da equação (4.7) permite obter os vetores de onda transversais normalizados para uma determinada geometria e parâmetros físicos. Para guias multimodo com larguras ‘ W ’ grandes, a frequência normalizada ‘ v ’ também tem um valor grande. Assim, é possível observar que se ‘ v ’ for muito grande, na Figura 4.20, as curvas ‘ u_m ’ se aproximam assintoticamente para valores múltiplos de ‘ $\pi/2$ ’:

$$u_m \cong (m+1)\frac{\pi}{2} \quad (4.8)$$

Com esta aproximação, a constante de propagação pode ser aproximada por:

$$\beta_m = \sqrt{k^2 n_{eff}^2 - (2u_m / W)^2} \cong kn_{eff} - \frac{(m+1)^2 \lambda}{4n_{eff} W^2} \pi. \quad (4.9)$$

O campo elétrico na região MMI é dado pela somatória das distribuições de campo dadas pela equação (4.1). Substituindo o valor aproximado de ‘ β_m ’ da equação (4.9) na equação (4.1) e realizando a somatória, temos:

$$\psi(x, z) = \sum_{m=0}^M E_y^m(x, y) = e^{-jk_{n_{eff}} z} \sum_{m=0}^M A_m \cdot \cos\left(\frac{(m+1)\pi}{W} x - \frac{m\pi}{2}\right) \cdot \exp\left(j \frac{(m+1)^2 \lambda \pi}{4n_{eff} W^2} z\right), \quad (4.10)$$

onde M é o índice do modo de maior ordem suportado pela região multimodo. Em ‘ $z=0$ ’, ‘ $\psi(x,0)$ ’ corresponde à distribuição de campo elétrico na entrada ‘ $\psi(x)$ ’ (Figura 4.19):

$$\psi(x, z = 0) = \sum_{m=0}^M A_m \cdot \cos\left(\frac{(m+1)\pi}{W} x - \frac{m\pi}{2}\right). \quad (4.11)$$

Considerando o caso mais simples onde o guia de onda de entrada é conectado ao centro de simetria da região multimodo, como ilustrado na Figura 4.19. Como o modo fundamental tem simetria par, os modos propagantes na região MMI serão neste caso somente modos com este tipo de simetria, ou seja, com ‘ $m = 2l$ ’, onde ‘l’ é um número inteiro. No ponto ‘ $z = n_{eff} W^2 / \lambda$ ’, o termo relativo à fase na equação (4.10) torna-se:

$$\exp\left(j \frac{(m+1)^2 \lambda \pi}{4n_{eff} W^2} z\right) = \exp\left[l(l+1)\pi + j \frac{\pi}{4}\right] = \exp\left(j \frac{\pi}{4}\right), \quad (4.12)$$

ou seja, para este ponto específico ao longo do eixo z ($z = n_{eff} W^2 / \lambda$) a fase percorrida por todos os modos é exatamente múltipla de 2π somado a uma fase comum de $\pi/4$. Fisicamente, isto quer dizer que os modos suportados pela região multimodo têm uma fase que é exatamente a fase em ‘ $z=0$ ’ somada a uma fase comum a todos os modos, ou seja, independente de ‘m’, fazendo com que estes modos interfiram reproduzindo exatamente a distribuição de campos em ‘ $z=0$ ’. Desta forma, é possível definir um comprimento ‘L’ característico, que depende dos outros parâmetros geométricos e físicos deste dispositivo através da equação:

$$L_{MMI} = \frac{n_{eff} W^2}{\lambda}, \quad (4.13)$$

para o qual a distribuição de campos na entrada do MMI é reproduzida. Esta distribuição de campos é dada por:

$$\psi(x, L_{MMI}) = e^{-jk n_{eff} L_{MMI} + j\pi/4} \sum_{m=0}^M A_m \cdot \cos\left(\frac{(m+1)\pi}{W} x - \frac{m\pi}{2}\right) \quad (4.14)$$

que é igual a ‘ $\psi(x,0)$ ’ (4.11) multiplicada por uma fase:

$$\psi(x, L_{MMI}) = \psi(x, z = 0) e^{-jk n_{eff} L_{MMI} + j\pi/4}. \quad (4.15)$$

Esta reprodução da imagem da entrada do dispositivo é periódica e é confirmada utilizando o método de propagação de feixes (BPM). A Figura 4.21a mostra a distribuição de potência luminosa em um acoplador de 3 dB baseado em dispositivo MMI e a Figura 4.21b mostra a distribuição de potência em um acoplador 1x8 baseados em dispositivo MMI com comprimentos $L_{MMI}/8$. Ambas as figuras foram retiradas de Okamoto, [79].

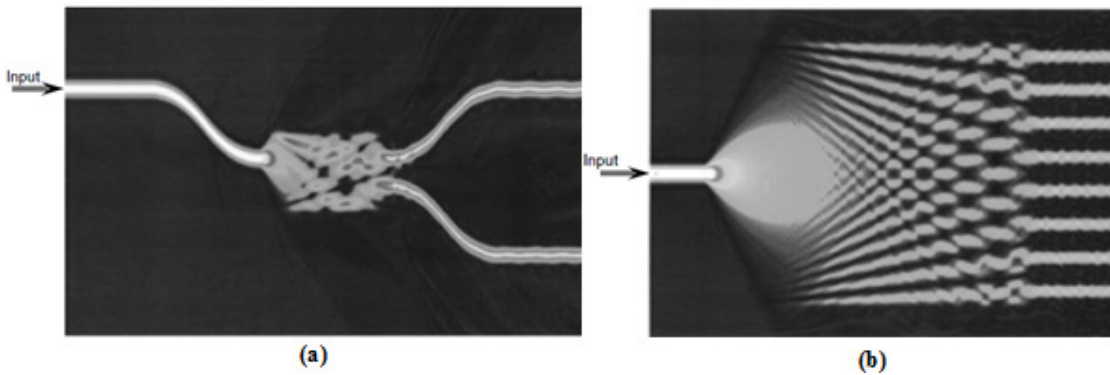


Figura 4.21. Distribuição de potência luminosa em um acoplador de 3 dB baseado em dispositivo MMI (a) e em um acoplador 1x8 baseados em dispositivo MMI com comprimentos $L_{MMI}/8$ (b) (ambas retiradas de Okamoto, [82]).

A Figura 4.22a mostra uma ilustração de um sensor integrado baseado em dispositivo MMI e a Figura 4.22b mostra a distribuição de potencia luminosa obtida através do método BPM em uma região multimodo excitada por um guia monomodo na entrada. A proposta inicial feita ao grupo do Centro Nacional de Microeletrônica era a de fabricar um sensor semelhante ao ilustrado na Figura 4.22a.

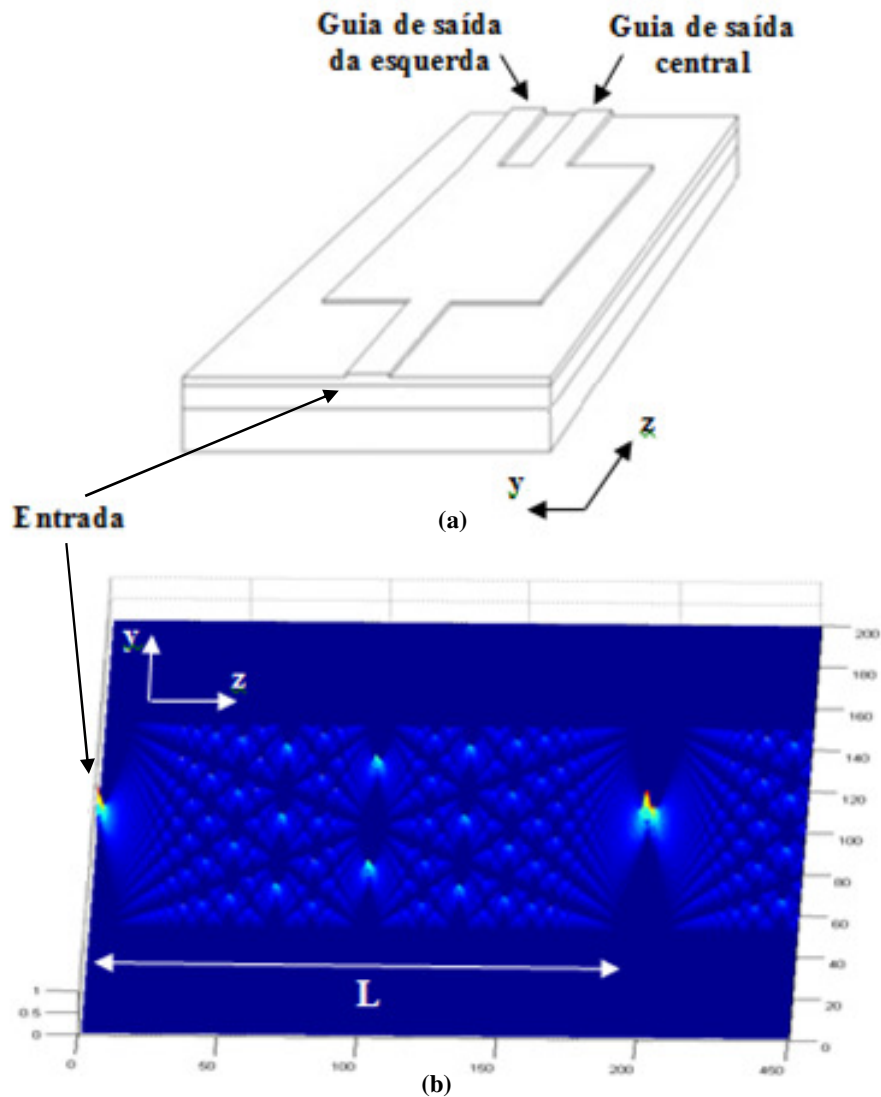


Figura 4.22. Ilustração de um sensor integrado baseado em dispositivo de interferência multimodal MMI (a) e simulação BPM da propagação de luz em uma região multimodo excitada por um guia monomodo na entrada (b).

Para entender o funcionamento deste dispositivo, consideremos que, se a região multimodo tiver um comprimento múltiplo de ' $L=L_{MMI}$ ', a imagem estará completamente alinhada com o guia de saída central (vide Figura 4.22a e b) e praticamente toda a potência luminosa será inserida só nesse guia central. Como se pode observar através da equação (4.13), a distância " L ", em que a imagem da entrada do MMI é reproduzida, varia em função do índice de refração do material que está em cima do dispositivo (sobre o guia de onda) indiretamente [2]. Isto ocorre pelo fato de a variação no índice deste material alterar o índice efetivo ' n_{eff} ' dos modos suportados pela região multimodo.

Assim, se o dispositivo ilustrado na Figura 4.22a estiver imerso em um líquido cujo índice de refração varia em função do tempo, a distância “L” também variará. Com a variação do índice de refração do líquido, a luz que sai do guia central diminuirá e a luz que sai do guia da esquerda aumentará, tal como pode ser constatado observando a Figura 4.22b quando considerarmos um comprimento diferente de “L”. Tendo isso em vista, pensamos em utilizar esta característica para a fabricação de um sensor, pois a razão entre a potência luminosa nos dois guias da saída variará com o índice de refração do líquido no qual o dispositivo esta imerso,

A Figura 4.23, obtida utilizando o código desenvolvido baseado no método FD-BPM, mostra a variação dessa razão de potências com o índice de refração do líquido no qual o dispositivo esta imerso. A utilização de dispositivos MMI como sensores já foi demonstrada, mas trata-se de algo relativamente novo e que não foi muito explorado [83]. Além disso, o fato de se utilizar a razão entre potências de dois braços na saída (saída diferencial), e não simplesmente a potência na saída de um interferômetro, pode significar uma redução no ruído o que implica melhora no limite de detecção com relação a um dispositivo da mesma sensibilidade sem saída diferencial.

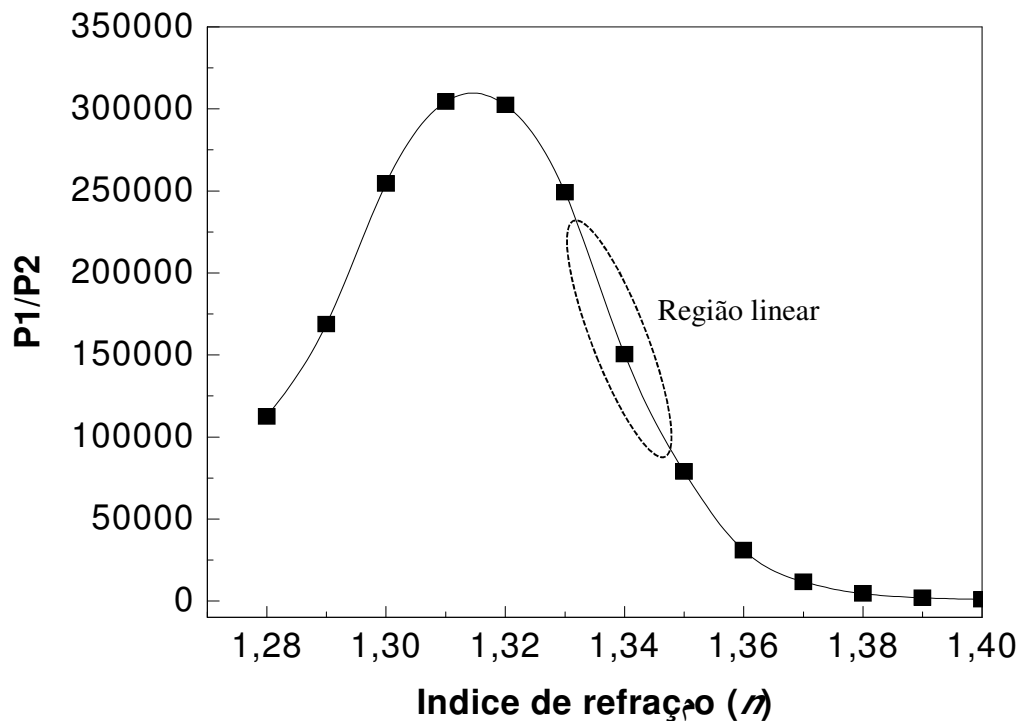


Figura 4.23. Variação da razão de potências nos guias de saída ($P1/P2$) em função do índice de refração do líquido no qual o dispositivo esta imerso. $P1$ é a potência da guia de saída central e $P2$ é a potência da guia de saída da esquerda.

Após a volta ao Brasil, continuou-se o dialogo no sentido da fabricação de sensores baseados em MMI. A proposta era tentar simular estruturas com guias maiores de forma que eles pudessem fabricar a máscara dentro do próprio Centro. Caso contrário, teriam que ser feitas máscaras parecidas com as feitas no CTI (Apêndice A). A mínima dimensão de linha que se consegue fazer no CNM é de 10 μm o que em todos os casos implica guias multimodo. Foram feitas algumas simulações para verificar se guias com esta largura na entrada e saída do MMI resultariam em um sensor que funcionasse adequadamente, mas os resultados não foram muito promissores.

Nas simulações subsequentes, os guias usados para excitar e para coletar a luz do MMI foram projetados para ser guias de óxido de titânio ($n = 2,452$, na Tabela 2.2) sobre 1,5 μm de silício óxido de substrato de silício. A espessura do núcleo foi projetada para ser 100 nm com um *rib* de 10 nm. A largura dos guias de entrada e saída foi de 10 μm devido às restrições mencionadas relacionadas às máscaras que estariam disponíveis. Estes guias suportavam cerca de 7 modos. Desta forma pretendia-se avaliar se a utilização de guias multimodo (com um número de modos relativamente pequeno) na entrada poderia levar a dispositivos que funcionassem como sensores.

A Figura 4.24a mostra a distribuição de potência ao longo do guia de entrada do MMI, com 10 μm de largura, utilizando como excitação um pulso gaussiano 4 μm de largura no centro do guia (a) e na Figura 4.24b, o pulso é ligeiramente deslocada em relação ao centro. Estas simulações foram feitas com o objetivo de determinar o efeito de deslocamento da fibra de excitação com relação ao guia de entrada para, a partir disso, poder determinar se o MMI se comportaria como um sensor assim como no caso de um guia de entrada monomodo (Figura 4.23).

Comparando a Figura 4.24a e a Figura 4.24b, observamos que o desalinhamento da fibra com relação ao eixo de simetria do guia de entrada faz com que o perfil de intensidade luminosa que será inserido no MMI seja assimétrico. A Figura 4.24c ilustra o dispositivo completo utilizado para avaliar o efeito do desalinhamento da fibra.

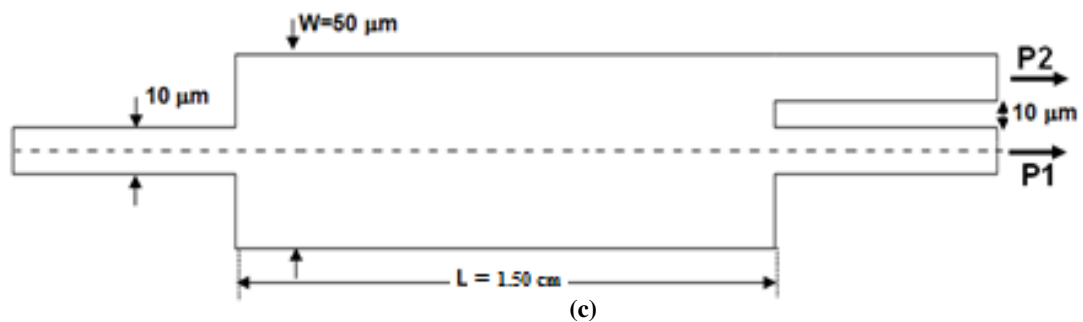
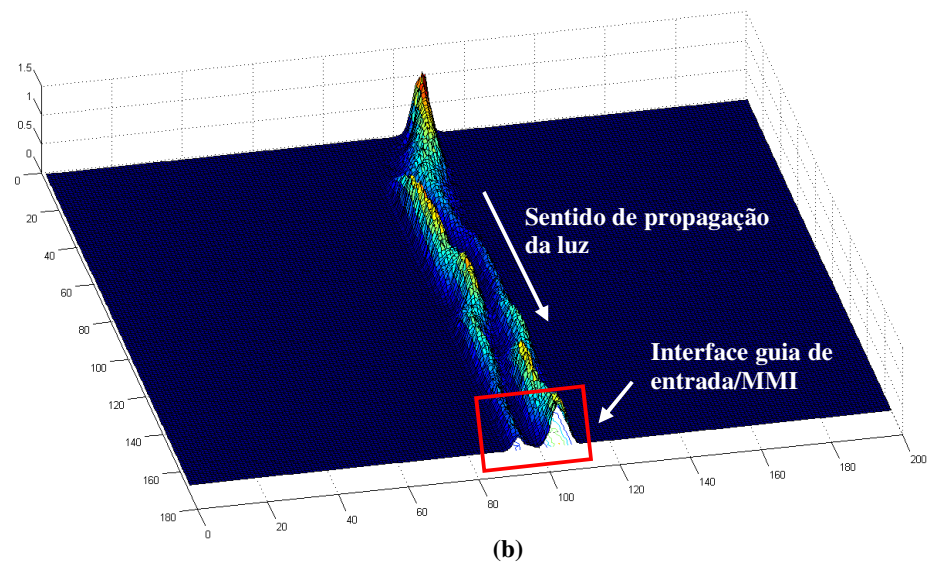
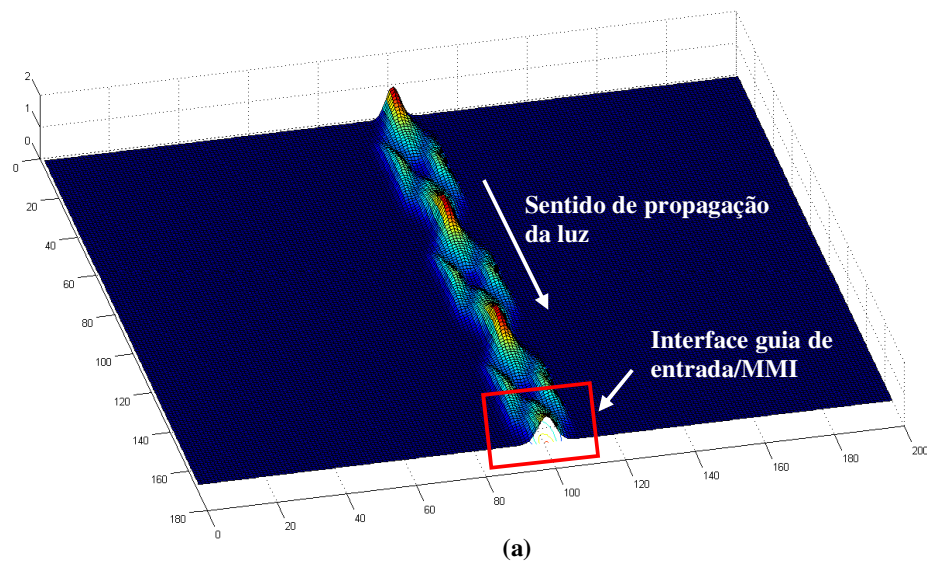


Figura 4.24. Distribuição de potência ao longo do guia (de entrada) de 10 μm de largura com excitação com a fibra no centro do guia (a) e excitação com a fibra na lateral do guia (b). Dispositivo MMI projetado para avaliar a influência do desalinhamento da fibra com relação ao guia de entrada de 10 μm de largura (c).

A Figura 4.25 mostra a distribuição de potência em uma região do MMI com comprimento total um pouco maior do que 1,5 cm, para o caso de um guia de entrada com o perfil de distribuição de potência idêntico ao da saída do guia de entrada da Figura 4.24b. A imagem inicial é reproduzida a uma distância de aproximadamente 1,572 centímetros da origem da entrada da região multimodo que possui 50 μm de largura. Como a excitação do guia de 10 μm é deslocada, a entrada do MMI não é simétrica, como mostrado na Figura 4.24b. A Figura 4.25b mostra a região de formação de imagem da Figura 4.25a em detalhe. Comparando a Figura 4.25a com a Figura 4.22b observa-se que no caso de excitação assimétrica a distribuição de campos não tem um padrão simétrico e a saída também é assimétrica.

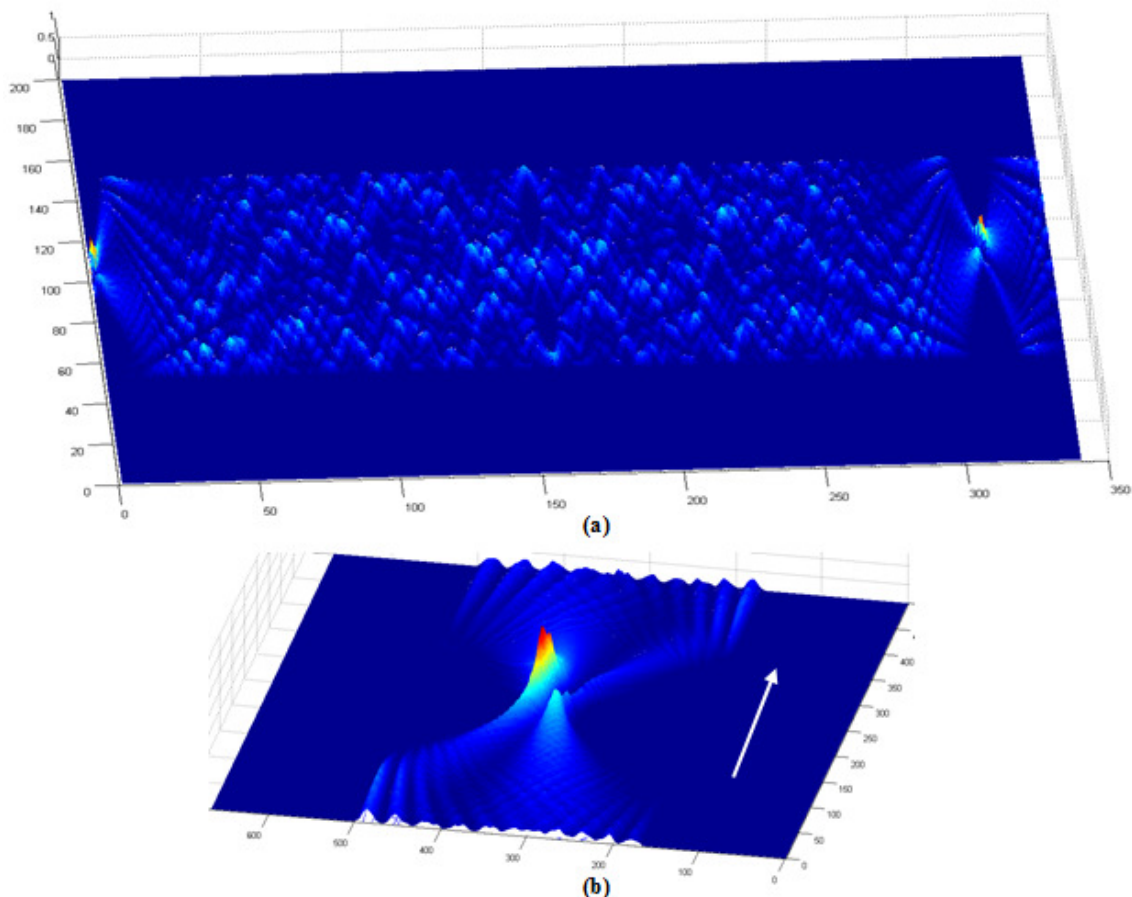


Figura 4.25. Potência ao longo do MMI para excitação com a fibra deslocada (Figura 4.24b) (a) e região de formação da imagem em detalhe (b).

Na Figura 4.26 observa-se o gráfico da relação entre as potências P1 e P2 na saída do MMI da Figura 4.25 em função do índice de refração de um líquido que está acima do MMI.

O desalinhamento das fibras na entrada do guia de 10 μm de largura causa uma resposta do dispositivo bastante diferente do que para o caso de uma entrada simétrica e a relação entre as potências na saída do sensor deixa de ser linear. Além disso, é interessante observar que o valor máximo entre a relação de potências ' $P1/P2$ ' é 250 vezes menor se compararmos a resposta do dispositivo com excitação assimétrica (Figura 4.26) com a resposta obtida com excitação simétrica (Figura 4.23).

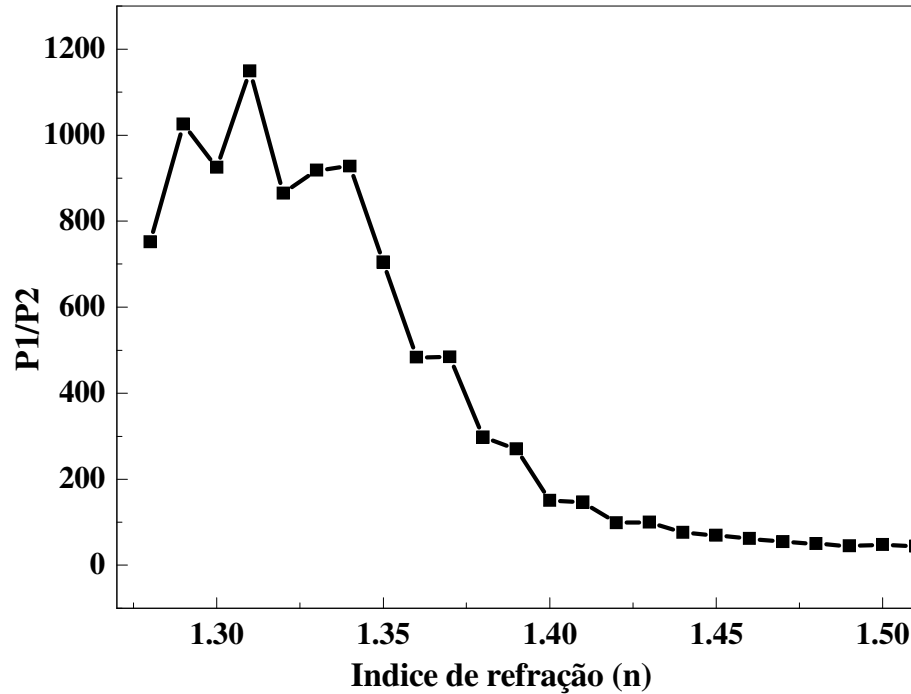


Figura 4.26. Relação entre potência no guia central e no guia lateral em função do índice de refração para o caso da excitação com a fibra deslocada em relação ao eixo de simetria do guia de entrada.

Concluindo, após fazer diferentes simulações concluiu-se que se o guia de entrada não for monomodo a relação entre potências na saída não é linear como na Figura 4.23. Por esta razão estes guias acabaram não sendo fabricados em conjunto com o GTQ. Além disso, eles também não foram fabricados durante o atual trabalho, pois o tempo que levaria desde fazer mais simulações para projetar MMIs utilizando as configurações de guias de onda que utilizamos aqui, desenhar uma máscara, mandar fabrica-la aqui e ainda fabricar os dispositivos não seria compatível com o tempo de que dispúnhamos nos últimos anos do atual trabalho de doutorado, sendo que este trabalho poderá ser continuado futuramente.

5. PROJETO E FABRICAÇÃO DE SENSORES ÓPTICOS

A última etapa deste trabalho consiste no projeto, fabricação e caracterização de dois tipos diferentes de sensores protótipo, um interferométrico e outro baseado em absorção, utilizando os processos de fabricação de guias de onda aprimorados nas primeiras etapas, de forma a comprovar a viabilidade de utilizar estes processos para fabricar sensores óptico integrados funcionais.

5.1. Sensor baseado no interferômetro de Mach-Zehnder (IMZ)

5.1.1. Princípio de funcionamento e projeto de sensores baseados no IMZ

O interferômetro Mach-Zehnder é um dispositivo onde a luz que se propaga inicialmente em um guia de onda se divide em duas componentes com intensidades iguais, através de junções do tipo ‘Y’, ou usando acopladores direcionais, propaga-se separadamente por certa distância e depois junta-se novamente. Nesses dispositivos, o caminho óptico em um dos braços é alterado enquanto o outro braço é mantido isolado. Essa mudança no caminho óptico é feita através da variação do índice de refração do material que compõe o núcleo ou o meio externo próximo do guia de onda. Isso pode ser feito por meio de uma variação de pressão mecânica, de temperatura ou da utilização de líquidos com diferentes índices de refração na região que fica acima do núcleo do guia de onda. A interferência das duas componentes, ao se juntarem no trecho final do Mach-Zehnder, causa uma variação na potência de saída do dispositivo, com relação à potência de entrada. Assim, é possível medir alguma grandeza física através da calibração da variação dessa grandeza com a variação da potência óptica de saída do dispositivo. Na literatura são apresentados interferômetros Mach-Zehnder fabricados através de guias ARROW que funcionam como sensores de pressão [8], sensores de temperatura e refratômetros para soluções biológicas com diferentes índices de refração [84], entre outros.

De forma geral, para fabricar um sensor refratométrico utilizando o interferômetro de Mach-Zehnder é necessário que um dos braços esteja exposto à variação do parâmetro a ser medido e o outro não esteja. Estes braços correspondem ao ‘braço sensor’ e ‘braço de referência’, respectivamente. Isto é ilustrado na Figura 5.1, para o caso de um sensor refratométrico onde a cobertura do guia de onda é corroída na região do braço sensor, de

forma a definir uma ‘janela’ onde o núcleo do guia fica exposto permitindo com que a luz interaja com o analito de interesse através do campo evanescente.

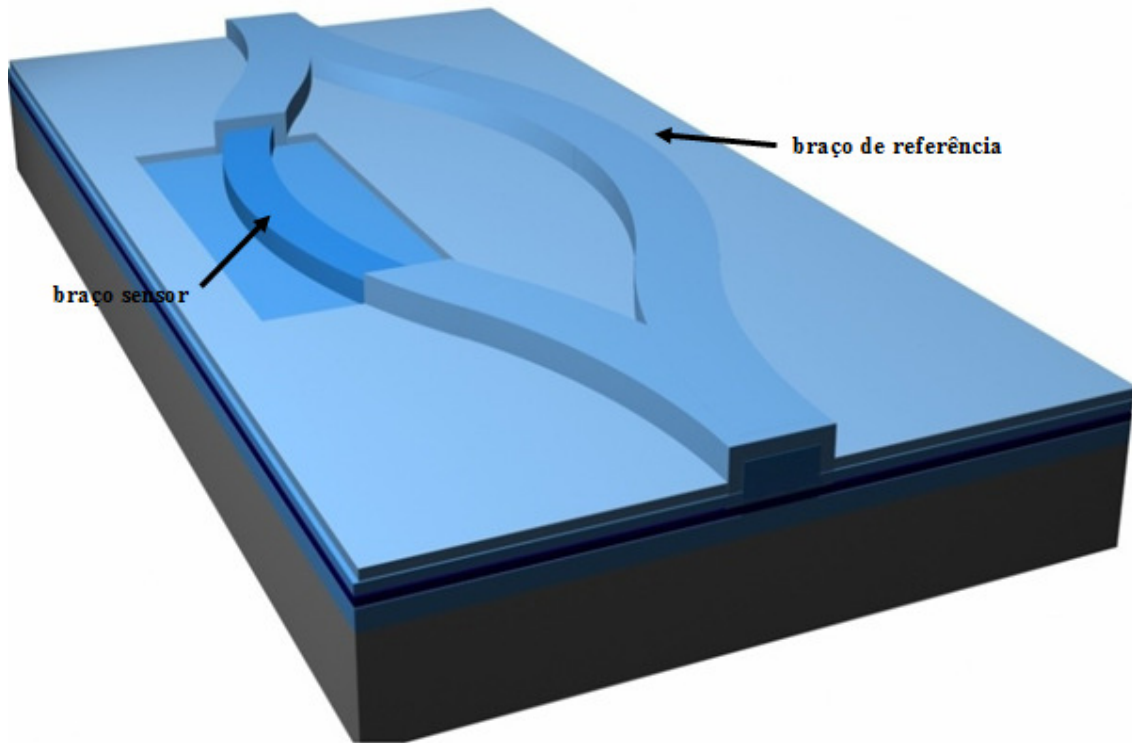


Figura 5.1. Ilustração de um sensor refratométrico baseado em IMZ com guias ARROW.

O sensor fabricado utilizando a configuração ilustrada na figura apresenta algumas desvantagens do ponto de vista da fabricação e também do funcionamento. Com relação ao processo de fabricação a dificuldade está na definição do momento em que se deve parar a corrosão para a definição da ‘janela’. Isto ocorre se os materiais que compõem o núcleo e a cobertura forem atacados com taxas de corrosão semelhantes durante o processo de abertura da ‘janela’ sobre o braço sensor, pois, não havendo seletividade na corrosão destes dois materiais, ou o núcleo seria atacado ou, o que seria ainda pior, a corrosão não atingiria o mesmo o que poderia fazer com que o sensor não funcionasse já que o campo evanescente tem extensão da ordem de centenas de nanômetros apenas.

A configuração ilustrada na Figura 5.1 também apresenta o empecilho de que a sensibilidade a variações no índice de refração do meio externo é bastante baixa. Para ilustrar isto utilizaremos a seguinte equação,

$$P_o = \frac{P_{in}}{2} (1 + \cos(\Delta\varphi)), \quad (4.1)$$

com

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta n_{eff} L, \quad (4.2)$$

que corresponde à potência na saída do IMZ (P_o) em função da potência de entrada ' P_{in} ' do comprimento de onda da luz no vácuo ' λ_0 ', do comprimento da região exposta do braço sensor ' L ' e da diferença entre o índice efetivo no braço sensor e no braço de referência ' Δn_{eff} '. A rigor, para se obter uma curva desta resposta que tem uma correspondência maior com a realidade seria necessário utilizar simulações com o método de propagação de feixes (*BPM*), mas para ter uma estimativa do comportamento do guia ARROW a equação (1) é suficiente.

Na Figura 5.2a é possível observar o gráfico da variação calculada da potência na saída um sensor baseado em IMZ com guia ARROW com a configuração ilustrada na Figura 3.2 em função do índice de refração do meio externo. Este gráfico foi obtido utilizando a equação (1), onde o parâmetro ' Δn_{EFF} ' foi obtido através de uma rotina baseada no método de diferenças finitas utilizada para calcular os índices efetivos e a distribuição dos campos eletromagnéticos do modo fundamental em ambos os braços [13].

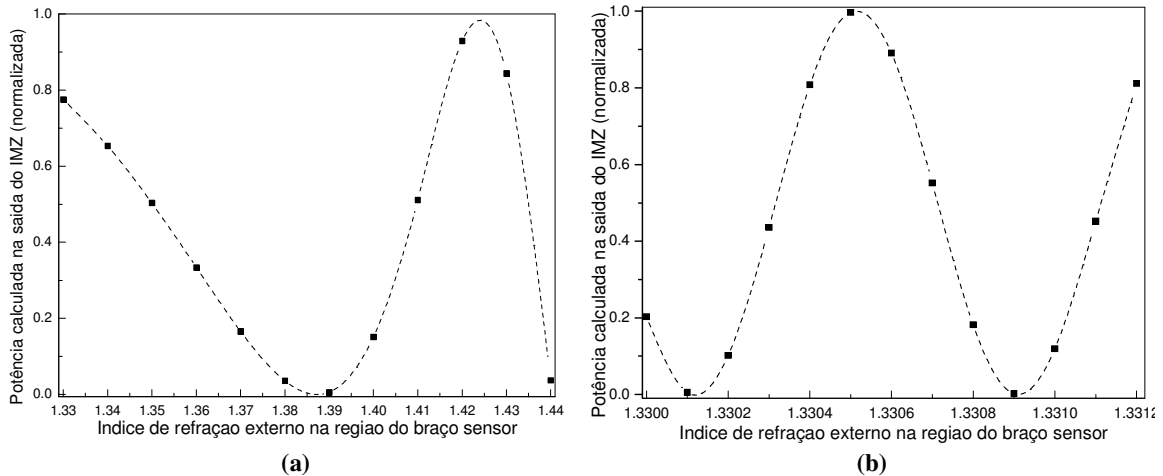


Figura 5.2. Gráfico da variação calculada da potência na saída um sensor baseado em IMZ com guia ARROW com a configuração ilustrada na Figura 5.1 em função do índice de refração do meio externo (a) e gráfico análogo para um sensor baseado em guia TIR com núcleo de nitreto de silício ($n=2.00$) sobre silício.

A potência na saída do IMZ é cíclica e perfaz um ciclo, na configuração utilizando guias ARROW, para uma variação do índice de refração do meio externo de 0,085 (de $n=1,33$ a 1,415). Desta maneira, esta configuração possui uma sensibilidade muito baixa. Isto pode

ser inferido comparando esta configuração (IMZ com guia ARROW) com a de um sensor baseado em IMZ com guia TIR com nitreto de silício ($n=2.00$), com 100nm de espessura, como núcleo (Figura 5.2b). Neste caso, a modelagem do guia através do método de diferenças finitas foi feita considerando substrato de silício ($n=3,88+0,02i$), e uma camada inferior de óxido de silício ($n=1,46$) com 2 μ m de espessura. É possível afirmar que, para um mesmo valor de relação sinal ruído da potência, a segunda configuração (guia TIR) possui uma maior sensibilidade, pois a potência na saída do IMZ perfaz um ciclo para uma variação do índice de refração do meio externo de 0,0008 (de $n=1,3302$ a $1,3310$).

Pelo fato de a resposta deste sensor ser cíclica a operação monocromática fica limitada a utilizar-se uma região do sinal de saída que se aproxime de algo linear, ou utilizar o mesmo para fazer uma medida da variação do índice de refração a partir de um valor inicial através do número de ciclos perfeitos ao longo da medida, ou seja, pela mudança de fase. Uma alternativa interessante para superar esta dificuldade é utilizar mais de um comprimento de onda para interrogar este dispositivo [85]. Na Figura 5.2a também é possível observar que, conforme o índice de refração do meio externo se aproxima do valor do índice de refração do núcleo do guia de onda o ‘período’ do sinal de saída se comprime continuamente.

Na Tabela 5.1 são comparadas diferentes configurações de guia de onda TIR, além do guia ARROW em termos de diferentes parâmetros calculados relacionados com a sensibilidade do sensor e com a mudança de fase do respectivo interferômetro de Mach-Zehnder. Esta tabela nos permite visualizar de forma geral qual é a relação da sensibilidade associada ao campo evanescente com o índice de refração e a espessura de guias TIR e também com a configuração de guia ARROW estudada até aqui.

Especificamente, o comportamento dos modos de guias de onda com diferentes valores de índice de refração ‘ $n_{\text{núcleo}}$ ’ e de espessura ‘ $t_{\text{núcleo}}$ ’ do núcleo foram modelados através de diferenças finitas e na Tabela 5.1 são apresentados os respectivos valores: da extensão do campo evanescente ‘ $t_{\text{evanesc.}}$ ’; da relação entre o campo evanescente e o campo total ‘ $E_{\text{evanesc.}}/E_{\text{total}}$ ’; da relação entre a mudança do índice efetivo ‘ Δn_{eff} ’ para uma dada mudança do índice de refração no meio externo na região do braço sensor ‘ $\Delta n_{\text{superstr.}}$ ’, que daqui em diante chamaremos de parâmetro ‘ γ ’; e da variação de fase na saída de um IMZ ‘ ΔF_{IMZ} ’ para uma variação do índice de refração externo de $\Delta n_{\text{superstr.}}=0,02$ (1,33 a 1,35). Neste último caso, o comprimento de janela do braço sensor utilizado para o cálculo foi de $L=5\text{mm}$. Em todos os casos, a não ser onde especificado, a espessura e índice de refração da

camada inferior (*cladding*) é 2,00 μm e $n=1,46$, respectivamente e o substrato é o silício. Os parâmetros foram obtidos através dos índices efetivos calculados para o modo fundamental variando o índice de refração do meio externo nas simulações.

Tabela 5.1. Valores calculados para: o tamanho do campo evanescente ' t_{evanesc} '; a razão entre o campo evanescente e o campo total'; a razão da variação do índice efetivo pela variação do índice de superstrato ' $\Delta n_{\text{eff}}/\Delta n_{\text{superstr.}}$ '; e a variação de fase na saída de um IMZ ' ΔF_{IMZ} ' para uma variação do índice de refração externo de $\Delta n_{\text{superstr.}}=0,02$ (1,33 a 1,35), para diferentes valores de espessura e de índice de refração de núcleo de guias TIR e ARROW.

COD.	$n_{\text{núcleo}}$	$t_{\text{núcleo}}$	$t_{\text{evanesc. (nm)}}$	$E_{\text{evanesc.}}/E_{\text{total}}$ (%)	$\gamma=\Delta n_{\text{eff}}/\Delta n_{\text{superstr.}}$	ΔF_{IMZ} ($\Delta L=5\text{mm}$)
TIR 1	2,454	100nm	370	25,26	0,1010	15.95*(2π)
<u>TIR 2</u>	<u>2,000</u>	<u>100nm</u>	<u>500</u>	<u>28,29</u>	<u>0,1637</u>	<u>25.86*(2π)</u>
TIR 3	2,000	300nm	320	11,01	0,0268	4.23*(2π)
TIR 4	1,700	300nm	500	14,95	0,0556	8.79*(2π)
TIR 5	1,600	100nm	500	3,83	0,0064	1.00*(2π)
TIR 6	1,470	4 μm^*	625	0,62	0,0004	0.06*(2π)
<u>ARROW</u>	<u>1,460</u>	<u>4μm</u>	<u>690</u>	<u>0,95</u>	<u>0,0007</u>	<u>0.10*(2π)</u>

* Neste caso a espessura da camada inferior utilizada na simulação foi de 6 μm para atingir valores baixos de perdas para o substrato de silício (perdas por '*leakage*').

A extensão do campo evanescente não parece ter uma relação direta com os dois parâmetros do núcleo dos guias de onda. Já a relação ' $E_{\text{evanesc.}}/E_{\text{total}}$ ' parece ter uma tendência que é afetada por estes dois parâmetros. Além disso, como era de se esperar, o parâmetro ' γ ' e a mudança de fase na saída do IMZ ' ΔF_{IMZ} ' estão diretamente relacionados, o que é possível averiguar comparando as três colunas do lado direito da tabela. Ou seja, a relação do campo evanescente com o campo total, determina o quanto o índice efetivo no braço sensor será alterado pelo índice do meio externo o que, por fim, determina a variação da fase na saída do IMZ que está associada com a sensibilidade do mesmo.

Observando a tabela, a variação do índice efetivo provocada pela variação do índice externo (parâmetro ' γ ') parece diminuir com a diminuição do índice do núcleo. Não obstante, este parâmetro também tem uma relação com a espessura do núcleo ' $t_{\text{núcleo}}$ '. Para um dado valor de índice de refração do núcleo ' $n_{\text{núcleo}}$ ', a variação do parâmetro ' γ ' com a espessura do núcleo tem um comportamento semelhante ao que é apresentado na Figura 5.3 para o caso de $n_{\text{núcleo}}=2,00$ (o detalhe mostra o mesmo gráfico com o eixo das ordenadas em escala logarítmica). Para uma determinada espessura, há um 'pico' onde o valor de ' γ ' é máximo. No caso de $n_{\text{núcleo}}=2,00$, este pico fica próximo a $t_{\text{núcleo}}=100\text{nm}$. Conforme o índice de refração do

núcleo diminui, a espessura para o qual este pico ocorre se desloca para a direita no gráfico e o pico diminui de intensidade. Desta forma, maiores valores de ‘ $n_{\text{núcleo}}$ ’ permitem maiores sensibilidades para as espessuras apropriadas. No caso do nitreto de silício $n_{\text{núcleo}}=2,00$, se consegue um guia com uma sensibilidade bastante alta, para uma espessura do núcleo de 100 nm (ver guia TIR 2 na Tabela 5.1 e Figura 5.3).

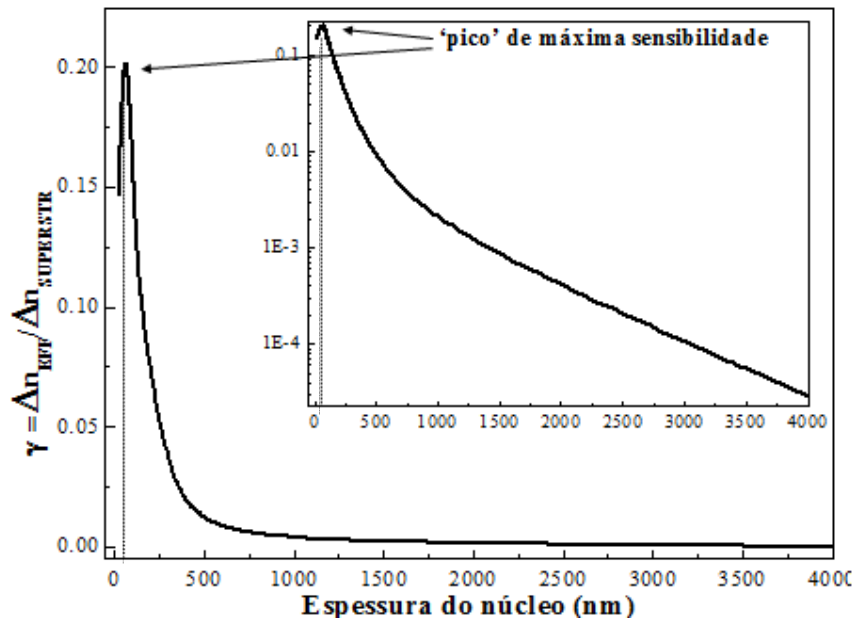


Figura 5.3. Gráfico da razão da variação do índice efetivo pela variação do índice de superstrato ‘ $\Delta n_{\text{eff}}/\Delta n_{\text{superstr.}}$ ’ em função da espessura do núcleo de guia TIR com $2\mu\text{m}$ de camada inferior e índice de refração do núcleo $n=2,00$. Os valores de índice efetivo foram calculados a partir de rotina baseada no método de diferenças finitas.

Acontece que outros fatores também têm que ser levados em conta no projeto deste tipo de sensor integrado. Um sensor com a configuração igual à do *TIR 2* tem uma sensibilidade bastante alta mesmo para valores um pouco maiores de espessura do núcleo (*TIR 3* na tabela). Estas configurações apresentam a desvantagem de terem altas perdas por inserção pela dimensão do núcleo, que é de centenas de nanômetros, que não é compatível com a de fibras ópticas que são dezenas de vezes maiores ($4\mu\text{m}$ de diâmetro para um guia monomodo em $\lambda=633\text{nm}$). Existe também a questão de se ter que trabalhar com guias monomodo neste tipo de sensor interferométrico para que a saída do sensor não tenha outros componentes senoidais relativos aos modos superiores. Assim, no caso do guia *TIR 3*, se aumentássemos a espessura do núcleo, a partir de um certo valor, além da diminuição de ‘ γ ’, também observaríamos o surgimento de outros modos na direção perpendicular ao substrato.

Além disso, é necessário garantir operação monomodo na direção paralela ao substrato também, o que implica uma determinada largura máxima para os guias de onda que compõem

o sensor. No caso dos guias ARROW, como vimos, esta largura é $8 \mu\text{m}$ para a configuração adotada neste trabalho. Os guias ARROW possuem menores perdas de inserção pelo fato das dimensões do núcleo serem mais compatíveis com as de fibras ópticas além de se utilizar materiais de núcleo com índices de refração mais próximos ao de fibras ópticas, o que diminui as perdas por inserção por diminuir a diferença de índices na interface fibra/guia. Com o exposto e comparando as configurações *TIR 2* e *ARROW* na Tabela 5.1 observamos que a primeira apresenta alta sensibilidade, mas também altas perdas por inserção, enquanto a segunda possui as características opostas.

A sensibilidade de guias ARROW a variações no índice de refração do meio externo pode ser melhorada através da utilização de uma camada muito fina de alto índice de refração diretamente sobre o núcleo do guia de onda. A Figura 5.4 mostra a distribuição do campo elétrico calculado pelo método de matrizes de transferência para guias ARROW ‘slab’ com diferentes valores de espessura ‘t’ de uma camada com índice de refração $n=2,454$ (índice de refração do TiO_2) situada acima do guia. A ilustração ao lado esquerdo da figura representa a configuração do guia ARROW com a camada de TiO_2 sobre o núcleo. A posição das camadas nesta ilustração está alinhada com a distribuição dos campos nos seis gráficos de distribuição do campo elétrico mostrados. O índice de refração do líquido situado acima desta camada é $n=1,33$ (correspondente ao da água). Conforme se aumenta a espessura da camada de alto índice de $t=0 \text{ nm}$ até 17 nm , a relação entre a área do campo evanescente e a área do campo total aumenta. A partir de 17 nm esta relação começa a diminuir ($t=19 \text{ nm}$).

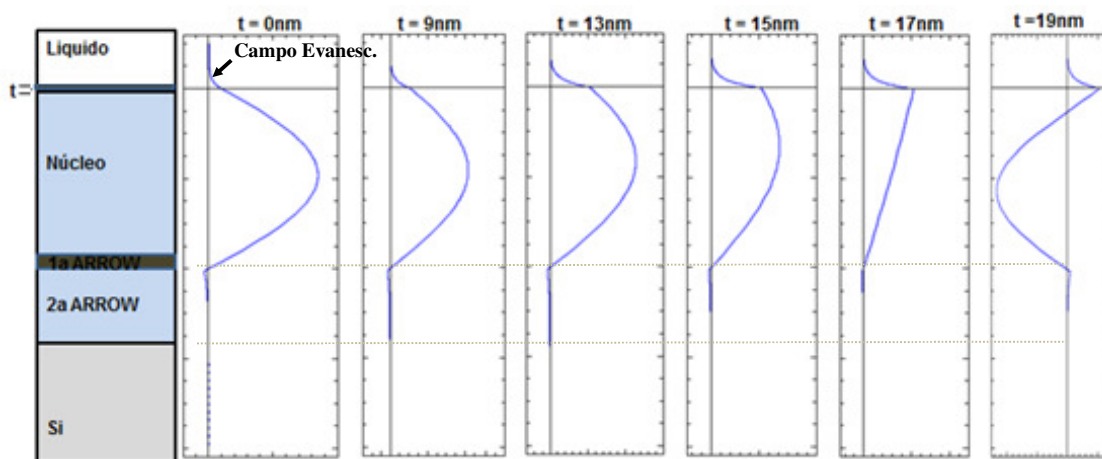


Figura 5.4. Distribuição do campo elétrico calculado pelo método de matrizes de transferência para diferentes valores de espessura ‘t’ da camada de TiO_2 situada acima do guia ARROW.

A Tabela 5.2 mostra os valores calculados para a razão da variação do índice efetivo pela variação do índice de superstrato ‘ γ ’ e variação de fase na saída de um IMZ ‘ ΔF_{IMZ} ’, para os mesmos valores de espessura ‘ t ’ da camada de TiO_2 cujas distribuições de campo elétrico para o modo fundamental da polarização TE são mostradas na Figura 5.4. Assim como no caso da Tabela 5.1, a variação de fase ‘ ΔF_{IMZ} ’ foi calculada para uma variação do índice de refração do meio externo ao braço sensor de 0,02 (1,33 a 1,35).

Tabela 5.2. Valores calculados para a razão da variação do índice efetivo pela variação do índice de superstrato ‘ $\Delta n_{eff}/\Delta n_{superstr.}$ ’ e variação de fase na saída de um IMZ ‘ ΔF_{IMZ} ’, para diferentes valores de espessura ‘ t ’ da camada de TiO_2 depositada acima do braço sensor de IMZ com guia ARROW. O comprimento de janela do braço sensor utilizado para o cálculo foi de $L=5mm$.

$t_{camada\ superior} (nm)$	$\gamma = \Delta n_{eff} / \Delta n_{superstr.}$	$\Delta F_{IMZ} (\Delta L = 5mm)$
0	0,0007	$0.10 * (2\pi)$
9	0,0050	$0.79 * (2\pi)$
11	0,0075	$1.18 * (2\pi)$
13	0,0140	$2.21 * (2\pi)$
15	0,0290	$4.59 * (2\pi)$
<u>17</u>	<u>0,0635</u>	<u>10.03 * (2π)</u>
19	0,0255	$4.03 * (2\pi)$

A utilização da camada de alto índice sobre o núcleo permite um grande aumento do parâmetro ‘ γ ’ e da sensibilidade do IMZ. Este aumento pode ser maior do que 15 vezes se a espessura do filme estiver entre 13 e 21 nm. O ponto fraco desta configuração baseada em guias ARROW é a dificuldade em se fabricar um sensor com uma resposta desejada que, além disso, seja reproduzível, pois 15 nm é uma espessura bastante pequena e uma pequena variação nessa espessura provoca uma grande variação no parâmetro ‘ γ ’.

5.1.2. Fabricação e caracterização de sensores baseados no IMZ

Como discutido na seção anterior, a fabricação de um sensor interferométrico baseado em IMZ exige o desenvolvimento de um processo que permita fazer com que a mudança de velocidade de fase no braço sensor seja afetada pela variação do índice de refração do meio externo (líquido) de forma diferente do que a velocidade de fase no braço de referência. Além

disso, no caso de guias ARROW, a utilização de uma camada de alto índice de refração sobre o núcleo do braço sensor aumenta significativamente a sensibilidade do sensor.

Tendo isso em vista, diferentes abordagens foram adotadas na tentativa de se fabricar sensores refratométricos. Inicialmente utilizou-se uma configuração onde uma camada superior de óxido de titânio é depositada seletivamente sobre o braço sensor.

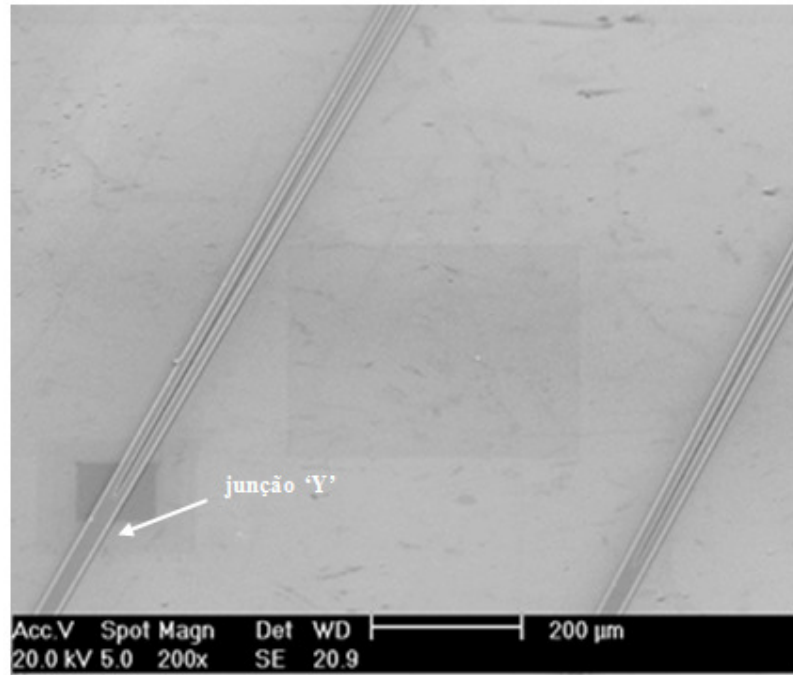
Além disso, foram fabricados sensores utilizando uma cobertura, como ilustrado na Figura 5.1, onde o braço de referência fica isolado do meio externo e o braço sensor fica exposto. Para isso foi necessário procurar um material adequado para ser utilizado como cobertura dos guias ARROW. O polidimetilsiloxano (PDMS) foi o material mais apropriado que encontramos para este fim. Além disso, o processo exigia que este material fosse corroído na região do braço sensor e que esta corrosão fosse seletiva em relação ao núcleo dos guias ARROW. Estas imposições acarretaram em alguns desafios que serão discutidos em maior detalhe na parte final desta seção. Estes sensores foram fabricados com e sem a camada de alto índice de refração sobre o núcleo dos guias.

Todos os IMZs foram fabricados utilizando o processo de fabricação da Tabela 2.3 no caso dos guias *rib* ARROW e o processo de fabricação de guias pedestais ilustrado na Figura 2.6. Em ambos os casos, utilizou-se a máscara feita no CTI Renato Archer. Além disso, é importante mencionar que para os IMZs baseados em guias *rib* ARROW o processo de corrosão por plasma utilizado corresponde à condição *RIE 3* da Tabela 2.7, que permitiu a minimização das perdas com relação ao processo de fabricação adotado anteriormente.

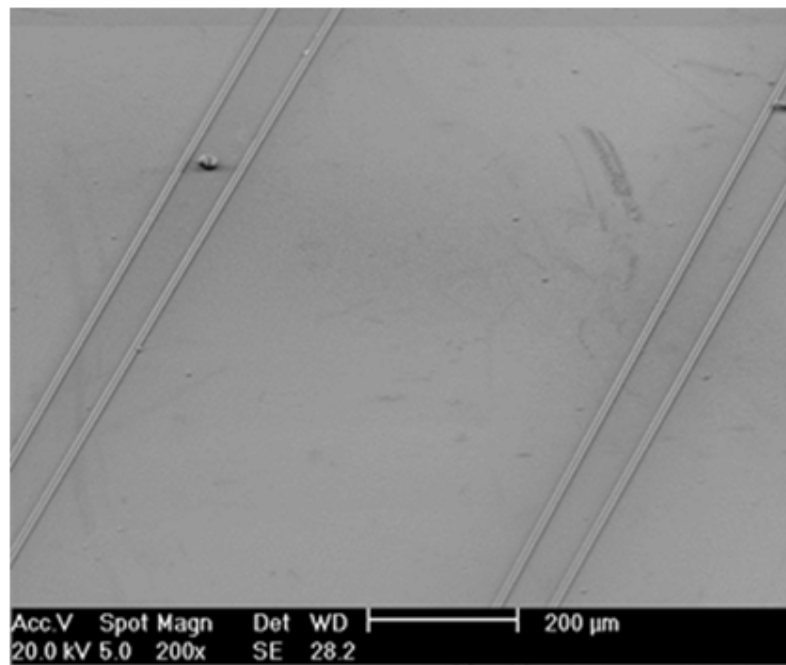
A Figura 5.5 mostra micrografias de guias ARROW em formato de Mach-Zehnder com junções ‘Y’. Estes Mach-Zehnders têm uma polegada de comprimento (2,5 cm), sendo que o quadrante da máscara que foi utilizado na litografia têm dimensões de uma por uma polegada e têm 9 conjuntos onde cada conjunto possui IMZs com 7, 8 e 20 μm de largura de guia. Os conjuntos variam com relação ao raio de curvatura das seções de círculo que são utilizadas para fazer as curvas, produzindo com isso uma variação na separação entre o ‘braço’ sensor e o ‘braço’ de referência. Os valores desta separação são de 100, 200 e 300 μm .

Um detalhe importante que pode ser observado na Figura 5.5a é a parte interna da junção ‘Y’ indicada com uma seta branca. Por causa da litografia, esta não reproduz fielmente o formato original da máscara. Assim a junção que deveria levar suavemente as duas curvas a se encontrarem, acontece de forma abrupta e isso resulta em que em uma parte da junção a largura fica maior do que a largura original de cada guia de onda. Isto por sua vez, faz com

que o guia nesta região deixe de ser monomodo. A Figura 5.5b mostra os 'braços' do IMZ da Figura 5.5a em uma região em que os mesmos estão separados por uma distância de aproximadamente 100 μm .



(a)



(b)

Figura 5.5. Micrografias de MEV de interferômetros de Mach-Zehnder fabricados.

A Figura 5.6 ilustra o processo de deposição seletiva da camada de alto índice (TiO_2) sobre o braço sensor do guia *rib* ARROW, que foi utilizado nos primeiros Mach-Zehnders fabricados. O TiO_2 foi depositado por *sputtering RF*, através da técnica de 'lift-off' sobre o braço sensor.

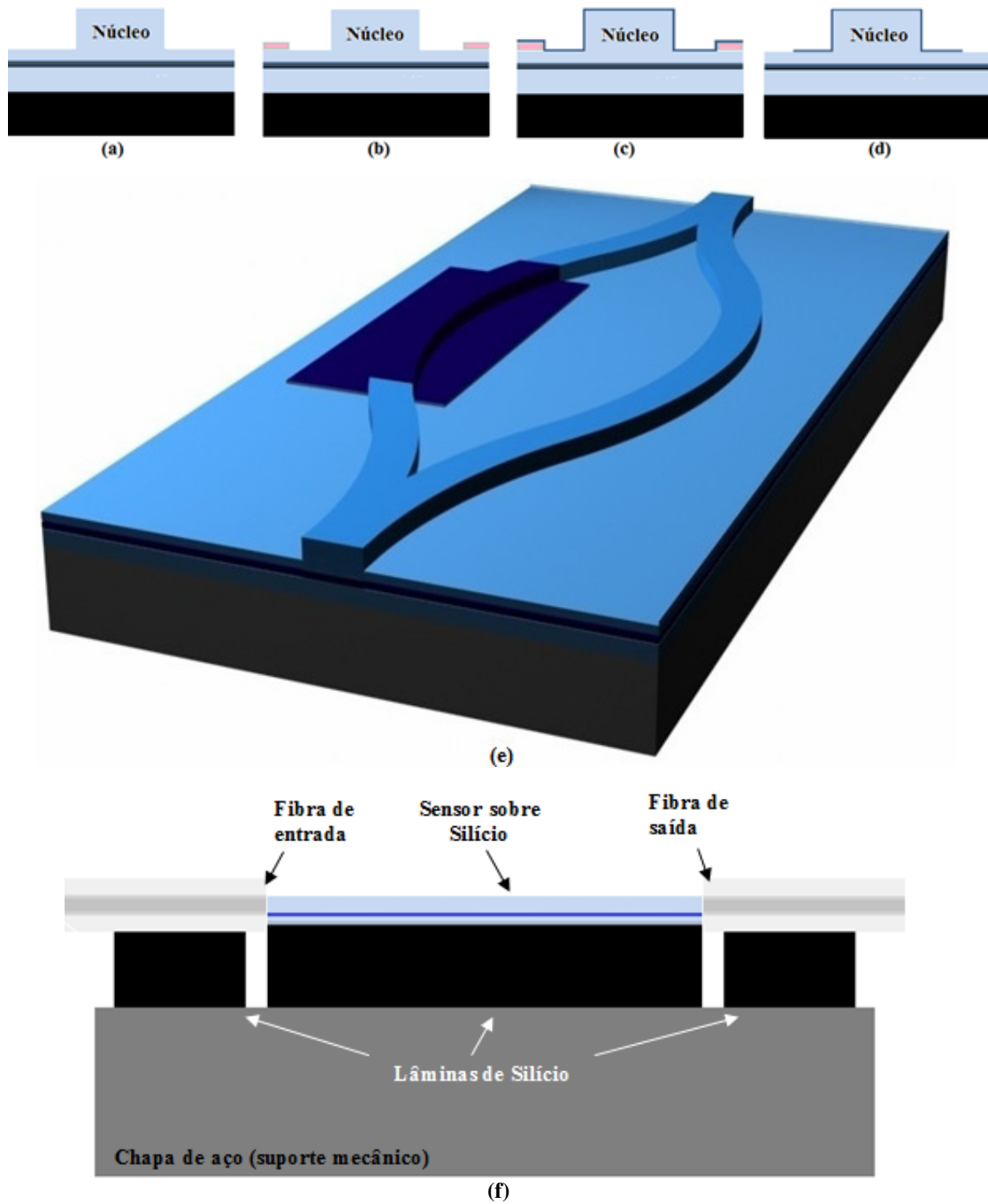


Figura 5.6. Ilustração do processo de fabricação por *lift-off* de um sensor baseado em IMZ com guias ARROW utilizando uma camada superior de TiO_2 para aumentar a sensibilidade à variações no índice de refração.

A primeira etapa é o processo de litografia sobre a lâmina definindo uma ‘janela’ de fotorresiste positivo (AZ-4620) na região do guia do braço sensor (Figura 5.6b). Em seguida é feita a deposição do filme de óxido de titânio por *sputtering* com espessura aproximada de 14 nm (Figura 5.6c). Por se tratar de um filme muito fino depositado sobre outra estrutura, existe uma grande dificuldade em medir com precisão a espessura deste filme, de forma que esta espessura é estimada pela taxa de deposição medida previamente para um filme um mais espesso. Por fim, o fotorresiste é removido junto com o óxido de titânio que está sobre o mesmo (*lift-off*) utilizando acetona (Figura 5.6d). O IMZ resultante é ilustrado na (Figura 5.6e).

A caracterização do sensor fabricado com a configuração da Figura 5.6e foi feita utilizando a montagem ilustrada na Figura 5.6f. Nesta montagem a lâmina de silício contendo o sensor em sua superfície é colada, junto com duas outras lâminas de silício cujas espessuras são diminuídas através de corrosão em KOH, sobre um suporte mecânico de aço inoxidável. Em seguida as fibras ópticas de entrada e de saída são alinhadas com o sensor através de micro-posicionadores e coladas sobre as duas lâminas de silício auxiliares.

Duas colas foram utilizadas para colar estas partes. Inicialmente foram feitos alguns testes com a cola comercial *Super Bonder*, da *Loctite*, que suporta temperaturas inferiores à 85°C. Em seguida passou-se a utilizar a cola *Pesilox Fixtudo*, da *Adespec*, que suporta temperaturas inferiores à 120°C.

A estrutura colada, ilustrada na Figura 5.6f, é mostrada nas fotografias da Figura 5.7. Esta estrutura foi submergida em um recipiente com água que foi aquecido até aproximadamente 70°C. Devido ao aquecimento da água até esta temperatura estima-se que o índice de refração da mesma varie em ‘ $\Delta n = -0,006$ ’. A Figura 5.8 mostra a potência medida na saída do sensor em função da temperatura e do índice de refração estimado utilizando o coeficiente termo-óptico da água ($dn/dt \approx -1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

O gráfico obtido tem um formato que se assemelha a parte de uma senoide, exceto em alguns trechos onde a potência cai abruptamente e depois volta para o normal. É possível que o desalinhamento das fibras de entrada e saída devido ao aquecimento, que faz com que a cola comece a fundir, seja a causa para estas quedas bruscas de potência óptica.

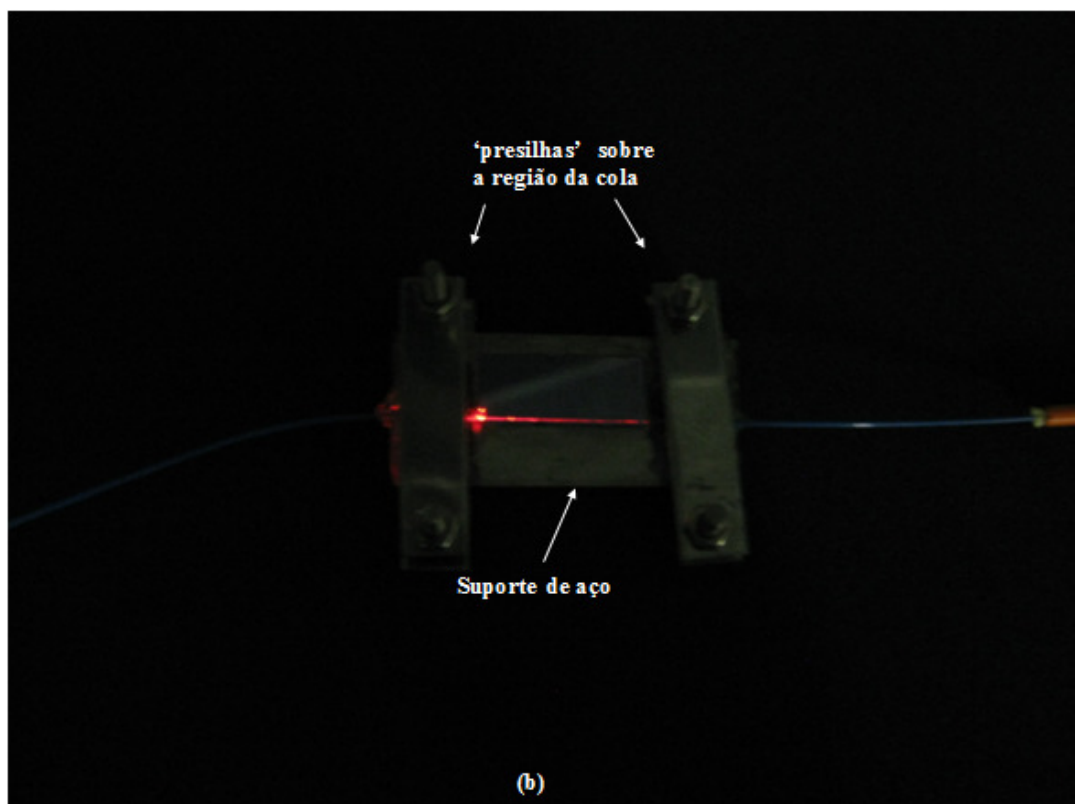
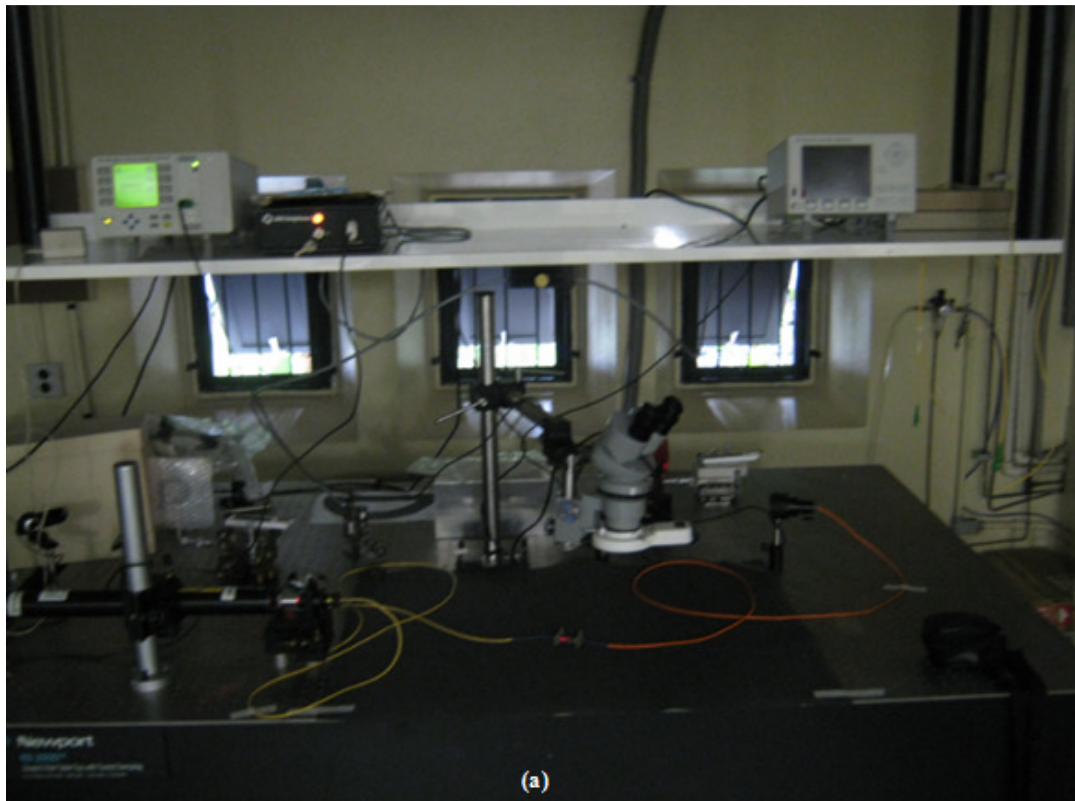


Figura 5.7. Fotografias da montagem utilizada para inserir e captar luz nos Mach-Zehnders (a) e detalha da região da lâmina do IMZ com presilhas prendendo a região que contém as fibras coladas à lâminas de silício (b).

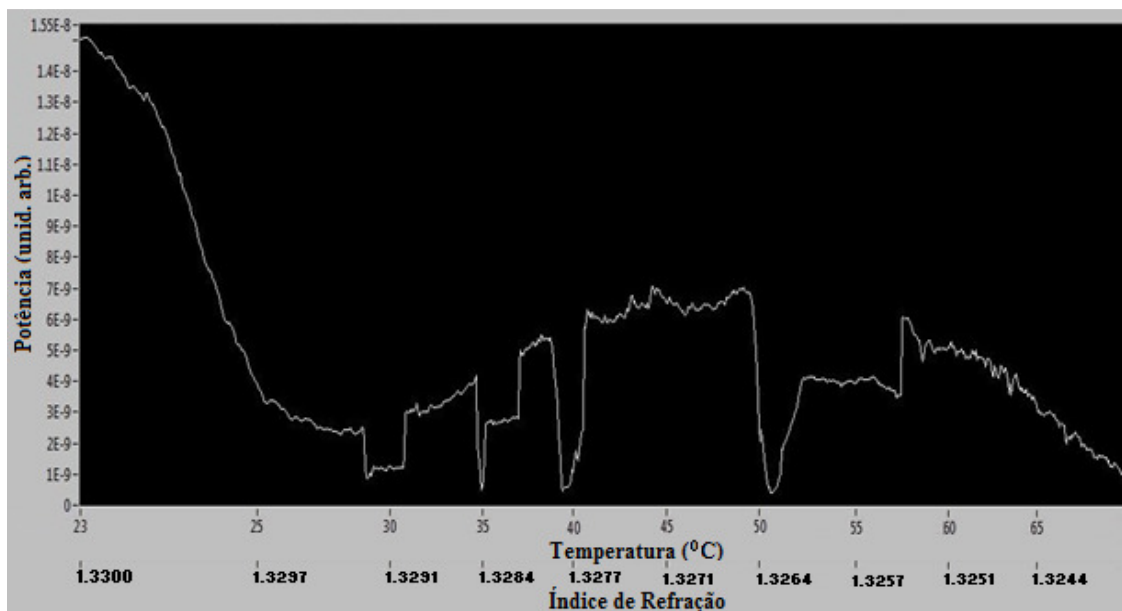


Figura 5.8. Resultados de medidas da variação da potência medida para um IMZ com configuração semelhante à ilustrada na Figura 5.6, imerso na água em função da temperatura da água.

Além disso, há uma diminuição da amplitude da ‘senoide’ que pode ser devido à dilatação da cola que causa um desalinhamento gradual ao longo do tempo de aquecimento. Este gráfico foi obtido utilizando a cola *Pesilox Fixtudo*.

Na caracterização deste dispositivo, em todas as tentativas de medida as fibras acabaram se desalinhando por completo ao final da medida devido à baixa temperatura de fusão da cola. Para tentar resolver isso, adquiriu-se uma cola da empresa Newport que, de acordo com as especificações, também suporta até 120°C, mas nenhum resultado melhor do que o da Figura 5.8 foi obtido. De fato o resultado mostrado nesta figura é o que mais se assemelhou a uma resposta senoidal, o que indica que a configuração da Figura 5.6 possivelmente não seja a mais apropriada para fabricar o sensor refratométrico.

Além disso, a caracterização realizada causa, além do aquecimento do líquido, o aquecimento de todos os materiais que compõem o guia, o que pode influenciar a variação na velocidade de fase em ambos os braços do IMZ, influenciando assim a resposta do sensor. Isto poderia ser o caso principalmente se a variação da velocidade de fase devido ao coeficiente termo-óptico dos materiais for diferente para cada um dos braços do IMZ.

Considerando os resultados apresentados, decidiu-se fabricar novos Mach-Zehnders utilizando uma configuração diferente: uma camada de cobertura com uma ‘janela’, como a

ilustrada na Figura 5.1. Isto foi feito para isolar o braço de referência do meio externo completamente. Em alguns dispositivos também se utilizou, além da cobertura, a camada de alto índice (TiO_2) que serve para elevar a sensibilidade.

Por outro lado, a montagem de caracterização óptica também foi modificada com relação à descrita anteriormente. Em vez de aquecer o líquido para induzir variação no índice de refração, foram utilizados líquidos com diferentes índices de refração para realizar as caracterizações subsequentes.

Como material de cobertura utilizou-se o polidimetilsiloxano (PDMS) que, como mencionado, é um polímero transparente que tem sido usado em diferentes aplicações em microfluídica, MEMs e óptica integrada. Este material possui índice de refração $n=1,410$, que é menor do que o do óxido de silício (material do núcleo dos guias de onda). Por esta razão ele é apropriado para ser usado como cobertura já que nesta interface a reflexão interna total é responsável por confinar a luz no núcleo do guia. Para definir uma ‘janela’ no PDMS sobre a região do braço sensor, dois processos foram investigados. O primeiro consiste na utilização de uma máscara metálica. Este processo não gerou resultados satisfatórios, o que será discutido em maior detalhe abaixo. Em seguida testou-se um processo utilizando uma camada sacrificial de SU8 que permitiu a definição das ‘janelas’ de forma adequada.

A Figura 5.9 ilustra o primeiro processo investigado para a definição da ‘janela’, onde é feita a deposição de cobertura e abertura da janela sobre o braço sensor utilizando máscara de cromo. A primeira etapa é a deposição do filme de óxido de titânio por *sputtering* com espessura aproximada de 15 nm sobre o núcleo do guia de onda (Figura 5.9b). Em seguida é feita a deposição da cobertura de PDMS por *spin-coating* (Figura 5.9c). Após isso, é feita a deposição de cromo e fotolitografia para definição da máscara mecânica que é utilizada para a definição da janela sobre o braço sensor (Figura 5.9d). Por fim, é feita a corrosão por plasma (condição *RIE3* da Tabela 2.7) para abertura da janela (Figura 5.9e) e a remoção do cromo (Figura 5.9f).

Além do cromo, o alumínio também foi testado como material de mascaramento. Este material foi depositado por evaporação sobre o PDMS. Isto foi feito porque o alumínio é depositado em um processo com controle de temperatura, onde a amostra é mantida em uma temperatura mais baixa do que o *sputtering*, que é o processo utilizado para depositar o cromo.

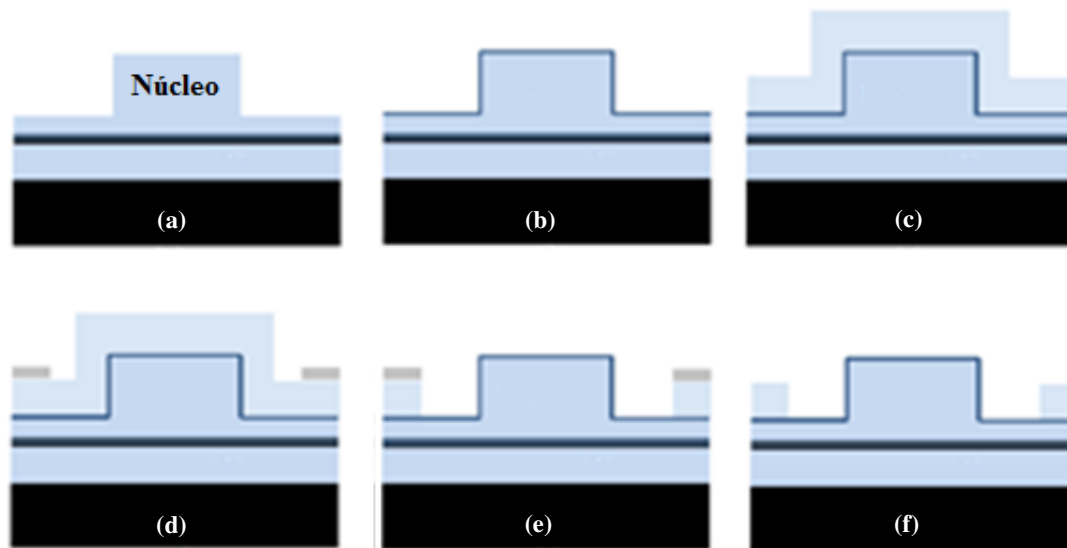


Figura 5.9. Ilustração do processo de fabricação do sensor baseado em IMZ com guias ARROW utilizando uma camada superior de TiO_2 para aumentar a sensibilidade à variações no índice de refração, e uma cobertura. A cobertura é removida no plasma na região do braço sensor utilizando uma máscara de cromo.

Este primeiro processo não se mostrou adequado para a fabricação dos sensores IMZ, pois tanto o cromo como o alumínio depositado sobre o polímero PDMS causou com que este polímero sofresse ‘craquelamento’ como pode ser visto na Figura 5.10a. Com isso algumas regiões do PDMS não ficaram protegidas, devido aos vãos entre as regiões ‘craqueladas’ e os guias ficaram interrompidos em vários pontos como pode ser constatado na Figura 5.10b.

O processo de corrosão do PDMS por plasma foi feito utilizando os gases CHF_3 e O_2 , pois o PDMS, ao contrário de grande parte dos polímeros não é corroído utilizando somente o gás oxigênio no plasma, ou seja, é necessário utilizar o gás fluorado. De fato o PDMS é utilizado para fabricar microcanais, sendo quimicamente inerte na presença de diferentes solventes e inclusive ácidos como o sulfúrico.

A utilização de um gás fluorado implica o problema, já mencionado, da baixa seletividade na corrosão do óxido de silício, que compõe o núcleo dos guias, com relação ao PDMS. Com isso é difícil saber o ponto de parada da corrosão por plasma. Por esta razão o PDMS não foi completamente removido da superfície das lâminas mostradas na Figura 5.10c e na Figura 5.10d.

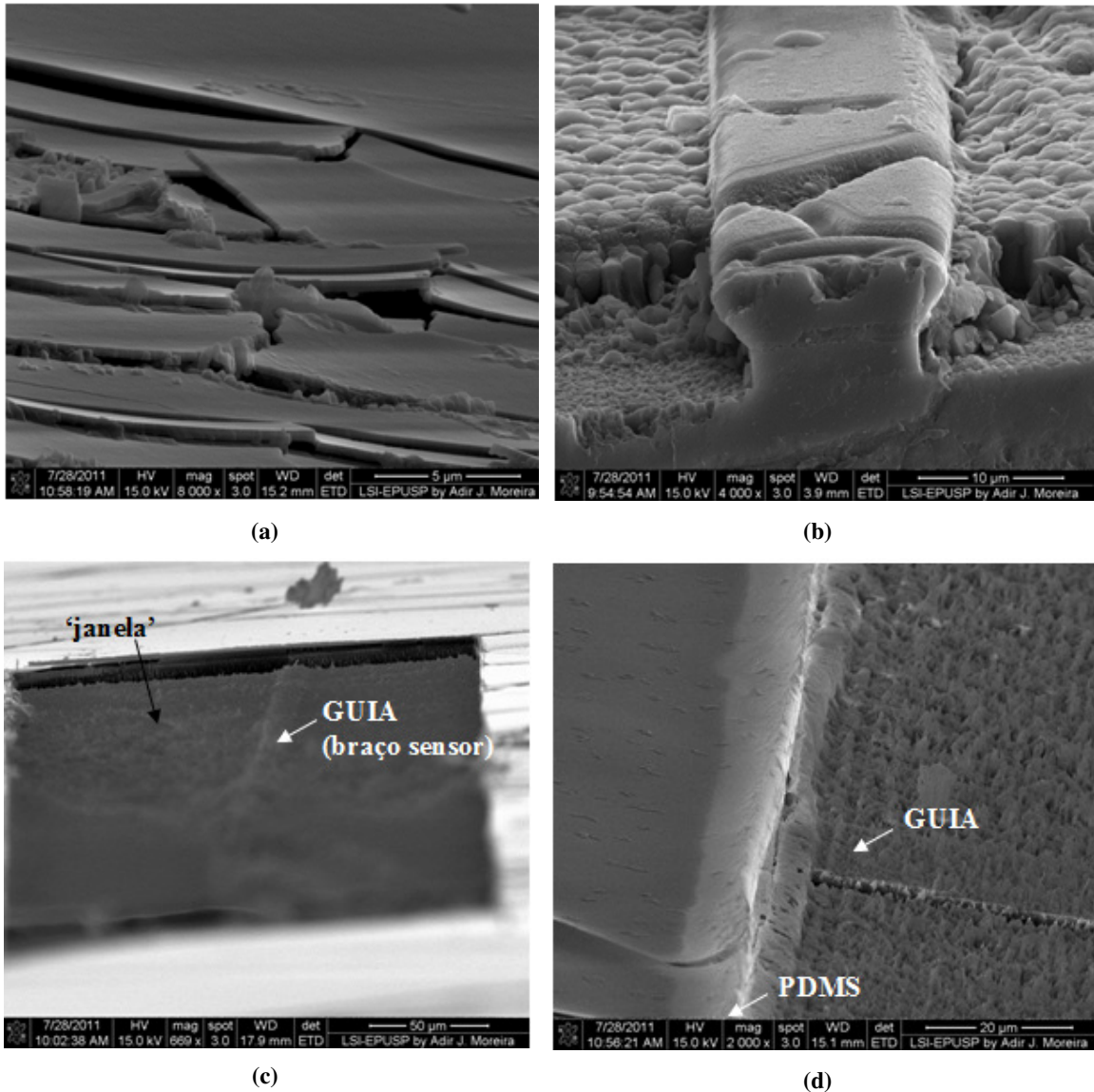


Figura 5.10. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do filme de cromo depositado sobre o PDMS para definição da janela sobre o braço sensor do IMZ: ‘craquelamento’ do cromo (a) e guias pedestal interrompidos devido ao ‘craquelamento’ da máscara de cromo (b), região de uma ‘janela’ que passou por corrosão por plasma (c), guia de onda na região da ‘janela’, coberto por restos de PDMS (d).

Tendo em vista estes resultados, avaliou-se uma segunda alternativa para a abertura das janelas no PDMS. Esta alternativa é ilustrada na Figura 5.11 e consiste em definir uma região sobre o braço sensor que fica coberta com o fotorresiste SU8, como ilustrado na Figura 5.11c. Em seguida é feita a deposição do PDMS por *spin-coating* (Figura 5.11d) sendo que fica uma fina película de PDMS sobre o SU8. Esta película é removida no plasma de CHF_3 e O_2 (Figura 5.11e) e o SU8 é removido da região da janela utilizando apenas o plasma de O_2 que não ataca o núcleo dos guias de onda de SiO_2 , e desta forma resolve o problema da não seletividade (Figura 5.11f).

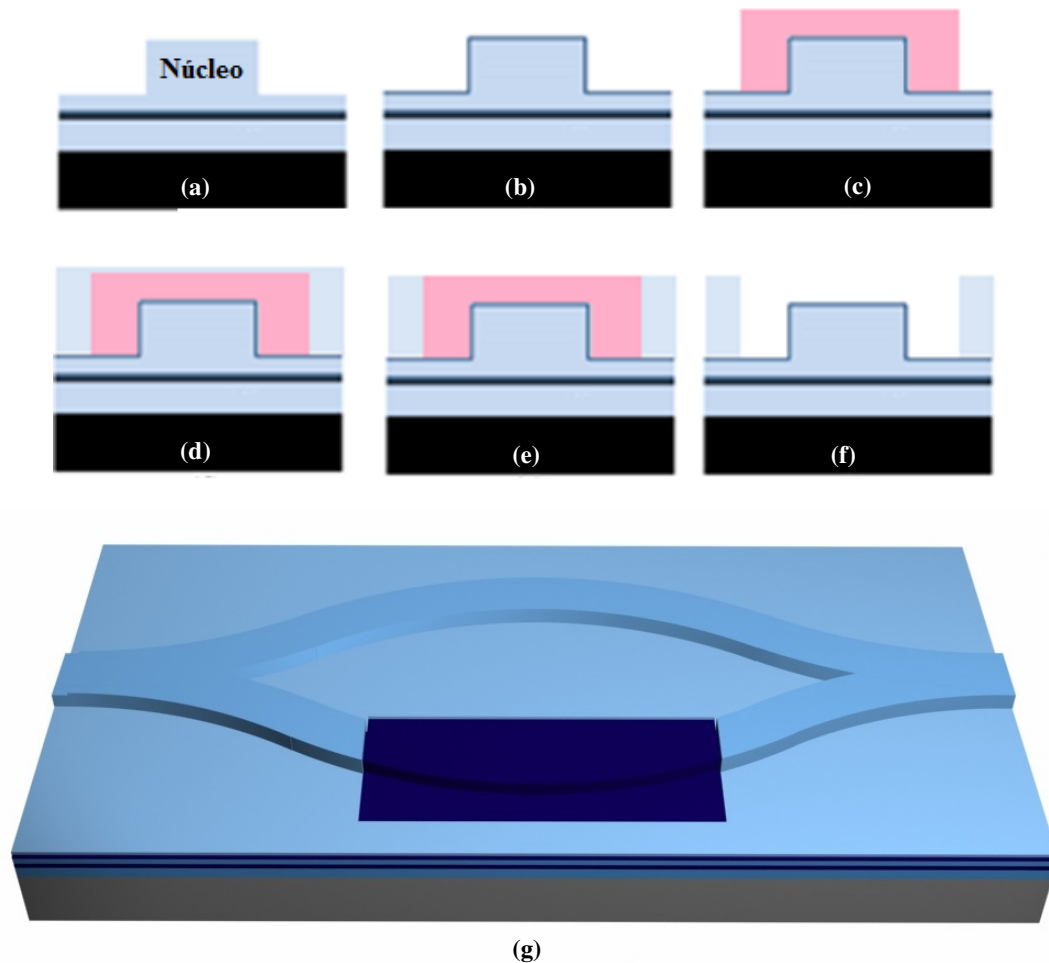
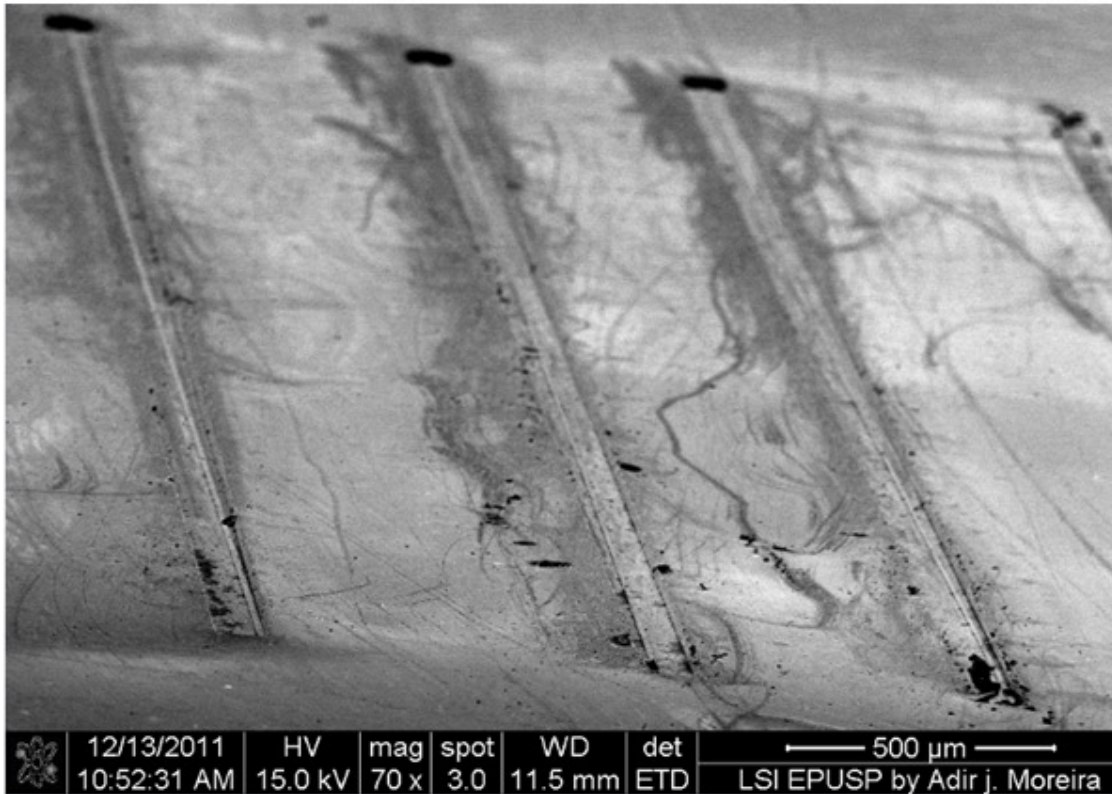
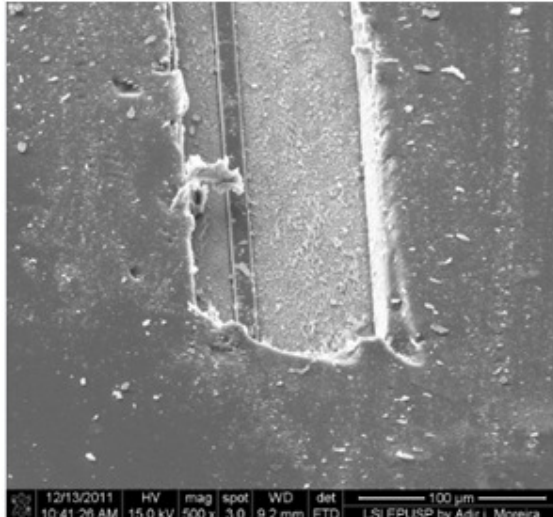


Figura 5.11. Ilustração do processo alternativo de fabricação das janelas. Região sobre o braço sensor é coberta com o fotorresiste SU8 (c). Deposição do PDMS por spin-coating (d). Remoção por plasma de CHF_3 e O_2 da película que fica sobre o SU8 (e) e remoção do SU8 da região da janela utilizando o plasma de O_2 (f). A estrutura final é mostrada em (g).

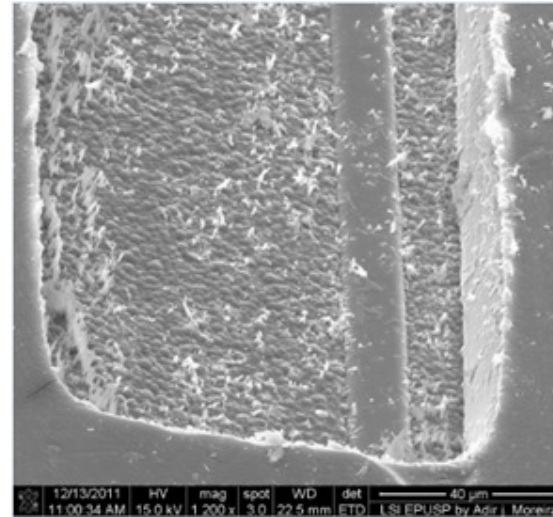
O processo da Figura 5.11 foi realizado inicialmente utilizando o SU8 modelo 2000, mas este não permitiu definir a ‘janela’, por ser muito mais resistente ao plasma de O_2 do que o SU8 comum: são necessárias várias semanas de plasma (com corrosões diárias de 2 a 6 horas, dependendo da disponibilidade do equipamento) para atacar algumas micra o que impossibilita a corrosão completa do fotorresiste. Após se constatar que o SU-8 comum possui uma taxa de corrosão bem superior à do SU-8 2000 no plasma de O_2 , realizou-se um novo processo para a definição das ‘janelas’, que permitiu corroer $30\ \mu\text{m}$ em aproximadamente 7 horas, levando a resultados bastante satisfatórios. A Figura 5.12 mostra micrografias das janelas definidas em PDMS desta forma.



(a)



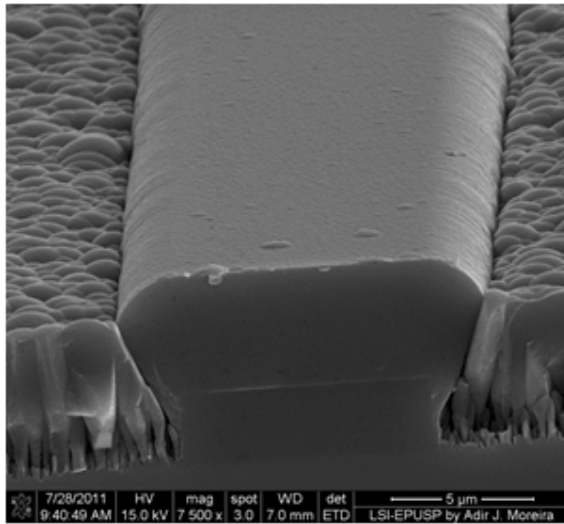
(b)



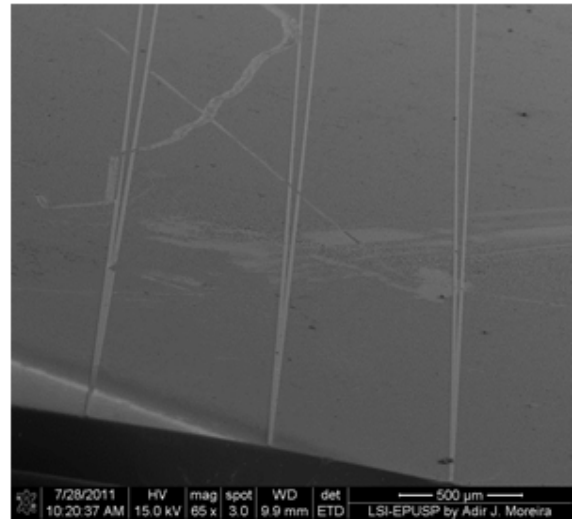
(c)

Figura 5.12. Micrografias de MEV das janelas definidas em PDMS através do processo ilustrado na Figura 5.11 sobre interferômetros de Mach-Zehnder com: guias rib ARROW (a) e (b); e guias ARROW pedestal (c).

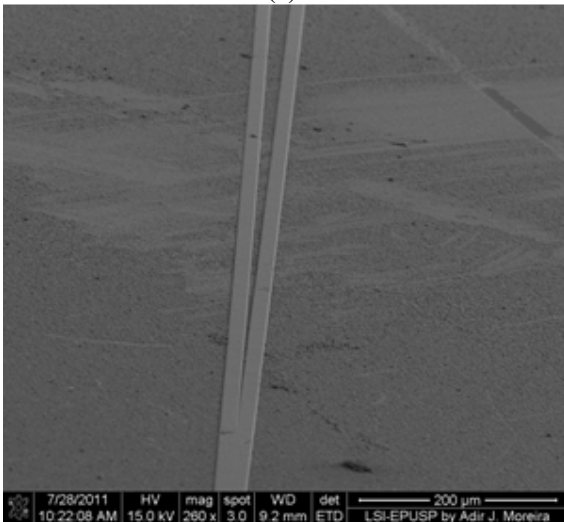
A Figura 5.13 mostra micrografias de MEV de interferômetros de Mach-Zehnder com guias pedestal que também foram fabricados e caracterizados utilizando cobertura de PDMS com janelas definidas através do processo ilustrado na Figura 5.11.



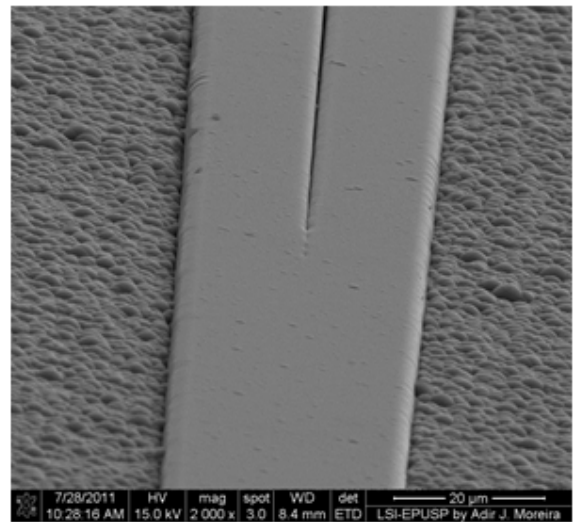
(a)



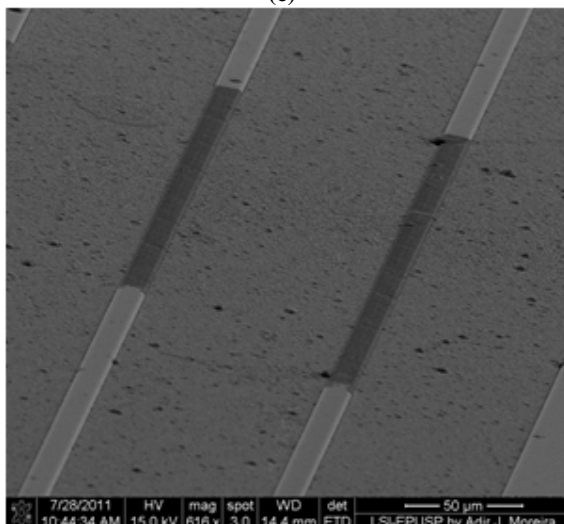
(b)



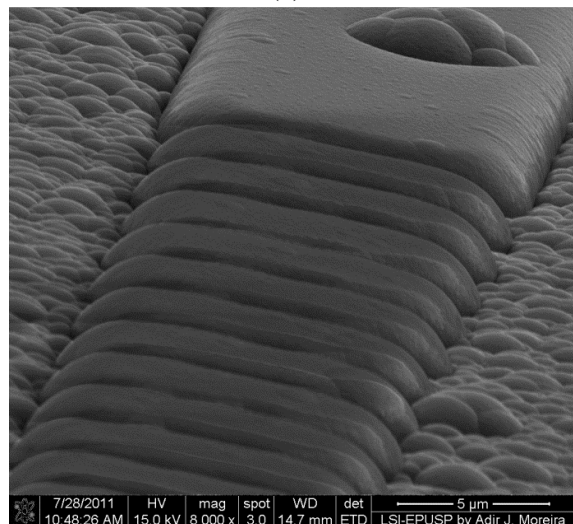
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.13. Micrografias de interferômetros de Mach-Zehnder com guias ARROW pedestal (a),(b), (c) e (d). Redes de Bragg fabricadas com guias pedestal (e) e (f).

Na Figura 5.13 é possível ver também algumas redes de Bragg (Figura 5.13e e f) que estavam definidas na mesma máscara fabricada no CTI e que resultaram em geometrias bastante interessantes após a deposição do núcleo dos pedestais, o que certamente poderá ser explorado em outros trabalhos.

Para realizar a caracterização dos IMZ foram adquiridos um conjunto de líquidos (*Refractive Index Matching Liquids*, Cargille) com diferentes índices de refração na faixa de 1,300 até 1,458. Além disso, antes de estes líquidos serem adquiridos foram preparadas soluções com diferentes concentrações de etileno glicol e etanol em água. A Figura 5.14 mostra o índice de refração, medido com o refratômetro DUR-HT, da *Schmidt-Haensch*, com precisão de 10^{-5} , em função da percentagem de etileno glicol e de etanol nas soluções.

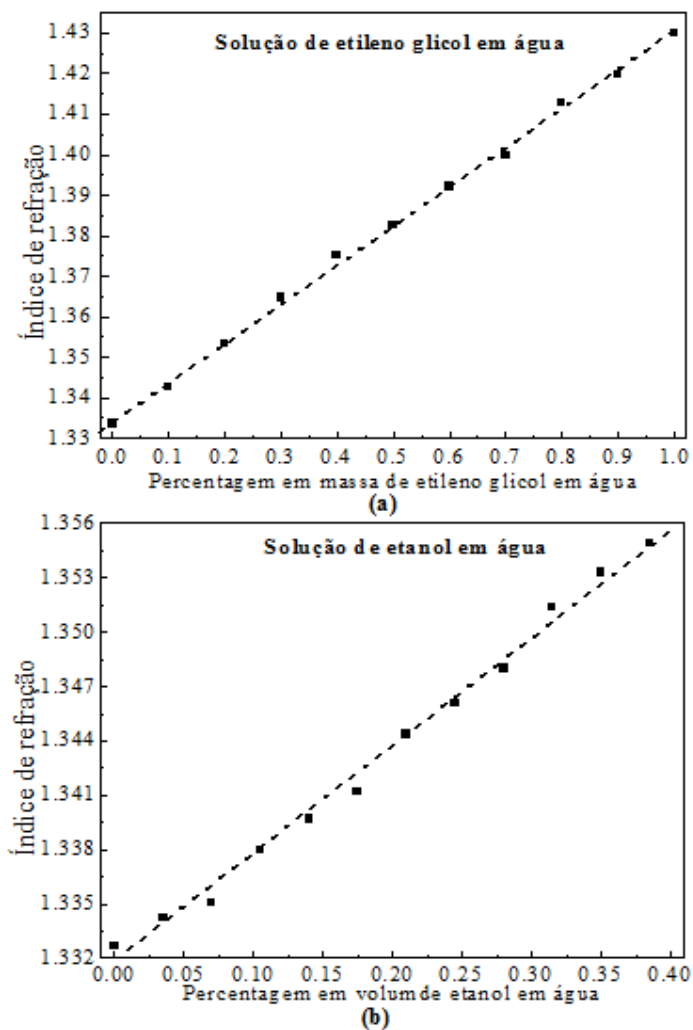


Figura 5.14. Índice de refração em função da percentagem em massa de etileno glicol na solução de etileno glicol em água (a) e índice de refração em função da percentagem em volume de etanol na solução de etanol em água (b).

Foram fabricadas diferentes amostras para o processo de desenvolvimento de sensores refratométricos baseados em IMZ utilizando cobertura de PDMS. Como mencionado, estes sensores foram fabricados utilizando guias pedestais e guiar *rib* ARROW. Além disso, estes guias foram fabricadas sem e com sobrecamada de TiO₂ de 11 nm e 15 nm.

Todos os dispositivos fabricados com guias pedestal e os dispositivos fabricados com guias *rib* sem sobrecamada de TiO₂ não apresentaram variação significativa da potência quando em contato com líquidos com diferentes índices de refração, tanto no caso da utilização dos líquidos da empresa Cargille, quanto utilizando as soluções de etileno glicol em água (Figura 5.14a) e etanol em água (Figura 5.14b). De fato, nestes casos a única variação significativa observada quando o líquido entra em contato com a amostra é que a potência na saída sobe com relação à potência na saída do dispositivo sem o líquido, com o ar como meio externo.

A Figura 5.15a mostra gráficos da potência na saída do IMZ em função do índice de refração da solução de etanol em água, medida em um sensor baseado em IMZ com guias pedestal com sobrecamada de TiO₂ de 11 nm. Os quadrados cheios na Figura 5.15a correspondem à potência medida a seco, logo antes de se colocar o dispositivo em contato com a solução líquida. Ou seja, estes pontos são medidos quando o meio externo é o ar (para índice de refração externo ao braço sensor igual a 1,00). Apesar disso, esta potência varia devido ao ruído e ao tempo entre uma medida e outra. A Figura 5.15b mostra a relação de potência medida com o líquido sobre a potência medida com o ar como meio externo. Como mencionado, todos os dispositivos sem a sobrecamada de TiO₂, e também os dispositivos fabricados com 11 nm de sobrecamada apresentam o comportamento semelhante ao observado na Figura 5.15.

Na Figura 5.16 são mostrados os gráficos da potência em função do índice de refração da solução de etanol em água, para um sensor fabricados com guias *rib* com sobrecamada de TiO₂ de 15 nm. Assim como na Figura 5.15a, os quadrados cheios na Figura 5.16 correspondem a potência medida a seco, imediatamente antes de se colocar a solução em contato com o sensor. A Figura 5.16b mostra a relação de potência medida com o líquido sobre a potência medida com o ar como meio externo. Houve uma variação na potência de saída do dispositivo com relação à potência de entrada, para o intervalo de índices de refração mostrado na Figura 5.16. Apesar disso, observou-se que quando se aumenta o índice de refração, utilizando as soluções de etileno glicol em água (ou as soluções da empresa

Cargille), a potência de saída não gera uma curva senoidal, mas continua diminuindo.

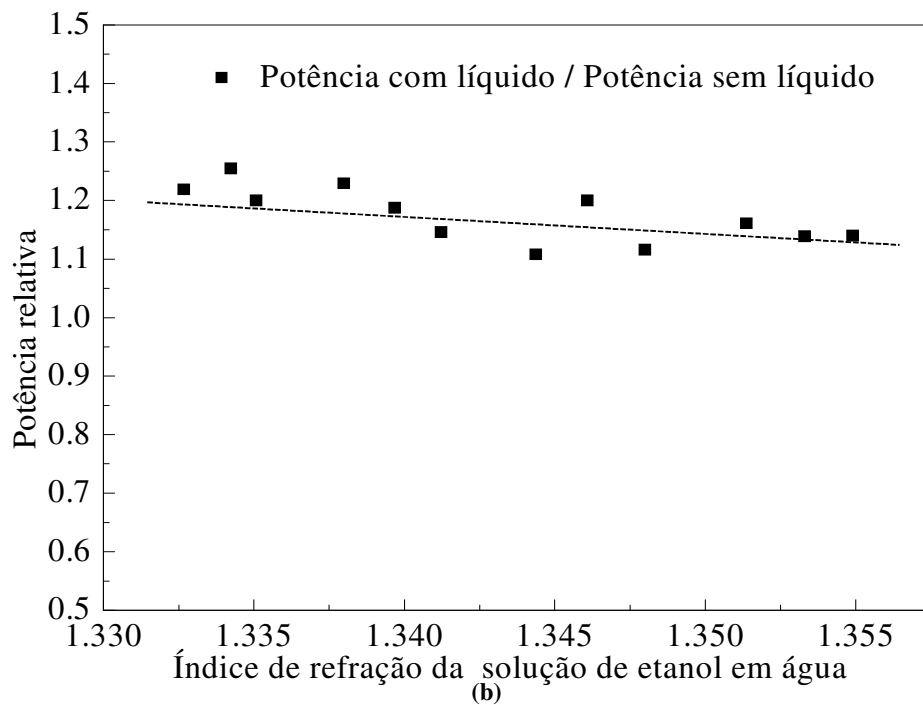
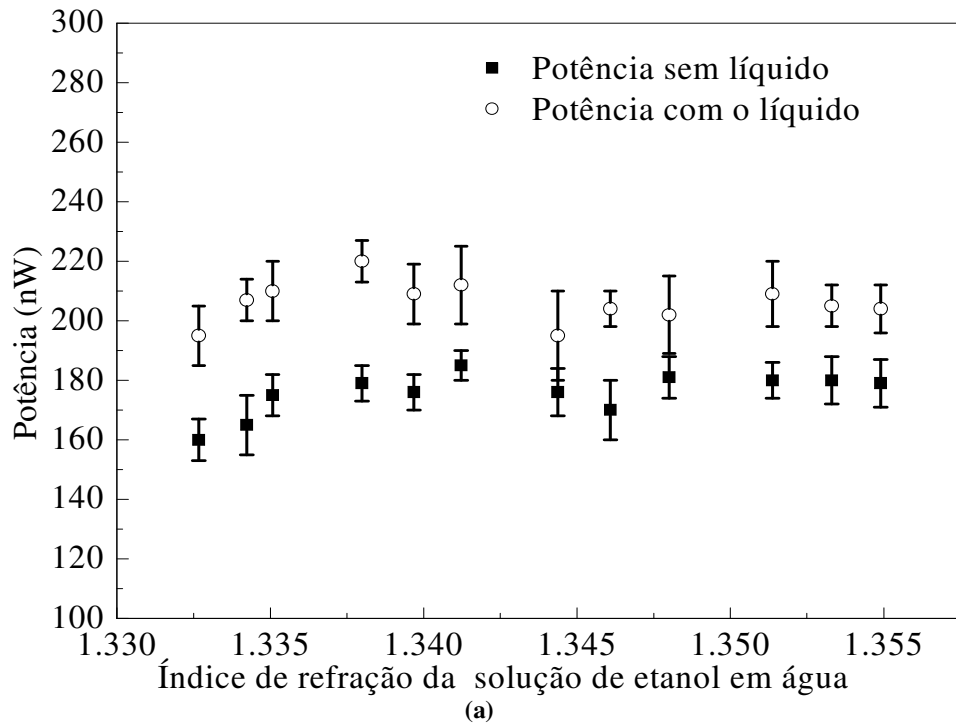


Figura 5.15. Gráficos da potência na saída do IMZ em função do índice de refração da solução de etanol em água, medida em um sensor baseado em IMZ com guia pedestal com sobrecamada de TiO_2 de 11 nm (a). Os quadrados cheios em (a) correspondem à potência medida a seco (logo antes de se colocar a solução com o respectivo índice de refração sobre a janela do IMZ). Em (b) é mostrada a relação de potência medida com o líquido sobre a potência medida a seco logo antes de se pingar o líquido.

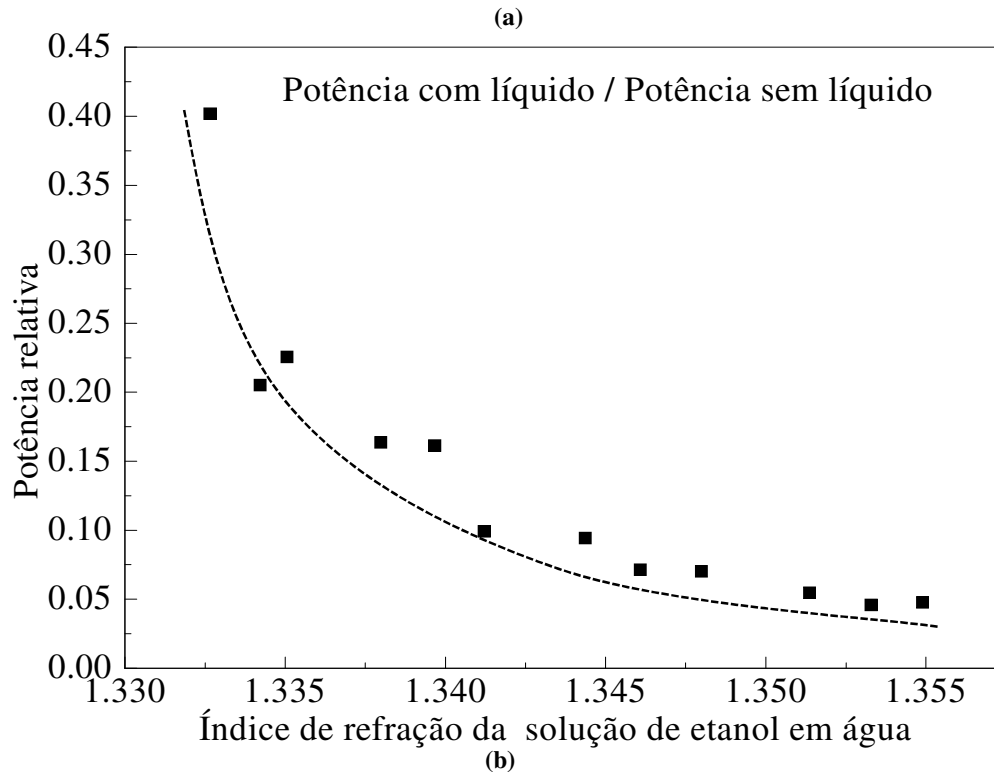
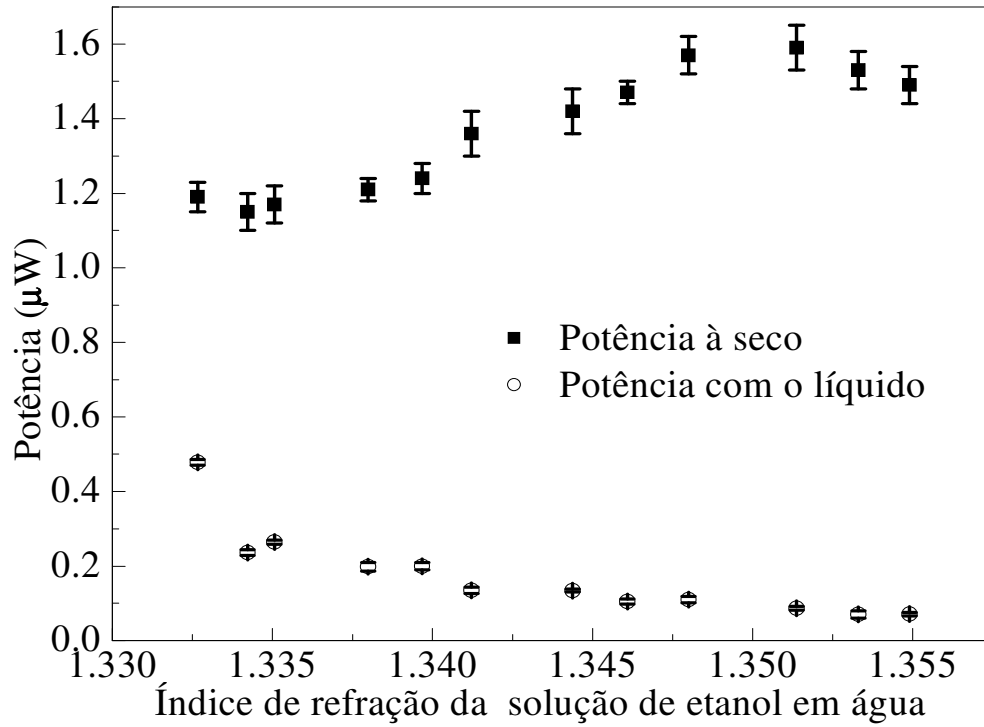


Figura 5.16. Gráficos da potência na saída do IMZ em função do índice de refração da solução de etanol em água, medida em um sensor baseado em IMZ com sobrecamada de TiO_2 de 15 nm (a). Os quadrados cheios em (a) correspondem à potência medida a seco (logo antes de se colocar a solução com o respectivo índice de refração sobre a janela do IMZ). Em (b) é mostrada a relação de potência medida com o líquido sobre a potência medida a seco.

Uma possível razão para o comportamento observado é que a geometria dos guias de onda não reproduz fielmente a geometria original da máscara utilizada na etapa de fotolitografia realizada na fabricação do interferômetro de Mach-Zehnder. A Figura 5.17 mostra uma montagem feita com diferentes imagens obtidas através de microscopia óptica, mostrando parte de um interferômetro de Mach-Zehnder fabricado utilizando guias de $7\ \mu\text{m}$ de largura. É possível constatar observando a figura que a largura dos guias que compõem o IMZ aumenta continuamente desde a borda da lamina (Figura 5.17a) até a junção ‘Y’ (Figura 5.17c). Além disso, a largura dos dois braços do lado direito da junção ‘Y’ diminui continuamente em direção ao centro da lâmina (Figura 5.17e). Esta variação da largura se dá de forma suave entre uma imagem e outra, e é difícil de perceber ao analisar os guias sob o microscópio óptico.

Considerando a largura inicial do guia ‘ $w_1=7\ \mu\text{m}$ ’, a largura de cada um dos braços do IMZ região próxima à junção ‘Y’ e a largura do guia principal que leva à junção ‘Y’ foram estimados utilizando o software imageJ [56]. Os valores obtidos foram ‘ $w_2=12\ \mu\text{m}$ ’ e ‘ $w_3=26\ \mu\text{m}$ ’ (Figura 5.17).

Utilizando esses valores de largura, estimou-se quantos modos cada uma destas regiões suportaria teoricamente. Os resultados obtidos utilizando análise modal foram que a região com largura ‘ $w_2=12\ \mu\text{m}$ ’ suporta 4 modos e a região com largura ‘ $w_3=26\ \mu\text{m}$ ’ suporta 10 modos. Este número de modos é muito grande e o que pode estar ocorrendo nesta região é uma distribuição de campos semelhante às mostradas na seção anterior para a região multimodo do MMI. De fato, existem dispositivos MMI com larguras desta ordem de grandeza, suportando esta quantidade de modos.

Além disso, é sabido que as condições necessárias para que ocorra interferência é que os feixes de luz tenham a mesma frequência e a mesma localização espacial. A primeira condição é satisfeita mesmo para os diferentes modos, mas uma distribuição espacial diferente da distribuição da condição monomodo, como a distribuição de campos na região multimodo da Figura 4.22, ou mesmo uma distribuição semelhante a da região multimodo da Figura 4.25a, pode ser a razão do comportamento observado para a resposta do sensor. De fato, a relação entre a potência e o índice de refração observada na Figura 5.16 se assemelha à observada na Figura 4.26 no intervalo entre os índices de refração 1,35 e 1,45. Ou seja, em vez de ter uma forma senoidal, a resposta do sensor fabricado cai continuamente, assim como na curva da Figura 4.26.

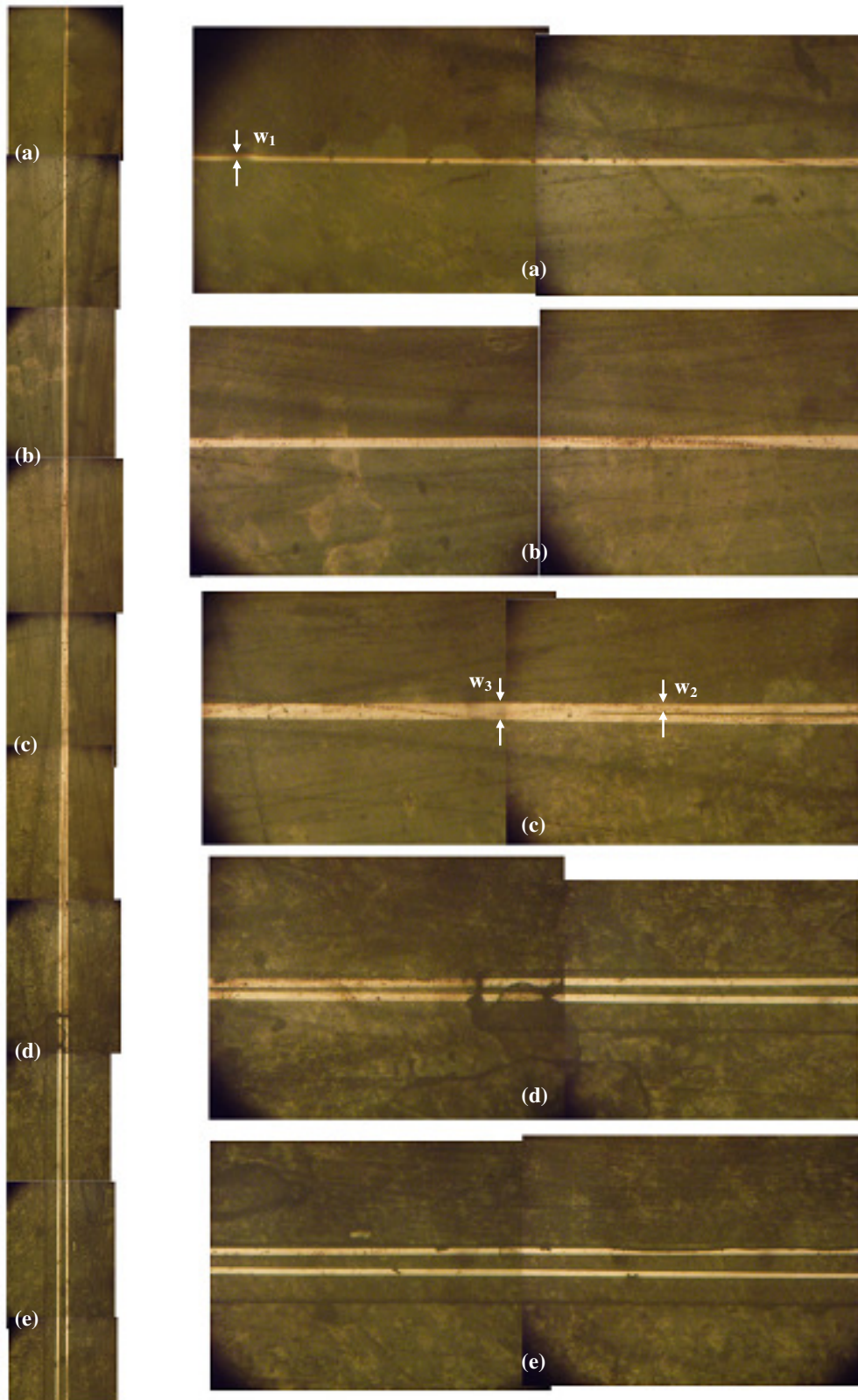


Figura 5.17. Montagem feita com dez imagens obtidas através de microscopia óptica, mostrando parte de um interferômetro de Mach-Zehnder fabricado utilizando guias de $7\ \mu\text{m}$ de largura.

5.2. Sensor de umidade utilizando o polímero polipirrol (PPy)

As pesquisas relacionadas com sensores de umidade foram realizadas em conjunto com um trabalho de mestrado realizado por outro integrante do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD), no qual foram estudados materiais poliméricos cuja absorbância e o índice de refração variam quando expostos a diferentes gases. Como esse trabalho de mestrado esteve focado na obtenção e caracterização de materiais para o desenvolvimento de sensores, o esquema de sensoriamento óptico utilizando guias de onda foi feito em conjunto conosco. Devido ao fato de se ter obtido resultados positivos com o polímero polipirrol (PPy) com a exposição ao vapor de água utilizando um esquema de sensoriamento baseado em fibras ópticas, estabeleceu-se o objetivo de desenvolver um sensor óptico integrado de umidade, já que com o sensor integrado é possível ter um controle mais preciso da espessura e do comprimento de interação do guia de onda com o polímero, permitindo maior reprodutibilidade na resposta dos sensores fabricados.

O interesse em focar na detecção da umidade é relevante, pois se trata de um parâmetro importante de ser monitorado em quase todo processo industrial, dada a influência que ela pode ter sobre estes processos. Além disso, o vapor de água está presente naturalmente na atmosfera e pode variar significativamente de um dia para o outro ou até mesmo em um único dia, podendo assim afetar o processo em questão [86]. O desenvolvimento de um sensor óptico polimérico poderia ser uma alternativa interessante em termos de custo para realizar este tipo de detecção.

Os polímeros são moléculas muito grandes constituídas pela repetição de pequenas unidades químicas, denominadas de monômeros. Dentro da grande variedade existente de polímeros, os polímeros condutores orgânicos têm sido muito estudados devido às propriedades elétricas e mecânicas apresentadas por eles, que proporcionam grande aplicabilidade em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Além disso, esses polímeros são de fácil manuseio, tanto por sua alta capacidade de formação de filmes quanto por sua elasticidade e flexibilidade [87]. O polipirrol (PPy) é um polímero condutor intrínseco usado em diversas aplicações como capacitores dielétricos [88], recobrimento anticorrosivo [89], baterias [90], atuadores [91] e sensores [92].

O polipirrol, assim como outros polímeros condutores, tem a característica de apresentar uma mudança reversível na sua resistência elétrica quando expostos a vapores específicos. Este material é fácil de preparar, tem boa estabilidade química e apresenta uma

variação da absorção muito rápida e reversível. Além disso, o PPy não apresenta ponto de transição vítrea, nem ponto de fusão, sendo termicamente decomposto sem derreter e é termicamente estável até os 260°C [93].

O PPy pode ser sintetizado por via química [89] usando um oxidante e/ou catalisador, ou por via eletroquímica [89]. A síntese por via química é muito mais simples e gera como resultado um material pouco condutor, enquanto que por via eletroquímica pode-se gerar um polímero altamente condutor.

O polipirrol utilizado neste trabalho foi polimerizado por oxidação química do pirrol (C_4H_5N), o qual é constituído por 5 átomos de hidrogênio (H) e um de nitrogênio (N) ligados a 4 átomos de carbono (C). O processo de polimerização por oxidação química consiste em adicionar a uma solução monomérica (pirrol) um oxidante cujo potencial corresponde ao potencial de oxidação do monômero. Os monômeros se juntam para formar uma molécula em cadeia longa (polímero), como ilustrado na Figura 5.18. A reação química usada para produzir o polímero polipirrol consiste basicamente em um processo de oxidação. Como agente oxidante para a preparação do polipirrol, costuma-se usar cloreto férrico ($FeCl_4$) e outros sais de ferro (III) e cobre (II). Como solventes podem ser utilizados água, álcool, clorofórmio, acetona, entre outros.

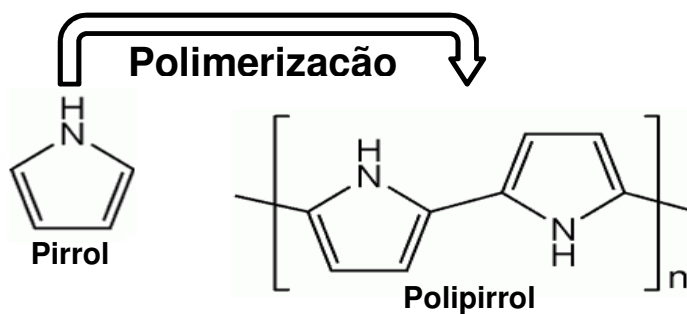


Figura 5.18. Ilustração do processo de polimerização do Polipirrol.

A deposição do polímero foi realizada com o cloreto férrico ($FeCl_4$) como agente oxidante e com o monômero Pirrol (Aldrich. 99,8%). A polimerização in-situ do polipirrol foi realizada utilizando o seguinte procedimento: a solução oxidante composta por 3,5mg (1M) de $FeCl_4$ e 100 ml de água é depositada sobre lâminas de silício; as lâminas são expostas ao vapor da solução do monômero, que consiste em 0,6 ml de Pirrol (0,5M) dissolvido em 100 ml de água deionizada; o monômero sofre polimerização na superfície da lâmina formando um filme contínuo. A reação de polimerização faz com que a solução oxidante de cor laranja do oxidante se torna acinzentada.

Os testes iniciais da utilização deste polímero como sensor de umidade foram feitos utilizando fibras ópticas, pela facilidade em se manipular as mesmas, já que o sensor óptico integrado exigia o desenvolvimento do processo de deposição de cobertura de PDMS com abertura de 'janela' (Figura 5.11).

A configuração do sensor com fibras ópticas é ilustrada na Figura 5.19. Nesta configuração, um '*v-groove*' fabricado através de corrosão de silício em solução de hidróxido de potássio (KOH) é utilizado como base e também para alinhar as fibras ópticas de entrada e saída. A corrosão foi feita em solução com 40% em massa de KOH em água à 80°C.

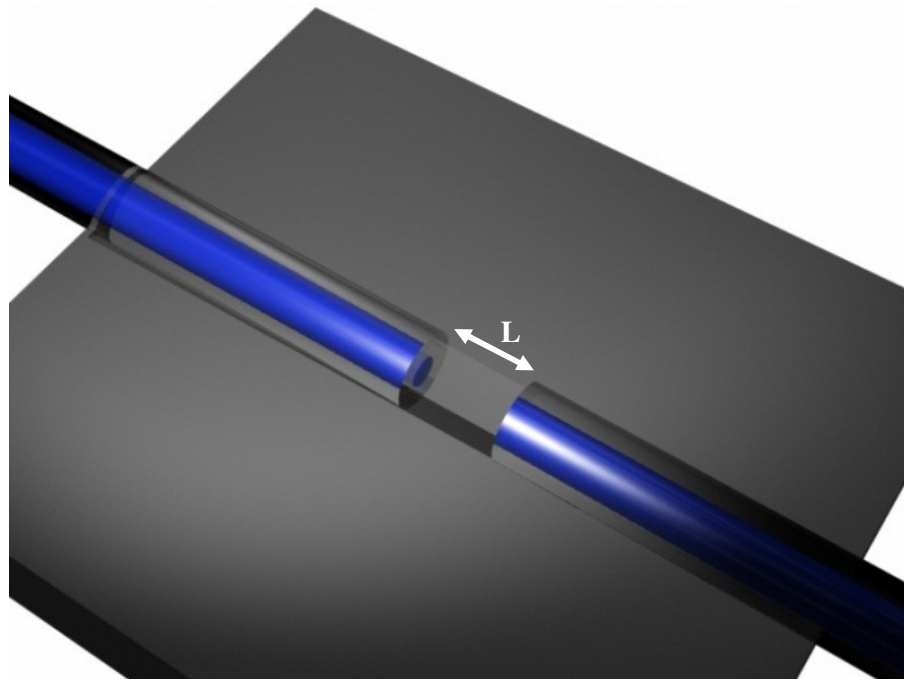


Figura 5.19. Ilustração das fibras ópticas de entrada e saída alinhadas sobre um '*v-groove*' utilizadas para os testes iniciais da utilização do PPy como sensor de umidade: o polímero é sintetizado no espaço entre as fibras.

No trabalho de Bansal et al. [94] desenvolveu-se um sensor de fibra óptica, substituindo um pedaço da casca da fibra óptica por polipirrol o qual mostrou um bom desempenho para a detecção de DMMP (dimethyl-methyl phosphonate), atribuída a uma mudança na parte imaginária do índice de refração, que está relacionada com a absorção, provocada pela absorção do vapor de DMMP pelo polipirrol.

A Figura 5.20 ilustra as configurações integradas que foram utilizadas para se fabricar o sensor de umidade. Na Figura 5.20a é mostrado um guia onde o núcleo é interrompido ao longo da direção de propagação e o PPy é colocado entre o guia de entrada e o de saída. A segunda configuração, ilustrada na Figura 5.20b, consiste na remoção da cobertura em uma

região ao longo do guia de onda. Esta configuração, assim como no trabalho de Bansal et al. [94], utiliza o campo evanescente no esquema de sensoriamento.

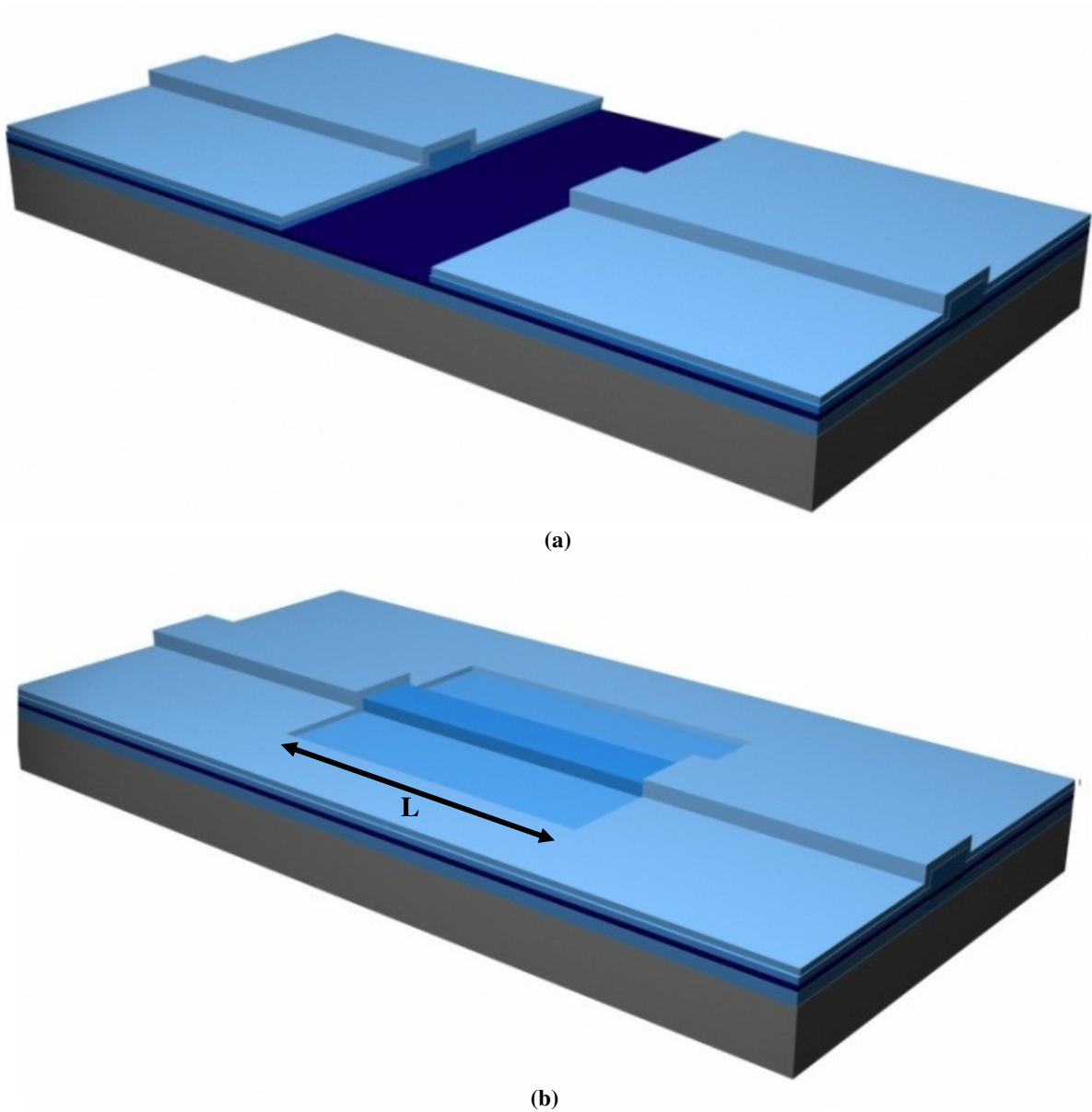


Figura 5.20. Ilustração das configurações que foram utilizadas para fabricar o sensor de umidade com o polímero PPy utilizando guias ARROW. Em (a) o núcleo do guia de onda é interrompido ao longo da direção de guiamento e em (b) a cobertura de PDMS é removida.

Nestes casos o agente oxidante do PPy foi depositado por *spin coating* sobre toda a lâmina, o que permite um controle da espessura mais preciso e maior reprodutibilidade na resposta dos sensores fabricados com relação à configuração utilizando fibras ópticas. Assim

como no processo de fabricação do sensor baseado em IMZ, o processo de fabricação destes dispositivos envolveu a deposição de uma cobertura utilizando o polímero polidimetilsiloxano (PDMS), em um processo semelhante ao ilustrado na Figura 5.11.

A caracterização dos sensores fabricados exigiu uma estrutura que permitisse concentrar o vapor de água num volume pequeno e assegurar que o dispositivo estivesse em contato com esse vapor. A estrutura consiste em uma peça feita de acrílico na qual se injeta vapor de água por um dos lados utilizando um borbulhador. Utilizou-se um higrômetro digital para a medição da umidade relativa. A Figura 5.21 mostra a estrutura montada para a caracterização.

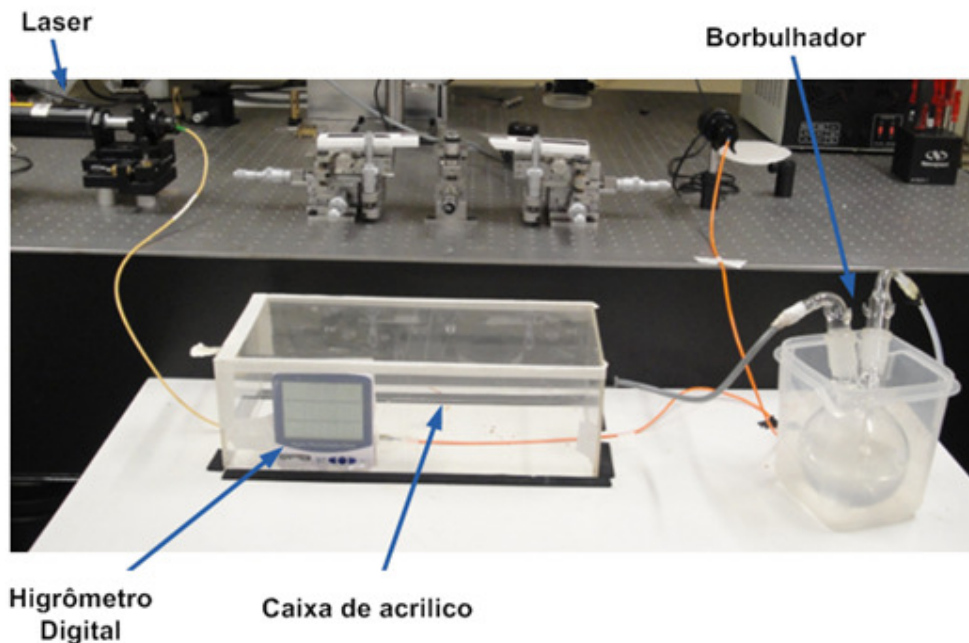


Figura 5.21. Estrutura de acrílico, montada para realizar a caracterização do sensor variando a umidade com o auxílio de um borbulhador.

Na Figura 5.22 são mostradas as respostas de dois dispositivos diferentes fabricados com guias de onda ARROW, com 50 μm de largura e comprimento de 1centimetro. O comprimento 'L' da região exposta do núcleo dos guias de onda nestes dispositivos é 500 μm . Como se pode observar, exposição ao vapor de água do PPy situado acima do guia de onda provoca uma variação na potência detectada devido à variação da absorção do polímero.

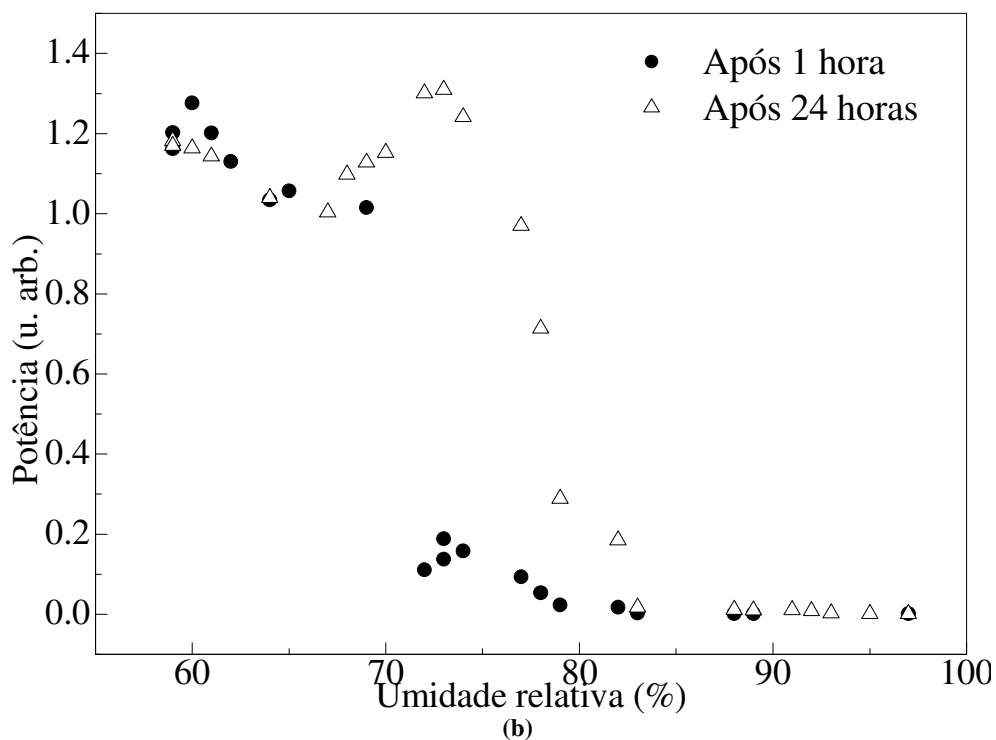
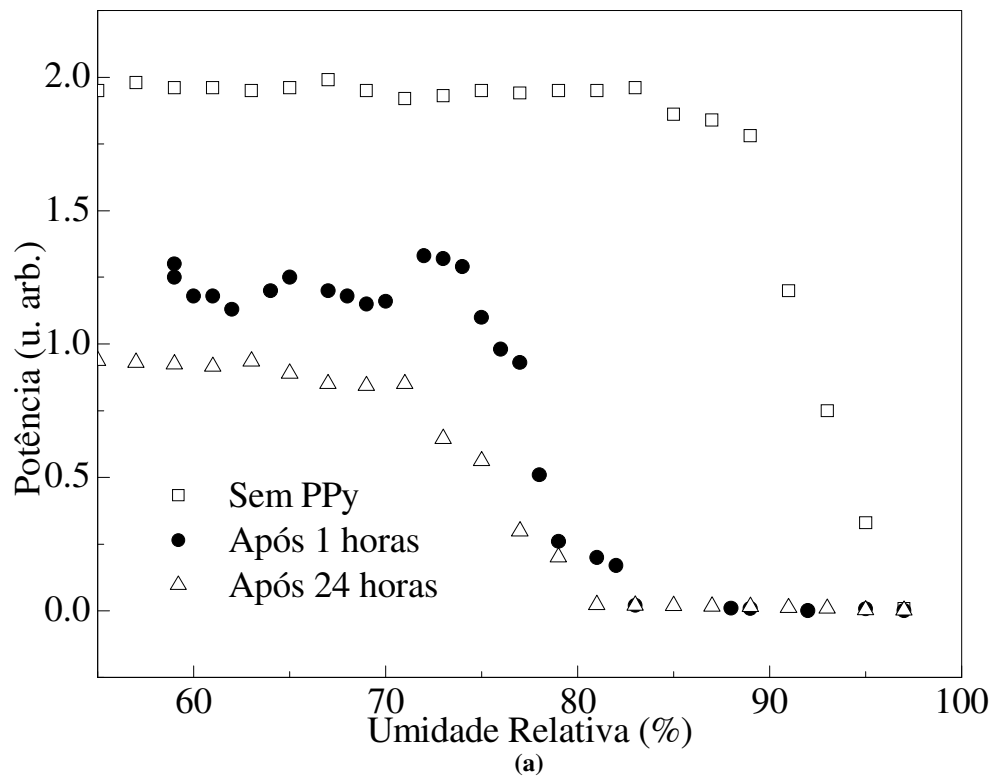


Figura 5.22. Potência medida na saída dos dispositivos fabricados utilizando polipirrol, com a configuração baseada em absorção do campo evanescente, em função da umidade relativa para dois dispositivos diferentes: (a) e (b).

A configuração utilizada nos dispositivos cujos resultados são apresentados na Figura 5.22 é a ilustrada na Figura 5.20b, que utiliza o campo evanescente para o sensoriamento. No caso da configuração que utiliza o campo total (Figura 5.20a), a intensidade luminosa detectada na saída do sensor é muito pequena devido ao fato de o núcleo estar interrompido em uma região com comprimento entre 200 μm e 1 mm e ao fato de o polímero PPy não ser completamente transparente mesmo quando não está exposto a umidade.

A Figura 5.22a mostra o gráfico da resposta de um dos sensores caracterizados. Nesta figura, os quadrados vazios correspondem à potência medida na saída do dispositivo ilustrado na Figura 5.20b, sem a presença do polímero PPy na ‘janela’ aberta na cobertura de PDMS. Há uma queda na potência de saída para umidade relativa próxima a 95%, que se deve à precipitação da água que ocorre quando a umidade se aproxima do ponto de orvalho. Observando os círculos cheios na Figura 5.22a é possível notar que, com a presença do PPy, a potência óptica se mantém constante até valores de umidade relativa de aproximadamente 70%. A partir deste ponto há uma queda na potência até valores de umidade de aproximadamente 82%. Os triângulos vazios correspondem à resposta deste mesmo sensor, depois de um período de 24 horas, após as quais o sensor apresenta uma variação na potência óptica para valores de umidade inferiores a 70%, mas continua com o mesmo comportamento observado inicialmente.

Na Figura 5.22b é mostrado o gráfico da potência óptica em função da umidade relativa para um segundo dispositivo, uma hora após a deposição do PPy e após 24 horas. As curvas também apresentam uma diminuição da potência óptica em contato com vapor de água em aproximadamente 70% e 75% de umidade relativa, respectivamente. Outros dispositivos foram testados apresentando comportamentos semelhantes aos da Figura 5.22.

A partir dos resultados obtidos, podemos concluir que a absorção do vapor de água no polipirrol provoca uma mudança de índice de refração complexo a partir de valores de umidade relativa de 70% provocando assim uma mudança na absorbância e a modulação de intensidade óptica na saída do sensor integrado.

As medidas com o sensor baseado em fibras ópticas geraram resultados semelhantes aos da Figura 5.22, com uma queda da potência para valores de umidade ao redor de 70%, mas a necessidade do alinhamento das fibras e o fato de se ter pouco controle sobre a distância entre as fibras e sobre a quantidade de polímero depositada entre as fibras, torna a resposta destes sensores menos reprodutível do que a observada na Figura 5.22.

Desta forma, estes dispositivos podem ser usados no monitoramento e no desenvolvimento de dispositivos de controle da umidade para diferentes aplicações, como: na indústria alimentícia onde é necessário controlar a qualidade dos mais diversos tipos de alimentos [95], no monitoramento da qualidade do ar [96,97], na preservação de documentos em históricos em museus, entre outros. De fato, é sabido que valores de umidade relativa entre 30 e 70 por cento são adequados para o ser humano, de acordo com a Organização Mundial da Saúde. Para valores acima de 70 por cento, a troca de calor com o ambiente por transpiração não se dá de forma eficiente pelo fato da pressão de vapor do meio externo se tornar muito grande. Além disso, a partir destes valores de umidade, as reações químicas em diversas substâncias orgânicas são aceleradas causando a decomposição rápida de alimentos, do papel entre outros materiais.

6. CONCLUSÕES

No atual trabalho demonstrou-se que o aprimoramento das paredes laterais, em conjunto com a utilização do filme de óxido térmico como segunda camada ARROW e a utilização do TiO_xN_y para a fabricação da primeira camada ARROW permitiram a fabricação de sensores ópticos, como interferômetros de Mach-Zehnder com junções ‘Y’ e comprimento de 2,5 cm, utilizando guias com baixas perdas por propagação.

Foram realizados diferentes estudos relacionados com o aprimoramento dos materiais de mascaramento, das espessuras e dos materiais de camada antirressonante, das profundidades de *rib* e das condições de corrosão por plasma RIE. Os resultados destes estudos em conjunto com o desenvolvimento de guias ARROW pedestal concluíram os esforços relacionados com o aprimoramento da técnica de fabricação dos guias ARROW com baixas perdas com resultados bastante positivos: foi possível obter guias monomodo com 7 e 8 μm de largura com perdas bastante menores do que as de trabalhos anteriores. A maioria destes estudos foi realizada utilizando máscaras fotolitográficas desenvolvidas neste trabalho e fabricadas no Centro de Tecnologia de Informação em Campinas.

Ademais, foi estudada a viabilidade de fabricação de guias ARROW com núcleo oco através de camada sacrificial, para o que se utilizou fotorresiste AZ-4620 além de filmes de oxinitreto de silício depositados a baixas temperaturas, utilizados como camadas ARROW superiores.

O trabalho foi concluído com o desenvolvimento de sensores protótipo utilizando os processos desenvolvidos. Para esta finalidade foram investigadas duas alternativas. A primeira trata de um processo de fabricação de sensores refratométricos utilizando interferômetros de Mach-Zehnder com os processos desenvolvidos, sendo que se investigou a possibilidade da utilização de guias ARROW pedestal também para este fim. Inicialmente, desenvolveu-se um dispositivo onde um filme de óxido de titânio seletivamente depositado sobre o braço sensor é utilizado para ‘desbalancear’ o interferômetro de Mach-Zehnder. Este dispositivo apresentou resultados inconclusivos, pois as colas utilizadas para prender as fibras ópticas na entrada e na saída do dispositivo não suportam as temperaturas atingidas durante a caracterização. Além disso, como discutido, o aquecimento do dispositivo causa uma mudança dos índices de refração dos materiais o que certamente interferiu na resposta do sensor.

Tendo em vista estes resultados, desenvolveu-se um processo de definição de uma cobertura, que foi realizado com bastante êxito utilizando o polímero PDMS. Não se tem notícia na literatura da utilização de um processo igual ao desenvolvido para obtenção da cobertura com 'janela' para este tipo de guia de onda. A vantagem da utilização do SU8 como material sacrificial na definição desta 'janela' é a seletividade altíssima obtida com o gás O₂ que não ataca o óxido de silício, e permite que todo o material da cobertura seja removido e que o núcleo não seja atacado.

Estes dispositivos foram caracterizados sem o aquecimento do líquido, utilizando soluções de líquidos com diferentes índices de refração. Os únicos dispositivos que apresentaram variação na potência de saída do IMZ foram os dispositivos fabricados com sobrecamada de 15 nm de TiO₂. Além disso, estes dispositivos não apresentaram um comportamento senoidal o que possivelmente se deve ao comportamento multimodo das regiões próximas às junções 'Y'. Trabalhos futuros poderão ser feitos no sentido de aprimorar o processo de fabricação dos interferômetros de Mach-Zehnder objetivando fabricar dispositivo onde as junções 'Y' reproduzam mais fielmente as geometrias projetadas de forma que o guia seja efetivamente monomodo nesta região que é onde ocorre a interferência no dispositivo.

Observou-se que os guias fabricados tem um comportamento que possivelmente se deve a interferência multimodo nesta região. Para aprimorar isso, modificações no processo de litografia, ou modificações na máscara podem ser exploradas em trabalhos futuros. Os resultados obtidos com os Mach-Zehnder fabricados podem ser estudados através de simulações BPM para averiguar se os resultados da Figura 5.16 realmente se devem à interferência multimodo. A continuidade deste trabalho, com a obtenção de sensores com altas sensibilidades, possibilitaria vislumbrar aplicações sofisticadas em biotecnologia em que estas altas sensibilidades são desejáveis, através de parcerias com outros grupos que dominam estas tecnologias biológicas ou químicas, como era o caso do GTQ no CNM, por exemplo,

Além disso, foram fabricados sensores de umidade em conjunto com um trabalho de mestrado realizado por outro integrante do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD), no qual foram estudados materiais poliméricos cuja absorvância e o índice de refração variam quando expostos a diferentes gases e vapores. O polímero polipirrol (PPy) foi usado na fabricação destes sensores empregando os guias de onda cujo processo de fabricação foi aprimorado no atual trabalho.

Com isso, uma versão integrada do sensor óptico de umidade baseado em absorção por campo evanescente foi fabricada, utilizando os guias de onda ARROW com cobertura de PDMS. Nestes sensores fabricados em tecnologia planar, o PPy foi depositado por '*spin coating*' sobre toda a lâmina de forma a possibilitar o controle mais preciso da espessura e do comprimento de interação do guia de onda com o polímero. Isto permitiu maior reprodutibilidade na resposta dos sensores fabricados com relação à configuração desenvolvida utilizando fibras ópticas.

Futuros trabalhos dentro do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos poderão dar continuidade a outros temas relacionados a este trabalho, além dos sensores baseados em IMZ. Esses temas incluem o projeto de sensores baseados em dispositivo de Interferência Multimodo (MMI) iniciados durante o estágio realizado no Centro Nacional de Microeletrônica.

Trabalhos relacionados com os guias ocos e líquidos também podem ser levados adiante, visando aplicações para estes dispositivos. Com relação aos guias pedestal, futuros trabalhos poderiam avaliar a possibilidade de fabricação de guias TIR utilizando o mesmo princípio, ou mesmo guias com outros princípios de guiamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TIEN, P. K. Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides. **Reviews of Modern Physics**, v. 49, n. 2, p. 361-420, 1977.
- [2] LLOBERA, A. **Integrated optics technology on silicon: optical transducers**. 2002. 252 p. Tese (Doutorado) – Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, 2002.
- [3] IVAN P. KAMINOW., I. Integrated Circuits: A Personal Perspective. **Journal of Lightwave Technology**, v. 26, n. 9, p. 994-1004, 2008.
- [4] CONWELL, E. M.; BURNHAM, R. D. Materials for Integrated Optics: GaAs. **Ann. Rev. Mater. Sci.**, v. 8, p. 135-79, 1978.
- [5] SUZUKI, M.; TANAKA, H.; AKIBA, S. E.; KUSHIRO, Y. Electrical and Optical Interactions between Integrated InGaAsP/InP DFB Lasers and Electroabsorption Modulators. **Journal of Lightwave Technology**. v. 6, n. 6, 1988.
- [6] ALMEIDA, V. R.; BARRIOS, C. A.; PANEPUCCI, R. R. E.; LIPSON, M. All-optical control of light on a silicon chip. **Nature**, v. 431, p. 1081-1084, 2004.
- [7] XU, Q.; SCHMIDT, B.; PRADHAN, S. E.; LIPSON, M.; Micrometre-scale silicon electro-optic modulator. **Nature**, v. 435, p. 325-327, 2005.
- [8] BENAÏSSA, K.; NATHAN, A. Silicon anti-resonant reflecting optical waveguides for sensor applications. **Sensors and Actuators A**, v. 65, p. 33-44, 1998.
- [9] MASCARO, A. R. **Fabricação de canaletas em substratos de silício para acoplamento fibra-guia utilizando siliceto de níquel como material de máscara**. 2007. 59 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [10] GARCES, J. I. **Estudio teóricos y desarrollo experimental de guias de onda ópticas em tecnologia de silício: aplicación al diseño de sensores optoquímicos**. 1996. 241 p. Tese (Doutorado) – Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 1996.
- [11] DUGUAY, M.A.; KOKUBUN, Y.; KOCH, T.L.; Anti-resonant Reflecting Optical Waveguides in SiO₂-Si Multilayer Structures. **Applied Physics Letters**, v. 49, n. 1, p. 13-15. 1986.
- [12] BABA, T.; KOKUBUN, Y. New Polarization-Insensitive Anti-resonant reflecting Optical Waveguide (ARROW-B). **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 1, n. 8, p. 232-234, 1989.
- [13] CARVALHO, D. O. **Estudo e desenvolvimento de guias de onda ARROW, com camadas antirressonantes de a-SiC:H e TiO₂, para aplicação em dispositivos de óptica integrada**. 2008. 123 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [14] XUDONG, F.; IAN, M. W.; SIYKA, I. S.; HONGYING, Z.; JONATHAN, D. S.; YUZE, S. Sensitive optical biosensors for unlabeled targets: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 620, p. 8–26, 2008.
- [15] CULSHAW, B.; KERSEY, A. Fiber-Optic Sensing: A Historical Perspective. **Journal of Lightwave Technology**, v. 26, n. 9, p. 1064-1078, 2008..
- [16] SPARROW, I. J. G.; SMITH, P. G. R.; EMMERSON, G. D.; WATTS, S. P.; RIZIOTIS, C. Planar Bragg Grating Sensors—Fabrication and Applications: A Review. **Journal of Sensors**, v. 2009, p. 1-12, 2009.

-
- [17] NIKKUNI, H.; WATANABE, Y.; OHKAWA, M., E.; SATO., T. Sensitivity dependences on side length and aspect ratio of a diaphragm in a glass-based guided-wave optical pressure sensor. **Optics Express**, v. 16, n. 19, p. 15024-15032, 2008.
- [18] BELLOUARD, Y.; SAID, A.A.; DUGAN M. E.; BADO, P. High Accuracy Micro-Displacement Sensor With Integrated Optics-based Detection Means. **Proceedings of the 2005 IEEE International Conference on Robotics and Automation**, p. 850-854, 2005.
- [19] BAO, S.; FUSHEN, C. Integrated optical magnetic field sensor with a doubly-loaded loop antenna. **International conference on communications, circuits and systems (ICCCAS-2008)**, p. 586-588, 2008.
- [20] TANG, D.; ZHANG, X.; ZHAO, G.; DAI, Z.; LAI, X. E.; GUO, F. A novel three-component hybrid-integrated optical accelerometer based on a Mach-Zehnder interferometer with a LiNbO₃ photoelastic waveguide. **J. Zhejiang Univ. Sci. A**, v. 10, n. 4, p. 595-600, 2008.
- [21] DUMAIS, P.; CALLENDER, C. L.; NOAD, J. P.; E LEDDERHOF, C. J. Integrated optical sensor using a liquid-core waveguide in a Mach-Zehnder interferometer. **Optics Express**, v. 16, n. 22, p. 18164-18172, 2008.
- [22] JANG, B.; HASSIBI, A. Biosensor systems in standard CMOS processes: Fact or fiction?. **IEEE International Symposium on Industrial Electronics - ISIE 2008**, p 2045-2050, 2008.
- [23] <http://www.topac.com/to02006.html>
- [24] <http://www.misco.com/products/VIP.html>
- [25] GUO, J.; KEATHLEY, P.; HASTINGS., J. Dual-mode surface-plasmon-resonance sensors using angular interrogation. **Optics Letters**, v.33, n. 5, p. 512-514, 2008.
- [26] HASTINGS., J.T. Optimizing Surface-Plasmon Resonance Sensors for Limit of Detection Based on a Cramer–Rao Bound. **IEEE Sensors Journal**, v. 8, n. 2, p. 170-175, 2008.
- [27] BLANCO, F.J.; AGIRREGABIRIA, M.; BERGANZO, J.; MAYORA, K.; ELIZALDE, J.; CALLE, A.; DOMINGUEZ, C.; LECHUGA, L.M. Microfluidic-optical integrated CMOS compatible devices for label-free biochemical sensing, **J. Micromech. Microeng.**, v. 16, n. 5, p. 1006-1016, 2006.
- [28] BERNINI, R.; TESTA, G.; ZENI, L.; E SARRO.; P. M. Integrated optofluidic Mach–Zehnder interferometer based on liquid core waveguides. **Appl. Phys. Lett.**, v. 93, n. 1, p. 11103-11106, 2008.
- [29] YMETI, A.; KANGER, J.S.; GREVE, J.; LAMBECK, P.V.; WIJN, R., HEIDEMAN, R.G. Realization of a multichannel integrated Young interferometer chemical sensor. **Applied Optics**, v. 42, n. 28, p. 5649-5660, 2003.
- [30] WANG, Z.; BORNHOP, D.J. Dual-Capillary Backscatter Interferometry for High-Sensitivity Nanoliter Volume Refractive Index Detection with Gradient Compensation. **Analytical Chemistry**, v. 77, p. 7872–7877, 2005.
- [31] LOWDER, T. L.; GORDON, J. D.; SCHULTZ, S. M. E.; SELFRIDGE, R. H. Volatile organic compound sensing using a surface-relief D-shaped fiber Bragg grating and a polydimethylsiloxane layer. **Optics Letters**, v. 32, n. 9, p.2523-2525, 2007.
- [32] LI, P.Y.; LIN, B.; GERSTENMAIER, J. E; CUNNINGHAM, B. T. A New Method for Label-Free Imaging of Biomolecular Interactions. **Sens. Actuators B, Chemical**, v. 99, p. 6-13, 2004.
- [33] PRIETO, F. et al. Integrated Mach–Zehnder interferometer based on ARROW structures for biosensor applications. **Sensors and Actuators B**, v. 92, p. 151-158, 2003.

-
- [34] HSU, S. H.; HUANG, Y. T. A Novel Mach-Zehnder Interferometer Based on Dual-ARROW Structures for Sensing Applications. **Journal of Lightwave Technology**, v. 23, n. 12, p. 4200-4206, 2005.
- [35] HUANG, Y. T.; JANG, C. H.; DENG, J. J. Antiresonant Reflecting Optical Waveguides Polarization Beam Splitters. **Journal of Lightwave Technology**, v. 24, n. 9, p. 3553-3560, 2006.
- [36] DUMAIS, P.; CALLENDER, C.L.; NOAD, J.P.; LEDDERHOF, C.J. Microchannel-Based Refractive Index Sensors Monolithically Integrated With Silica Waveguides: Structures and Sensitivities. **IEEE Sensors Journal**, v. 8, n. 5, p. 457 – 464, 2008.
- [37] SCHMIDT, H.; HAWKINS, A. R. Optofluidic waveguides: I. Concepts and implementations. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 4, p. 3-16, 2008.
- [38] ALMEIDA, V. R.; XU, Q.; BARRIOS, C. A.; LIPSON, M. Guiding and confining light in void nanostructure. **Optics Letters**, v. 29, n. 11, p. 1209-1211, 2004.
- [39] XU, Q.; ALMEIDA, V. R.; PANEPUCCHI, R. R.; LIPSON, M. Experimental demonstration of guiding and confining light in nanometer-size low-refractive-index material. **Optics Letters**, v. 29, n. 14, p. 1626-1628, 2004.
- [40] YIN, D.; BARBER, J. P.; HAWKINS, A. R.; DEAMER, D. W.; SCHMIDT, H. Integrated optical waveguides with liquid cores. **Appl. Phys. Lett.**, v. 85, p. 3477-3479, 2004.
- [41] BERNINI, R. et al. Development and characterization of an integrated silicon micro flow cytometer. **Anal. Bioanal. Chem.** v. 86, n. 3, p. 1267-1272, 2006.
- [42] CAMPOPIANO, S. et al. Microfluidic sensor based on integrated optical hollow waveguides. **Opt. Lett.** v. 29, n.16, p. 1894-1896, 2004.
- [43] BERNINI, R. et al. Silicon Micromachined Hollow Optical Waveguides for Sensing Applications. **IEEE Journal of Selected Topics on Quantum Electronics**, v. 8, n. 1, p. 106-110, 2002.
- [44] GUERRE, R.; FAHRNI, F.; RENAUD, P. Fast 10- μ s Microelectromechanical Optical Switch Inside a Planar Hollow Waveguide (PHW). **Journal of Lightwave Technology**, v. 24, n. 3, p. 1486-1498, 2006.
- [45] ALAYO, M. I. **Estudo e Otimização das Propriedades Estruturais, Ópticas e Elétricas de Películas de SiOxNy Depositadas por PECVD para Aplicações em Dispositivos MOS, Microestruturas e Guias de Onda.** 2000. 135 p. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Brasil, 2000.
- [46] PEREYRA, I.; ALAYO, M. I. High Quality Low Temperature DPECVD Silicon Dioxide. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 212, p. 225-231, 1997.
- [47] CRIADO, D. P. S. **Estudo e produção de filmes de oxinitreto de silício (SiOxNy), pela técnica de PECVD.** 2003. 68 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- [48] ALAYO, M.I. et al. Deposition and characterization of silicon oxynitride for integrated optical applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 338-40, p. 76-80, 2004.
- [49] ALBERTIN, K. F. **Estudo de Camadas Dielétricas para aplicação em Capacitores MOS.** 2007. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [50] DALDOSSO, N. et al. Comparison Among Various Si₃N₄ Waveguide Geometries Grown Within a CMOS Fabrication Pilot Line. **Journal of Lightwave Technology**, v. 22, p. 1734-1740, 2004.

-
- [51] ARISTIZÁBAL, S.L. **Técnicas fotolitográficas en capas espesas (20-80 μm) de SU-8, para la fabricación de microestructuras**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Nacional de Colômbia, 2006.
- [52] CARVALHO, D.O.; ALAYO, M.I. Pedestal anti-resonant reflecting optical waveguides. **Proceedings of SPIE Photonics West 2011**, v. 7940, p. 794017-1 - 794017-8, 2011.
- [53] LUNT, E. J.; WU, B.; JARED, M.K.; MEASOR, P.; SCHMIDT, H.; HAWKINS, A.R. Hollow ARROW Waveguides on Self-Aligned Pedestals for Improved Geometry and Transmission. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 22, n. 15, p. 1147-1149, 2010.
- [54] BHARDWAJ, J.C.; WELCH, C.; BARKER, A.; GUNN, R.; LEAL, L.; WATCHAM, S. Advances in deep oxide etch processing for MEMS mask selection. **Sensors And Microsystems. Proceedings of the 5th Italian Conference**, p. 300-30, 2000.
- [55] ZHOU, L.; LUO, F.; CAO, M. Study of the plasma etching process for low-loss SiO₂/Si optical waveguides. **Thin Solid Films**, v. 489, p. 229-234, 2005.
- [56] <http://rsbweb.nih.gov/ij/>
- [57] POULTON, C.G.; KOOS, C.; FUJII, M.; PFRANG, A.; SCHIMMEL, T.; LEUTHOLD, J.; FREUDE, W. Radiation Modes and Roughness Loss in High Index-Contrast Waveguides. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 12, n. 6, p. 1306-1321, 2006.
- [58] BAE, J. W.; ZHAO, W.; JANG, J. H.; ADESIDA, I. Characterization of sidewall roughness of InP $\overline{\text{O}}$ InGaAsP etched using inductively coupled plasma for low loss optical waveguide applications. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 21, n. 6, p. 2888-2890, 2003.
- [59] CHOI, D.; LEE, J.; YOO, S.; KIM, D.; KIM, Y.; JUNG, S. Optimization of sidewall roughness in sílica waveguides to reduce the propagation losses. **Proceedings of Conference on Lasers and Electro-Optics - CLEO 2001**, p. 175-176, 2001.
- [60] LEE, J.; HUANG, J.; DUH, J.; Nano Mechanical Properties Evaluation of R. F. Magnetron Sputtered Chromium Nitride Thin Film. **Tamkang Journal of Science and Engineering**, v. 7, n. 4, p. 237-240, 2004.
- [61] CHOI, Y.; KIM, M.; KWON, S.C. Characterization of chrome layer formed by pulse plating. **Surface and Coatings Technology**, v. 169-170, p. 81-84, 2003.
- [62] http://www.microchem.com/products/pdf/SU8_2-25.pdf
- [63] RANSLEY, J.H.T.; WATARI, M.; SUKUMARAN, D.; MCKENDRY, R.A.; SESHIA, A.A. SU8 bio-chemical sensor microarrays. **Microelectronic Engineering**, v. 83, n. 4-9, p. 1621-1625, 2006.
- [64] HU, J.; TARASOV, V.; AGRAWAL, A.; KIMERLING, L.; CARLIE, N.; PETIT, L.; RICHARDSON, K. Fabrication and testing of planar chalcogenide waveguide integrated microfluidic sensor. **Optics Express**, v. 15, n. 5, p. 2307-2314, 2007.
- [65] RIBEIRO, J.C.; MINAS, G.; TURMEZEI, P.; WOLFFENBUTTEL, R.F.; CORREIA, J.H. A SU-8 fluidic microsystem for biological fluids analysis. **Sensors and Actuators A**, v. 123, p. 77-81, 2005.
- [66] OHRING, M. **Materials Science of Thin Films**. Second Edition, Academic Press, 2001.
- [67] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray diffraction**. Addison Wesley Publishing, 1978.
- [68] ALBERTIN, K. F.; PEREYRA, I. Study of metal-oxide-semiconductor capacitors with r.f. magnetron sputtering TiO_xN_y films dielectric layer. **Physica Status Solidi. C**, v. 7, p. 937-940, 2010.

-
- [69] MARDARE, D. Optical Constants of heat-treated TiO₂ films. **Materials Science and Engineering B**, v. 95, n. 1, p. 83-87, 2002.
- [70] BERNINI, R.; CAMPOPIANO, S.; ZENI, L.; SARRO, P. M. ARROW optical waveguides based sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 100, p. 143–146, 2004.
- [71] GOLLUB, A. H.; CARVALHO, D. O.; PAIVA, T. C.; ALAYO, M. I. Hollow core ARROW waveguides fabricated with SiO_xN_y films deposited at low temperatures. **Phys. Status Solidi C**, v. 7, n. 3–4, p. 964–967, 2010.
- [72] ALAYO, M.I.; SCOPEL, W.L.; PEREYRA, I.; FANTINI, M.C.A. On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiO_xN_y films. **Thin Solid Films**, v. 402, p. 154-161, 2002 .
- [73] PAI, P.G.; CHAO, S.S.; TAKAGI, Y.; LUCOVSKY, G. Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 4, p. 689-694, 1986.
- [74] SCHLIWINSKI, H.J.; SCHNAKENBERG, U.; KINDBRACKE, W.; NEFF, H.; LANGE, P. Thermal Annealing Effects on the Mechanical Properties of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited Silicon Oxide Films. **J. Electrochem. Soc.**, v. 139, n. 6, p. 1730-1735, 1992.
- [75] SERRA, J.; PARADA, E.G.; GONZÁLEZ, P.; FERNÁNDEZ, D.; CHIUSI, S.; POU, J.; LEÓN, B.; PÉREZ-AMOR, M. Modification of silicon nitride films to oxynitrides by ArF excimer laser irradiation. **Surface and Coating Technology**, v. 80 , p. 211-215, 1996.
- [76] CRIADO, D.; PEREYRA, I.; ALAYO, M. I. Study of nitrogen-rich Silicon Oxynitride Films Obtained by PECVD. **Materials Characterization**, v. 50, p. 167-171, 2003.
- [77] DONGLIANG, Y.; BARBER, J.P.; HAWKINS, A.R.; SCHMIDT, H. Waveguide loss optimization in hollow-core ARROW waveguide. **Optics Express**, v. 13, n. 23, p. 9331-9336, 2005.
- [78] GARCÉS, I.; VILLUENDAS, F.; SALINAS, I.; ALONSO, J.; PUYOL, M.; DOMÍNGUEZ, C.; LLOBERA, A. Analysis of optochemical absorbance sensors based on bidimensional planar ARROW microoptics. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 60, n. 2-3, p. 191-199, 1999.
- [79] PLAZA, J.A.; LLOBERA, A.; ESTEVE, J.; DOMÍNGUEZ, C.; BERGANZO, J.; GARCÍA, J. Acelerómetro Óptico Integrado. **Patente numero: 200200854**. Espanha, 2002.
- [80] JIMÉNEZ, D. **Diseño de dispositivos optoelectrónicos integrados: Métodos Numéricos de Simulación de la propagación de ondas electromagnéticas**. 2000. 89 p. Tese (Doutorado)-Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, 2000.
- [81] BERNINI, R. et al. 2-D MMI Devices Based on Integrated Hollow ARROW Waveguides. **IEEE Journal of Selected Topics on Quantum Electronics**, v. 13, n. 2, p. 194-201, 2007.
- [82] OKAMOTO, K. **Fundamentals of Optical Waveguides**. San Diego: Academic Press, 2006.
- [83] MAYEH, M.; Viegas, J.; Srinivasan, P.; Marques, P.; Santos, J.L.; Johnson, E.G.; Farahi, F. Design and fabrication of slotted multimode interference devices for chemical and biological sensing. **Journal of Sensors**, v. 2009, p. 1-11, 2009.
- [84] PRIETO, F. et al. Integrated Mach–Zehnder interferometer based on ARROW structures for biosensor applications. **Sensors and Actuators B**, v. 92, p. 151-158, 2003.

-
- [85] KITSARA, M.; MISIAKOS, K.; RAPTIS, I.; MAKARONA, E. Integrated optical frequency-resolved Mach-Zehnder interferometers for label-free affinity sensing. **Optics Express**, v. 18, n. 8, p. 8193-8206, 2010.
- [86] FRADEN, J. **Handbook of Modern Sensors Physics Designs and Applications [3rd ed.]**. San Diego, California: Springer, 2004. 359.
- [87] DE PAOLI, M. A. Plásticos inteligentes. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, n.2, p.9-12, Edição especial, 2001.
- [88] RUDGE, A. et al. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 47, p. 89-107, 1994.
- [89] MARQUEZ, O. P.; MARQUEZ, J. **Electroquímica y Electrocatálisis: aspectos fundamentales y aplicaciones**. e-libro.net. Buenos Aires: Ed.Nicolás Alonso, p. 302-305, 2003.
- [90] NOVAK, P. et al. Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries. **Chemical Reviews**, n. 97, p. 207-282, 1997.
- [91] JAGER, E.; SMELA, E.; INGANAS, O. Microfabricating Conjugated Polymer Actuators. **Science Magazine**, n. 24, p. 1540-1545, 2000.
- [92] AL-MASHAT, L. et al. Polypyrrole nanofiber surface acoustic wave gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, p. 826-831, 2008.
- [93] WARREN, M.R.; MADDEN, J.D. A structural, electronic and electrochemical study of polypyrrole as a function of oxidation state. **Synthetic Metals**, n. 156, p. 724-730, 2006.
- [94] LALITKUMAR B.; MAHMOUD. A. E. 1-5 Naphthalenedisulphonic Acid Doped Polypyrrole Thin Films As Coatings To Optical Fibers For Organophosphate Sensing. **International Journal On Smart Sensing And Intelligent Systems**, v. 3, n. 2, 2010.
- [95] SCHALLER, E.; BOSSET, J. O.; ESCHER, F. Electronic Noses and Their Application to Food. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 31, n. 4, p. 305-316, 1998.
- [96] HODGINS, D. The development of an electronic 'nose' for industrial and environmental applications. **Sensors and Actuators B: Chemical** p. 255-258, 1995.
- [97] GARDNER, J. W. et al. An electronic nose system for monitoring the quality of potable water. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 69, p. 336-341, 2000.

APÊNDICE A - MÁSCARAS FOTOLITOGRÁFICAS

A seguir são reproduzidas as fotomáscaras fabricadas no Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI), em Campinas. Cada quadrante tem dimensão de 1,5 por 1,5 polegadas.

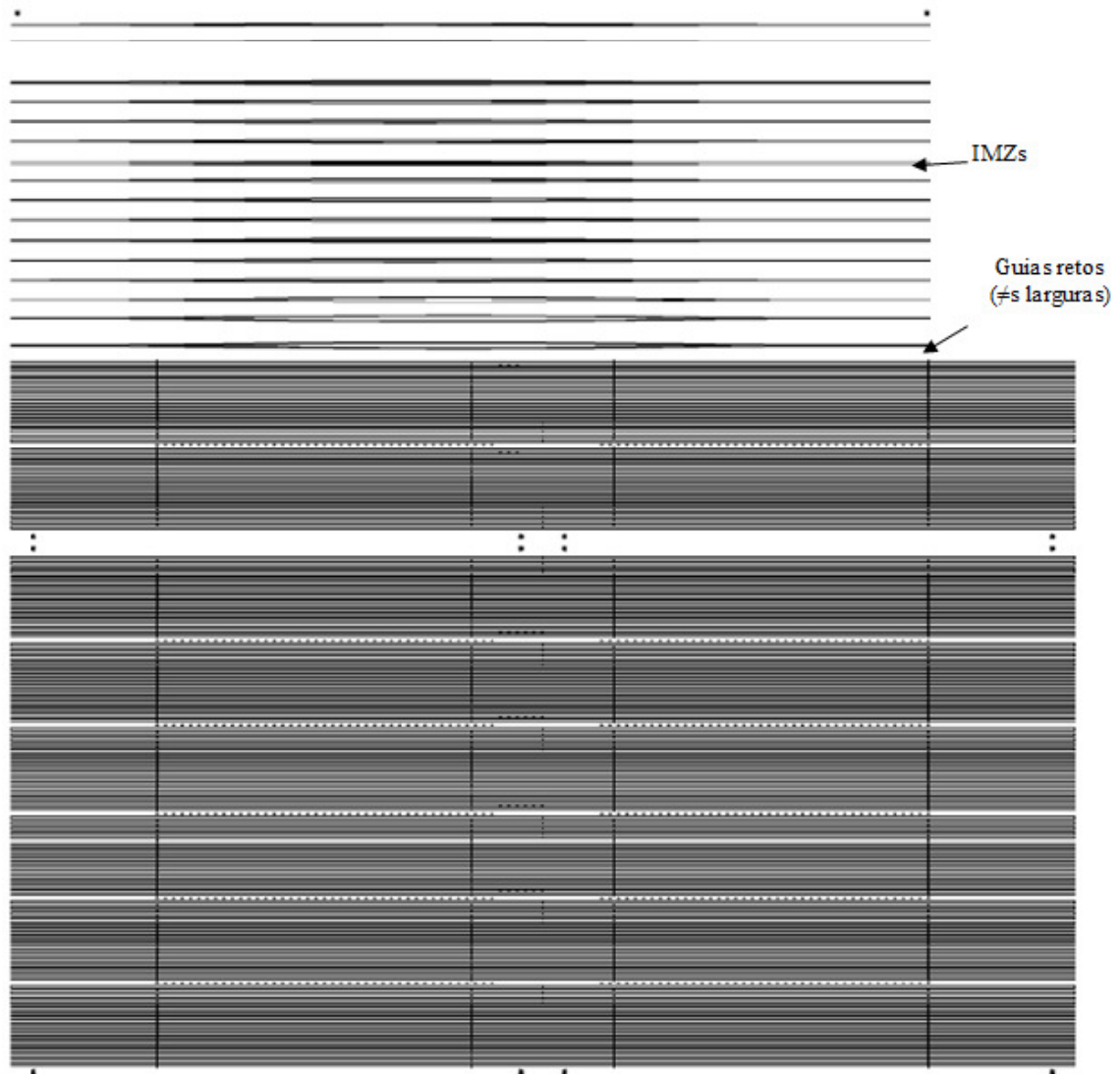


Figura A1. Primeiro quadrante da máscara fabricada.

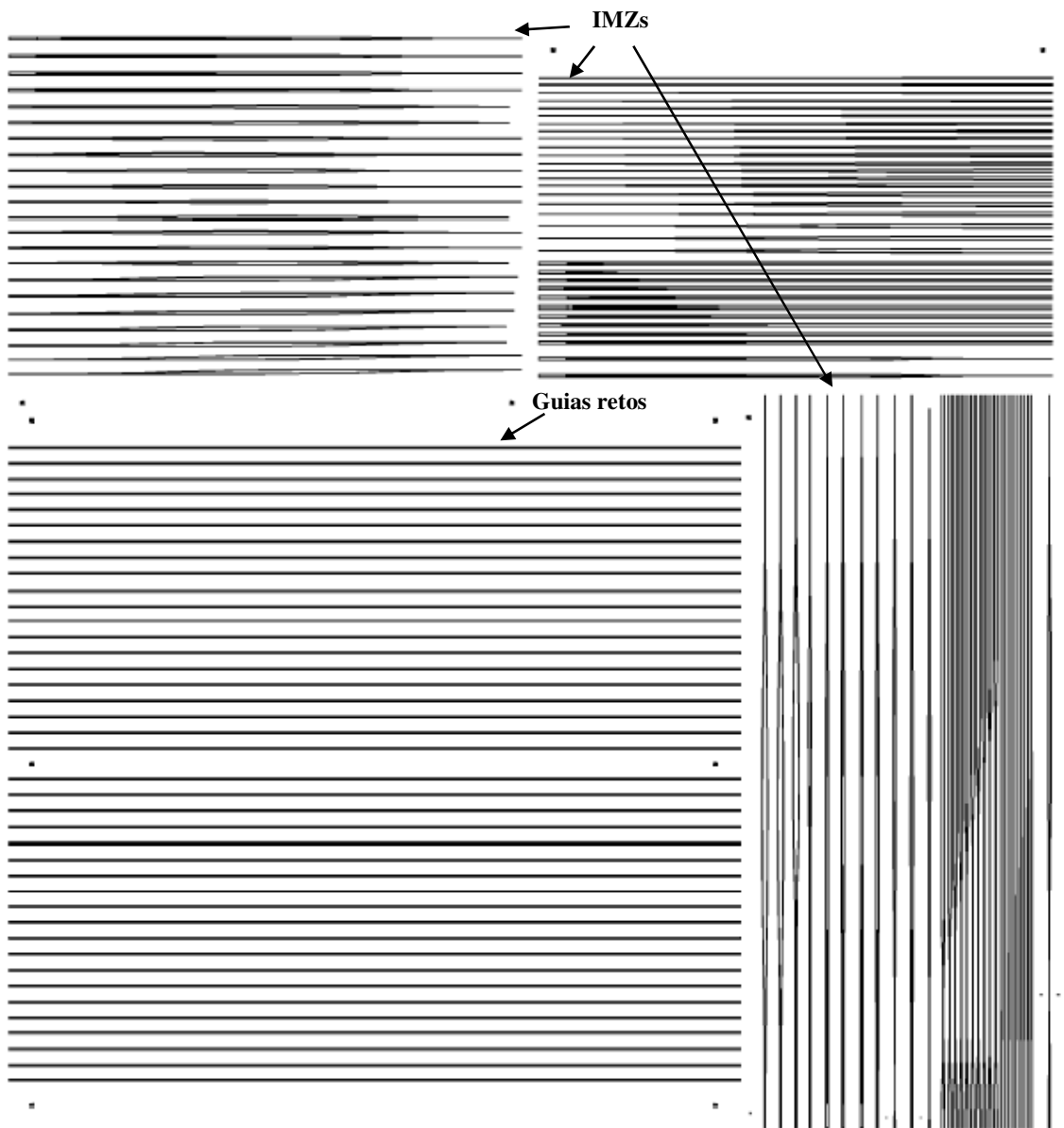


Figura A2. Segundo quadrante da máscara fabricada.

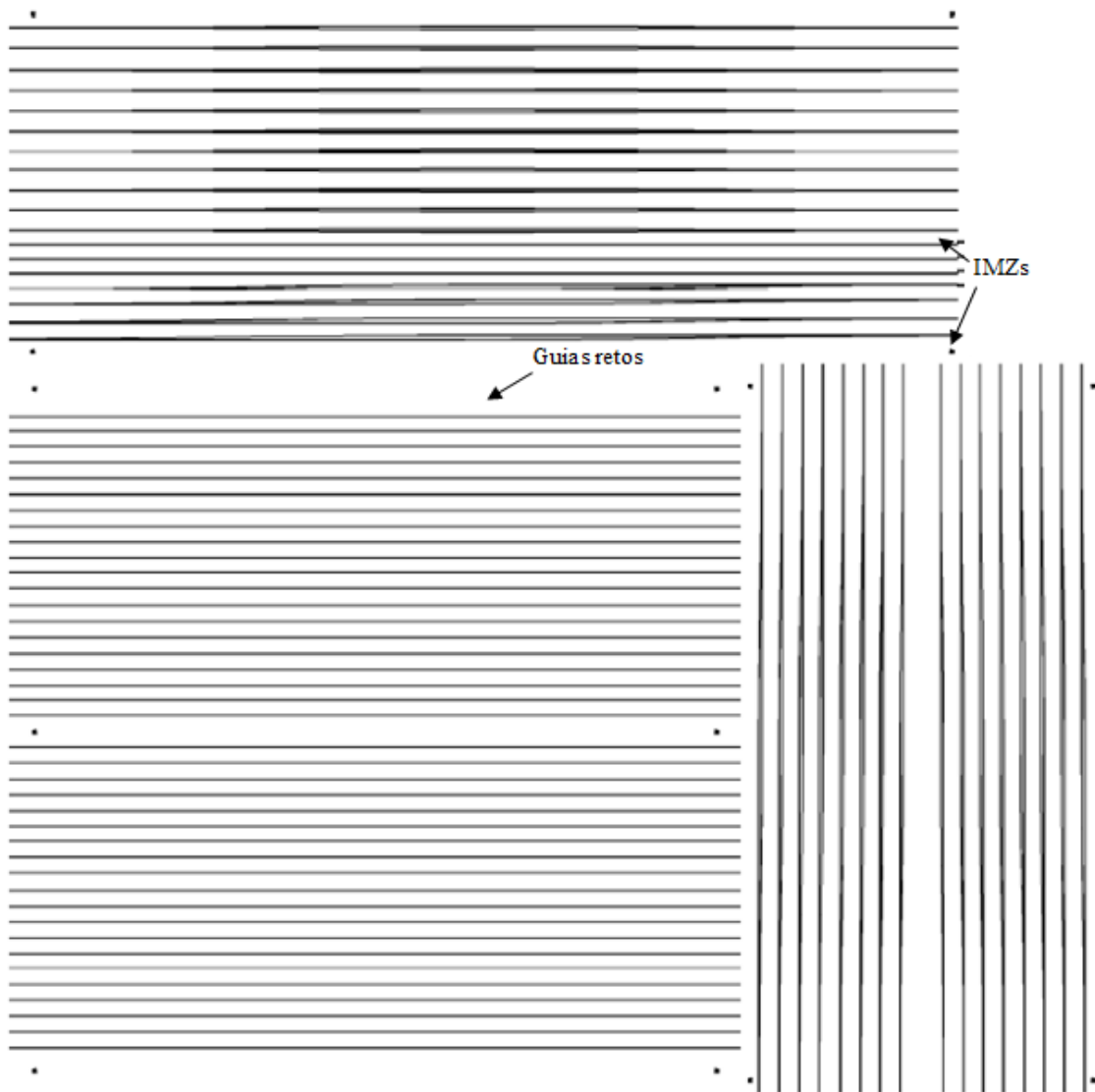


Figura A3. Terceiro quadrante da máscara fabricada.

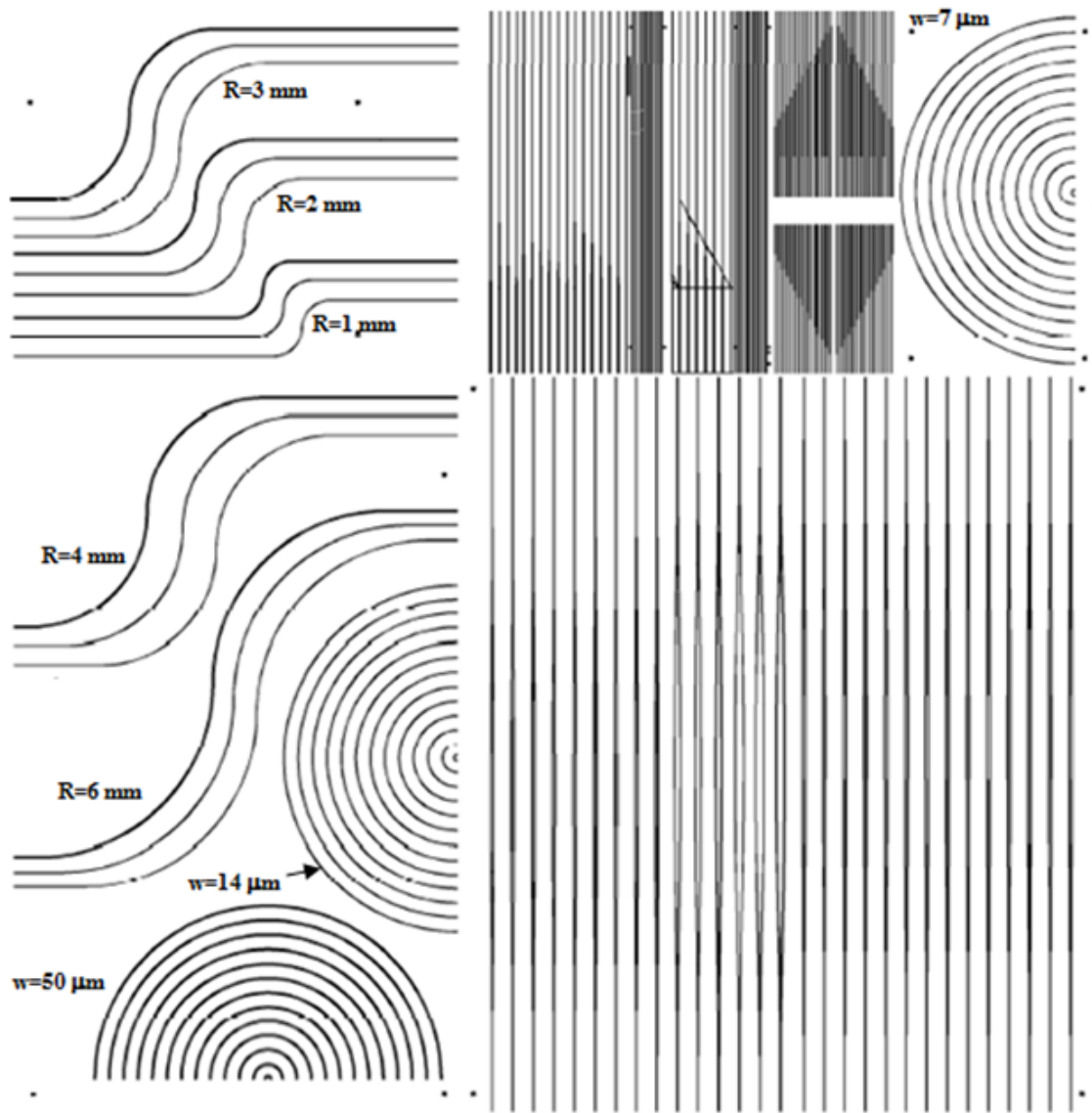


Figura A4. Quarto quadrante da máscara fabricada.

APÊNDICE B - PUBLICAÇÕES

Trabalhos Publicados em Revistas Internacionais

1. CARVALHO, D. O.; ALBERTIN, K. F.; ALAYO, M. I. Optimized-geometry ARROW waveguides using TiO as anti-resonant layer. **Physica Status Solidi (c)**, v. 7, n. 3-4, p. 716-719, 2010.
2. CARVALHO, D. O.; ALBERTIN, K. F.; ALAYO, M. I. TiO_xN_y anti-resonant layer ARROW waveguides. **Physica Status Solidi (c)**, v. 7, n. 3-4, p. 960-963, 2010.
3. GOLLUB, A. H.; CARVALHO, D. O.; PAIVA, T. C. Alayo, M. I., Hollow core ARROW waveguides fabricated with SiO_xN_y films deposited at low temperatures. **Physica Status Solidi (c)**, v. 7, n. 3-4, p. 964-967, 2010.
4. CARVALHO, D. O.; ALAYO, M. I. a-SiC:H anti-resonant layer ARROW waveguides. **Journal of Optics. A, Pure and Applied Optics**, v. 10, p. 104002, 2008.

Trabalhos Publicados em Anais de Congressos

1. CARVALHO, D. O.; ALAYO, M. I. Pedestal ARROWs for Mach-Zehnder Interferometric Sensors. In: 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS24), 2011, Nara, Japão. Proceedings of 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS24), 2011, v. 24, p. 280.
2. CARVALHO, D. O.; ALAYO, M. I. Pedestal anti-resonant reflecting optical waveguides. In: Photonics West 2011 - Oxide-based Materials and Devices II, 2011, San Francisco - CA. Proceedings of the International Society for Optical Engineering - Photonics West 2011, 2011, v. 7940, p. 794017-1-794017-8.
3. PELEGRINI, M. V., CARVALHO, D. O., ALAYO, M. I., PEREYRA, I. AlN anti-resonant layer ARROW waveguides. In: Photonics West 2010 - Optical Components and Materials VII, 2010, San Francisco, California. Proceedings of the International Society for Optical Engineering - Photonics West, 2010, v. 7598, p. 75981X-1-75981X-8.
4. CARVALHO, D. O., ARISTIZÁBAL, S. L., ALBERTIN, K. F., BAEZ, H., ALAYO, M. I., Study of ARROW Waveguide Fabrication Process for Improving Scattering Losses. In: 6th Ibero-American Congress on Sensors - IBERSENSOR, 2008, São Paulo. Proceedings of the 6th IBERSENSOR, 2008, p. 546-552.
5. CARVALHO, D. O.; ALAYO, M. I. TiO₂ Anti-resonant Layer ARROW Waveguide. In: 23rd Symposium on Microelectronics Technology and Devices - SBMicro 2008, 2008, Gramado, RS. Electrochemical Society Transactions, 2008. v. 14, p. 511-520.
6. CARVALHO, D. O., REHDER, G. P., MINA, A. M., MARTINS, G. S. P., ALAYO, M. I., Towards integration of light sources and optical devices on a silicon substrate. In: XV Congreso Internacional de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y Sistemas - INTERCON 2008, 2008, Trujillo. Proceedings del 15th Congreso Internacional de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y Sistemas – INTERCON, 2008, p. 327-336.