



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PGCIMAT**
Instituto de Física
Instituto de Química
Escola de Engenharia



APLICAÇÃO DO MODO DE NANOLITOGRAFIA DE UM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA PARA A ESTRUTURAÇÃO DE SUPERFÍCIES

WILLYAN HASENKAMP CARREIRA
(BACHAREL EM ENGENHARIA ELÉTRICA)

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
CIÊNCIA DE MATERIAIS.**

PORTO ALEGRE, AGOSTO DE 2007.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PGCIMAT**
Instituto de Física
Instituto de Química
Escola de Engenharia



APLICAÇÃO DO MODO DE NANOLITOGRAFIA DE UM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA PARA A ESTRUTURAÇÃO DE SUPERFÍCIES

WILLYAN HASENKAMP CARREIRA
(BACHAREL EM ENGENHARIA ELÉTRICA)

ORIENTADOR: PROF. DR. RICARDO MEURER PAPALÉO
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. PAULO FERNANDO PAPALÉO FICHTNER

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PGCIMAT, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

PORTO ALEGRE, AGOSTO DE 2007.

Para Evelise, o amor da minha vida
e para minha Mãe, que se encontra
cativa no meu coração.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, pois tudo que eu tenho na vida, os valores, o caráter, enfim tudo que eu sou devo a você. Obrigado por ter me orientado e principalmente pelo amor e afeto sempre demonstrados. Mãe você mora no meu coração, eu sinto sua falta.

À minha esposa, Evelise. Obrigado por ter me acompanhado durante todos estes anos, por ter me apoiado e também por ter me mostrado o caminho da vida, da família e do amor. Você é parte da minha vida, meu porto seguro, meu passado, meu presente e futuro. EU AMO VOCÊ.

Ao Professor Dr. Ricardo M. Papaléo pela confiança, compreensão, dedicação, orientação e ajuda. Muito obrigado pelos ensinamentos, este trabalho não poderia ser realizado sem eles. Obrigado, também, pela amizade, o senhor é um exemplo de pessoa e profissional a ser seguido.

Ao Professor Dr. Daniel L. Baptista pela dedicação, entusiasmo e discussões. Por ser, também, um amigo e estar sempre disposto a conversar e refletir. É um prazer poder trabalhar ao seu lado, obrigado por compartilhar seu conhecimento e suas idéias comigo.

Aos amigos, aqueles que sempre estão por perto em todas as horas.

Obrigado pelas longas horas de conversa, pelo companheirismo e pela amizade. Pessoas como vocês são muito raras de serem encontradas... ainda bem que eu achei.

Enfim, gostaria de demonstrar meus agradecimentos a todos os Professores envolvidos no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais por terem confiado no meu trabalho. Em especial gostaria de agradecer ao Professor Dr. Paulo F. P. Fichtner por ter me apoiado e participar como co-orientador deste estudo.

*No meio do caminho tinha uma pedra
tinha uma pedra no meio do caminho
tinha uma pedra
no meio do caminho tinha uma pedra.*

*Nunca me esquecerei desse acontecimento
na vida de minhas retinas tão fatigadas.
Nunca me esquecerei que no meio do caminho
tinha uma pedra
tinha uma pedra no meio do caminho
no meio do caminho tinha uma pedra.*

(Carlos Drummond de Andrade)

RESUMO

Neste trabalho, estudamos o processo de nanoestruturação de superfícies por microscopia de força atômica. O processo de indução mecânica de deformações foi abordado sob o enfoque de duas técnicas: a aragem dinâmica e a aragem estática. Essas técnicas foram aplicadas para nanoestruturar diferentes materiais (polímeros e metais). Investigamos a influência dos parâmetros de controle (pausa e *setpoint*) na criação dos padrões. A influência de fatores como o formato e desgaste da sonda, a reprodutibilidade do processo e outros efeitos instrumentais foram concomitantemente analisados. Verificamos que o processo de aragem dinâmica tem um melhor desempenho durante processos de SPL, pois os parâmetros de controle podem ser modificados de maneira simplificada. Além disso, o emprego deste método evita problemas de torção da haste que produzem irregularidades nos padrões. Outro fator verificado foi que o diâmetro das bordas pode ser diminuído com a utilização de filmes mais finos (menores que 10nm). A aplicação dos padrões formados em processos de nanolitografia, como a transferência de padrões para outros substratos foi demonstrada por deposição física de vapor e ataques químicos.

ABSTRACT

In this work we study the process of surfaces patterning based on an atomic force microscope. The mechanical indentation process was performed using two techniques: dynamic plowing and static plowing. These techniques have been applied to induce deformation in different materials (polymers and metals). We also proceed with the study of the controlling parameters (pause and setpoint) in the creation of the patterns. The influence of factors such as tip effects, tip degradation and structures replication had also been analyzed and the scanner effect verified. The Dynamic Plowing achieved best results against the static plowing because the controlling parameters can be easily controlled. The using of Dynamic Plowing avoids bending of the cantilever which may lead to pattern irregularities. Another study verified that thin films with width below 10nm are better suitable for SPL application, since the borders can be minimized. The application of these techniques in nanolithography processes such as pattern transfer was executed by physical vapor deposition and wet-chemical etching.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema do princípio de funcionamento do AFM.....	27
Figura 2.2 – (a) Esquemático e (b) imagem da sonda empregada no Millipede [39].	30
Figura 2.3 – Desenho esquemático simplificado do processo de oxidação local.....	32
Figura 2.4 – Desenho esquemático da nanolitografia “Dip-Pen” [55].	33
Figura 2.5 – Desenho esquemático do processo de criação de padrões em nanoescala por modificações induzidas mecanicamente.....	34
Figura 2.6 – Desenho exemplificativo os passos para a nanoestruturação de superfícies por <i>Dynamic Plowing</i> . (1) acoplamento no modo de contato intermitente, (2-4) indução de deformações e (5) aquisição de imagens no modo <i>Tapping</i> . Fonte: <i>Support Notes – Veeco</i> .	36
Figura 3.1 – Unidades estruturais de repetição do (a) PMMA, (b) Policarbonato e (c) Poliestireno.	39
Figura 3.2 – Desenho esquemático da etapas do processo de <i>spin coating</i> .	39
Figura 3.3 – Desenho esquemático do processo de deposição por <i>Sputtering</i>	42
Figura 3.4 – Detalhe dos componentes do microscópio Multimode empregado nos ensaios. Fonte: Manual de operação, Nanoscope IIIa, Digital Instruments.	43
Figura 3.5 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma das sondas empregadas no presente trabalho.	45
Figura 4.1 – Imagem de AFM de um furo produzido pela técnica de aragem dinâmica apresentando a morfologia geral da indentações.	50

- Figura 4.2 – Imagem de AFM de uma superfície de policarbonato após processo de SPL no modo dinâmico. A imagem apresenta uma matriz de 5x5 furos variando o parâmetro pausa, com *setpoint* de indentação fixo igual a -0,03V.....52
- Figura 4.3 – Gráfico (a) da altura média e (b) do diâmetro externo médio das bordas das bordas, produzidas na superfície de PC, em função da pausa. O *setpoint* de indentação foi fixado em -0,03V.54
- Figura 4.4 – Gráfico (a) da profundidade média e (b) do diâmetro efetivo médio das cavidades das cavidades, produzidas na superfície de PC, em função da pausa. O *setpoint* de indentação foi fixado em -0,03V.....55
- Figura 4.5 – Imagens de AFM de superfícies de PMMA após processos de SPL com diferentes valores de *setpoint*. (a) $V_w = -0,01V$, (b) $V_w = -0,02V$ e (c) $V_w = -0,03V$. Em cada linha das matrizes 5x5 variou-se a pausa de 0,1s até 0,5s.....57
- Figura 4.6 – Gráfico (a) da altura média e (b) do diâmetro externo médio das bordas em função do *setpoint* de indentação. Para pausas variando de 0,1s até 0,5s. Dados obtidos das imagens da Figura 4.5.58
- Figura 4.7 – Imagens de AFM de superfícies de PMMA após processos de SPL no modo dinâmico, com valores de *setpoint* de indentação $V_w = -0,03V$ para filmes com espessuras de (a) 7nm, (b) 12nm e (c) 20nm. Em cada linha das matrizes 5x5 variou-se a pausa de 0,1s até 0,5s. (d), (e) e (f) são seções transversais ao longo das linhas das matrizes de 0,2s (em vermelho) e 0,5s (em preto) para cada uma das espessuras, 7nm, 12nm e 20nm, respectivamente.60
- Figura 4.8 – Gráfico (a) da altura média das bordas em função da espessura dos filmes e (b) do diâmetro externo médio das bordas, produzidas na superfície de PMMA, em função da pausa. O *setpoint* de indentação foi fixado em -0,03V.61
- Figura 4.9 – Gráfico (a) da profundidade média e do (b) diâmetro efetivo médio das cavidades, produzidas na superfície de PMMA, em função da pausa. 63
- Figura 4.10 – Imagens de AFM de superfícies de (a) PMMA, (b) PS e (c) PC, após processos de SPL no modo dinâmico, com valores de *setpoint* de indentação $V_w = -0,03V$. Em cada linha das matrizes 5x5 variou-se a pausa de 0,1s até 0,5s. (d), (e) e (f) mostram seções transversais ao longo das linhas das matrizes de 0,2s (em vermelho) e 0,5s (em preto) para cada um dos materiais.65
- Figura 4.11 – Gráfico (a) da altura média e (b) do diâmetro externo médio das bordas produzidas na superfície de PMMA, PS e PC em função da pausa. Em todos os casos o *setpoint* de indentação foi de $V_w = -0,03V$66
- Figura 4.12 – Gráfico (a) da profundidade média (b) diâmetro efetivo médio das cavidades produzidas na superfície de PMMA, PS e PC em função da

pausa. Em todos os casos o *setpoint* de indentação foi de $V_w = -0,03V$.
67

- Figura 4.13 – Imagem de AFM de superfície de filmes finos de alumínio após processos de SPL, no modo dinâmico, com valores de *setpoint* de indentação de $-0,02V$ em pausas diferentes de (a) 1s e (b) 3s mantidas constante em todos furos da matriz 3x3. O quadriculado em vermelho foi adicionado apenas para facilitar a identificação das indentações. ...68
- Figura 4.14 – (a) Imagem de AFM de superfície de filmes finos de alumínio após processos de SPL, no modo dinâmico, com valores de *setpoint* de escrita de $-0,01V$ mantidos constantes em todas as 5 linhas. (b) a ampliação de parte da região nanoestruturada.....69
- Figura 4.15 – Imagem de AFM de um padrão produzido pela técnica de aragem dinâmica apresentando a morfologia geral da linhas.70
- Figura 4.16 – (a) Imagem de AFM dos sulcos produzidos com *setpoint* de escrita de $-0,01V$ pelo processo de aragem dinâmica em filmes finos de PMMA. (b) a seção transversal em posições diferentes da amostra.....71
- Figura 4.17 – Imagem de AFM de sulcos produzidos com *setpoint* de escrita de $-0,01V$ pelo processo de aragem dinâmica, em diversas direções e materiais (a) PC e (b) PMMA, ambos apresentando como padrão a palavra “UFRGS”.72
- Figura 4.18 – Imagem de AFM com sulcos produzidos pelo movimento da sonda em diferentes direções (a) com o cabeçote alinhado e (b) com o cabeçote desalinhado com relação à superfície da amostra. As setas brancas indicam o sentido no qual a sonda foi movimentada. Os desenhos em preto e vermelho, à direita das imagens, representam, respectivamente, a posição da sonda com relação à amostra e indicam se os sulcos foram produzidos com um pequeno ângulo do cabeçote em relação à superfície.74
- Figura 4.19 – Imagens de AFM da superfície de ouro nanoestruturada em diferentes ângulos de varredura e suas respectivas visualizações tridimensionais. (a) Linhas produzidas com ângulo de varredura igual a 0° e (b) com ângulo de varredura de 90°74
- Figura 4.20 – (a) Imagem de AFM de padrões do tipo linha, desenhados em PMMA, com os respectivos valores de *setpoint* aplicado em cada estrutura. (b) Perfil de uma seção transversal ao longo das diversas linhas.76
- Figura 4.21 – (a) Imagem de AFM de padrões do tipo indentações em PMMA com os respectivos valores de *setpoint* empregados para formar cada estrutura. (b) Perfil de uma seção transversal ao longo dos furos.77
- Figura 4.22 – (a) Imagem de AFM de padrões de indentações, em filmes de PMMA, com valores de pausas de 1s e 10s. (b) Perfil de uma seção transversal ao longo dos furos.....78

- Figura 4.23 – Imagens de AFM de SiO₂ com nanoporos seguidas de imagens de indentações com suas respectivas seções transversais para duas sondas diferentes “A” e “B”. Em cada linha das matrizes 5x5 variou-se a pausa de 0,1s até 0,5s com *setpoint* fixo igual à -0,03V. 79
- Figura 4.24 – Gráfico da (a) altura média das bordas em função da pausa e do (b) diâmetro externo médio das bordas em função da pausa quando duas sondas (“A” e “B”) diferentes são empregadas na nanoestruturação de superfícies. Em ambos variou-se a pausa de 0,1s até 0,5s e as indentações foram produzidas na superfície de PMMA com *setpoint* de indentações $V_w = -0,03V$ 80
- Figura 4.25 – Imagens de AFM que apresentam uma seqüência de degradação da sonda após alguns processos de nanoestruturação. (a) estado inicial. Imagem da amostra padrão após (b) um, (c) três e (d) cinco processos. 81
- Figura 4.26 – Imagens de AFM que mostram a evolução da sonda após diversos processos de nanoestruturação, utilizando os parâmetros mínimos, para produzir indentações no modo de aragem dinâmica (a) após um, (b) após seis e (c) após vinte processos. 82
- Figura 4.27 – Imagens de AFM da superfície de PMMA após processos de SPL no modo dinâmico feitos em seqüência e condições operacionais fixas. (a) Primeiro ciclo, (b) segundo ciclo, (c) terceiro ciclo e (d) quarto ciclo. Os valores de *setpoint* de indentações foram fixados em $V_w = -0,02V$. Em cada linha das matrizes 5x5 variou-se a pausa de 0,2s até 0,6s. 83
- Figura 4.28 – Gráfico da (a) altura média das bordas em função da pausa e do (b) diâmetro externo médio das bordas em função da pausa. Os processos foram produzidos em seqüência com parâmetros operacionais fixos. Em ambos variou-se a pausa de 0,2s até 0,6s e as indentações foram produzidas na superfície de PMMA com *setpoint* de indentações $V_w = -0,02V$ 84
- Figura 4.29 – Imagens de AFM ilustrando devido às não-linearidades dos scanners (a) “E” e (b) “J” na criação de nanoestruturas ordenadas 85
- Figura 4.30 – Imagens de AFM apresentando (a) o detalhe das marcações de guia e (b) visualização das nanoestruturas em varreduras de grande amplitude..... 86
- Figura 4.31 – Imagens de microscopia eletrônica de uma máscara criada pela técnica de aragem dinâmica (a) antes e (b) depois da deposição de ouro..... 88
- Figura 4.32 – Imagem de microscopia eletrônica, mostrando padrões transferidos parcialmente para o substrato..... 89
- Figura 4.33 – (a) Imagem de microscopia ótica (b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura..... 90

- Figura 0.1 – Típica curva de força entre sonda e superfície juntamente com os pontos de interação correspondentes.96
- Figura 0.2 – Calculando a força de interação nominal entre sonda e superfície.97
- Figura 0.3 – Gráfico relacionando o deslocamento do *cantilever* em função do *Setpoint*.98
- Figura 0.4 – Gráfico relacionado Força em função do *Setpoint*.98
- Figura 0.5 – Gráfico com ajuste linear extrapolando os valores da Força de interação entre sonda e amostra em função do *Setpoint*.99

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1 – Quadro geral dos filmes poliméricos (PMMA, PC e PS) utilizados.....40
- Tabela 3.2 – Particularidades operacionais dos três tipos de scanners disponíveis. 44

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	4
RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	14
SUMÁRIO.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 Visão geral dos métodos de nanoestruturação de materiais.....	21
2.1.1 Litografia ótica ou fotolitografia.....	22
2.1.2 Litografia por raios-X (<i>X-ray Lithography</i>).....	22
2.1.3 Litografia por ultravioleta extremo (<i>Extreme Ultraviolet Lithography – EUVL</i>) 23	
2.1.4 Litografia por feixe de elétrons (<i>Electron Beam Lithography – EBL</i>).....	23
2.1.5 Litografia por feixe de íons (<i>Ion Projection Lithography – IPL</i>).....	24

2.1.6	Litografia por impressão ou prensa (<i>Imprint Lithography</i>).....	24
2.2	Microscopia de força atômica e litografia de varredura por sonda.....	25
2.2.1	Descrição e princípio de funcionamento do AFM.....	26
2.2.2	Modos de operação	27
2.3	Modos de nanoestruturação de superfícies por força atômica	29
2.3.1	Modificações induzidas termo-mecanicamente	29
2.3.2	Modificações induzidas eletricamente.....	30
2.3.3	Nanolitografia “Dip-Pen” (DPN).....	32
2.3.4	Modificações induzidas mecanicamente.....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Materiais utilizados para a produção de padrões	38
3.1.1	Polímeros.....	38
3.1.2	Metais	41
3.2	Processos de nanoestruturação.....	42
3.2.1	Equipamento utilizado.....	42
3.2.2	Aquisição de imagens	45
3.2.3	Nanoestruturação por aragem estática (<i>Static Plowing</i>)	46
3.2.4	Nanoestruturação por aragem dinâmica (<i>Dynamic Plowing</i>)	47
4	RESULTADOS	49
4.1	Nanoestruturação por aragem dinâmica	50
4.1.1	Matriz de furos	50
4.1.2	Desenho de linhas contínuas.....	69
4.2	Nanolitografia com aragem estática.....	75
4.2.1	Setpoint.....	75
4.2.2	Tempo de pausa	77

4.3	Efeito da sonda, desgaste e reprodutibilidade.....	78
4.4	Outros efeitos instrumentais	85
4.4.1	Sistema de varredura (scanner).....	85
4.5	Aplicações	86
4.5.1	Transferência de padrões	87
5	CONCLUSÕES.....	91
	APÊNDICES	94
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

1 INTRODUÇÃO

A compreensão e o controle da matéria bem como as aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham, ao menos, uma de suas dimensões físicas menores que 100nm, definem aquilo que se chama de forma genérica de *nanotecnologia* [1]. Abrangendo física, química, biologia, ciência dos materiais, engenharia e tecnologia, nanotecnologia envolve a aquisição de imagens, medições, modelamento e manipulação da matéria nesta escala [2]. O desenvolvimento de *expertise* nesta área é de grande importância e vem obtendo imenso destaque internacional nas últimas décadas. Técnicas para o processamento de materiais na escala nanométrica e suas potenciais aplicações tecnológicas constituem uma das áreas de pesquisa mais promissoras e, ao mesmo tempo, desafiadoras da atualidade.

A invenção de novos e poderosos dispositivos para medir e analisar a superfície de materiais, como os microscópios de varredura por sonda (*Scanning Probe Microscope* - SPM), tornaram possível visualizar, de forma rotineira, estruturas em escala nanométrica em condições ambientes. As duas primeiras versões destes equipamentos conhecidos como Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscope* - AFM) e Microscópio de Corrente de Tunelamento, ou simplesmente

Microscópio de Tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope* - STM) viabilizaram também a manipulação de nano-objetos e mesmo o processamento, em escala laboratorial, de nanoestruturas organizadas.

Diversos processos de nanolitografia foram desenvolvidos com o uso dos microscópios de varredura por sonda. Estes métodos são genericamente conhecidos como Litografia de Varredura por Sonda (*Scanning Probe Lithography* – SPL) e compreendem técnicas baseadas na manipulação atômica [3], na modificação mecânica [4, 5, 6, 7], na oxidação local [8, 9], além de métodos bastante recentes como a nanolitografia “Dip-pen” (*Dip-Pen Nanolithography* – DPN) [10, 11] e nanolitografia oxidativa eletroquímica (*Electrochemical Oxidative Nanolithography*) [12], entre outros. As referências [13, 14, 15] fazem um resumo dos vários métodos de litografia.

A fabricação de dispositivos com estruturas nanométricas já é uma realidade na indústria [16], como exemplo, podemos destacar a produção de circuitos integrados [17] e o desenvolvimento de dispositivos de memória de alta densidade [18, 19]. Diversos objetos como nanotubos [20], nanofios [21] e pontos quânticos [22] têm sido intensamente investigados com vistas à aplicação na fabricação de componentes e estruturas na escala de nanômetros.

Este trabalho aborda a aplicação da ferramenta de nanolitografia, disponível em microscópios força atômica, na estruturação de superfícies e, de uma forma sistemática, desenvolve procedimentos e rotinas capazes de operacionalizar funções básicas de nanofabricação. Inicialmente foi feita uma análise da influência dos parâmetros como: tensão de indentação, tempo de espera, formato da sonda e da resposta de diversos materiais. Em uma segunda etapa aplicamos rotinas capazes de desenhar padrões simples como linhas e furos dispostos regularmente em

diversos materiais. Num caso, padrões foram transferidos para substratos de óxido de silício (SiO_2) ou safira pela deposição de ouro (Au) através da máscara (para servirem como catalisadores no crescimento de nanofios de ZnO [23,24]). Também, através do processo de SPL, filmes de Alumínio (Al) foram indetados com o objetivo de orientar o crescimento de poros de alumina (Al_2O_3) por oxidação eletroquímica [25].

Uma breve descrição do princípio de funcionamento da microscopia de força atômica, bem como dos métodos de litografia são apresentados no Capítulo 2, Finalizando este capítulo detalhamos algumas técnicas que envolvem apenas a litografia por AFM dando especial atenção aos métodos de nanoestruturação por interação mecânica entre sonda e superfície. Os materiais e métodos utilizados no processo de nanoestruturação de superfícies são abordados no Capítulo 3. Nele faremos uma breve abordagem dos polímeros e metais utilizados, bem como dos métodos de obtenção desses filmes. Finalizando este capítulo, detalharemos os procedimentos empregados para induzir deformações mecânicas na superfície das amostras. No Capítulo 4, descreveremos os efeitos de diversos parâmetros de indentação e das características do material-matriz na qualidade e morfologia dos padrões criados. No Capítulo 5, as conclusões e perspectivas futuras deste trabalho são apresentadas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Visão geral dos métodos de nanoestruturação de materiais

A nanoestruturação é definida essencialmente como a produção de estruturas de tamanhos pequenos e com pelo menos uma dimensão lateral entre o tamanho de um átomo até, aproximadamente, 100nm. Diversos métodos são utilizados na fabricação de estruturas em escala nanométrica, estas técnicas incluem: litografia ótica ou fotolitografia, litografia por feixe de elétrons (*Electron Beam Lithography – EBL*), litografia por feixe de íons (*Ion Projection Lithography – IPL*), litografia por raios-X (*X-ray Lithography*), litografia por ultravioleta extremo (*Extreme Ultraviolet Lithography – EUVL*), litografia por nanoimpressão (*Nanoimprint Lithography*) e litografia de varredura por sonda (*Scanning Probe Lithography – SPL*). A seguir, descreveremos brevemente cada um desses métodos.

2.1.1 Litografia ótica ou fotolitografia

A Fotolitografia é o método mais convencional de litografia. Essa técnica é muito utilizada na produção de processadores e componentes eletrônicos. O substrato de silício é recoberto por um polímero fotossensível (chamado de fotoresiste). Utilizando uma máscara pré-definida, podemos expor seletivamente o polímero à luz, reticulando ou quebrando cadeias das partes expostas. As áreas quimicamente mais frágeis são então removidas por compostos químicos adequados ou por processos físicos de remoção, permitindo que os padrões sejam transferidos para o material. Hoje estamos alcançando o limite desta tecnologia, com resolução de linha da ordem de 40nm [26].

2.1.2 Litografia por raios-X (*X-ray Lithography*)

O sistema de raios-X é quase idêntico ao de fotolitografia e ao de litografia por ultravioleta extremo, mas a diferença está no uso de máscaras feitas de um material transparente a este tipo de radiação. A exposição do material é feita usando um feixe paralelo dos raios-X e sua resolução irá depender das características da máscara e do controle da exposição [27]. No país, temos esta técnica operacional, por exemplo, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

2.1.3 Litografia por ultravioleta extremo (*Extreme Ultraviolet Lithography* – EUVL)

A litografia por ultravioleta extremo é um processo similar a fotolitografia, mas utilizando feixes intensos de luz ultravioleta. O ultravioleta é refletido das estruturas que se deseja reproduzir e transferido para o substrato. Ao contrário da fotolitografia que se utiliza de um sistema de lentes para focalizar o feixe, no EUVL, a luz é refletida por um conjunto de espelhos [28, 29]. O fator limitante deste método está em construir espelhos com alta precisão, mas uma vez que este problema seja superado espera-se atingir uma resolução abaixo de 30nm [29].

2.1.4 Litografia por feixe de elétrons (*Electron Beam Lithography* – EBL)

Este método é baseado na utilização de um feixe de elétrons altamente focalizado. As estruturas são criadas pelo deslocamento do feixe sobre o material, o qual sofrerá mudanças físicas ou químicas que irá depender da energia depositada pelos elétrons. Posteriormente, assim como no método de fotolitografia, produtos químicos removem as áreas que foram expostas ao feixe [30]. A sua grande desvantagem está no alto custo e no tempo de fabricação. Por exemplo, enquanto um processo de nanoestruturação poderia levar 5 minutos através da técnica de fotolitografia, o mesmo processo levaria em torno de 5 horas utilizando EBL. A resolução de linha deste processo é da ordem de 20nm [30].

2.1.5 Litografia por feixe de íons (*Ion Projection Lithography* – IPL)

A litografia por feixe de íons é bastante similar a litografia por feixe de elétrons em termos de aplicações, resolução de linha e em ser um processo serial (sem o uso de mascaras), mas que usa o bombardeamento com íons ao invés de elétrons. A diferença fundamental está na massa atômica da partícula, que interage física e quimicamente com material, a qual é diversas ordens de magnitude maior que a massa atômica dos elétrons. Por este motivo a IPL também oferece a possibilidade de construir nanoestruturas tridimensionais com paredes em alto ângulo (aproximadamente 90°). Esta é a técnica utilizada em equipamentos conhecidos como FIB (*Focused Ion Beam*) e vem sendo bastante difundida nos últimos anos no estudo de materiais e em aplicações tecnológicas [31].

2.1.6 Litografia por impressão ou prensa (*Imprint Lithography*)

O método de “Imprint” é um grupo de processos bastante simples no qual se utiliza um molde, previamente desenhado, para replicar as estruturas desejadas. Podemos dividi-lo em três tipos básicos: O método conhecido como “soft lithography” [32, 33], onde se utilizam elastômeros como molde e compostos químicos para transferir padrões para substratos. O segundo tipo amplamente difundido é conhecido como “Nanoimprint Lithography – NIL” [34, 35], que utiliza moldes de

materiais rígidos como quartzo ou silício e faz a transferência dos padrões pela compressão deste molde em substratos recobertos com polímeros. O terceiro método, conhecido como “step-and-flash imprint lithography – SFIL” [36, 37], criado recentemente, usa a foto-polimerização para transferir os padrões para superfícies sensíveis ao ultravioleta. Técnicas de litografia por impressão ou prensa vêm se tornando bastante populares e, além de atingir uma resolução que pode variar de 10nm a 100nm [35], é uma grande promessa em termos de flexibilidade, agilidade e baixo custo. O grande desafio está na produção de moldes que atinjam esta resolução em grandes áreas.

2.2 Microscopia de força atômica e litografia de varredura por sonda

Microscópios de varredura por sonda (SPM) são poderosas ferramentas para fazer imagens topográficas da superfície de materiais, em alta resolução. Essencialmente o mesmo equipamento pode ser empregado no processo de nanolitografia utilizando a sonda como ferramenta de fabricação [38, 39], sendo estes conhecidos genericamente como litografia de varredura por sonda (Scanning Probe Lithography – SPL). Apesar de diversos modos de microscopia por sonda poderem, teoricamente, ser empregados de alguma maneira na nanoestruturação de superfícies, os modos mais explorados são, o de tunelamento (STM) e o de força atômica (AFM) [40].

Atualmente, processos baseados na microscopia de varredura por sonda

estão aumentando sua popularidade na fabricação de estruturas em escala nanométrica. Isso se deve, basicamente, ao seu baixo custo e grande potencial técnico. O maior desafio desta tecnologia está na sua aplicação no processo produtivo industrial. Neste trabalho, abordaremos a nanoestruturação de superfícies através da técnica de Microscopia de Força Atômica – AFM. Maiores detalhes sobre o Microscópio de Força Atômica e do método utilizado serão apresentados nas seções subseqüentes.

2.2.1 Descrição e princípio de funcionamento do AFM

O Microscópio de força atômica é composto, basicamente, por uma haste flexível (*cantilever*), o qual tem fixado na sua extremidade uma sonda (ponta muito fina); por um sistema de varredura piezoelétrico, que tem a finalidade de fazer a movimentação da ponta (ou da amostra); por um sistema de realimentação (*feedback*) que faz o controle da distância existente entre a superfície e a sonda e por um sistema de fotodetectores que captam o movimento da haste. Seu funcionamento é orientado por um feixe de laser que é focalizado na porção superior da haste e direcionado por um espelho a um conjunto de fotodetectores, dispostos em quatro quadrantes, que irão detectá-lo. Estes fotodetectores terão a função de medir as variações na intensidade e no posicionamento do feixe de laser devido às deflexões sofridas pela haste em função da interação da sonda com a amostra.

Ao realizarmos uma medida, inicialmente devemos determinar o valor do nível de interação entre a sonda e o material, que servirá como referência. À medida que

a haste se flexiona (em função de sua interação com a amostra) o sinal, que é detectado pelos fotos-diodo, irá variando fazendo o sistema de realimentação enviar um sinal de tensão para o sistema de varredura, com a finalidade de fazer com que o mesmo se movimente e restabeleça a magnitude e o padrão do sinal. A Figura 2.1 apresenta um esquema simplificado do princípio de funcionamento do AFM.

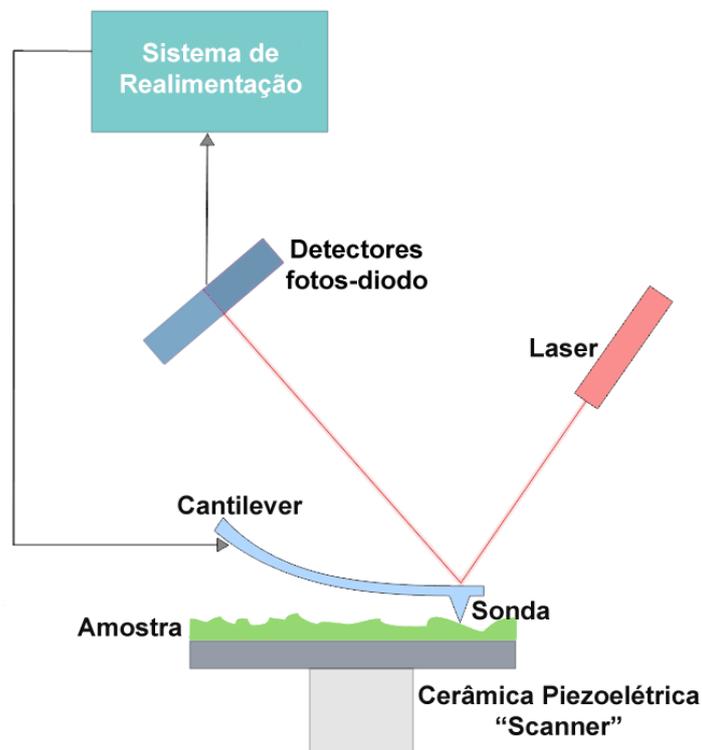


Figura 2.1 – Esquema simplificado do princípio de funcionamento do AFM.

2.2.2 Modos de operação

São três os modos básicos de operação em microscopia de força atômica: o

modo de contato, o modo de contato intermitente (*tapping mode*) e o modo de não-contato.

- Modo de contato: mede a topografia da superfície da amostra através do deslizamento com leve contato da sonda para com a superfície do material. A interação se estabelece na zona repulsiva do potencial de interação sonda/amostra.
- Modo de contato intermitente: a topografia da superfície da amostra é medida através de uma sonda que varre a superfície, oscilando mecanicamente sobre a mesma de modo a minimizar as forças de arraste presentes no modo de contato. A imagem é formada a partir da informação do amortecimento da oscilação, obtida ao aproximar a sonda da amostra.
- Modo de não-contato: Não existe contato entre a sonda e a superfície da amostra e o sistema opera na região atrativa das forças de interação. Nesse modo, a sonda opera de forma a realçar a sensibilidade às forças atrativas entre esta e a superfície do material.

Além destes três modos básicos de operação de imagem existe um modo avançado, que é utilizado em conjunto com os supramencionados, conhecido como modo de nanolitografia. Este modo permite a execução de movimentos em escala nanométrica a partir de programas descritos pelo usuário do AFM. Os programas de nanoestruturação usam a linguagem de programação C em conjunto com macros (chamadas de *NanoScript™*), criadas pelo fabricante do microscópio. Exemplos destes programas podem ser vistos no APÊNDICE B.

2.3 Modos de nanoestruturação de superfícies por força atômica

Existe uma grande variedade de técnicas de nanoestruturação de superfície baseadas apenas em Microscopia de Força Atômica. Os métodos mais abordados na literatura incluem:

- Modificações induzidas termo-mecanicamente;
- Modificações induzidas eletricamente (exposição de resistes e oxidação local);
- Nanolitografia Dip-Pen;
- Modificações induzidas mecanicamente;

2.3.1 Modificações induzidas termo-mecanicamente

A técnica de indução de deformações termo-mecanicamente consiste na utilização de sondas de AFM termo-resistivas (que se aquecem com a aplicação de um potencial elétrico) para nanoestruturar superfícies poliméricas. Aquecendo a sonda a temperaturas de mais de 170 °C por 4ms Mamin [41] produziu modificações em substrato de policarbonato. Posteriormente a IBM estendeu o conceito de modificações termicamente induzidas para o armazenamento de dados. Este conceito, conhecido como Millipede, utiliza uma matriz de sondas para escrever, ler

e apagar dados em filmes finos poliméricos. Estas sondas podem ser vistas na Figura 2.2. Para demonstrar o potencial do Millipede no armazenamento de grandes densidades de dados Vettiger *et al* [42, 43] criou indentações, em filmes finos de PMMA, espaçadas 20nm umas das outras resultando em uma densidade de armazenamento de, aproximadamente, 400-500 Gbit/in.². Além de sua aplicação tecnológica este método também pode ser empregado na caracterização de superfícies, Hinz *et al* [44] confirmou a variação do Módulo Young para o PMMA em temperaturas próximas a de transição vítrea.

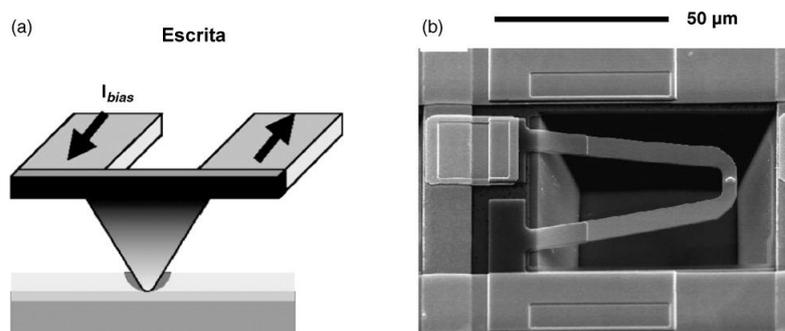


Figura 2.2 – (a) Esquemático e (b) imagem da sonda empregada no Millipede [43].

2.3.2 Modificações induzidas eletricamente

Neste método, um campo elétrico localizado espacialmente é utilizado para induzir modificações, químicas ou físicas, na superfície de materiais. De maneira geral o campo elétrico é obtido pela aplicação de uma tensão (contínua ou em pulsos) entre a sonda e a amostra. Este procedimento foi aplicado na exposição de

resistes (materiais poliméricos). Majumdar *et al* [45] demonstrou que um AFM equipado com uma sonda recoberta com ouro é capaz de servir como fonte de elétrons expondo filmes finos de PMMA. Esta técnica foi empregada também por Wilder *et al* [46] o qual mostrou que a corrente elétrica entre a sonda e a amostra era bastante sensível ao espaçamento entre elas e também que o modo de não contato é mais facilmente adaptável para o uso de múltiplas sondas. Outros pesquisadores como Ishibashi *et al* [47], Park *et al* [48] e Shiokawa *et al* [49] também utilizaram a técnica com objetivos e configurações diferentes, todos na tentativa de desenvolver a aplicabilidade deste método em nanofabricação.

Outra forma de nanoestruturação elétrica é a oxidação local (*local oxidation - LO*). A oxidação local induzida pela sonda é um processo eletroquímico baseado na diferença de potencial (negativa) existente entre a sonda com relação à superfície, em condições ambientes. Como o processo de oxidação necessita uma corrente elétrica, tanto o substrato quanto a sonda devem ser de materiais ou metálicos ou semicondutores e que, além disso, formem óxidos estáveis. Este método utiliza a ionização das moléculas de água do ambiente. Os íons hidroxilas (OH^-) produzidos participam da reação eletroquímica que oxida localmente a superfície. Um desenho esquemático simplificado deste processo é mostrado na Figura 2.3. Por ter uma alta precisão e reprodutibilidade como característica, esse método vem se tornando uma das técnicas mais utilizadas de nanofabricação através de AFM. Existe uma grande variedade de estudos e aplicações na construção de dispositivos. Alguns destes estudos e suas aplicações são apresentados nas referências [50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58].

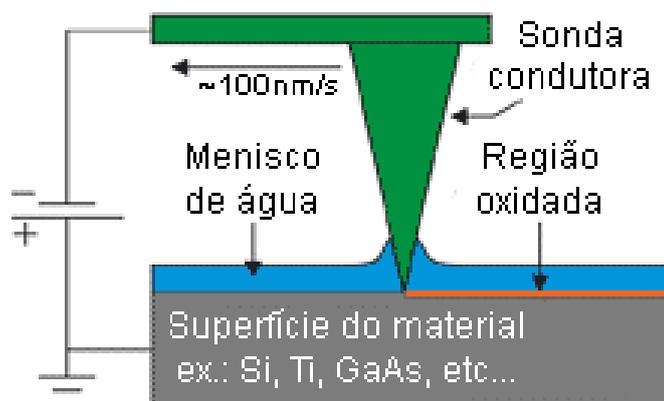


Figura 2.3 – Desenho esquemático simplificado do processo de oxidação local.

2.3.3 Nanolitografia “Dip-Pen” (DPN)

A DPN é uma técnica de litografia direta (não necessita resistes) e relativamente recente, introduzida por Piner *et al* [59]. Ela usa uma sonda de AFM recoberta com uma camada de moléculas hidrofílicas ou hidrofóbias que reagem com a superfície do substrato formando as nanoestruturas. Como mostra a Figura 2.4, quando a sonda é colocada em ambiente úmido e próxima à superfície do material, ocorre à formação de um menisco de água. Esta gota de água funcionará como meio de migração para as moléculas que estão na sonda se fixarem no substrato. As moléculas e substratos são escolhidos de forma a terem afinidade química a favor da adesão. Diversos tipos de materiais inorgânicos e orgânicos, incluindo biomoléculas (DNA) e polímeros condutores já foram empregados com sucesso na DPN em uma variedade de substratos metálicos e semicondutores [60, 61, 62, 63].

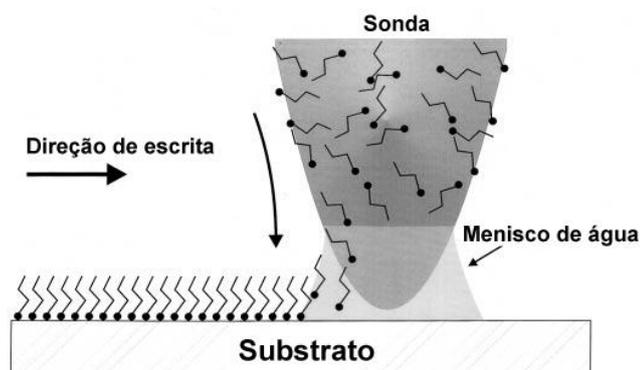


Figura 2.4 – Desenho esquemático da nanolitografia “Dip-Pen” [59].

2.3.4 Modificações induzidas mecanicamente

A nanoestruturação induzida mecanicamente é um método único, pois pode ser empregado em todos os tipos de materiais. Essa técnica consiste em modificar diretamente a superfícies das amostras através da sonda do AFM, que é utilizada como indentador. A Figura 2.5 mostra um desenho esquemático do processo de criação de padrões em nanoescala por esta técnica. A fabricação de estruturas através da interação mecânica entre a sonda e o substrato pode ser obtida, basicamente, através de duas técnicas: a “aragem” estática (*static plowing*) e a “aragem” dinâmica (*dymamic plowing*). O termo, aragem, é empregado devido à semelhança do processo de formação dos padrões com os sulcos formados na terra por um arado.

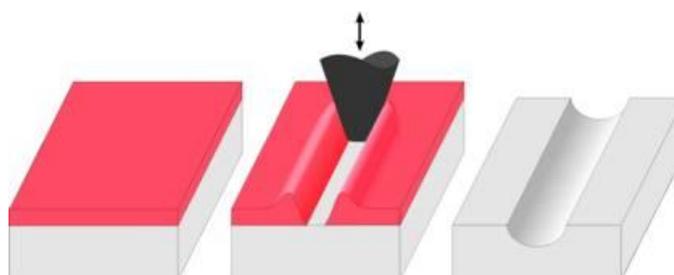


Figura 2.5 – Desenho esquemático do processo de criação de padrões em nanoescala por modificações induzidas mecanicamente.

Na aragem estática (*static plowing*) o AFM deve ser operado no modo de contato. Os padrões são produzidos com uma força suficiente para induzir deformações nas superfícies dos materiais. Esta força é definida no modo de calibração presente no software de operação do AFM (Nanoscope®) e é determinada pela medida da deflexão da haste tomando como base a Lei de Hooke:

$$F = k_N \cdot \Delta z \quad (1)$$

onde F é a força normal entre a sonda e a superfície da amostra, k_N é a constante de mola da haste na direção perpendicular à superfície da amostra (eixo z) e Δz é o deslocamento da haste nesta mesma direção; este medido pelos fotodetectores em decorrência do desvio do laser.

A técnica de aragem estática tem sido bastante utilizada em processos de nanofabricação [5, 64, 65, 66, 67], mas apresenta três problemas principais [68]. O primeiro é que sua aplicação é limitada a materiais macios – a indução de deformações em materiais mais duros implica em uma rápida degradação das sondas. Isso pode ser contornado com o uso de sondas de diamante, sondas recobertas com materiais mais duros como, por exemplo, filmes de carbono tipo

diamante (DLC), ou com a utilização de processos seqüenciais similares aos de mascaramento. O segundo é que a aquisição de imagens de topografia, após a estruturação, pode ser feita somente com pequenas forças de interação e com resolução reduzida – se a força for muito intensa o material pode sofrer modificações. A única solução é varrer a superfície num modo de operação diferente. O terceiro problema é a torção da haste, devido às forças de fricção entre a sonda e a amostra, o que pode causar certas irregularidades nos padrões [69]. Apesar das dificuldades deste método – quando aplicado em processos de nanofabricação – ele é muito versátil, podendo ser empregado, por exemplo, na análise de propriedades tribológicas de materiais [70, 71]. A aragem estática é uma das técnicas abordadas neste trabalho. A Figura 2.5 exemplifica a nanoestruturação de superfícies através deste método.

Na aragem dinâmica (*dynamic plowing*) – outra técnica empregada no presente trabalho – o AFM deve ser operado no modo de contato intermitente (*Tapping mode*). Neste método a sonda, controlada por uma cerâmica piezoelétrica, é levada a vibrar próximo à sua frequência de ressonância (entre 200 e 400 kHz) e a força que a sonda exerce sobre a superfície é modulada pela amplitude de oscilação da haste. A superfície é modificada utilizando amplitudes de oscilação elevadas. A Figura 2.6 exemplifica os passos para a nanoestruturação de superfícies através do *Dynamic Plowing*.

A nanoestruturação da superfície é resultado da indução de deformações plásticas produzidas ao aproximarmos a sonda da amostra [72]. Como na aragem dinâmica a força aplicada é menor, as irregularidades causadas pela torção da *haste* – devido às altas forças de contato – são minimizadas e sondas comuns de Si podem ser utilizadas durante a preparação de uma grande quantidade de amostras

sem que se constate uma grande perda de qualidade [73]. Outra vantagem sobre os métodos de indentação em modo de contato, é que a aragem dinâmica é muito mais prática e rápida, como mostram os estudo de Cappella *et al* [74].

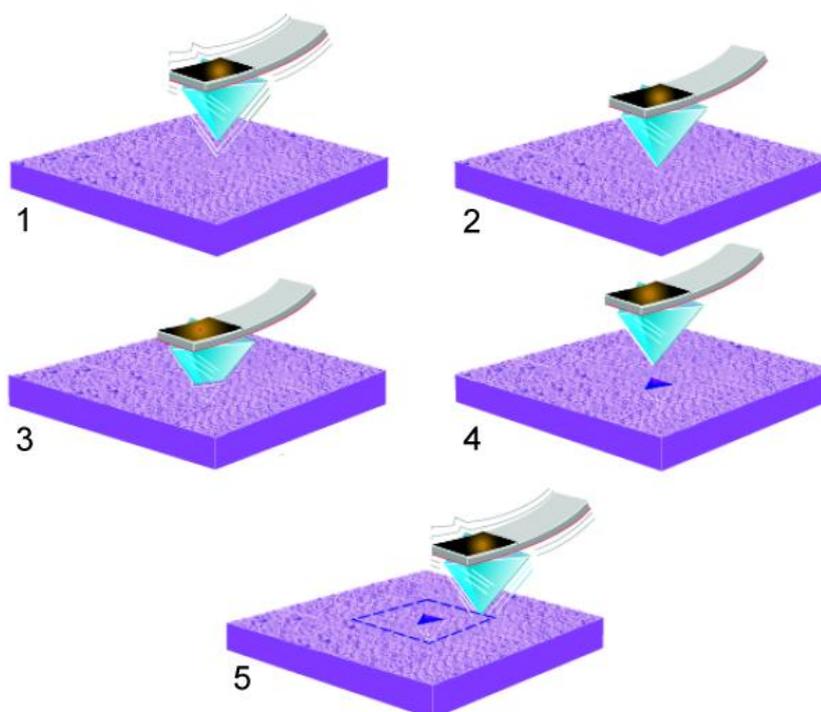


Figura 2.6 – Desenho exemplificativo os passos para a nanoestruturação de superfícies por *Dynamic Plowing*. (1) acoplamento no modo de contato intermitente, (2-4) indução de deformações e (5) aquisição de imagens no modo *Tapping*. Fonte: *Support Notes – Veeco*.

Um dos primeiros trabalhos demonstrando a aplicabilidade desta técnica foi feito por Jung *et al* [75] e uma série de trabalhos subseqüentes evidenciam a construção de padrões arbitrários em vários materiais como, por exemplo, polímeros [5, 7, 68] e semicondutores [73, 76]. Assim como na aragem estática, processos seqüenciais de transferência de padrões para outros materiais podem ser associados. Neste sentido, o primeiro passo seria induzir modificações em uma

camada de resina e, através de ataques químicos ou desbaste iônico, transmitir os padrões desejados a outros substratos [7]. A espessura da camada da resina é crucial porque na aragem dinâmica uma grande quantidade de polímero pode ser deslocada limitando a separação mínima entre nanoestruturas adjacentes [73]. Ensaios mostram que as frações deslocadas durante a nanoestruturação, em materiais poliméricos, sofrem um aumento em seu volume devido a uma mudança na sua densidade causada pela a quebra das cadeias poliméricas [74]. Estes estudos indicam que estas bordas com diferentes densidades podem ser dissolvidas seletivamente de forma a não alterar outras partes do material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados para a produção de padrões

No presente trabalho, realizamos a nanoestruturação de superfícies através de duas técnicas já mencionadas, a aragem estática e aragem dinâmica, em materiais poliméricos e metais. A seguir descreveremos os procedimentos experimentais utilizados para a produção das amostras abordando primeiramente a produção dos filmes poliméricos e em seqüência a obtenção dos filmes metálicos.

3.1.1 Polímeros

Nesse trabalho, empregamos três tipos de materiais poliméricos: o poli(metacrilato de metila) – PMMA, o policarbonato – PC e o poliestireno – PS. Os meros destes polímeros são apresentados na figura abaixo.

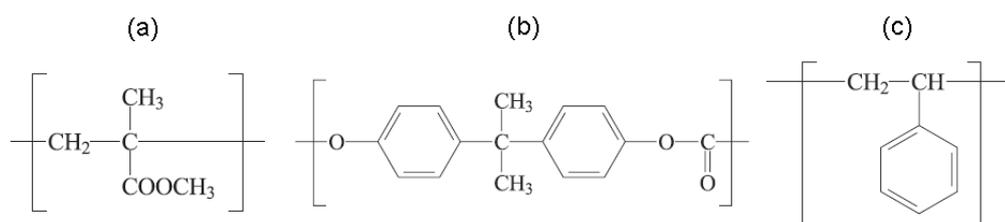


Figura 3.1 – Unidades estruturais de repetição do (a) PMMA, (b) Policarbonato e (c) Poliestireno.

Tais polímeros sintéticos apresentam uma ótima resistência a produtos químicos e ao tempo (apesar dos grupos carbonatos serem sensíveis à hidrólise), além disso, são macios suficientes para serem modelados. Materiais poliméricos são os mais comumente utilizados em processos industriais de litografia.



Figura 3.2 – Desenho esquemático da etapas do processo de *spin coating*.

Os filmes de PMMA, PC e PS foram produzidos pelo processo de *spin coating*. Esse método é amplamente utilizado para depositar, sobre superfícies lisas, películas bastante finas de maneira uniforme. Um desenho esquemático da etapas do processo de *spin coating* é apresentado na Figura 3.2. O recobrimento por *spin coating* consiste em colocar certa quantidade de solução (contendo o material que

se deseja depositar) sobre o substrato. Este, então, é colocado em rotação, com alta velocidade, de forma a espalhar o fluido. Os solventes utilizados são muito voláteis e evaporam em poucos segundos, resultando na formação do filme. A espessura dos filmes irá depender, principalmente, da concentração da solução e da velocidade de rotação do substrato.

Tabela 3.1 – Quadro geral dos filmes poliméricos (PMMA, PC e PS) utilizados.

MATERIAL	M_w (u)	SUBSTRATO	ESPESSURA (nm)	MÓDULO ELÁSTICO (GPa)
PMMA	14.000	SiO ₂	10	2,3 – 3,3
PMMA	950.000	SiO ₂	10	2,3 – 3,3
PMMA	950.000	Si	45, 100, 350	2,3 – 3,3
PMMA	132.000	Si	7, 12, 20	2,3 – 3,3
PC	60.000	Si	60	2,1 – 2,4
PC	60.000	SiO ₂	40, 30	2,1 – 2,4
PS	160.000	Si	100	2,4 – 3,2

Os filmes de PMMA foram obtidos a partir da dissolução de pó, com peso molecular monodisperso (aproximados de $14 \times 10^3 u$, $132 \times 10^3 u$ e $950 \times 10^3 u$) em diferentes solventes – tolueno e anisol. As soluções de PMMA foram espalhadas com rotação entre 2500rpm e 4500rpm. As espessuras finais dos filmes de PMMA foram de 7nm, 10nm, 12nm, 20nm, 45nm, 100nm e 350nm. Os filmes de PC foram obtidos a partir da dissolução de pó, massa molecular monodispersa, em diclorometano e as soluções foram depositadas, posteriormente, em rotação entre 2000rpm e 4500rpm. As espessuras finais dos filmes de PC foram de 60nm, 40nm e 30nm. O filme de PS foi obtido a partir da dissolução de pó, peso molecular monodisperso em tolueno e a solução depositada com rotação de 2500rpm resultando em filmes de PS com 100nm de espessura. A Tabela 3.1 apresenta um

quadro geral de todos os filmes poliméricos utilizados no presente trabalho. As medidas de espessura foram procedidas fazendo um risco nas amostras, com um bisturi, e medindo as espessuras através do perfilômetro DEKTAK ou no próprio AFM.

3.1.2 Metais

A indução mecânica de deformações em superfícies metálicas foi executada em dois metais, o ouro e o alumínio, ambos na forma de filmes finos depositados sobre silício. As películas desses metais foram produzidas por um processo de deposição física de vapor (PVD – *Physical Vapor Deposition*) conhecido como *sputtering*. Nesse método, átomos do material que se deseja depositar são arrancados de uma fonte pelo impacto de íons (geralmente de argônio – Ar). O material ejetado, na forma de vapor, se desloca até o substrato onde se condensam para formar o filme. Um desenho esquemático do processo de *sputtering* é apresentado na Figura 3.3. O ambiente da deposição é mantido em baixa pressão. Esta técnica permite uma deposição uniforme e um controle preciso da espessura dos filmes.

Os filmes de alumínio utilizados foram depositados sobre silício utilizando uma potência de aproximadamente 75W, com corrente elétrica de 180mA e tensão de 415V. A pressão de base empregada foi de 4×10^{-6} mBar e a pressão de Ar igual a 3×10^{-3} mBar. O gás de Ar e o alvo de Al empregados ambos com 99,999% de pureza.

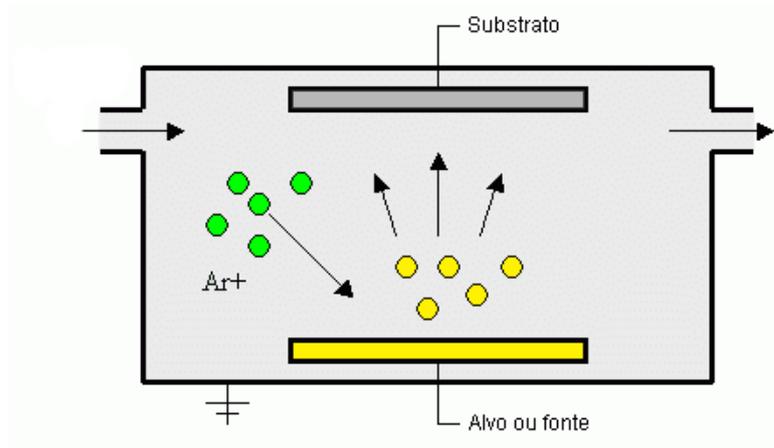


Figura 3.3 – Desenho esquemático do processo de deposição por *Sputtering*.

3.2 Processos de nanoestruturação

3.2.1 Equipamento utilizado

Para a realização do presente trabalho, utilizamos um AFM comercial instalado no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O modelo usado é denominado *Multimode* e está equipado com o controlador *NanoScope IIIa*. Esse equipamento foi fabricado pela empresa *Digital Instruments* (DI), hoje *Veeco*, e é operado através de um Software (versão 4.23r6) desenvolvido pelo próprio fabricante. A Figura 3.4 mostra o equipamento empregado nos ensaios. Para facilitar o posicionamento das amostras e a aproximação da sonda com relação a superfície, existe um microscópio ótico de baixa resolução disponível ao lado do sistema de microscopia.

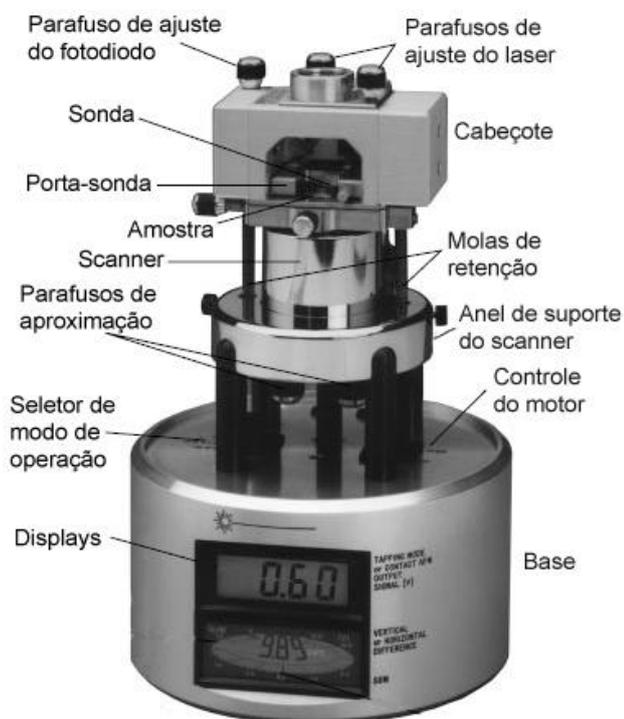


Figura 3.4 – Detalhe dos componentes do microscópio Multimode empregado nos ensaios. Fonte: Manual de operação, Nanoscope IIIa, Digital Instruments.

3.2.1.1 Sistema de varredura

Os experimentos realizados no presente trabalho foram desenvolvidos utilizando um *scanner* (tubo piezoelétrico) tipo “J”, também construído pela DI. Esse dispositivo é usado para mover e posicionar precisamente a amostra abaixo da sonda. A escolha deste tipo de elemento de varredura se deu, principalmente, pela sua larga varredura horizontal (o que facilita o posicionamento na área de varredura desejada). Existem diferentes tipos de *scanner*. O fabricante (Digital Instruments)

disponibiliza três tipos básicos para utilização em microscopia de força atômica: “A”, “E”, “J”. As características operacionais, de varredura horizontal e deslocamento vertical, para cada um dos tipos de scanner, são mostradas na tabela abaixo.

Tabela 3.2 – Particularidades operacionais dos três tipos de scanners disponíveis.

Scanner	Varredura Horizontal	Deslocamento Vertical
A	0,7 x 0,7 μm	0,6 μm
E	15 x 15 μm	3,0 μm
J	125 x 125 μm	7,0 μm

Fonte: Manual de operação, Nanoscope IIIa, Digital Instruments.

3.2.1.2 Sondas

Tanto para a aquisição das imagens quanto para a indução mecânica de deformações foram utilizadas sondas de Si. A Figura 3.5 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um dos *cantilevers* empregados neste trabalho. As sondas aplicadas na indentação das superfícies são as mesmas tradicionalmente empregadas para aquisição de perfis topográficos no modo de contato intermitente e foram adquiridas comercialmente do fabricante *BudgetSensors*. As hastes empregadas apresentaram freqüências de ressonância que oscilaram de 200 kHz até 400 kHz. As sondas têm uma constante de mola típica que pode variar de 40 N/m a 50 N/m, como informado pelo fabricante. Caso se deseje obter valores precisos de k_N se faz necessário fazer uma caracterização das sondas, pois cada haste pode apresentar variações no comprimento, largura, espessura e freqüência de ressonância que irão influenciar no valor exato da

constante de mola. Em alguns casos nos quais a aragem estática foi utilizada, empregamos esses procedimentos. A determinação de k_N é apresentada no APÊNDICE A.

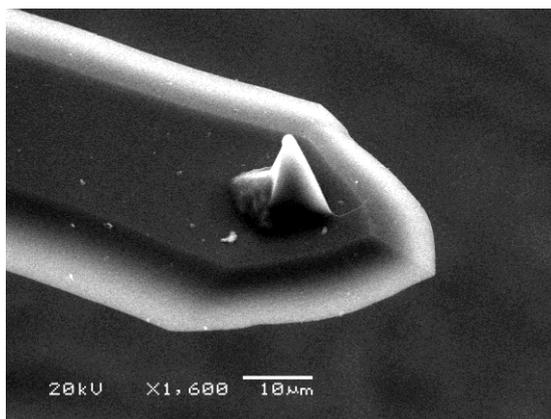


Figura 3.5 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma das sondas empregadas no presente trabalho.

3.2.2 Aquisição de imagens

A aquisição de imagens da topografia foi realizada em condições ambientes com umidades na faixa de 30% a 70% pelo microscópio de varredura por sonda (SPM). As imagens foram obtidas utilizando o modo de contato intermitente (*Tapping Mode*). Esse tipo de varredura proporciona um sutil contato entre a sonda e a superfície da amostra, danificando-a o mínimo possível. As sondas foram colocadas a oscilar em amplitudes pré-definidas de aproximadamente 3 Volts (que corresponde a aproximadamente 50nm). A varredura das amostras foi feita utilizando-se o

scanner do tipo “E” ou “J” (Tabela 3.2). As informações de topografia foram obtidas em diversos tamanhos, dependendo da área estruturada, com frequências de varredura fixadas em 1 Hz ou 2 Hz e resoluções de imagem de 512x512 ou 256x256 pixels. As imagens foram adquiridas num ângulo de varredura de 0°, isto é, com o eixo de deslocamento rápido movendo-se paralelamente ao eixo da haste.

3.2.3 Nanoestruturação por aragem estática (*Static Plowing*)

A indução de deformações na superfície de materiais pelo método *static plowing* foi executada sobre as mesmas condições ambientais da aquisição de imagens. No modo de contato, é possível controlar, através de um valor de tensão (*setpoint*), a força com que sonda e amostra interagem. Caso se deseje obter valores mais precisos das forças envolvidas no processo de nanoestruturação é necessário calibrar previamente a sonda utilizando para isso substratos rígidos (por exemplo, SiO₂). O processo de calibração das forças de interação entre sonda e superfície pode ser encontrado no APÊNDICE A. Por definição, a operação do SPM em modo de contato deve ser feita utilizando valores de tensão negativos. Quanto mais negativo for o valor do *setpoint*, menor a força de interação entre a sonda e a amostra e, portanto, quanto maior o valor da tensão maior a força de indentação.

Para proceder com a nanolitografia, alguns parâmetros devem ser verificados: o tamanho da varredura (*scan size*), que deve obrigatoriamente ser maior que a região que se deseja estruturar, pois qualquer macro que exceda os limites definidos por este parâmetro irá abortar o processo de litografia, e o eixo de varredura lento

(*slow scan axis*) deve ser desabilitado, para evitar que a sonda danifique a superfície de maneira indesejada. Seguindo essas definições, procedemos com a nanoestruturação de superfícies por aragem estática e os resultados são apresentados no capítulo seguinte. Algumas das rotinas utilizadas no presente trabalho estão dispostas no APÊNDICE B.

3.2.4 Nanoestruturação por aragem dinâmica (*Dynamic Plowing*)

A nanoestruturação de superfícies através da técnica *Dynamic Plowing* é, de maneira geral, mais simples do que o método *Static Plowing*, pois não envolve alterações no modo de operação do SPM. Assim como no processo de nanoestruturação supramencionado o experimento foi realizado em contato com ar e em temperatura ambiente. Nessa técnica a modificação de superfícies induzida mecanicamente é, também, definida por um valor de tensão, mas, ao contrário da aragem estática, o controle das forças de interação entre a sonda e a amostra é bastante complexo de ser realizado. A força é proporcional ao parâmetro *setpoint* de escrita (V_w), definido pela seguinte equação:

$$V_w = V_{setpoint} - A \quad (2)$$

onde V_w deve ser um valor da ordem de $-0,01V$, $V_{setpoint}$ é a tensão de captura de imagem, definido pelo programa de operação do microscópio e A um fator de correção para indiretamente configurar o valor de V_w . Por definição a operação do

SPM em modo de contato intermitente deve ser feita utilizando valores de tensão positivos (da mesma forma que no processo de aquisição de imagens). Além disso, outro parâmetro a ser configurado no modo *tapping* é a amplitude de oscilação da sonda, controlada pelo *drive amplitude*, que deve ser ajustada para valores tipicamente maiores que nas condições de imagem.

Assim como no método de aragem estática o tamanho da varredura (*scan size*), deve obrigatoriamente ser maior que a região que se deseja estruturar, para evitar que o processo de litografia seja abortado. Outro parâmetro importante é a pausa da sonda no momento da indentação. A análise detalhada de parâmetros como *setpoint* de escrita, pausa e ângulo de varredura serão abordado no capítulo seguinte. Outros aspectos a serem considerados como o formato da sonda e não linearidades do scanner também têm um papel importante no processo de nanoestruturação de superfícies. Além disso, uma breve comparação qualitativa entre as técnicas *static plowing* e *dynamic plowing* também será apresentada. As mesmas rotinas empregadas no processo de aragem estática (dispostas no APÊNDICE B) foram também utilizadas no processo de aragem dinâmica com pequenas alterações que estão envolvidas com as definições de cada modo de operação.

4 RESULTADOS

Utilizando técnicas de aragem estática e dinâmica, em conjunto com programas escritos em linguagem seqüencial, deformações mecânicas, dispostas regularmente, foram induzidas na superfície de diferentes materiais. No presente trabalho, a nanoestruturação de superfícies foi feita com base em padrões de linhas e furos.

Inicialmente, investigamos o processo de nanoestruturação por aragem dinâmica, avaliando a influência dos parâmetros tempo de pausa e *setpoint* de indentação (ou escrita) na criação de padrões (matriz de furos e linhas). Concomitantemente, verificamos a dependência da forma e tamanho das nanoestruturas com a espessura dos filmes e em diferentes materiais poliméricos. Na seção seguinte, avaliamos brevemente a influência da pausa e do *setpoint* no processo de aragem estática seguido de uma avaliação comparativa entre os dois métodos. O efeito da sonda na produção de padrões, o desgaste após nanoestruturações sucessivas e a reprodutibilidade do processo também foram analisados. Finalizando este capítulo, apresentamos uma aplicação preliminar da nanolitografia para a produção de moldes para o crescimento de nanofios.

4.1 Nanoestruturação por aragem dinâmica

4.1.1 Matriz de furos

As matrizes de indentações foram feitas através de rotinas escritas em linguagem seqüencial através funções disponibilizadas pelo fabricante, conhecidas como *NanoScript*. A morfologia geral dos furos que resultam da ação das sondas é apresentada na Figura 4.1.

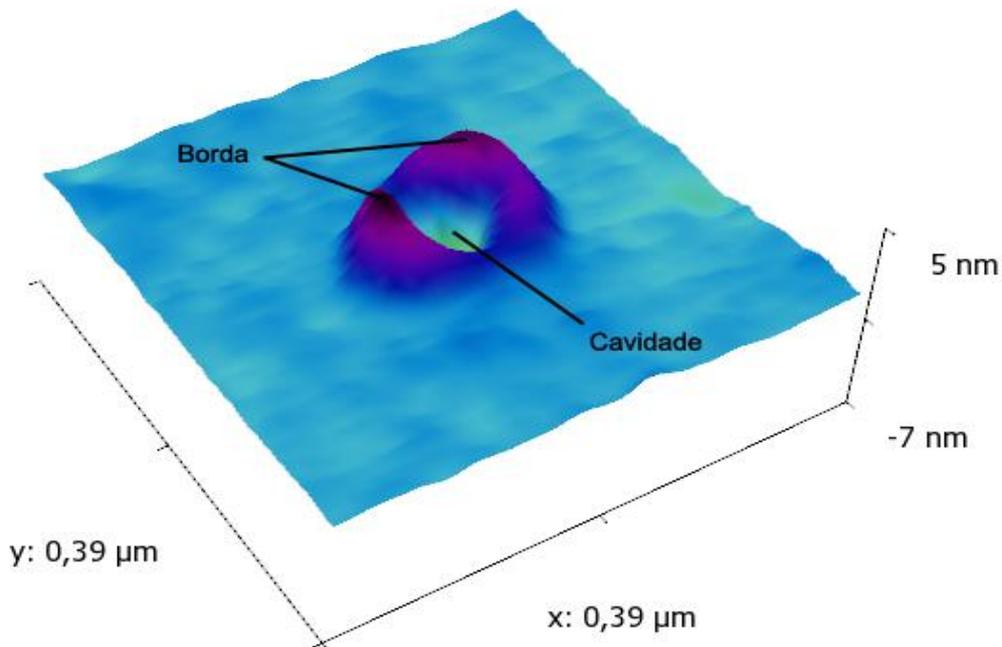


Figura 4.1 – Imagem de AFM de um furo produzido pela técnica de aragem dinâmica apresentando a morfologia geral da indentações.

Podemos distinguir claramente duas regiões. A região da cavidade

(deformação plástica), formada pela interação direta da sonda com a superfície da amostra e a região da borda, na parte periférica, formada pelo deslocamento de material da região central. Os parâmetros relevantes na produção de furos são o tempo de pausa e o *setpoint* de indentação, que serão definidos e abordados em detalhes nas seções seguintes.

4.1.1.1 Influência da pausa

A pausa é o tempo, em segundos, que a sonda permanece na amostra após perfurá-la. A pausa é controlada pela função (do *NanoScript*) **LithoPulseSetpoint (double setpoint, double pausa)** ou inserindo funções **LithoPause(double pausa)** entre comandos capazes de alterar variáveis específicas por tempos determinados. Uma imagem representativa da influência da pausa na produção de deformações na superfície de filmes finos pode ser vista na Figura 4.2. Neste experimento, foram empregados filmes de policarbonato (de 60nm de espessura). Na produção das indentações foram utilizadas pausas diferentes em cada linha da matriz, variando de 0,1s até 0,5s, com *setpoint* de indentação (V_w) fixo igual à -0,03V. Para cada linha da Figura 4.2 foram traçados perfis para avaliação quantitativa dos tamanhos das cavidades e bordas. As dimensões medidas foram a altura e diâmetro externo das bordas, e a profundidade e diâmetro (abertura) efetivo das cavidades, todas feitas tomando a superfície da amostra como referência. Nesse experimento a sonda utilizada para produzir as deformações foi a mesma utilizada na aquisição da imagem, o que pode influenciar nas medidas.

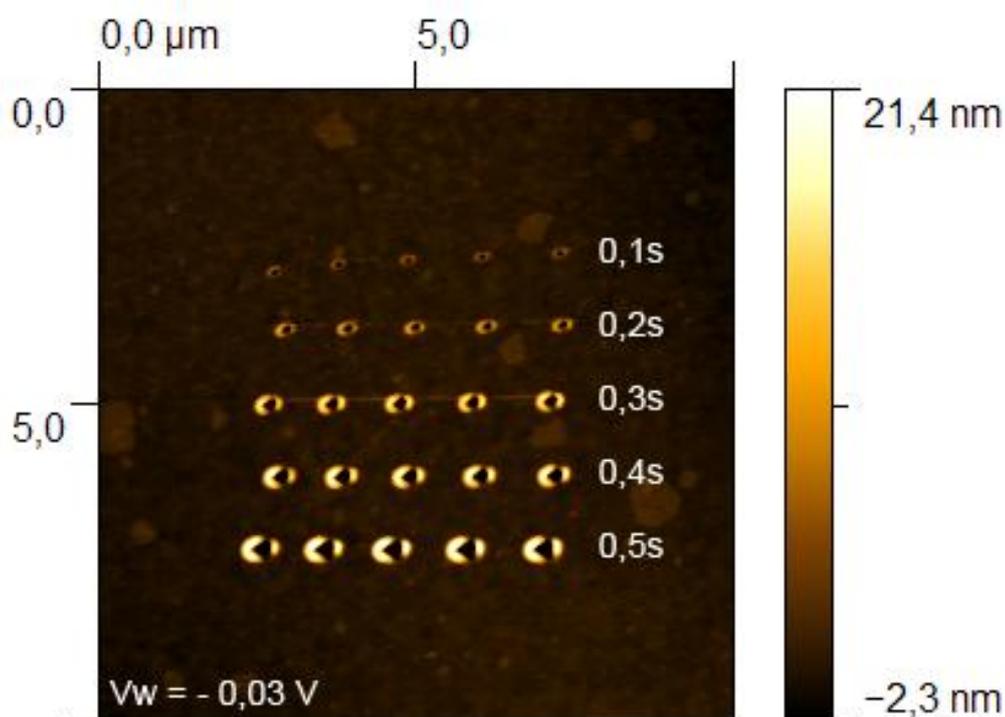


Figura 4.2 – Imagem de AFM de uma superfície de policarbonato após processo de SPL no modo dinâmico. A imagem apresenta uma matriz de 5x5 furos variando o parâmetro pausa, com *setpoint* de indentação fixo igual a -0,03V.

As dimensões de nanoestruturas, cujas dimensões são similares às da ponta de um AFM, podem ser significativamente influenciadas pela geometria da sonda, principalmente a largura de protuberâncias e a profundidade de cavidades. A dimensão que sofre a menor influência quando sondas de diferentes qualidades são utilizadas é a altura. Por esse motivo utilizamos, freqüentemente, esta grandeza para analisar a influência dos parâmetros de controle na nanoestruturação de superfícies. Naturalmente outros parâmetros importantes são o diâmetro das bordas (que influencia na densidade de pontos que podem ser registrados) e a abertura das cavidades. A influência da sonda nas dimensões aparentes dessas estruturas, contudo, limitou em vários casos o uso destas medidas.

O gráfico apresentado na Figura 4.3a mostra a variação da altura das bordas

em função da pausa. Nele podemos verificar claramente que a altura das bordas aumenta com o tempo de interação entre sonda e amostra, passando de 5nm para, aproximadamente, 25nm. Isso se deve provavelmente ao comportamento visco-elástico dos materiais poliméricos, que é um processo dependente do tempo. O comportamento mecânico dos materiais poliméricos obedece, inicialmente, a lei de Hooke, com uma deformação puramente instantânea, mas se o esforço for mantido, uma deformação visco-elástica aparece ao longo do tempo e se estabiliza, formando assim as nanoestruturas. Nas condições experimentais utilizadas, verificamos que existe uma dependência aproximadamente linear da altura da borda com a pausa, que está representado pela linha sólida no gráfico da Figura 4.3a. Outro fator influenciado linearmente pela variação da pausa é o diâmetro externo das bordas, apresentado no gráfico da Figura 4.3b. Observa-se que para pausas muito longas a borda será o principal fator limitante da resolução de ponto da litografia.

As dimensões relativas às cavidades são apresentadas na Figura 4.4. A Figura 4.4a mostra a evolução da profundidade das cavidades em função da pausa. Percebe-se que a profundidade está tendendo a um valor de saturação, mas ainda menor que a espessura do filme. Esta tendência de saturação deve-se, provavelmente, à influência do tamanho finito da ponta, que impede uma medida fidedigna da profundidade das cavidades. Era esperado que esta dimensão deveria tender à saturação apenas ao aproximar-se do valor equivalente à espessura do filme. A evolução do diâmetro efetivo das cavidades em função da pausa é apresentada no gráfico da Figura 4.4b. A abertura das cavidades em boa aproximação também cresce linearmente com a pausa e, de forma similar, às medidas das outras dimensões analisadas. Portanto, podemos concluir pela análise conjunta dos dados apresentados que existe uma dependência linear das

dimensões das indentações com a pausa, nas condições experimentais empregadas.

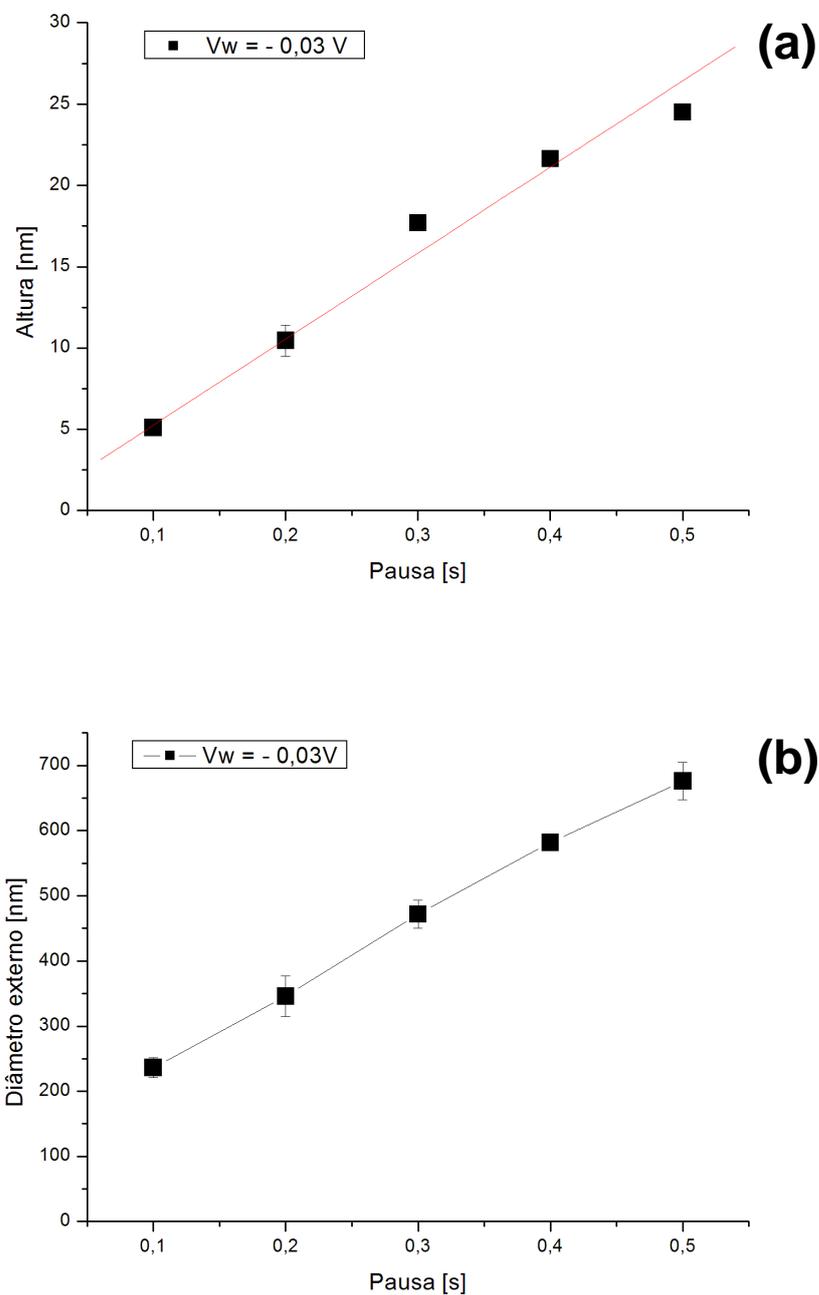


Figura 4.3 – Gráfico (a) da altura média e (b) do diâmetro externo médio das bordas das bordas, produzidas na superfície de PC, em função da pausa. O *setpoint* de indentação foi fixado em $-0.03V$.

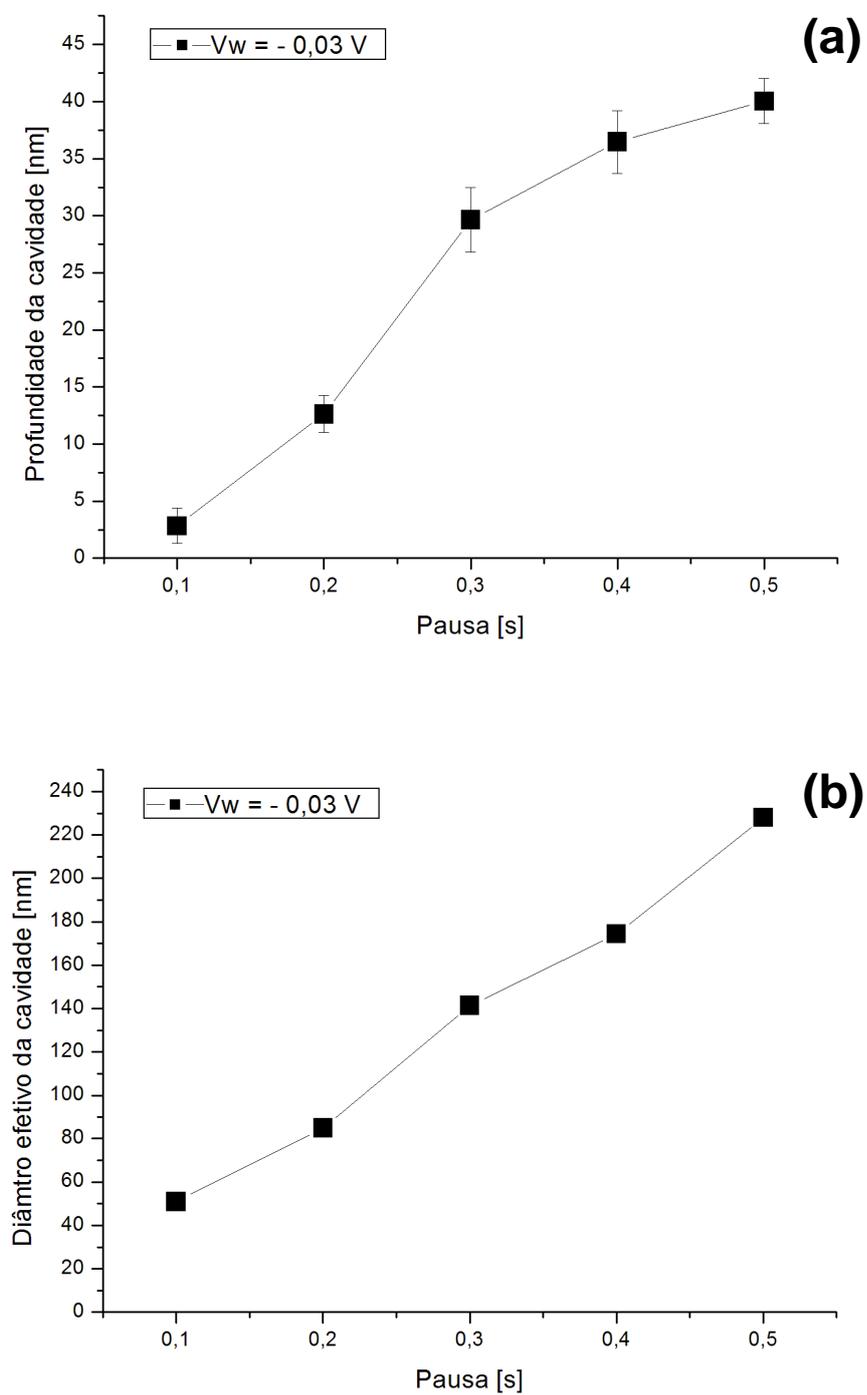


Figura 4.4 – Gráfico (a) da profundidade média e (b) do diâmetro efetivo médio das cavidades das cavidades, produzidas na superfície de PC, em função da pausa. O *setpoint* de indentação foi fixado em $-0,03\text{V}$.

4.1.1.2 Influência do *setpoint*

O *setpoint* é o parâmetro que controla a intensidades da interação da sonda com a superfície. No modo de imagem em contato intermitente o *setpoint* é, por definição, um valor positivo de tensão que representa a amplitude quadrática média (RMS) com que a sonda oscila em relação à superfície. No modo de SPL há um parâmetro equivalente, que chamamos de *setpoint* de indentação (V_w), associado à oscilação da sonda e também a distância média da sonda em relação a superfície. Portanto, para que seja possível produzir nanodeformações na superfície, devemos aproximar a sonda da amostra modificando o valor do *setpoint* de escrita. Este valor de tensão é controlado através da função **LithoSetSetpoint(double setpoint)**, disponível no *NanoScript* (ver APÊNDICE B). Ao configurarmos o *setpoint* para valores negativos, suficientemente pequenos, estaremos, imediatamente, colocando a sonda a oscilar abaixo do valor tomado como referência para a superfície (0V) e, desta forma, fica possível nanoestruturar a superfícies dos materiais. Tipicamente, ajusta-se o valor do *setpoint* de indentação para valores em torno de -0,02V, pois a utilização de valores muito superiores pode danificar a sonda prematuramente e até mesmo provocar a quebra da haste.

Para estudar a influência do *setpoint* na produção de matrizes de furos utilizaram-se filmes finos de PMMA (de 100nm de espessura, depositados sobre substratos de silício). Na produção das indentações foram utilizadas pausas diferentes em cada linha da matriz, variando-as de 0,1s até 0,5s. O *setpoint* de indentação foi fixado em cada processo nos valores de -0,01V, -0,02V e -0,03V. Imagens de AFM das superfícies estruturadas são apresentadas na Figura 4.5. Em

cada linha da matriz foram traçados perfis para avaliação quantitativa dos tamanhos das bordas. As dimensões medidas foram a altura e diâmetro externo das bordas. Medidas da profundidade e do diâmetro (abertura) efetivo das cavidades não foram executadas, pois a sonda utilizada não foi capaz de extrair valores representativos dessas dimensões. A mesma sonda foi empregada tanto na produção das deformações quanto na aquisição das imagens.

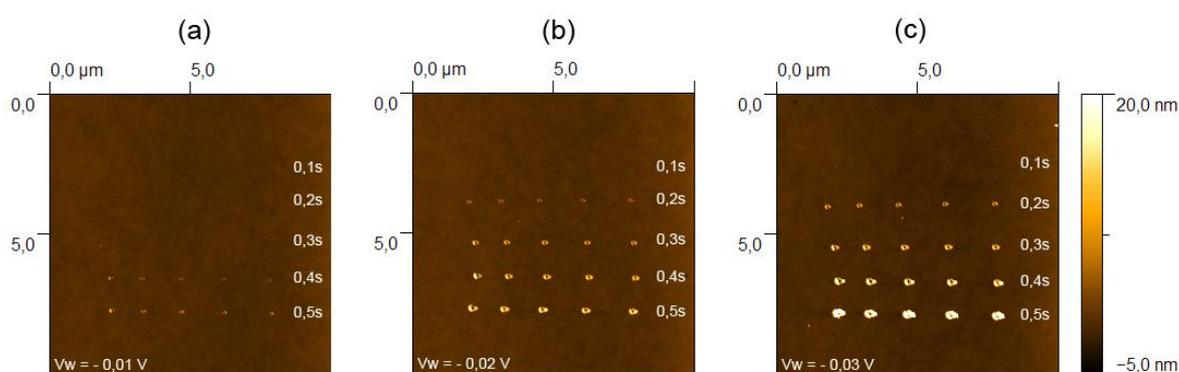


Figura 4.5 – Imagens de AFM de superfícies de PMMA após processos de SPL com diferentes valores de *setpoint*. (a) $V_w = -0,01V$, (b) $V_w = -0,02V$ e (c) $V_w = -0,03V$. Em cada linha das matrizes 5x5 variou-se a pausa de 0,1s até 0,5s.

O gráfico apresentado na Figura 4.6a mostra a variação da altura das bordas em função do *setpoint* de indentação. Nele podemos verificar que, para pausas iguais, a altura das bordas é diretamente proporcional ao valor do *setpoint* de indentação. Isso se deve ao fato de o *setpoint* controlar, indiretamente, a força de interação da sonda com a amostra. Verificamos uma dependência similar para o diâmetro externo da borda em função do *setpoint* de indentação (Figura 4.6b). Fica claro que para minimizar os efeitos da borda, valores de *setpoint* baixos devem ser utilizados.

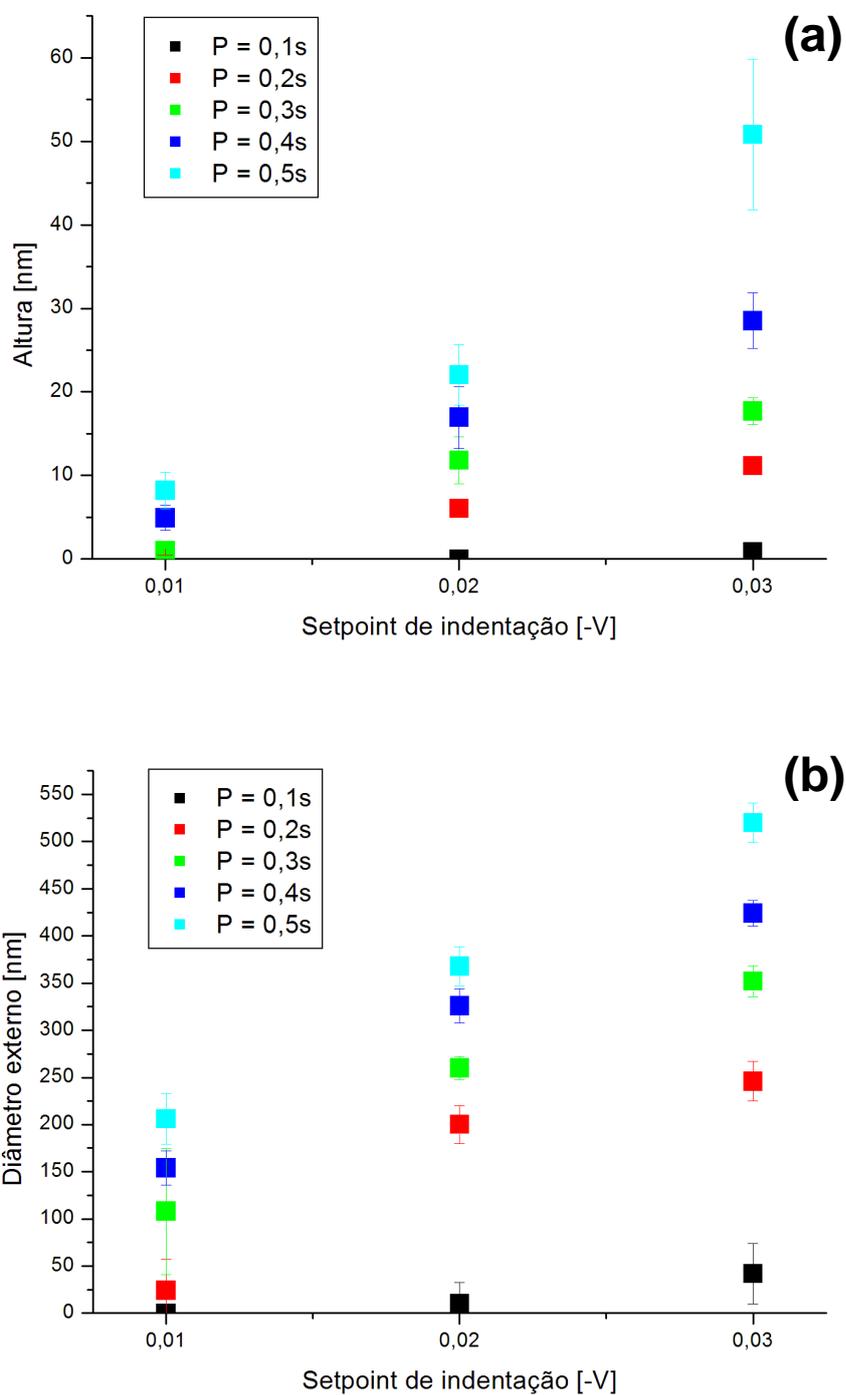


Figura 4.6 – Gráfico (a) da altura média e (b) do diâmetro externo médio das bordas em função do *setpoint* de indentação. Para pausas variando de 0,1s até 0,5s. Dados obtidos das imagens da Figura 4.5.

4.1.1.3 Dependência das dimensões das indentações com a espessura do filme

Nesse trabalho, aplicamos processos de SPL em filmes finos de PMMA com espessuras de 7nm, 12nm e 20nm para demonstrar a dependência do tamanho das estruturas formadas com a espessura dos filmes. A Figura 4.7 apresenta resultados para os filmes de PMMA indentados, utilizando-se pausas que variaram de 0,1s até 0,5s e *setpoint* de indentação fixo de -0,03V. Neste estudo, utilizamos uma única sonda para todas as indentações. As imagens de AFM apresentadas foram obtidas com outra sonda, diferente daquela empregada na nanoestruturação e apropriada para a aquisição de imagens mais fidedignas. O processo de nanoestruturação foi executado na seqüência inversa da disposta na Figura 4.7 (iniciando com filmes de 20nm e finalizando com os de 7nm), enquanto que a aquisição das imagens foi realizada na seqüência de apresentação da Figura 4.7.

A Figura 4.8a apresenta o gráfico da altura da indentações em função da espessura dos filmes para diferentes pausas. Podemos perceber pela análise dos gráficos apresentados que, em filmes mais espessos, a altura das estruturas não sofreu grandes variações, sendo dependentes apenas dos parâmetros pausa e *setpoint*. Já nos filmes de 7nm, podemos identificar uma menor quantidade de material deslocado do centro da cavidade, refletindo na baixa altura das bordas com relação aos demais filmes. O diâmetro externo das bordas para cada uma das espessuras é mostrado na Figura 4.8b. Podemos identificar que, como esperado, materiais mais espessos irão produzir bordas maiores. Apesar disso, existe uma sutil diferença entre os diâmetros externos das bordas dos filmes de 7nm e 12nm. Podemos concluir que a altura e o diâmetro externo das bordas têm

comportamentos diferentes com a espessura. Enquanto a altura variou bastante dos filmes de 7nm para os de 12nm o diâmetro externo não seguiu o mesmo comportamento. Na comparação dos filmes de 12nm para 20nm vemos o contrário, uma pequena variação da altura das estruturas, mas com maior variação do diâmetro externo das bordas.

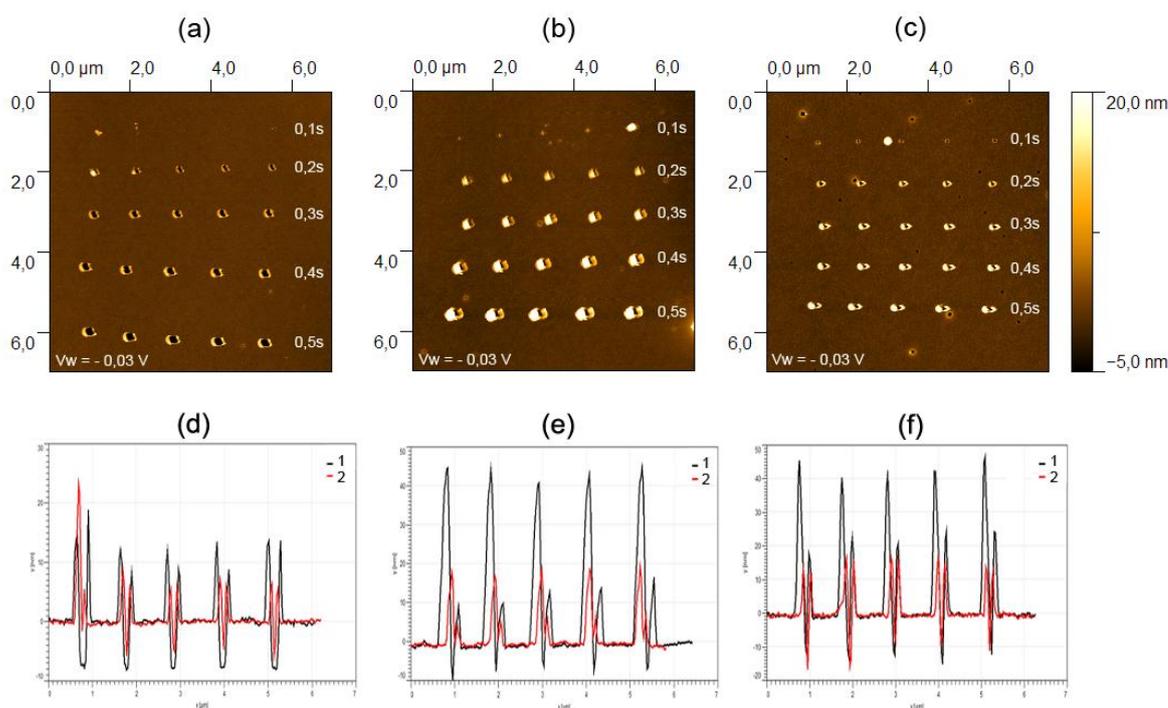


Figura 4.7 – Imagens de AFM de superfícies de PMMA após processos de SPL no modo dinâmico, com valores de *setpoint* de indentação $V_w = -0,03\text{V}$ para filmes com espessuras de (a) 7nm, (b) 12nm e (c) 20nm. Em cada linha das matrizes 5x5 variou-se a pausa de 0,1s até 0,5s. (d), (e) e (f) são seções transversais ao longo das linhas das matrizes de 0,2s (em vermelho) e 0,5s (em preto) para cada uma das espessuras, 7nm, 12nm e 20nm, respectivamente.

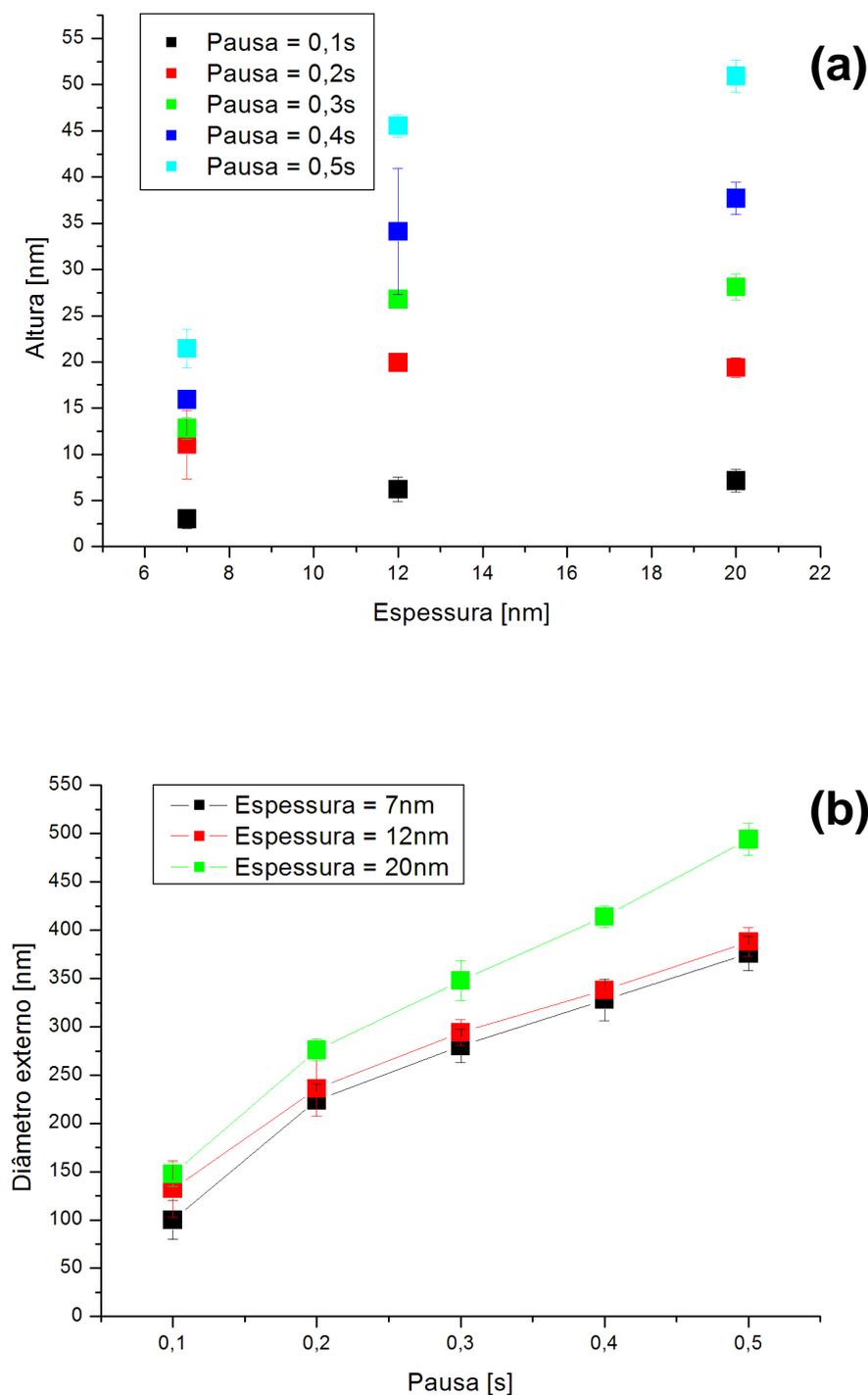


Figura 4.8 – Gráfico (a) da altura média das bordas em função da espessura dos filmes e (b) do diâmetro externo médio das bordas, produzidas na superfície de PMMA, em função da pausa. O *setpoint* de indentação foi fixado em -0,03V.

Os gráficos apresentados na Figura 4.9a e Figura 4.9b apresentam a profundidade e o diâmetro efetivo das cavidades, respectivamente. Os comportamentos dessas dimensões estão melhores refletidos nas espessuras de 7nm (o que não invalida as medidas com os outros dois filmes). Apenas devemos levar em consideração que a sonda pode ter se modificado na troca dos filmes durante a aquisição das imagens. Isso freqüentemente acontece por que partes do material polimérico pode se aderir à sonda, tornando as medidas menos precisas. Analisando especificamente a curva da profundidade da cavidade do filme de 7nm podemos verificar uma saturação a partir de tempos superiores a 0,2s. O mesmo não é observado, na análise do diâmetro efetivo da cavidade que continua crescendo com o aumento da pausa. Outro fator a ser observado são as barras de erro nos filmes com espessura de 20nm, isso se deve provavelmente as alterações sofridas pela sonda de imagem. Ainda fazendo um breve comparativo das curvas de diâmetro efetivo e profundidade das cavidades nos filme de 20nm percebemos que assim que ocorre uma saturação (com pausa em torno de 0,2s) na profundidade das crateras o mesmo acontece com o diâmetro efetivo das cavidades. Isso contraria o comportamento apresentado anteriormente para os filmes de 7nm, onde o diâmetro efetivo continua aumentando mesmo que a total espessura do filme tenha sido alcançada. Essa contrariedade deve-se pelo fato de a sonda ter se modificado durante a aquisição das imagens deixando, assim, de ser capaz de penetrar nas cavidades e adquirir dados mais precisos dessas dimensões da nanoestrutura.

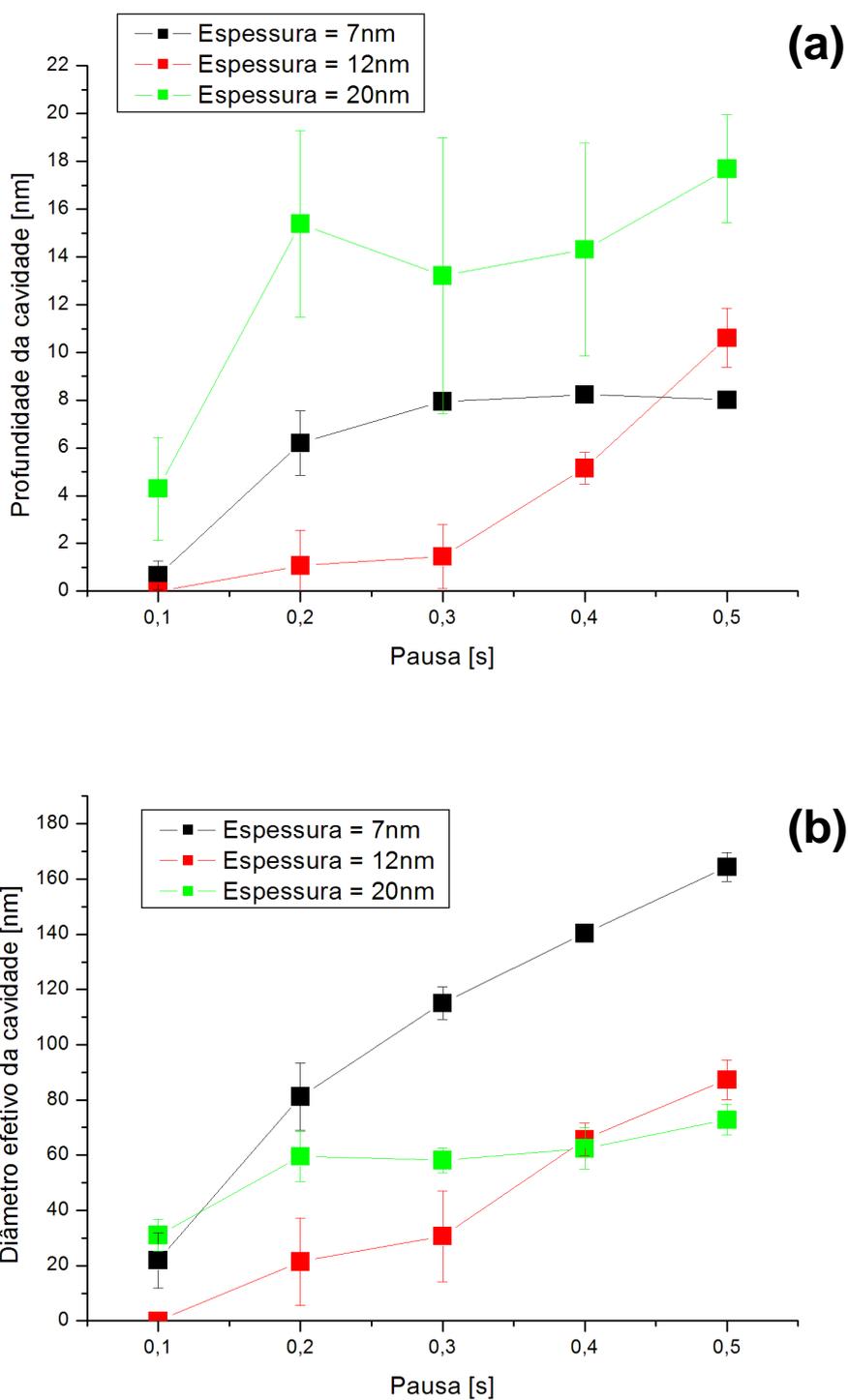


Figura 4.9 – Gráfico (a) da profundidade média e do (b) diâmetro efetivo médio das cavidades, produzidas na superfície de PMMA, em função da pausa.

Com base nesse estudo, fica claro que é favorável realizar o processo de nanofabricação em resinas com espessuras bastante finas. Filmes finos terão

bordas com menor quantidade de material deslocado do centro das cavidades e, conseqüentemente, irão permitir uma maior proximidade de estruturas adjacentes. Isso permitirá estruturar a superfície com uma densidade de pontos maior, sem que cada estrutura tenha influência sobre as outras.

4.1.1.4 Dependência das dimensões das indentações com o tipo de material

Diferentes materiais reagem de maneiras diferentes à ação da sonda. Com o intuito de verificar qualitativamente o comportamento de diferentes filmes finos poliméricos induziram-se deformações do tipo matriz de furos na superfície de PMMA (350nm), PS (100nm) e PC (60nm). Os parâmetros empregados na nanoestruturação dessas superfícies foram pausas variando de 0,1s até 0,5s e *setpoint* de indentação igual a -0,03V. A Figura 4.10 apresenta imagens de AFM das superfícies dos filmes poliméricos nanoestruturados e suas respectivas seções transversais. O processo de nanoestruturação foi executado na seqüência disposta na Figura 4.10. As imagens de AFM apresentadas foram obtidas com uma sonda, diferente daquela empregada nas indentações, apropriada para a aquisição de imagens.

O gráfico da altura das bordas em função da pausa é apresentado na Figura 4.11a. Observa-se que existe uma pequena diferença na resposta do PMMA com relação ao PC, sendo estes menos susceptíveis a deformações, sob as condições utilizadas. Quanto ao PS, esse apresentou um comportamento bastante diferente dos outros dois polímeros em tempos de interação superiores a 0,3s com produção

de bordas bastante elevadas. Estudos mais detalhados são necessários para verificar os processos envolvidos na resposta desses polímeros à ação da sonda. Na Figura 4.11b mostramos o gráfico do diâmetro externo das bordas em função da pausa. Nele verifica-se que existe uma dependência aproximadamente linear do diâmetro das bordas em função da pausa em todos materiais poliméricos. Diferentemente da altura, o diâmetro externos das bordas não varia muito de um material para outro.

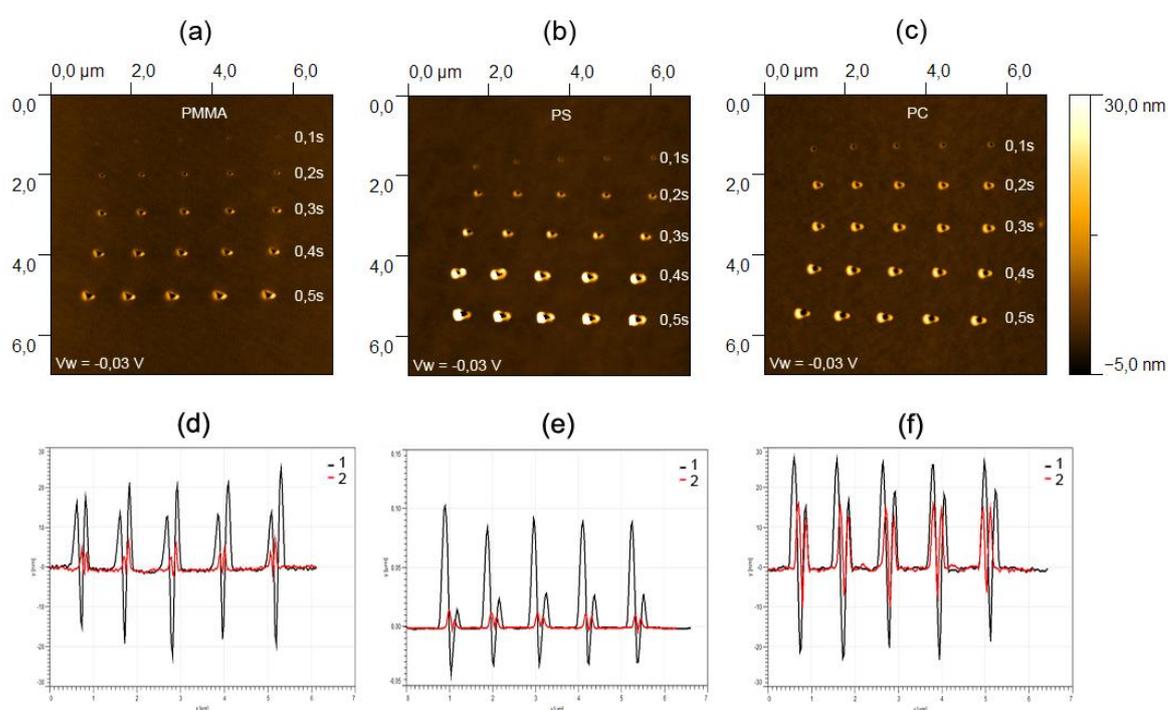


Figura 4.10 – Imagens de AFM de superfícies de (a) PMMA, (b) PS e (c) PC, após processos de SPL no modo dinâmico, com valores de *setpoint* de indentação $V_w = -0,03\text{V}$. Em cada linha das matrizes 5x5 variou-se a pausa de 0,1s até 0,5s. (d), (e) e (f) mostram seções transversais ao longo das linhas das matrizes de 0,2s (em vermelho) e 0,5s (em preto) para cada um dos materiais.

Nas Figura 4.12a e Figura 4.12b apresentamos os gráficos da profundidade média e do diâmetro efetivo médio das cavidades em função da pausa. No gráfico da profundidade das cavidades podemos verificar que no PS há um aumento significativo da profundidade para tempos superiores a 0,3s. Já para tempos

inferiores a 0,3s as deformações dos materiais empregados nesse experimento são bastante similares. O diâmetro efetivo da cavidade não sofreu grandes alterações e apresenta um comportamento linearmente dependente da pausa em todos os materiais.

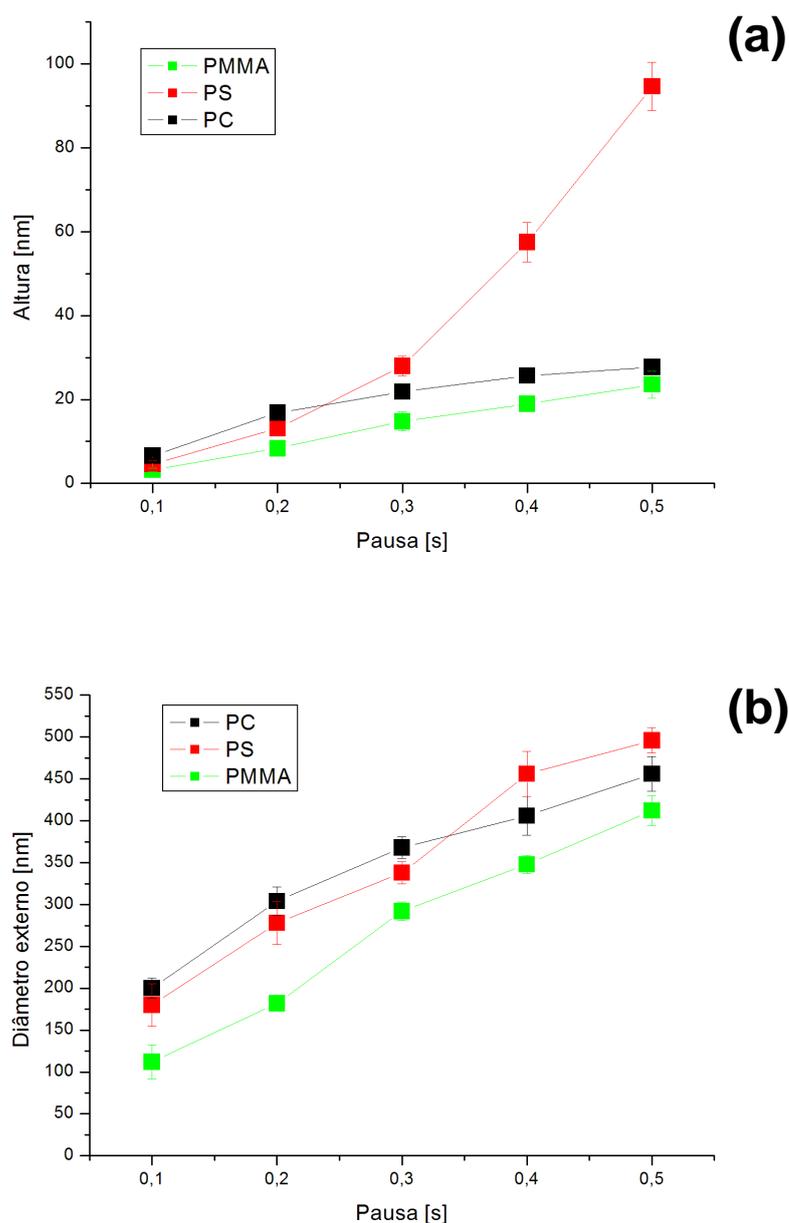


Figura 4.11 – Gráfico (a) da altura média e (b) do diâmetro externo médio das bordas produzidas na superfície de PMMA, PS e PC em função da pausa. Em todos os casos o *setpoint* de indentação foi de $V_w = -0,03V$.

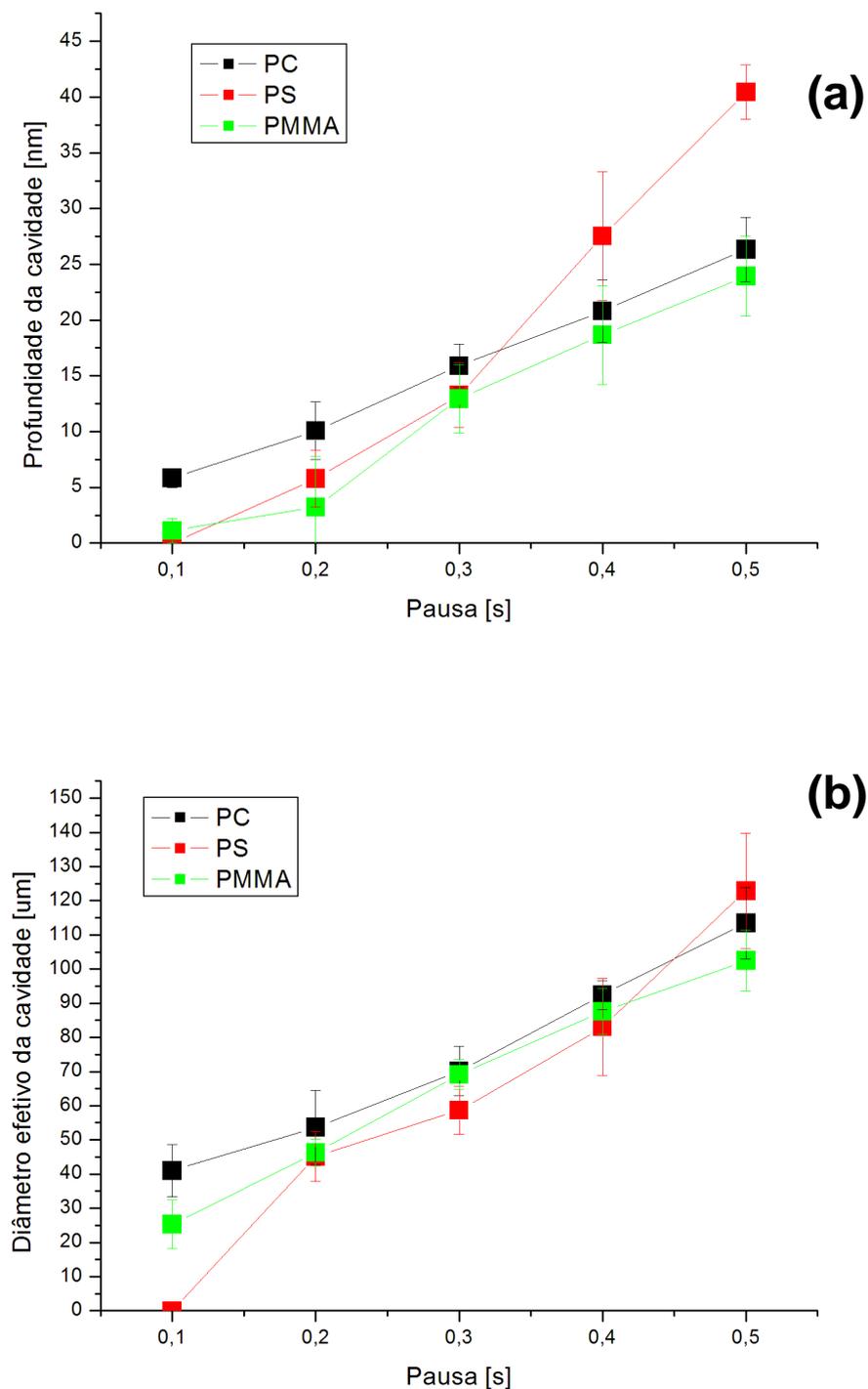


Figura 4.12 – Gráfico (a) da profundidade média (b) diâmetro efetivo médio das cavidades produzidas na superfície de PMMA, PS e PC em função da pausa. Em todos os casos o setpoint de indentação foi de $V_w = -0,03\text{V}$.

4.1.1.4.1 Nanoestruturação de filmes de alumínio

A nanoestruturação de superfícies de alumínio (Al), diretamente, tem como objetivo induzir defeitos, regularmente espaçados, de forma a orientar, futuramente, o crescimento de poros no processo eletroquímico de oxidação (anodização). Na Figura 4.13a, apresentamos furos criados com *setpoint* de indentação de -0,02 e pausas fixas iguais à 1s, em todos os pontos da matriz 3x3. O quadriculado em vermelho foi adicionado com o intuito de facilitar a visualização das indentações. Na Figura 4.13b, apresentamos furos criados com *setpoint* de indentação de -0,02 e pausas fixas iguais à 3s em todos os pontos da matriz 3x3. Na Figura 4.14a apresentamos imagens de AFM com padrões do tipo linhas criadas com *setpoint* de escrita fixado em -0,01V. Na Figura 4.14b apresentamos uma ampliação de parte da região dos sulcos criados pelo processo de SPL em modo dinâmico.

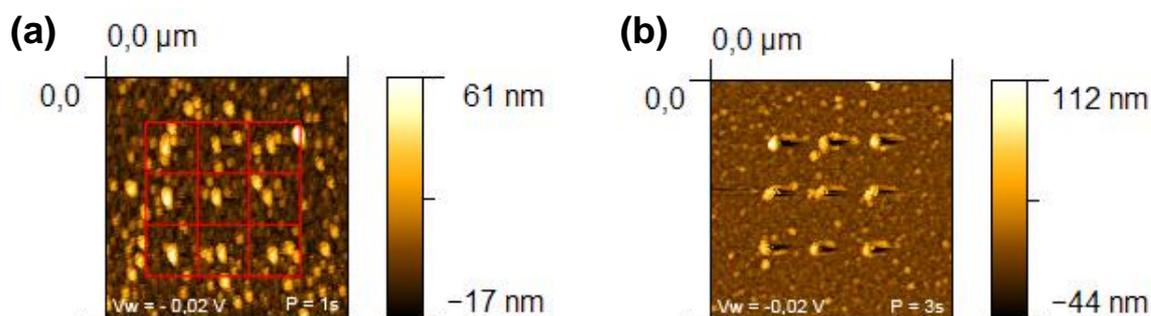


Figura 4.13 – Imagem de AFM de superfície de filmes finos de alumínio após processos de SPL, no modo dinâmico, com valores de com *setpoint* de indentação de -0,02V em pausas diferentes de (a) 1s e (b) 3s mantidas constante em todos furos da matriz 3x3. O quadriculado em vermelho foi adicionado apenas para facilitar a identificação das indentações.

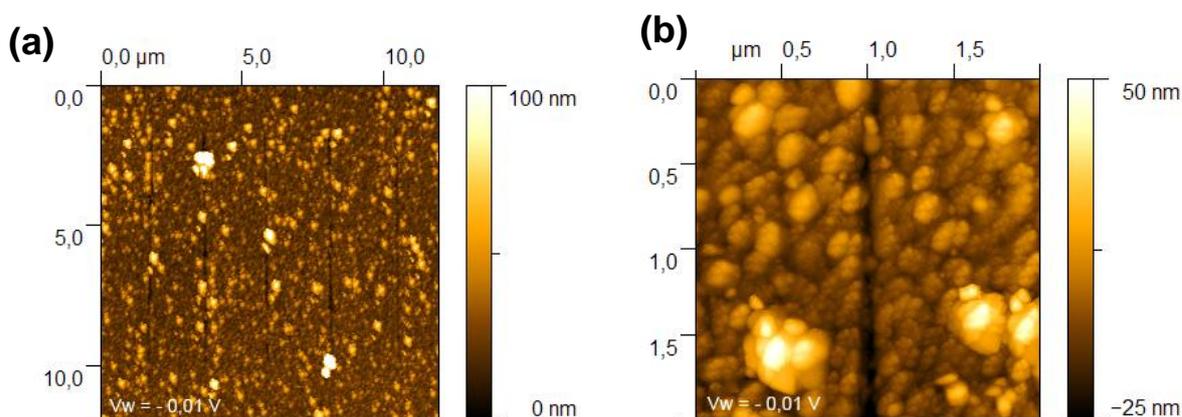


Figura 4.14 – (a) Imagem de AFM de superfície de filmes finos de alumínio após processos de SPL, no modo dinâmico, com valores de *setpoint* de escrita de $-0,01\text{V}$ mantidos constantes em todas as 5 linhas. (b) a ampliação de parte da região nanoestruturada.

4.1.2 Desenho de linhas contínuas

As matrizes de linhas contínuas foram feitas com rotinas escritas em linguagem seqüencial através das funções do *NanoScript*. A morfologia geral das linhas é apresentada na Figura 4.15, onde podemos distinguir claramente duas regiões. A região do sulco, formada pela interação direta da sonda com a superfície da amostra e a região da borda, formada pelo acúmulo de material deslocado do centro da linha (geralmente assimétricas).

Os parâmetros relevantes na produção de linhas são a velocidade de risco, a amplitude de oscilação da sonda (controlado pelo *drive amplitude*) e o *setpoint*. No presente trabalho, utilizamos sempre velocidades de risco de $1\mu\text{m/s}$, pois é o valor típico encontrado na literatura. Alguns testes foram realizados com o objetivo de

explorar o parâmetro a amplitude de oscilação da sonda, mas este apresenta um papel secundário no modo de nanolitografia do equipamento utilizado. Foi verificado que utilizando valores superiores às condições de imagem as funções foram executadas conforme o esperado. A influência do *setpoint* de escrita na produção de linhas em diferentes ângulos apresentada será abordada na seção seguinte.

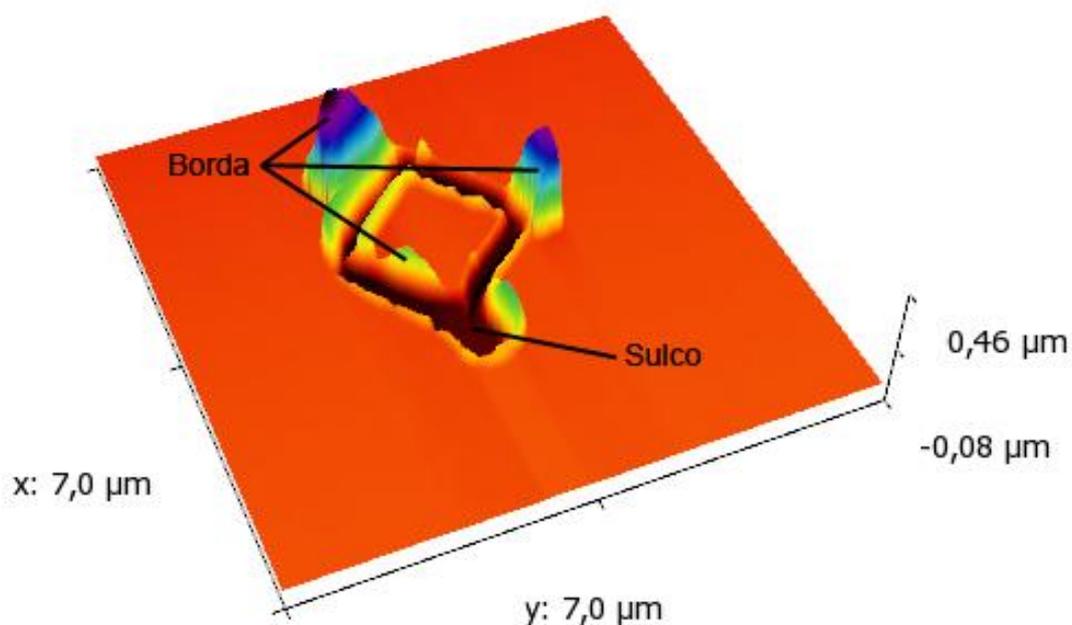


Figura 4.15 – Imagem de AFM de um padrão produzido pela técnica de aragem dinâmica apresentando a morfologia geral da linhas.

4.1.2.1 Influência do *setpoint*

O controle do *setpoint* de escrita, no modo contato intermitente, é bastante

diferente do modo de contato. Na aragem dinâmica a tensão aplicada para produzir linhas funciona de maneira muito próxima a um sistema binário, Ao aplicarmos uma tensão, a partir de um determinado valor, iremos produzir os sulcos, caso contrário a superfície permanecerá intacta. No presente trabalho verificou-se que o valor mínimo do *setpoint* de escrita necessário para produzir linhas na superfície dos materiais testados é de $-0,01\text{V}$. A Figura 4.16 mostra uma imagem de AFM com sulcos produzidos em filmes finos de PMMA (de 10nm de espessura, depositados sobre substratos de SiO_2) sob essas condições e duas seções transversais em posições diferentes ao longo das linhas. Nessa imagem observam-se linhas relativamente grossas ($\sim 500\text{nm}$), mas que chegam até o fundo do filme, expondo a interface com o substrato.

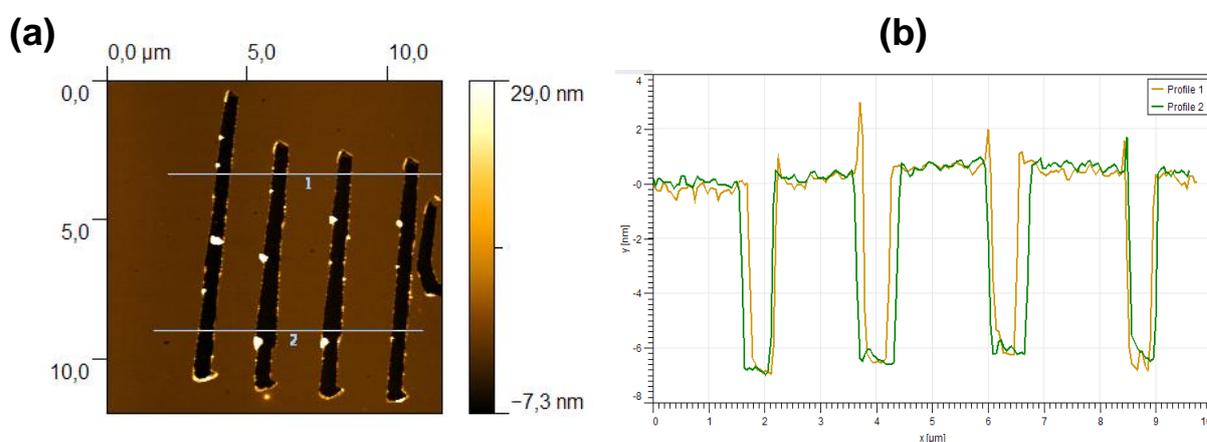


Figura 4.16 – (a) Imagem de AFM dos sulcos produzidos com *setpoint* de escrita de $-0,01\text{V}$ pelo processo de aragem dinâmica em filmes finos de PMMA. (b) a seção transversal em posições diferentes da amostra.

Valores de *setpoint* diferentes (maiores em módulo) também foram experimentados, mas apenas provocaram um desgaste prematuro das sondas sem apresentar influência na morfologia das linhas. A produção de linhas em diversas

direções possibilita criar estruturas complexas como a apresentada na Figura 4.17a, onde padrões de linhas foram empregados para desenhar letras com aproximadamente 300nm de largura (na interface com o substrato) formando a palavra “UFRGS”, na superfície de filmes finos de PC com 40nm de espessura. Na Figura 4.17b apresentamos o mesmo padrão, mas com letras de aproximadamente 500nm de largura, desenhadas na superfície de um filme de PMMA de 10nm de espessura.

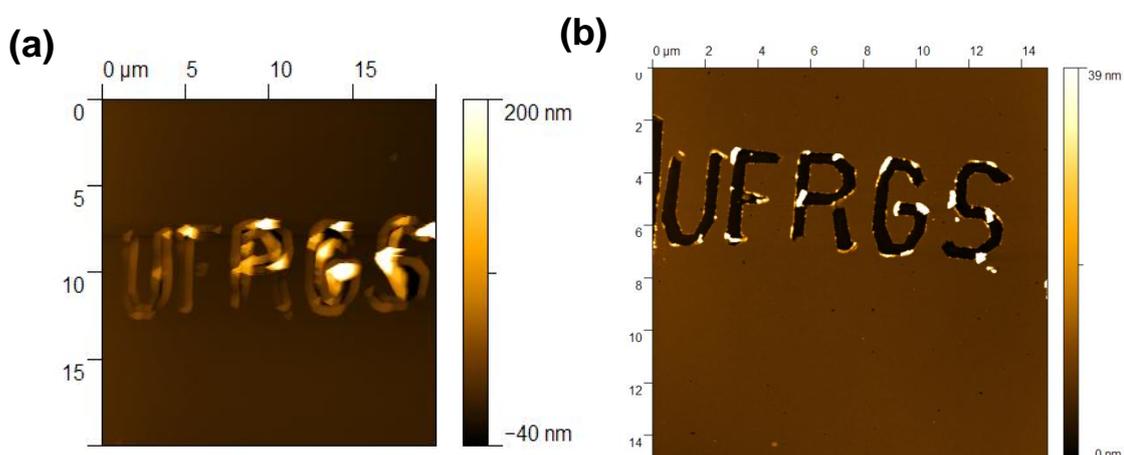


Figura 4.17 – Imagem de AFM de sulcos produzidos com *setpoint* de escrita de -0,01V pelo processo de aragem dinâmica, em diversas direções e materiais (a) PC e (b) PMMA, ambos apresentando como padrão a palavra “UFRGS”.

4.1.2.2 Linhas em ângulo

Um fator que pode influenciar na produção de linhas é a direção de movimentação e o ângulo com que a sonda interage com a superfície. A Figura 4.18a apresenta uma imagem de AFM de um filme de PMMA (de 10nm de

espessura) com sulcos produzidos pelo movimento da sonda em diferentes direções. O sentido na qual a sonda se movimentou está determinado pelas setas brancas e a posição da sonda em relação à superfície desenhada em preto à direita de cada imagem. Analisando as imagens, verificamos que existem diferenças na produção de linhas desenhadas em ângulos diferentes. Este fenômeno está associado, aparentemente, ao formato assimétrico da sonda. Além disso, o alinhamento do cabeçote superior¹ com a superfície da amostra é fundamental para que todos os sulcos sejam produzidos de forma satisfatória. A Figura 4.18b apresenta um exemplo de sulcos produzidos deixando um pequeno ângulo do cabeçote em relação à superfície (a utilização de diferentes ângulos está representada pelo desenho em vermelho à direitas das imagens).

Apesar do modo de aragem dinâmica apresentar menores problemas com a torção da haste durante a produção das linhas [7], estes problemas podem ser importantes na nanoestruturação de materiais mais rígidos. Para testar possíveis efeitos da haste, padrões do tipo linha foram desenhados na superfície de filmes finos de ouro depositados sob substrato de silício recoberto com tântalo. Esses padrões são apresentados na Figura 4.19 juntamente com suas perspectivas tridimensionais. O ângulo de varredura no eixo rápido empregado neste teste está representado pelo desenho de uma sonda (em preto ao lado da imagem topográfica) e pelas setas pretas desenhadas sobre as figuras que representam o sentido com o qual os padrões foram desenhados. Testes preliminares indicam que os problemas associados à torção podem ser controlados com a utilização de velocidades de risco menores.

¹ Parte do microscópio onde está alocado o porta-sonda (Figura 3.4).

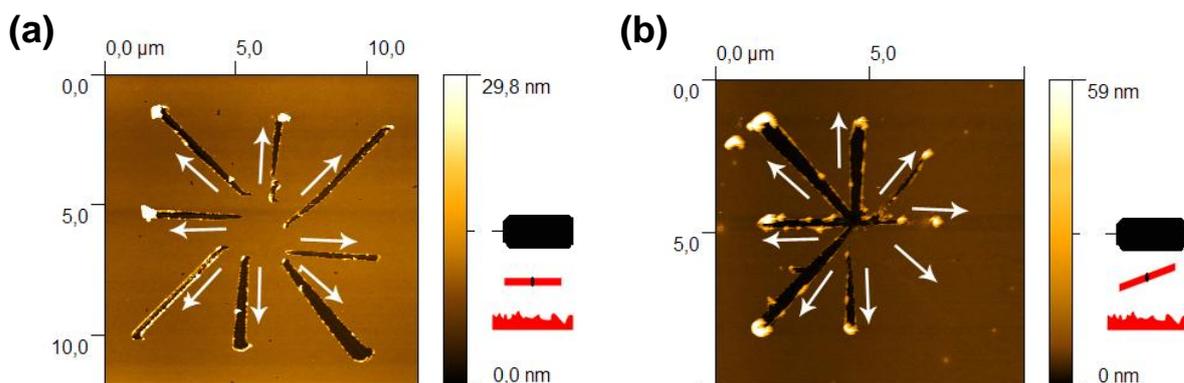


Figura 4.18 – Imagem de AFM com sulcos produzidos pelo movimento da sonda em diferentes direções (a) com o cabeçote alinhado e (b) com o cabeçote desalinhado com relação à superfície da amostra. As setas brancas indicam o sentido no qual a sonda foi movimentada. Os desenhos em preto e vermelho, à direita das imagens, representam, respectivamente, a posição da sonda com relação à amostra e indicam se os sulcos foram produzidos com um pequeno ângulo do cabeçote em relação à superfície.

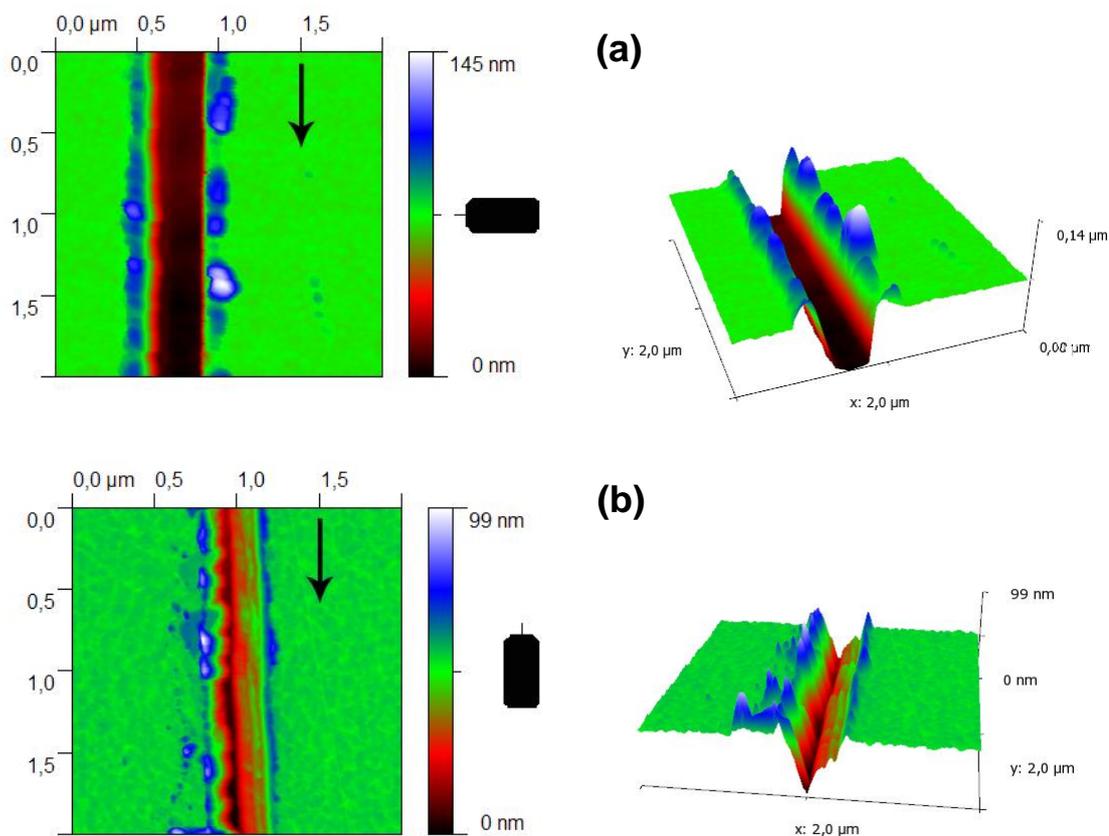


Figura 4.19 – Imagens de AFM da superfície de ouro nanoestruturada em diferentes ângulos de varredura e suas respectivas visualizações tridimensionais. (a) Linhas produzidas com ângulo de varredura igual a 0° e (b) com ângulo de varredura de 90° .

4.2 Nanolitografia com aragem estática

Neste trabalho, o processo de aragem estática foi abordado brevemente verificando a influência do *setpoint* de escrita e o tempo de pausa da sonda no momento da indentação. A ação desses dois parâmetros foi analisada utilizando amostras de PMMA com espessura de 350nm, depositados em substratos de silício, e a influência de cada um será apresentada a seguir.

4.2.1 Setpoint

O *setpoint* de escrita está relacionado com a força com a qual ocorre a interação entre sonda e amostra. Mantendo a deflexão da haste constante, a força de interação entre sonda e superfície também é mantida constante. Assim, ao alterarmos o valor do *setpoint* estaremos modificando as forças atuantes no sistema sonda/amostra. Podemos alterar os valores do *setpoint*, conforme desejado, através das funções padronizadas pelo fabricante e disponibilizadas no modo de litografia presente no AFM através do *NanoScript*. Como já mencionado, no modo estático a força de indentação é possível de ser inferida pelos fotodiodos através da deflexão da haste. Aplicamos este procedimento para uma determinada sonda e os resultados estão apresentados no APÊNDICE A.

A ação do *setpoint* no processo de criação de padrões do tipo linhas é apresentada na Figura 4.20a e o perfil de uma seção transversal ao longo da haste é

mostrado na Figura 4.20b. Verifica-se que há um aumento da profundidade dos sulcos com o aumento do valor do *setpoint* de escrita. É possível também perceber um aumento da quantidade de material deslocado em função do aumento do *setpoint* de escrita, como no modo dinâmico.

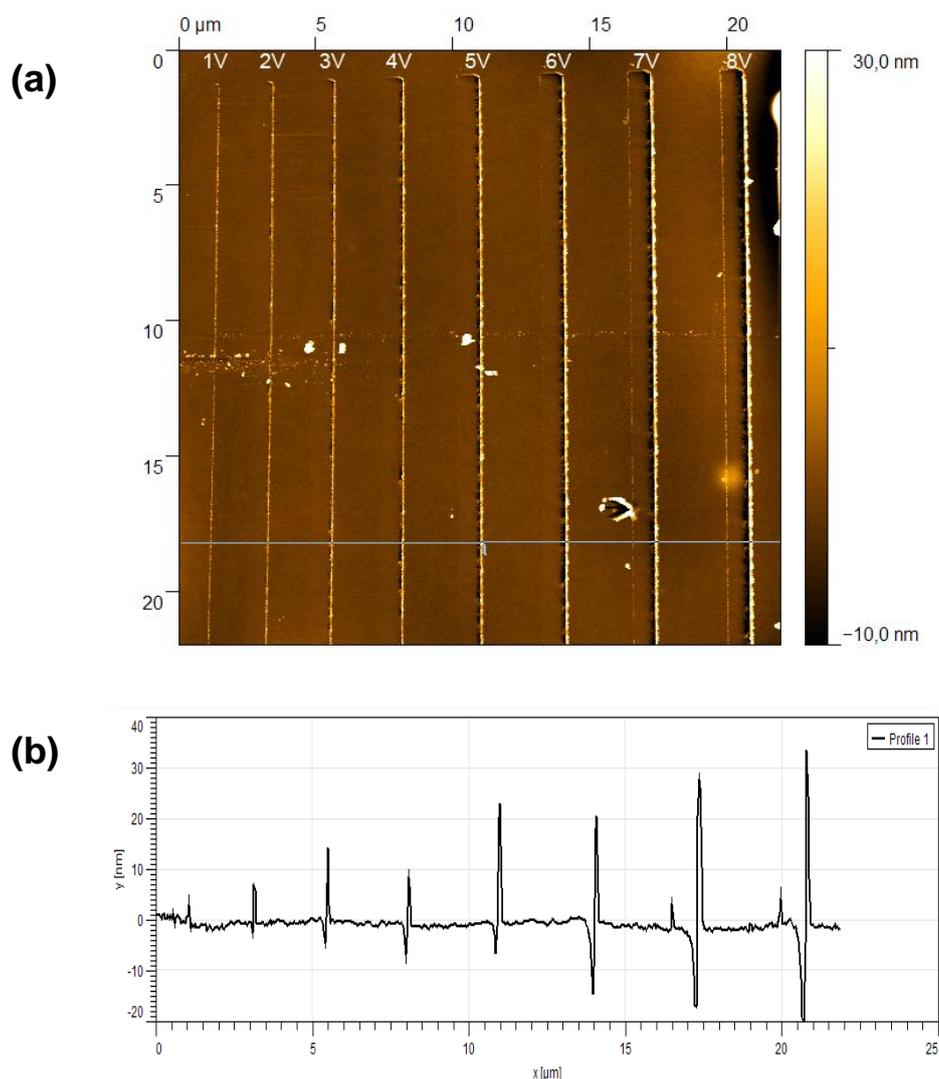


Figura 4.20 – (a) Imagem de AFM de padrões do tipo linha, desenhados em PMMA, com os respectivos valores de aplicado em cada estrutura. (b) Perfil de uma seção transversal ao longo das diversas linhas.

A ação do *setpoint* na indução de deformações do tipo indentações (furos) é apresentada na Figura 4.21, mantendo-se o tempo de pausa constante. Uma seção transversal destes furos é mostrada na Figura 4.21b. Aqui também, pelo fato de a

força de interação entre sonda e superfícies ser diretamente proporcional ao valor do *setpoint* de escrita pode-se visualizar um aumento da profundidade dos sulcos.

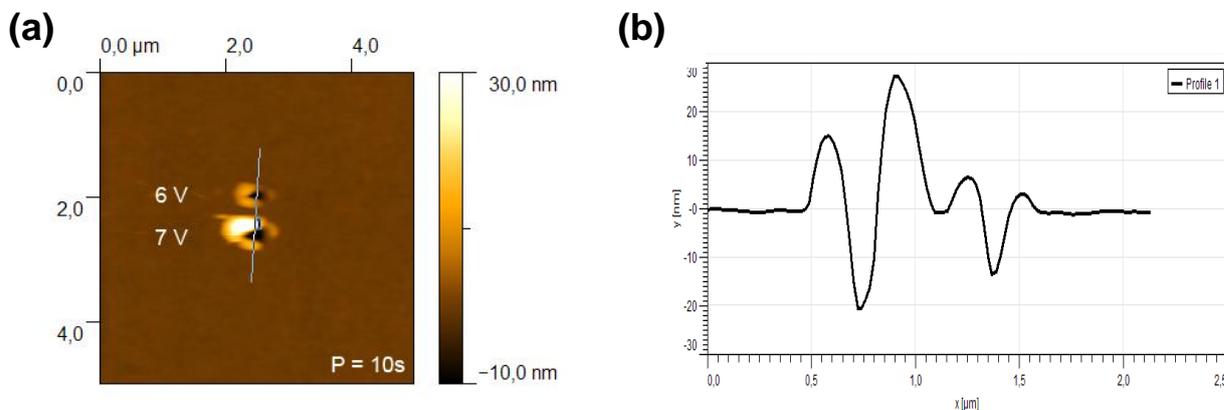


Figura 4.21 – (a) Imagem de AFM de padrões do tipo indentações em PMMA com os respectivos valores de *setpoint* empregados para formar cada estrutura. (b) Perfil de uma seção transversal ao longo dos furos.

4.2.2 Tempo de pausa

O tempo de pausa foi abordado apenas na produção de indentações. Na criação de linhas isso é desnecessário, já que o tempo envolvido irá depender apenas do comprimento e da velocidade com que a sondas se desloca sobre a superfície. A Figura 4.22 apresenta duas indentações feitas com o mesmo *setpoint* de escrita e diferentes pausas de 1s e 10s. Nela podemos verificar que o aumento da profundidade das indentações com a variação da pausa, como esperado. Fazendo um breve comparativo com o modo dinâmico pode-se verificar que as pausas são muito maiores no modo estático. Isso se deve às características de operação de cada modo, enquanto que no modo de contato conseguimos calibrar a força de interação sonda/amostra no modo dinâmico existe um limiar para produção

dos padrões que se assemelha a um sistema binário.

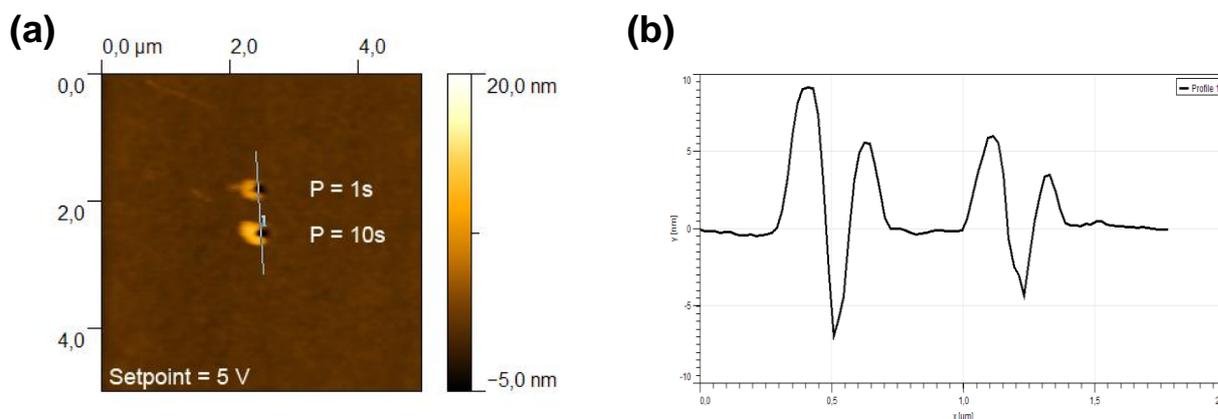


Figura 4.22 – (a) Imagem de AFM de padrões de indentações, em filmes de PMMA, com valores de pausas de 1s e 10s. (b) Perfil de uma seção transversal ao longo dos furos.

4.3 Efeito da sonda, desgaste e reprodutibilidade

As sondas têm um papel importante na produção dos padrões. Naturalmente espera-se que diferentes sondas irão produzir linhas e cavidades com tamanhos variados. Para avaliar essas influências, inicialmente escolhemos diversas sondas e determinamos sua qualidade a partir da imagem de uma amostra padrão. Em um dos testes, duas sondas foram utilizadas para deformar a superfície de filmes finos de PMMA com 45nm de espessura. Estas sondas (rotuladas “A” e “B”) foram testadas, primeiramente, em amostras de SiO₂ com nanoporos, cujas imagens podem ser vistas na Figura 4.23a e Figura 4.23b. Apesar de existirem diferenças muitos sutis nas imagens de SiO₂ apresentadas, foi possível verificar o efeito de se produzir indentações com sondas diferentes (Figura 4.23c e Figura 4.23d).

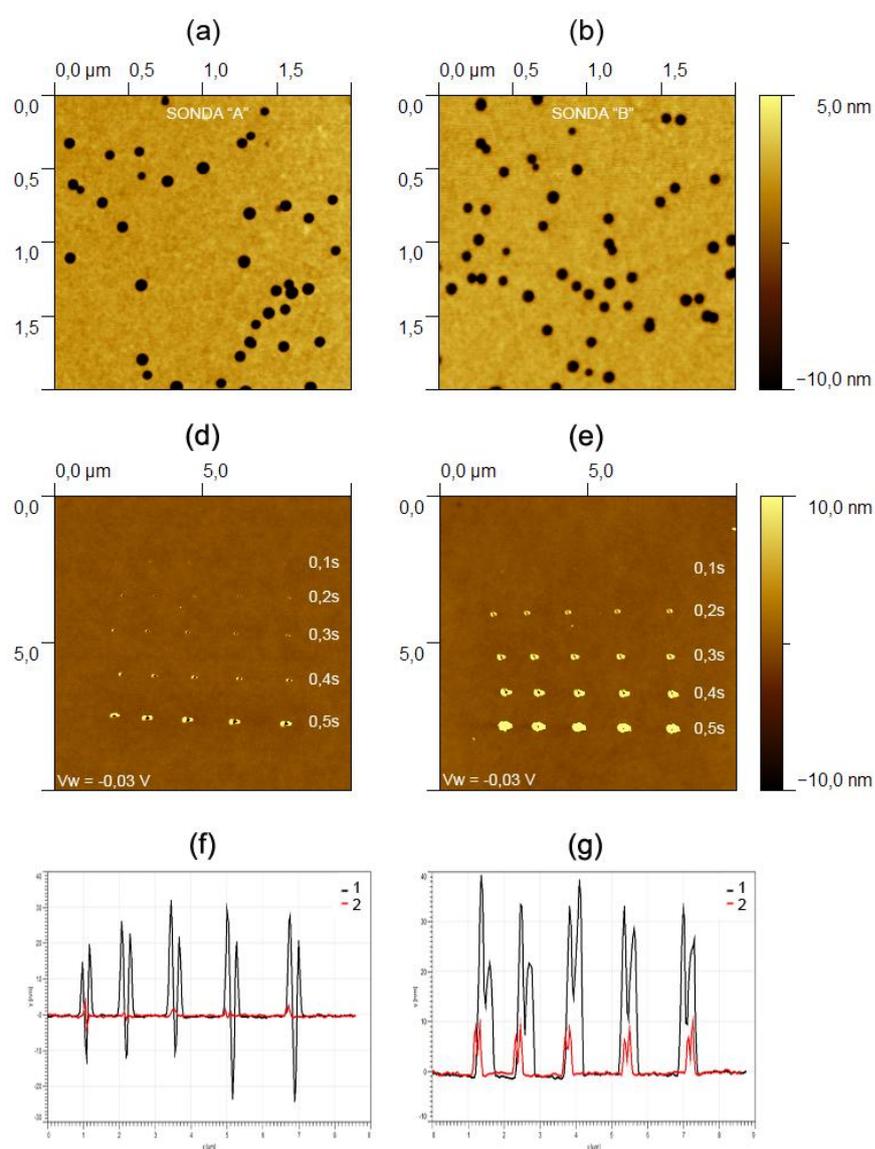


Figura 4.23 – Imagens de AFM de SiO_2 com nanoporos seguidas de imagens de indentações com suas respectivas seções transversais para duas sondas diferentes “A” e “B”. Em cada linha das matrizes 5x5 variou-se a pausa de 0,1s até 0,5s com *setpoint* fixo igual à -0,03V.

O gráfico da Figura 4.24 apresenta a variação da altura e do diâmetro externo das bordas em função da pausa para as duas sondas empregadas. Nesses gráficos podemos verificar que o PMMA respondeu de maneira similar ao processo de indentações com sondas diferentes, mas houve um aumento do tamanho das estruturas produzidas pela sonda “B” com relação à sonda “A”.

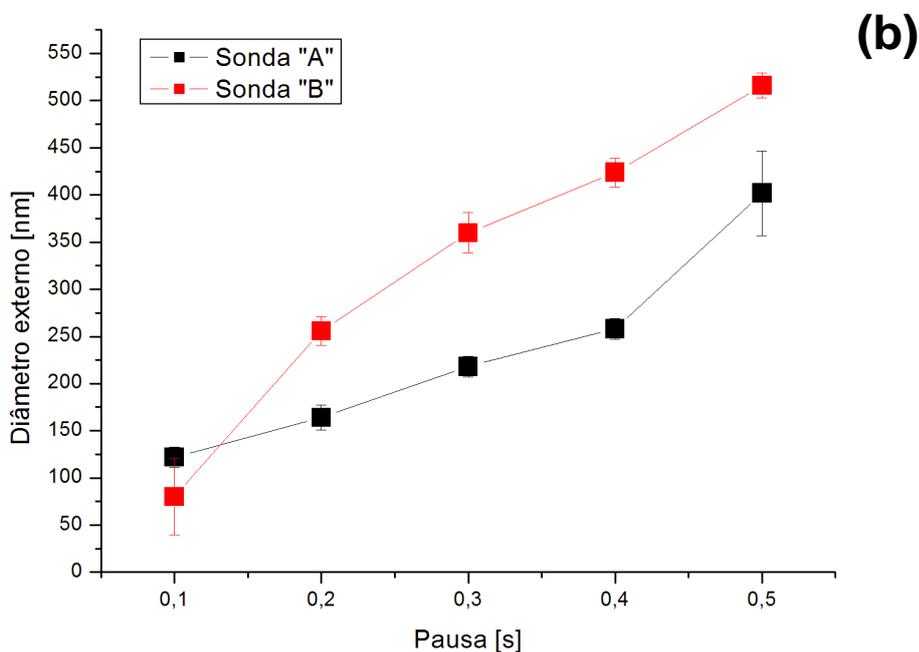
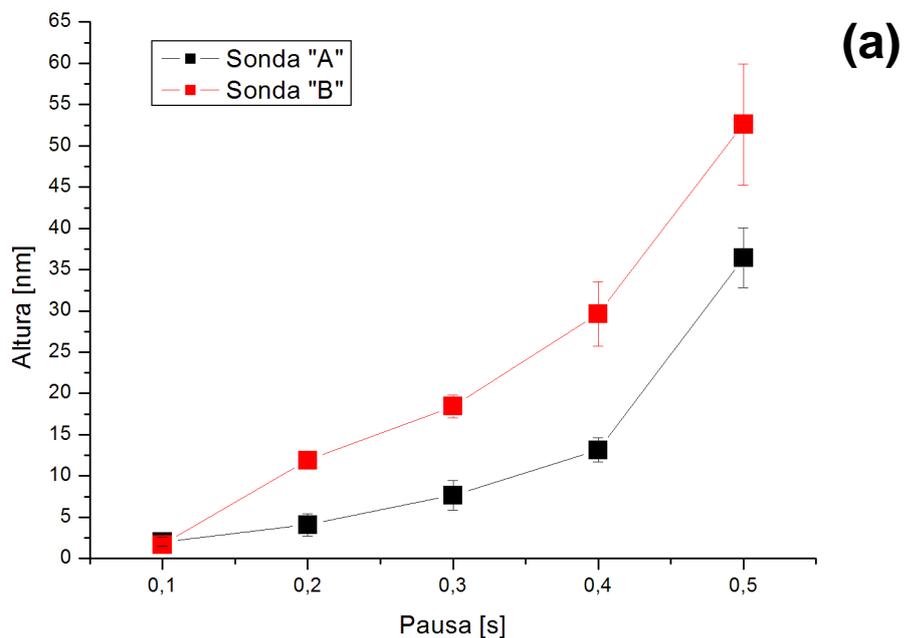


Figura 4.24 – Gráfico da (a) altura média das bordas em função da pausa e do (b) diâmetro externo médio das bordas em função da pausa quando duas sondas (“A” e “B”) diferentes são empregadas na nanoestruturação de superfícies. Em ambos variou-se a pausa de 0,1s até 0,5s e as indentações foram produzidas na superfície de PMMA com *setpoint* de indentação $V_w = -0,03V$.

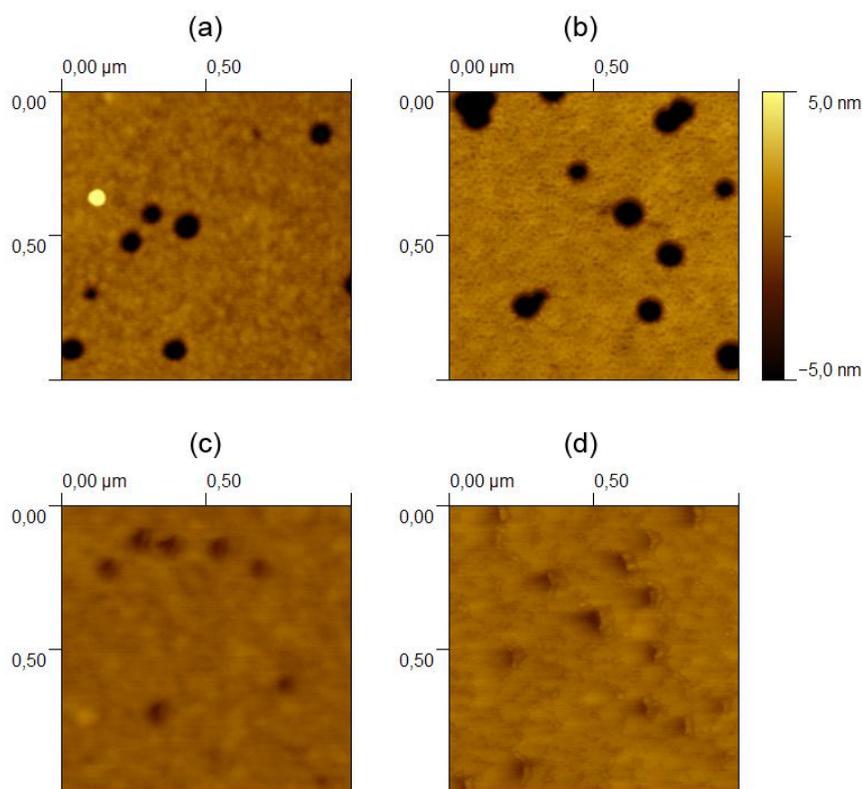


Figura 4.25 – Imagens de AFM que apresentam uma seqüência de degradação da sonda após alguns processos de nanoestruturação. (a) estado inicial. Imagem da amostra padrão após (b) um, (c) três e (d) cinco processos.

Além dos efeitos das sondas, uma das maiores dificuldades encontradas no desenvolvimento do presente trabalho foi a degradação das mesmas. Até que fossem encontrados os corretos parâmetros de operação, tanto no processo de aragem estática quanto no de aragem dinâmica, as sondas eram forçosamente deterioradas. A Figura 4.25 apresenta uma seqüência imagens de SiO_2 com nanoporosos na qual pode ser vista uma rápida degeneração de uma sonda. Na medida em que a ponta da sonda fica abaloada, a sua capacidade de penetrar nos poros diminui. Os fatores que influenciam na deterioração das sondas ainda não foram totalmente compreendidos, porém, verificou-se que uma excessiva interação da sonda com o substrato rígido das amostras provoca sua degradação prematura e

permanente.

No decorrer do presente trabalho, verificamos que a degradação permanente da sonda, durante os processos de aragem estática, ocorre com maior rapidez do que nos processo de aragem dinâmica. Isso pode ser visto na Figura 4.26 que apresenta uma seqüência de imagens de amostras padrões de SiO₂ com nanoporos. Mesmo após diversos processos de nanolitografia através da técnica de aragem dinâmica observa-se apenas uma pequena degradação da sonda. Ocasionalmente, após a nanoestruturação em superfícies poliméricas, observou-se uma queda na qualidade das imagens. Isso se deve, provavelmente, a adesão de partículas de resina à sonda do AFM. Este problema foi contornado aumentando a amplitude de oscilação da sonda por um fator de dez vezes durante alguns segundos (2s à 3s) ou mergulhando a sonda em uma solução de acetona.

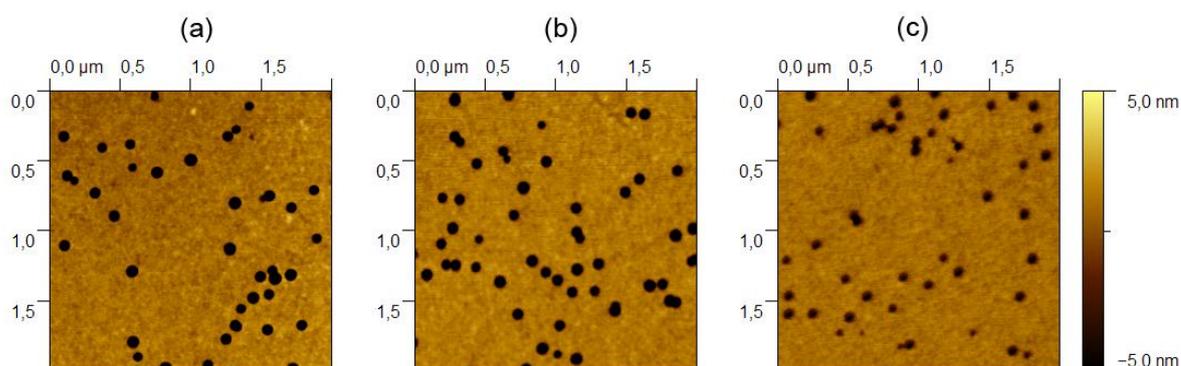


Figura 4.26 – Imagens de AFM que mostram a evolução da sonda após diversos processos de nanoestruturação, utilizando os parâmetros mínimos, para produzir indentações no modo de aragem dinâmica (a) após um, (b) após seis e (c) após vinte processos.

Outro fator a ser analisado é a reprodutibilidade dos padrões formados sob condições operacionais fixas. Para avaliar estes fatos utilizamos amostras de PMMA de 100nm de espessura. Diferentes partes do filme foram indentados, em seqüência,

utilizando a mesma sonda. A Figura 4.27 apresenta imagens de AFM das nanoestruturas induzidas pelo método de aragem dinâmica com pausas variando de 0,2s até 0,6s e *setpoint* de indentação fixado em $-0,02V$.

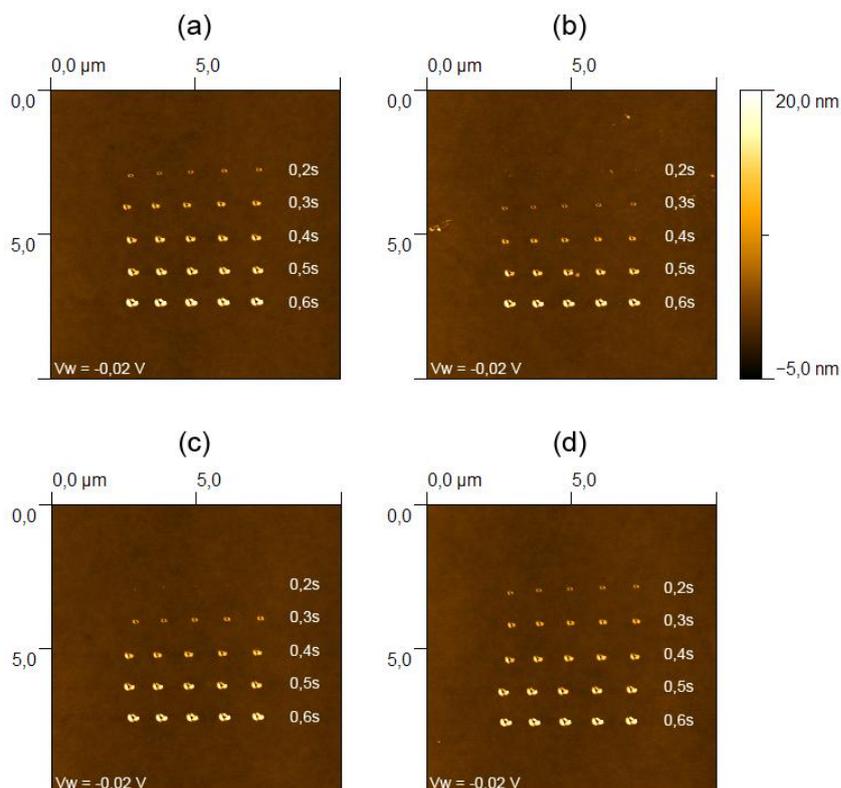


Figura 4.27 – Imagens de AFM da superfície de PMMA após processos de SPL no modo dinâmico feitos em seqüência e condições operacionais fixas. (a) Primeiro ciclo, (b) segundo ciclo, (c) terceiro ciclo e (d) quarto ciclo. Os valores de *setpoint* de indentação foram fixados em $V_w = -0,02V$. Em cada linha das matrizes 5x5 variou-se a pausa de 0,2s até 0,6s.

Para avaliar a reprodutibilidade do método medimos a altura média e o diâmetro externo médio das bordas. Os resultados estatísticos são apresentados nos gráficos da Figura 4.28. Nesses gráficos podemos verificar que existe uma grande variação na produção das nanoestruturas principalmente em pausas pequenas, mas essa diferença é mantida aproximadamente constante para pausas maiores, diminuindo assim as flutuações estatísticas.

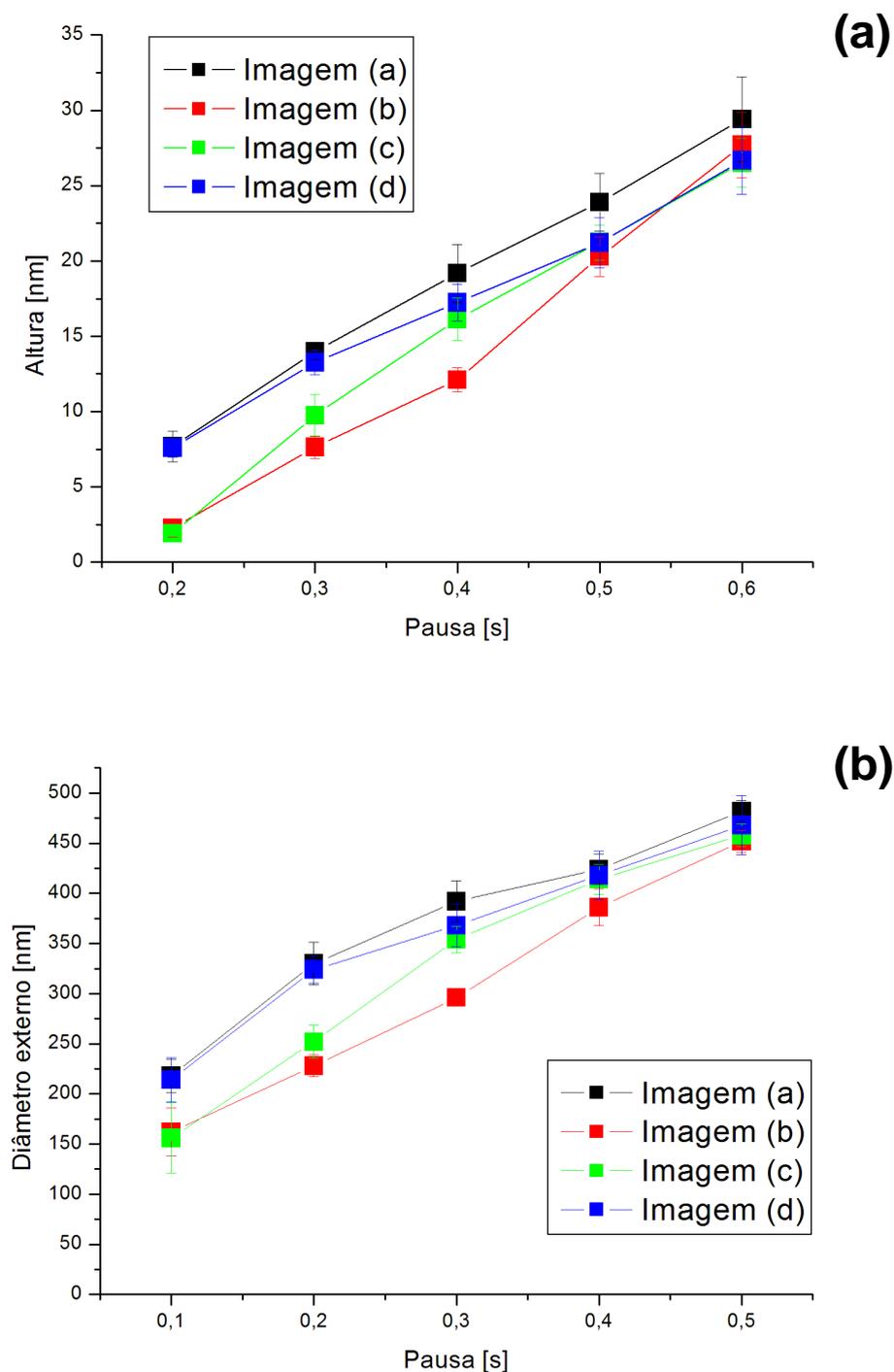


Figura 4.28 – Gráfico da (a) altura média das bordas em função da pausa e do (b) diâmetro externo médio das bordas em função da pausa. Os processos foram produzidos em seqüência com parâmetros operacionais fixos. Em ambos variou-se a pausa de 0,2s até 0,6s e as indentações foram produzidas na superfície de PMMA com *setpoint* de indentação $V_w = -0,02V$.

4.4 Outros efeitos instrumentais

4.4.1 Sistema de varredura (scanner)

Uma dificuldade enfrentada na indução mecânica de deformações é decorrente das não-linearidades dos sistemas de varredura (scanners) utilizados. Estas cerâmicas piezoelétricas são transdutores eletromecânicos e podem apresentar efeitos de histerese decorrentes dos ciclos de varreduras. Uma consequência das não-linearidades são distorções nos padrões produzidos. A Figura 4.29 ilustra estas distorções na produção de padrões em dois scanners diferentes (“E” e ”J”). Estas não-linearidades podem ser eventualmente corrigidas pela calibração do sistema de varredura, mas para garantir um deslocamento reprodutível do scanner, a partir de uma dada tensão aplicada, se faz necessário adicionar sistemas de controle externos ao AFM.

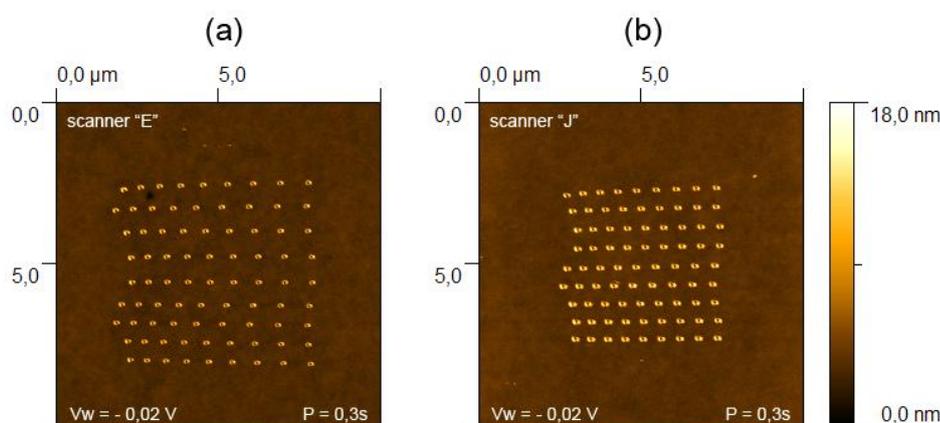


Figura 4.29 – Imagens de AFM ilustrando devido às não-linearidades dos scanners (a) “E” e (b) “J” na criação de nanoestruturas ordenadas

4.5 Aplicações

Alguns processos de litografia desenvolvidos no presente trabalho requerem a retirada da amostra do AFM para realização de processos de dissolução do polímero e limpeza. Para que os padrões litografados pudessem ser novamente visualizados no AFM, marcações grandes o suficiente foram realizadas manualmente com a ajuda de um bisturi de tal maneira que fossem visíveis ao microscópio óptico montado próximo ao AFM. A Figura 4.30 (a) apresenta uma dessas marcações em detalhes. Os procedimentos para nanoestruturação da superfície foram, então, sempre executados nas proximidades destas marcações de forma que, ao se fazer uma varredura de grande amplitude fosse possível vislumbrar as nanoestruturas, como mostra o destaque da Figura 4.30 (b).

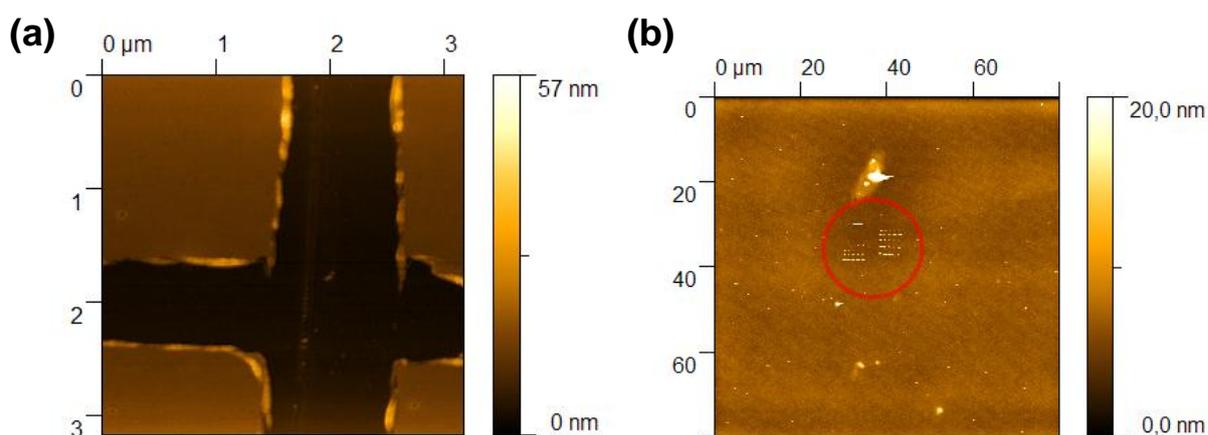


Figura 4.30 – Imagens de AFM apresentando (a) o detalhe das marcações de guia e (b) visualização das nanoestruturas em varreduras de grande amplitude.

4.5.1 Transferência de padrões

Em adição a nanoestruturação direta de materiais realizamos testes subseqüentes de litografia baseados na transferência dos padrões, gerados no AFM, através de deposição de filmes metálicos e ataques químicos seguidos de técnicas de *lift-off*. Para que a transferência dos padrões seja executada é necessário que os processos de SPL furem as resinas completamente, sem interagir muito com o substrato, pois isso pode provocar uma rápida degeneração da sonda.

No presente trabalho, induzimos mecanicamente deformações em diferentes superfícies poliméricas (PC e PMMA) de forma a expor, seletivamente, partes do substrato. Estes polímeros serviram como máscara para a deposição de ouro que, após o processo de *lift-off*, serviram como precursores (catalisadores) no processo de crescimento de nanofios de Óxido de Zinco (ZnO). Este semicondutor é o foco de muitas pesquisas devido a sua o potencial de poder ser aplicado na fabricação de diodos emissores de luz e sensores [77]. Um sistema de crescimento de nanofios está sendo montado no Instituto de Física pelo Dr. Daniel L. Baptista, que realizou os primeiros testes do sistema em amostras que estruturamos por SPL.

Na Figura 4.31a apresentamos uma imagem de microscopia eletrônica da máscara de resina criada e na Figura 4.31b mostramos a mesma máscara após o processo de deposição de ouro, antes do processo de *lift-off*. Infelizmente o processo de *lift-off* da resina falhou nesta amostra e não foi possível adicionar uma imagem final com os padrões transferidos.

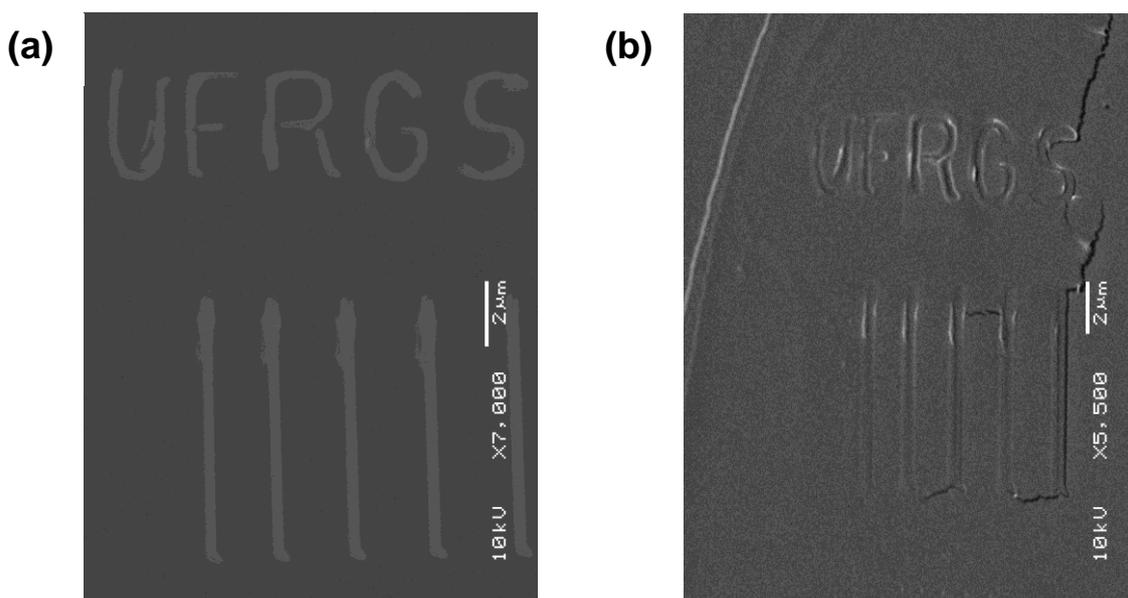


Figura 4.31 – Imagens de microscopia eletrônica de uma máscara criada pela técnica de aragem dinâmica (a) antes e (b) depois da deposição de ouro.

Outro processo praticado foi o de transferir padrões por ataques químicos. Utilizamos nesta etapa filmes finos de PC (com 30nm de espessura, depositados sobre substratos de SiO_2). Filmes finos de PMMA (com espessura de 10nm) também foram testados, mas não resistiram ao ataque com HF. Para fazer a transferência dos padrões, para o substrato de SiO_2 , colocamos uma gota de HF sobre a superfície da amostra nanoestruturada e deixamos o ataque ser realizado por aproximadamente 2min. Então a amostra foi enxaguada em água destilada. A Figura 4.32 apresenta a transferência parcial de padrões do tipo linha para o substrato.

Para contornar o problema com o processo de *lift-off* enfrentado anteriormente, decidiu-se por realizar um processo de litografia que envolvesse a transferência de padrões para o substrato por ataques químicos, seguido da deposição física de vapor do filme de ouro. Neste procedimento criamos diversos padrões na superfície de policarbonato de 30nm de espessura (depositados em substratos de SiO_2). Após os processos de SPL no modo dinâmico efetuamos o

ataque químico em solução de HF por aproximadamente 3min para criar sulcos de aproximadamente 100nm no óxido. Então, sem ainda retirar a camada de polímero, procedemos com a deposição de ouro e ao término deste processo fizemos o *lift-off* do polímero. Para provar que o ouro foi depositado nos padrões fez-se o crescimento de nanofios de óxido de zinco. A Figura 4.33a mostra uma imagem de microscopia ótica dos padrões transferidos para o óxido após a deposição de ouro. Na Figura 4.33b apresentamos uma imagem de microscopia eletrônica da mesma região onde os padrões foram desenhados, após o crescimento de nanofios. Podemos perceber que os nanofios cresceram somente nas partes onde havia ouro depositado validando o processo de transferência de padrões para outros substratos.

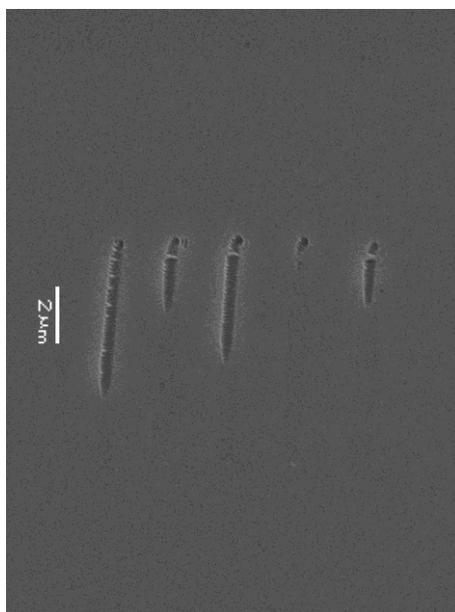


Figura 4.32 – Imagem de microscopia eletrônica, mostrando padrões transferidos parcialmente para o substrato.

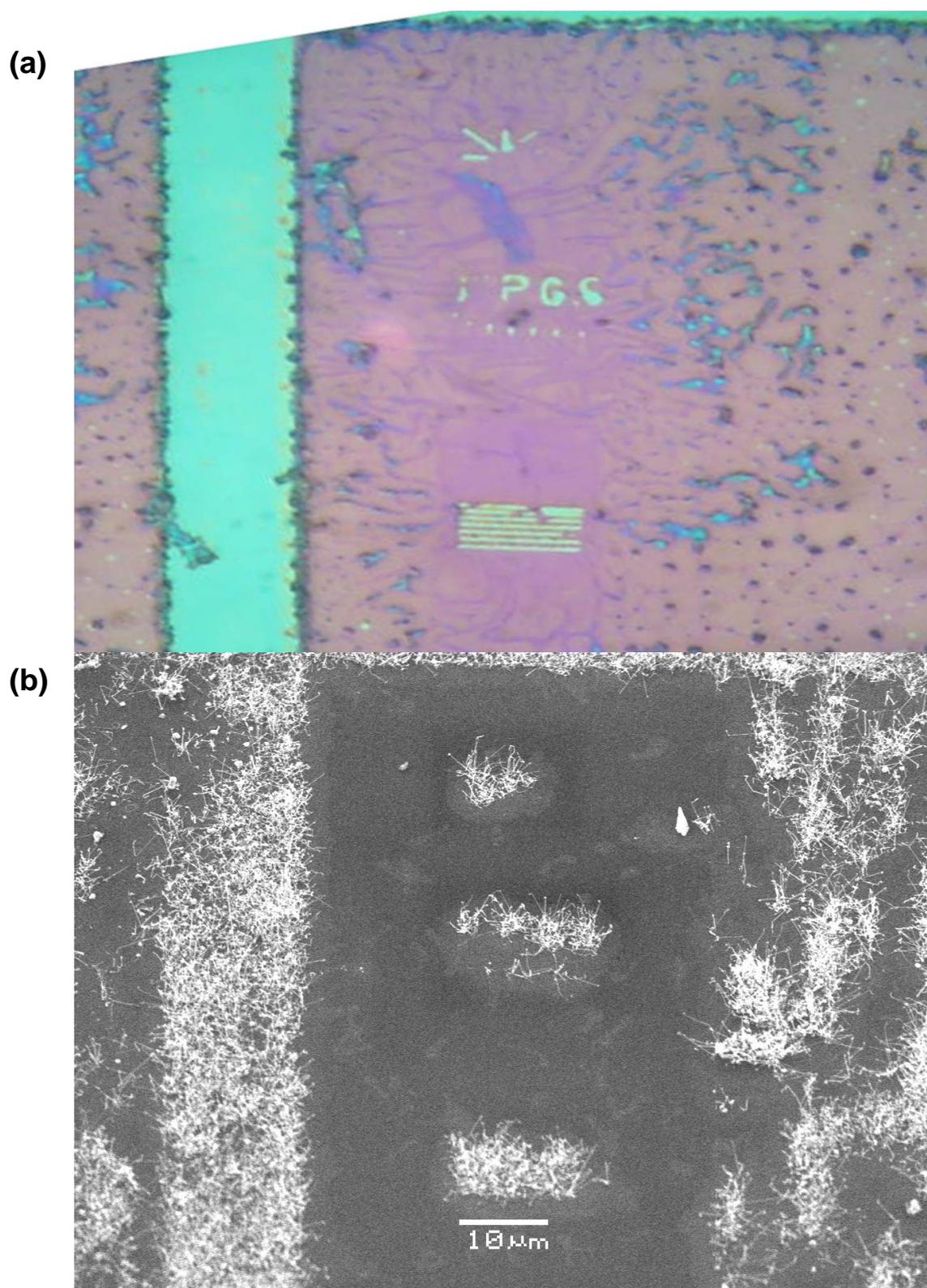


Figura 4.33 – (a) Imagem de microscopia ótica (b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura

5 CONCLUSÕES

Nesta dissertação, a nanoestruturação controlada de superfícies através das técnicas de aragem estática e aragem dinâmica foi analisada em um microscópio de força atômica. O estudo dos processos de nanolitografia incluiu a deposição de filmes finos (polímeros e metais) bem como uma análise da influência dos parâmetros operacionais envolvidos no processo de nanoestruturação. Observaram-se variações tanto da altura e diâmetro externo das bordas quanto da profundidade e do diâmetro efetivo das cavidades em função da pausa, do *setpoint* de indentação, da espessura do filme do tipo de material. Verificamos que o acúmulo de material na bordas dos furos, provenientes da região da cavidade é um fator limitante para a obtenção de resolução de ponto de linha elevada.

Na produção de linhas, pelo modo dinâmico, verificamos o comportamento “binário” do *setpoint* de escrita bem como a importância do ângulo com que a sonda interage com a superfície na forma de sulcos. Essa dependência aparenta estar associada a torções da haste durante o processo de SPL.

No modo de aragem estática, verificamos a influência de diferentes valores de *setpoint* de escrita na produção de linhas e furos. A produção de indentações em função da pausa também foi executada, onde foi possível verificar, que neste modo

as pausas necessárias são muito maiores que as utilizadas no modo dinâmico.

Analisamos também o desgaste das sondas durante os processos de SPL e verificou-se que uma excessiva interação da sonda com o substrato rígido das amostras provoca uma degradação prematura que pode, em alguns casos, ocasionar a quebra da haste. A reprodutibilidade dos padrões tipo furo formados sob condições operacionais fixas foi outro fator verificado. Avaliamos que existe uma grande variação dos tamanhos das estruturas em tempos de pausa pequenos, mas a diferença entre os resultados se manteve constante em pausas maiores, diminuindo as flutuações estatísticas.

Outro fator a ser levado em consideração é a tolerância dos sistemas baseados neste tipo de tecnologia, pois como verificado sondas com formatos diferentes irão produzir padrões distintos. As grandes vantagens dos métodos de nanoestruturação de superfícies por microscopia de força atômica estão na resolução, em princípio, nanométrica, no alto alinhamento e facilidade de reposicionamento, na disponibilidade de se obter imagens em tempo real da estruturas criadas e principalmente o baixo custo de produção e a simplicidade do processo.

O primeiro passo na utilização dessa tecnologia na Universidade foi dado, mas há ainda muito a ser feito. Como perspectivas futuras podemos sugerir a melhora da sistemática da influência dos parâmetros de controle na morfologia dos padrões, bem como da relação entre as propriedades dos materiais e a resposta à ação da sonda. Existem inúmeras possibilidades de se utilizar outros métodos de litografia de varredura por sonda além daqueles empregados no presente trabalho. Algumas limitações instrumentais podem ser melhoradas como, por exemplo, adicionar um controle externo capaz de realimentar dinamicamente o sistema de

varredura para compensar a não-linearidades dos scanners e a instalação de um sistema de tensão, bem como um estágio de aquecimento para amostras. Além de métodos de nanoestruturação induzida mecanicamente essa ferramenta permite a utilização de modos nanoestruturação induzidos eletricamente com isso podemos implementar métodos de litografia como o “Dip-Pen”.

Outros testes que podem ser feitos são de adicionar objetos de alta razão de aspecto à sonda do AFM. Podemos também tentar aumentar a rigidez das sondas depositando filmes finos de carbono amorfo, mas existe um compromisso com o diâmetro da sondas já que desejamos obter estruturas nanométricas. Além disso, podemos afiar e modificar as sondas através do bombardeamento com íons com o objetivo de obter sondas mais finas e mais resistentes à interação mecânica.

Ainda existem inúmeros desafios a serem enfrentados pelas litografias de varredura por sonda já que o seu entendimento ainda não é completo, pois este método de fabricação envolve processos físicos e químicos durante a interação entre a sonda e a amostra que são extremamente sensíveis aos procedimentos operacionais.

APÊNDICES

APÊNDICE A

A.1 Determinação da constante de mola do *cantilever*

Para fazer uma análise quantitativa das forças de interação entre a sonda e superfície é necessário determinar de maneira mais rigorosa a constante de mola da haste. Esta caracterização deve ser realizada, pois os dados fornecidos pelo fabricante são pouco precisos. O exame da sonda pode ser feita com auxílio do um microscópio ótico ou por microscopia de eletrônica de varredura e devemos medir parâmetros tais como largura, espessura e comprimento da haste. A constante de mola (k_N) da haste pode ser determinada a partir da seguinte equação:

$$k_N = \frac{E \cdot w \cdot t^3}{4 \cdot l^3} \quad (3)$$

onde E é o módulo de Young do material, w a largura, t a espessura e l o comprimento do *cantilever*.

A espessura t , da haste, pode ser determinada se o valor da frequência de ressonância (f) e a densidade de massa (ρ) da haste forem conhecidos, de acordo com equação abaixo:

$$t = \frac{6\pi \cdot f \cdot l \cdot \sqrt{\rho}}{\sqrt{5 \cdot E}} \quad (4)$$

A.2 Processo de calibração de força

A calibração da força de interação entre a sonda e a amostra é feita de maneira indireta medindo-se a deflexão da haste. Para proceder com a calibração devemos utilizar um substrato rígido como, por exemplo, SiO_2 . Além de ter o valor da constante de mola da haste também é necessário medir a sensibilidade (parâmetro do AFM). Os passos necessários para extrair o valor da sensibilidade podem ser encontrados no Capítulo 11 do Manual de Instruções do SPM.

Para iniciar este procedimento deve-se acessar a ícone *Force Mode* e então proceder com a aquisição das curvas de Força. Em cada curva de força o movimento do *scanner* é representado no eixo horizontal e a deflexão da haste no eixo vertical. A Figura 0.1 mostra uma típica curva de força entre sonda e superfície juntamente com os pontos de interação correspondentes.

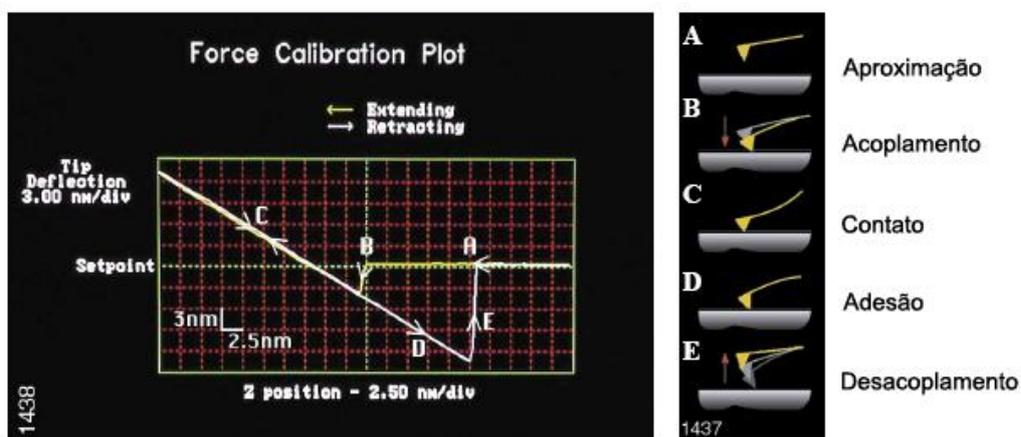


Figura 0.1 – Típica curva de força entre sonda e superfície juntamente com os pontos de interação correspondentes.

A curva de força mostra claramente a relação entre o e a deflexão da haste, porque o *setpoint* define o valor do sinal defletido através do sistema de realimentação. A curva de força pode ser usada para calcular a força nominal de contato entre a sonda e a superfície através da Lei de Hooke. Uma alternativa mais simples para calcular a força é diretamente através do gráfico (Figura 0.2) seguindo os seguintes passos:

1. Obter o valor da sensibilidade;
2. Trocar as unidades para o sistema métrico;
3. Contar as unidades verticais partindo do *setpoint* até o V_{CSmin} (número de unidades verticais entre o início e o fim da linha vermelha na Figura 0.2);
4. Multiplicar pela escala da deflexão (eixo vertical) e pela constante de mola k .

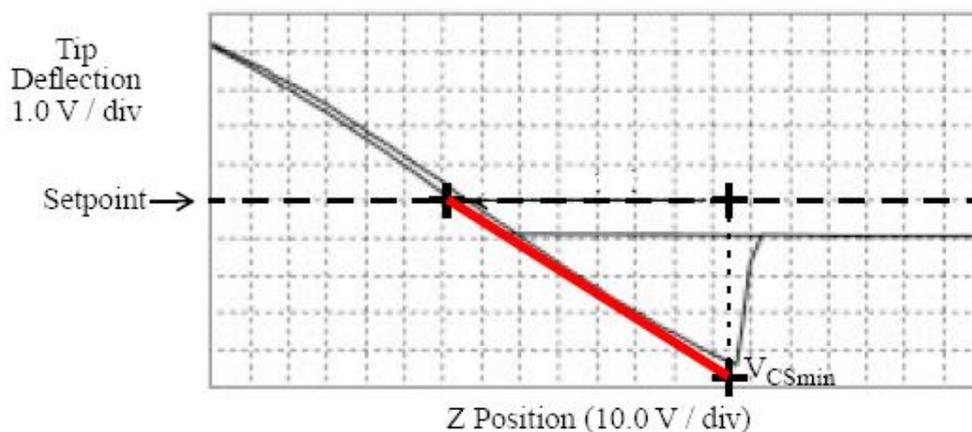


Figura 0.2 – Calculando a força de interação nominal entre sonda e superfície.

Através da aquisição de várias curvas de força é possível mapear o deslocamento do *cantilever* em função do *setpoint*. A Figura 0.3 apresenta o resultado da avaliação de diversas curvas de interação entre sonda e amostra, onde cada ponto representa uma única curva de força. Nele é possível perceber que existe uma dependência linear entre o *setpoint* e o deslocamento da haste. Caso se deseje obter a força nominal correspondente a cada *setpoint* basta multiplicar os valores do deslocamento pela constante de mola da haste. A Figura 0.4 mostra as forças envolvidas no processo de calibração em função do *setpoint* para duas constantes de mola diferentes ($k = 40 \text{ N/m}$ e $k = 50 \text{ N/m}$). Devido a dependência linear entre o deslocamento e o *setpoint* é possível extrapolar o gráfico das forças de interação entre sonda e superfície para valores onde a obtenção das curvas de força poderia causar dano ou, até mesmo, quebra sonda. A Figura 0.5 mostra o gráfico com ajuste linear extrapolando os valores da Força função do *setpoint*.

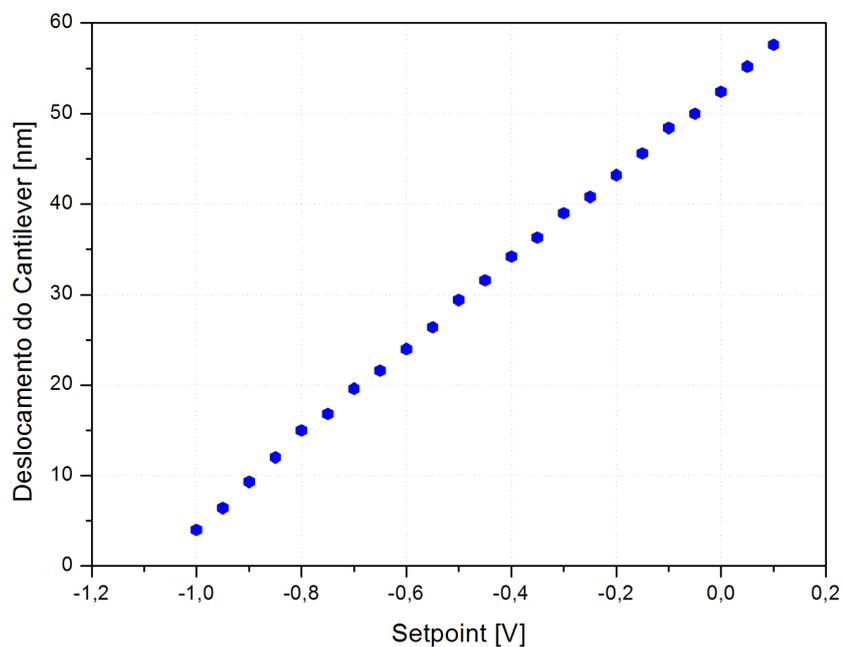


Figura 0.3 – Gráfico relacionando o deslocamento do *cantilever* em função do *Setpoint*.

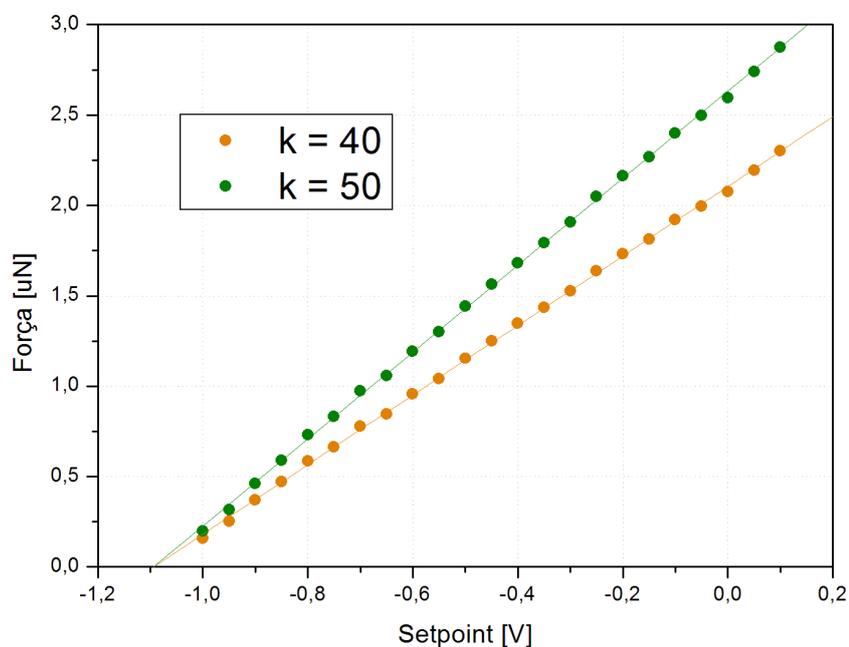


Figura 0.4 – Gráfico relacionado Força em função do *Setpoint*.

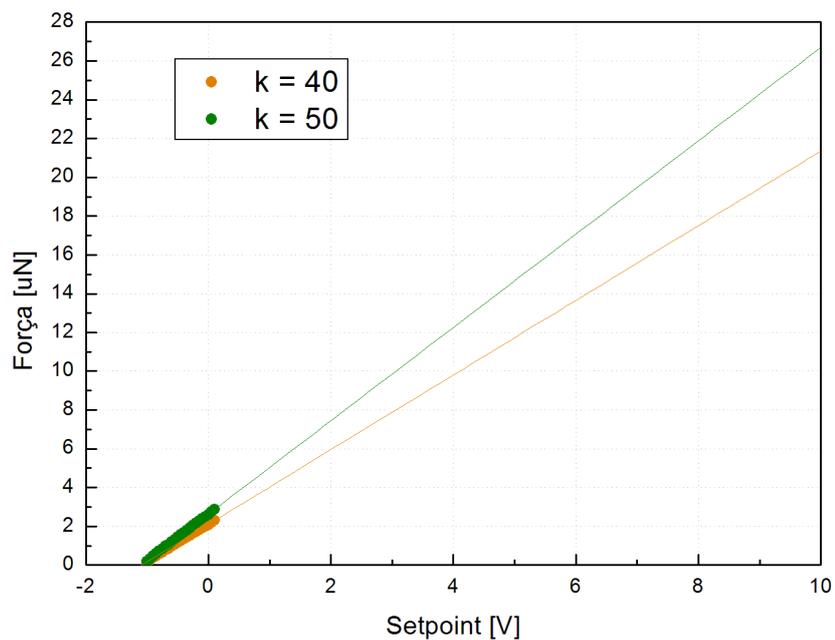


Figura 0.5 – Gráfico com ajuste linear extrapolando os valores da Força de interação entre sonda e amostra em função do *Setpoint*.

APÊNDICE B

B.1 LIN_ANGL.LTH

```
//scan size 10um
#include <litho.h>

double setpoint = 1.50;
double setwrite = -0.01;

double volts = 0;

double rate = 1;
double speed = 1;
double pause = 1;

void main() {
    volts = setwrite - setpoint;

    //zero grau
    LITHO_BEGIN
    LithoTranslate(1,0,rate);
    LithoSetSetpoint(volts);
    LithoPause(pause);
    LithoTranslate(3,0,speed);
    LithoPause(pause);
    LithoSetSetpoint(-volts);
    LithoPause(pause);
    LITHO_END

    //45 graus
    LITHO_BEGIN
    LithoTranslate(1,1,rate);
    LithoSetSetpoint(volts);
    LithoPause(pause);
    LithoTranslate(3,3,speed);
    LithoPause(pause);
    LithoSetSetpoint(-volts);
    LithoPause(pause);
    LITHO_END

    //90 graus
    LITHO_BEGIN
    LithoTranslate(0,1,rate);
    LithoSetSetpoint(volts);
    LithoPause(pause);
    LithoTranslate(0,3,speed);
```

```
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);
LITHO_END

//135 graus
LITHO_BEGIN
LithoTranslate(-1,1,rate);
LithoSetSetpoint(volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(-3,3,speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);
LITHO_END

//180 graus
LITHO_BEGIN
LithoTranslate(-1,0,rate);
LithoSetSetpoint(volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(-3,0,speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);
LITHO_END

//225 graus
LITHO_BEGIN
LithoTranslate(-1,-1,rate);
LithoSetSetpoint(volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(-3,-3,speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);
LITHO_END

//270 graus
LITHO_BEGIN
LithoTranslate(0,-1,rate);
LithoSetSetpoint(volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0,-3,speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);
LITHO_END

//315 graus
LITHO_BEGIN
LithoTranslate(1,-1,rate);
LithoSetSetpoint(volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(3,-3,speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);
LITHO_END
```

B.2 UFRGS.LTH

```

//unidade metrica - microns
//unidade temporal - segundos
//scan size = a definir
//scan rate = 1Hz
#include <litho.h>

double setpoint = 1.00; //setpoint no software do afm - Tapping = positivo
double setwrite = -0.01; //tensao de identacao

double tr = 0; //treshold - compensar valores mostrados no display do afm
double trinc = 1; //incremento de tr

double volts = 0; //definido no inicio da main - pode ser alterado no decorrer
do programa

double pause = 1; //pause normal do programa
double speed = 1; //velocidade de translacao da sonda

double h; //altura das letras
double w; //largura das letras
double s; //espacamento entre as letras

void main()
{
LITHO_BEGIN //macro de inicio da litografia

volts = setwrite - setpoint - tr; //definido setpoint inicial

h = 3;
w = 0.5*h;
s = 0.25*h;

LithoTranslate(-(2.5*w + 2*s), 0.5*h, speed); //move-se para a posicao inicial

// U
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0, -0.75*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.25*w, -0.25*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.5*w, 0, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.25*w, 0.25*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0, 0.75*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);

```

```

LithoTranslate(s, 0, speed);

// F
LithoPause(pause);
LithoTranslate(w, 0, speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(-w, 0, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0, -h, speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0, 0.5*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.5*w, 0, speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate((0.5*w+s), 0.5*h, speed);

// R
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0, -h, speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0, h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.75*w, 0, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.25*w, -0.125*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0, -0.25*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(-0.25*w, -0.125*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(-0.75*w, 0, speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.75*w, 0, speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.25*w, -0.5*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(s, h, speed);

// G
LithoPause(pause);
LithoTranslate(w, -0.25*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(volts);

```

```

LithoPause(pause);
LithoTranslate(-0.25*w, 0.25*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(-0.5*w, 0, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(-0.25*w, -0.25*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0, -0.5*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.25*w, -0.25*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.5*w, 0, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.25*w, 0.25*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0, 0.25*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.5*w, 0, speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(s+0.5*w, 0.5*h, speed);

// S
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0, -0.875*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.25*w, -0.125*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.5*w, 0, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.25*w, 0.125*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0, 0.25*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(-0.25*w, 0.125*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(-0.5*w, 0, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(-0.25*w, 0.125*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0, 0.25*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.25*w, 0.125*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.5*w, 0, speed);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0.25*w, -0.125*h, speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(s, 0.125*h, speed);

LITHO_END //macro de fim da litografia
}

```

B.3 LINHAS.LTH

```

//scan size a definir dependendo do numero de linhas e da distancia entre elas
//scan rate = 1Hz
#include <litho.h>

double setpoint = 1.50;          //setpoint no software
double setwrite = -0.01;        //tensao de identacao

double tr = 0;                  //treshold
double trinc = 0.01;           //incremento de tr

double volts = 0;               //definido no inicio da main - pode ser alterado no
                                //decorrer do programa

double pulsepause = 1;         //pausa para fazer o furo - inicial - pode ser alterado
double pauseinc = 0.1;         //incremento da pulsepause

double L = 7;                   //numero de linhas

double pause = 1;               //pause normal do programa
double speed = 5;               //velocidade de translacao da sonda
double dist = 1;                //distancia entre os linhas
double comprimento = 14;       //comprimento das linhas

int x,y;                         //indices para os lacos for
double sx = 3;                  // IMPORTANTE translacao inicial - onde os furos irao
                                //iniciar no eixo x
double sy = 7;                  // IMPORTANTE translacao inicial - onde os furos irao
                                //iniciar no eixo y

void transx();
void traco();

void main() {

    //linhas
    LITHO_BEGIN                  //macro de inicio da litografia
    volts = setwrite - setpoint - tr;          //definido setpoint inicial
    LithoTranslate(-sx,sy,speed);             //alteracao da referencia inicial
    LithoPause(pause);
    traco();

    for(x=1;x<L;x++)              //for para linhas
    {
        //tr = tr + trinc;          //caso se deseje alterar tr para identacoes
        //volts = setwrite - setpoint - tr;          //definido setpoint inicial
        transx();
        traco();
    }
    LITHO_END                      //macro de fim da litografia
}

```

```

void transx() {
LithoTranslate(dist,comprimento,speed);
LithoPause(pause);
}

void traco() {
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(volts);
LithoPause(pause);
LithoTranslate(0,-comprimento,speed);
LithoPause(pause);
LithoSetSetpoint(-volts);
LithoPause(pause);
}

```

B.4 FUROS.LTH

```

//scan size a definir dependendo do numero de identacoes e da distancia entre eles
//scan rate = 1Hz
#include <litho.h>

double setpoint = 1.50;          //setpoint no software
double setwrite = -0.01;        //tensao de identacao

double tr = 0;                  //treshold-variável para alterar indiretamente volts
double trinc = 0.01;           //incremento de tr

double volts = 0;               //definido no inicio da main - pode ser alterado no
                                decorrer do programa

double pulsepause = 1;         //pausa para fazer o furo - inicial - pode ser alterado
double pauseinc = 0.1;         //incremento da pulsepause

double M = 5;                   //indice da matriz - LINHA
double N = 5;                   //indice da matriz - COLUNA

double pause = 0.5;            //pause normal do programa
double speed = 1;              //velocidade de translacao da sonda
double dist = 1;               //distancia entre os furos

int x,y;                        //indices para os lacos for - TAMANHO DAS MATRIZES

double sx = 2;                 // IMPORTANTE translacao inicial - onde os furos irao
                                iniciar no eixo x
double sy = 2;                 // IMPORTANTE translacao inicial - onde os furos irao
                                iniciar no eixo y

void transx();
void ponto();

```

```

void main()
{
for(y=M;y>0;y--)      //for para linhas
{
    //linhas
    LITHO_BEGIN      //macro de inicio da litografia

    //tr = tr + trinc;      //caso se deseje alterar tr para identacoes
    volts = setwrite - setpoint - tr;      //definido setpoint inicial
    //pulsepause = pulsepause + pauseinc;

    LithoTranslate(-sx,sy,speed);      //alteracao da referencia inicial
    LithoPause(pause);
    ponto();

    sy = sy - dist;      //preve mudanca de linha
    volts = 0;      //redefine volts para funcao ponto

    for(x=1;x<N;x++)      //for para colunas
    {
        transx();
        ponto();
    }

    //volts = volts + b;      //caso se deseje definir um novo setpoint
    //tr = tr + trinc;      //caso se deseje alterar tr para identacoes
    //pulsepause = pulsepause + pauseinc;      //caso se deseje definir uma
                                                nova pulsepause

    LithoPause(pause);

    LITHO_END      //macro de fim da litografia
}
}

void transx()
{
LithoTranslate(dist,0,speed);
LithoPause(pause);
}

void ponto()
{
LithoPulseSetpoint(volts,pulsepause);
LithoPause(pause);
}

```

APÊNDICE C

C.1 Rotinas para operação em modo de aragem estática

Os passos utilizados na preparação do SPM de forma a deixá-lo habilitado para a execução das rotinas de estruturação no modo de contato são apresentados a seguir:

1. Colocar o equipamento em operação no modo de contato intermitente (verificar se a chave seletora na base do AFM e programa de controle estão configurados em *Tapping*);
2. Iniciar o processo acoplamento – com o objetivo de deixar a sonda o mais próximo possível da superfície – em seguida desacoplar;
3. Colocar o equipamento para operar no modo de contato (alterando a chave seletora e o programa de controle para *Contact*);
4. Ajustar os valores, lidos pelo foto-detector, através dos parafusos de ajuste do fotodiodo de forma que o display superior apresente números (negativos) que oscilem de -1 até -1,1 Volts, e o display imediatamente abaixo indique valores próximo a Zero.
5. Verificar se o parâmetro *scan size* é maior ou igual à região que se deseja estruturar, pois qualquer macro que exceda os limites definidos por este parâmetro irá abortar o processo de litografia.
6. Desabilitar a parâmetro *slow scan axis* e Fixar o *scan rate* em 1 Hz;

7. Alterar o Setpoint no programa de controle do AFM valores (negativos) entre -0,800 e -0,900 Volts. Isto irá propiciar um acoplamento, no modo de contato, bastante sutil de forma a garantir a integridade da superfície a ser nanoestruturada;
8. Efetuar o acoplamento;
9. Inicializar o modo de nanolitografia através do menu *NanoScript*, carregar a macro desejada e executá-la através do comando "RUN" (disponível na barra de ferramentas). Após a conclusão do processo de nanolitografia através do *NanoScript* o AFM irá retornar ao modo de contato;
10. Devemos então desacoplar a sonda da superfície e alterar o modo de operação para *Tapping*. Assim pode-se proceder com a aquisição de imagens da superfície nanoestruturada.

C.2 Rotinas para operação em modo de aragem dinâmica

O processo de estruturação de materiais por microscopia de força atômica através do modo de contato intermitente consiste nas seguintes etapas:

1. Colocar o equipamento em operação no modo de contato intermitente (verificar se a chave seletora na base do AFM e programa de controle estão configurados em *Tapping*);
2. Iniciar o processo acoplamento;
3. Verificar se o parâmetro *scan size* é maior ou igual à região que se deseja estruturar, pois qualquer macro que exceda os limites definidos por este

parâmetro irá abortar o processo de litografia.

4. Desabilitar a parâmetro *slow scan axis* e Fixar o *scan rate* em 1 Hz;
5. Inicializar o modo de nanolitografia através do menu *NanoScript*, carregar a macro desejada e executá-la através do comando “RUN” (disponível na barra de ferramentas). Após a conclusão do processo de nanolitografia através do *NanoScript* o AFM irá retornar ao modo de contato intermitente e já estará preparado para proceder com a aquisição de imagens da superfície.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Edição especial de *Scientific American*, 2001 e MRS Symposium Proceedings 380 (1995) – Materials Fabrication and Patterning at the Nanoscale.
- [2] National Nanotechnology Initiative, USA.
- [3] C. BAUR et al., *Nanotechnology*, v. 9, p. 360, 1998.
- [4] H. GOBEL E P. VON BLANCKENHAGEN, *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 13, p. 1247, 1995.
- [5] R. MAGNO AND B. R. BENNETT, *Appl. Phys. Lett.*, v. 70, p. 1855, 1997.
- [6] L. L. SOHN AND R. L. WILLETT, *Appl. Phys. Lett.*, v. 67, p. 1552, 1995.
- [7] B. KLEHN AND U. KUNZE, *J. Appl. Phys.*, v. 85, p. 3897, 1999.
- [8] J. A. DAGATA, J. SCHNEIR, H. H. HARARY, C. J. EVANS, M. T. POSTEK E J. BENNETT, *Appl. Phys. Lett.*, v. 56, p. 2001, 1990.
- [9] B. LEGRAND E D. STIEVENARD, *Appl. Phys. Lett.*, v. 74, p. 4049, 1999.
- [10] C. A. MIRKIN, S. HONG E L. DEMERS, *Chemphyschem.*, v. 2, p. 37, 2001.
- [11] R. D. PINER, J. ZHU, F. XU, S. HONG E C. A. MIRKIN, *Science*, v. 283, p. 661, 1999.
- [12] S. Y. JANG, M. MARQUEZ, AND G. A. SOTZING, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 126, p. 9476, 2004.
- [13] M. WENDEL, et al, *Superlattices Microstruct.*, v. 20, p. 349, 1996.
- [14] C. F. QUATE, *Suf. Sci.*, v. 386, p. 259, 1997.

- [15] R. M. NYFFENEGGER E R. M. PENNER, *Chem. Rev.*, v. 97, p. 1195, 1997.
- [16] WASER, R. (ed.), *Nanoelectronics and Information Technology*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
- [17] PAPALÉO, R.M., FARENZENA, L.S., DE ARAÚJO, M.A., LIVI, R.P., ALURRALDE, M., BERMUDEZ, G., *Nucl. Instr. and Meth. B* 148 (1999) 126.
- [18] REIMANN, C.T., *Nucl. Instr. And Meth. B* 95 (1995) 181.
- [19] VETTIGER, P. AND BINNIG, G., The nanodrive project, *Scientific American*, Janeiro, 2003.
- [20] IJIMA, S. AND T. ICHIHASHI, *Nature*, v. 363, p. 603-605, 1993.
- [21] HUANG, M.H., et al., *Science*, v. 292, p. 1897-1899, 2001.
- [22] TERSOFF, J., C. TEICHERT, AND M.G. LAGALLY, *Physical Review Letters*, v. 76, p. 1675, 1996.
- [23] RAO, C. N. R., *Progress in Solid State Chemistry*, v. 31, p. 5, 2003.
- [24] XIA. Y. *et al.* Nanomaterials for advanced Applications. *Adv. Matter.*, v. 15, p. 353, 2003.
- [25] D. CROUSE, YU-HWA LO, A. E. MILLER, M. CROUSE, *Applied Physics Letters*, v. 76, p. 49-51, 2000.
- [26] S.M. SZE, *Semiconductor Devices - Physics and Technology*, John Wiley & Sons.
- [27] H. I. SMITH, M. L. SCHATTENBURG, *IBM Journal of Research and Development*, v. 37, n. 3, p. 319, 1993.
- [28] C. W. GWYN, R. STULEN, D. SWEENEY, AND D. ATTWOOD, *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 16, p. 3142, 1998.
- [29] R. H. STULEN, D. W. SWEENEY, *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, v. 35, p. 694, 1999.
- [30] D. P. KERN, P. J. HOUZEGO, P. J. COANE, AND T. H. P. CHANG, *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 1, p. 1096, 1983.
- [31] Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining, *MRS Bulletin*, v. 32, n. 5, 2007.

- [32] A. KUMAR AND G. M. WHITESIDES, *Appl. Phys. Lett.*, v. 63, p. 2002, 1993.
- [33] Y.-L. LOO, R. L. WILLETT, K. W. BALDWIN, AND J. A. ROGERS, *Appl. Phys. Lett.*, v. 81, p. 562, 2002.
- [34] S. Y. CHOU, P. R. KRAUSS, E. P. J. RENSTROM, *Appl. Phys. Lett.*, v. 67, p. 3114, 1995.
- [35] S. Y. CHOU, P. R. KRAUSS, W. ZHANG, L. GUO, E. L. ZHUANG, *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 15, p. 2897, 1997.
- [36] J. HAISMA, M. VERHEIJEN, AND K. VAN DEN HEUVEL, *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 14, p. 4124, 1996.
- [37] M. OKAI, S. TSUJI, N. CHINONE, AND T. HARADA, *Appl. Phys. Lett.*, v. 55, p. 415, 1989.
- [38] E. S. SNOW, P. M. CAMPBELL, *Appl. Phys. Lett.*, v. 64, p. 1932, 1994.
- [39] K. WILDER, C. F. QUATE, B. SINGH AND D. F. KYSER, *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 16, p. 3864, 1998.
- [40] A. A. TSENG, A. NOTARGIACOMO e T. P. CHEN, *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 23, p. 877, 2005.
- [41] H. J. MAMIN, *Appl. Phys. Lett.*, v. 69, p. 433, 1996.
- [42] P. VETTIGER, G. CROSS, M. DESPONT, U. DRECHSLER, U. DURIG, B. GOTSMANN, W. HABERLE, M. A. LANTZ, H. E. ROTHUIZEN, R. STUTZ, G. BINNIG, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, v. 1, p. 39, 2002.
- [43] W.P. KING, T.W. KENNY, K.E. GOODSON, G. CROSS, M. DESPONT, U. DURIG, H. ROTHUIZEN, G.K. BINNIG, P. VETTIGER, *Appl. Phys. Lett.*, v. 78, p. 1300, 2001.
- [44] M. HINZ, A. KLEINER, S. HILD, O. MARTI, U. DURIG, B. GOTSMANN, U. DRECHSLER, T. R. ALBRECHT, P. VETTIGER, *European Polymer Journal*, v. 40, p. 957, 2004.
- [45] A. MAJUMDAR, P. I. ODEN, J. P. CARREJO, L. A. NAGAHARA, J. J. GRAHAM, J. ALEXANDER, *Appl. Phys. Lett.*, v. 61, p. 2293, 1992.
- [46] K. WILDER, C. F. QUATE, D. ADDERTON, R. BERNSTEIN, V. ELINGS, *Appl. Phys. Lett.*, v. 73, p. 2527, 1998.
- [47] M. ISHIBASHI, S. HEIKE, H. KAJIYAMA, Y. WADA, T. HASHIZUME, *Appl. Phys. Lett.*, v. 72, p. 1581, 1998.

- [48] S. W. PARK, H. T. SOH, C. F. QUATE, S.-I. PARK, *Appl. Phys. Lett.*, v. 16, p. 2415, 1995.
- [49] T. SHIOKAWA, Y. AOYAGI, M. SHIGENO, S. NAMBA, *Appl. Phys. Lett.*, v. 72, p. 2481, 1998.
- [50] R. NEMUTUDI, N. J. CURSON, N. J. APPELYARD, D. A. RITCHIE, G. A. C. JONES, *Microelectron. Eng.* 57–58, p. 967, 2001.
- [51] A. A. TSENG AND A. NOTARGIACOMO, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, v. 5, p. 683, 2005.
- [52] P. AVOURIS, T. HERTEL, R. MARTEL, *Appl. Phys. Lett.*, v. 71, p. 285, 1997.
- [53] F. PÉREZ-MURANO, K. BIRKELUND, K. MORIMOTO, J. A. DAGATA, *Appl. Phys. Lett.*, v. 75, p. 199, 1999.
- [54] D. WANG, L. TSAU, K. L. WANG, P. CHOW, *Appl. Phys. Lett.*, v. 67, p. 1295, 1995.
- [55] E. S. SNOW, D. PARK, P. M. CAMPBELL, *Appl. Phys. Lett.*, v. 69, p. 269, 1996.
- [56] P. AVOURIS, R. MARTEL, T. HERTEL, R. L. SANDSTROM, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, v. 66, p. S659, 1998.
- [57] U. F. KEYSER, H. W. SCHUMACHER, U. ZEITLER, R. J. HAUG, K. EBERL, *Appl. Phys. Lett.*, v. 76, p. 457, 2000.
- [58] K. MATSUMOTO, Y. GOTOH, T. MAEDA, J. A. DAGATA, J. S. HARRIS, *Appl. Phys. Lett.*, v. 76, p. 239, 2000.
- [59] R. D. PINER, J. ZHU, F. XU, S. HONG, C. A. MIRKIN, *Science*, v. 283, p. 661, 1999.
- [60] D. BULLEN, S. W. CHUNG, X. F. WANG, J. ZOU, C. A. MIRKIN, C. LIU, *Appl. Phys. Lett.*, v. 84, p. 789, 2004.
- [61] MIRKIN, C. A.; HONG, S.; DEMERS. L. M., *ChemPhysChem.*, v. 2, p 37, 2001.
- [62] DEMERS, L. M.; MIRKIN, C. A., *Angew.Chem. Int. Ed.*, v. 40, p. 3071, 2001.
- [63] ZHANG, H.; CHUNG, S.-W.; MIRKIN, C. A., *Nano. Lett.*, v. 3, p. 43, 2003.

- [64] L.A. PORTER, A.E. RIBBE, AND J.M. BURIK, *Nano Letters*, v. 3, p. 1043-1047, 2003.
- [65] H. W. SCHMACHER, U. F. KAYSER, U. ZEITLER, AND R. J. HAUG, *Appl. Phys. Lett.*, v. 75, p. 1107, 1999.
- [66] B. IRMER, R. H. BLICK, F. SIMMEL, W. GÖDEL, H. LORENZ, AND J. P. KOTTHAUS, *Appl. Phys. Lett.*, v. 73, p. 2051, 1998.
- [67] S. HU, A. HAMIDI, S. ALTMAYER, T. KÖSTER, B. SPANGENBERG, H. KURZ, *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 16, p. 2822, 1998.
- [68] B. CAPPELLA, H. STURM, AND S. M. WEIDNER, *Polymer*, v. 43, p. 4461-4466, 2002.
- [69] V. BOUCHIAT, D. ESTEVE, *Appl. Phys. Lett.*, v. 69, p. 3098, 1996.
- [70] D. DRECHSLER, A. KARBACH, H. FUCHS, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 66, p. S825-S829, 1998.
- [71] K. MIYAKE, N. SATOMI, S. SASAKI, *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 3, 2006.
- [72] X.N. XIE, H.J. CHUNG, C.H. SOW, AND A.T.S. WEE, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 54, p. 1-48, 2006.
- [73] M. WENDEL, S. KÜHN, H. LORENZ, J. P. KOTTHAUS, M. HOLLAND, *Appl. Phys. Lett.*, v. 65, p. 1775, 1994.
- [74] B. CAPPELLA, H. STURM, S.M. WEIDNER, *Polymer*, v. 43, p. 4461, 2002.
- [75] T. A. JUNG, A. MOSER, H. J. HUG, D. BRODBECK, R. HOFER, H. R. HIDBER, AND U. D. SCHWARZ, *Ultramicroscopy*, v. 42, p. 1446, 1992.
- [76] C. K. HYON, S. C. CHOI, S.W. HWANG, D. AHN, Y. KIM, E. K. KIM, *Appl. Phys. Lett.*, v. 75, p. 292, 1999.
- [77] S. H. Dalal, D. L. Baptista, K. B. K. Teo, R. G. Lacerda, D. A. Jefferson, W. I. Milne, *Nanotechnology*, v. 17, p. 4811–4818, 2006.