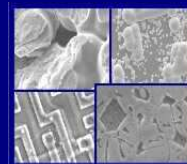




**PUCRS**

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



**PGETEMA**

**PROCESSAMENTO DE MOLDES MICRO- E NANOESTRUTURADOS  
PARA O CRESCIMENTO DE NANOFIOS POR MEIO DE LITOGRAFIA  
DE VARREDURA POR SONDA**

**LUIZ GUSTAVO DE MOURA DA SILVA BARBOSA**

LICENCIADO EM FÍSICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA  
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

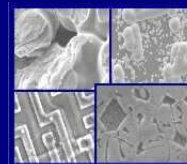
**Agosto, 2009**



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

**PROCESSAMENTO DE MOLDES MICRO- E NANOESTRUTURADOS  
PARA O CRESCIMENTO DE NANOFIOS POR MEIO DE LITOGRAFIA  
DE VARREDURA POR SONDA**

**LUIZ GUSTAVO DE MOURA DA SILVA BARBOSA**

LICENCIADO EM FÍSICA

ORIENTADOR: PROF. Dr. RICARDO MEURER PAPALÉO

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. DANIEL LORSCHETTER BAPTISTA

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Agosto, 2009**

Esta conexão  
entre todas as coisas criadas  
faz com que cada substância simples  
tenha relações que expressam todas as outras,  
e, conseqüentemente,  
que cada substância simples  
seja um espelho vivo perpétuo do universo.  
Do mesmo modo como uma mesma cidade  
vista a partir de ângulos diferentes  
parece ser totalmente diferente  
e, por assim dizer, ter se multiplicado de vários ângulos,  
da mesma maneira  
acontece que,  
por causa da profusão infinita de substâncias simples,  
existe, por assim dizer, um número infinito de universos diferentes,  
que são, no entanto,  
apenas ângulos de um único universo, ...  
E este é o modo de se ter a maior variedade possível,  
mas com a maior ordem possível,  
ou seja, este é o modo de se ter a maior perfeição possível.

G. W. Leibniz

## **DEDICATÓRIA**

Ao meu orientador e grande amigo Ricardo Papaléo e as pessoas que sempre acreditaram em mim.

## AGRADECIMENTOS

São tantas pessoas que quero lembrar, que já vou pedindo desculpas caso ocorra algum esquecimento ao longo dos agradecimentos.

Aos membros do Grupo de ENERGIA SOLAR – PUCRS, Ana Paula, Filipe Sehn, Sílvio Luis, Eduardo Zenzen, Moussa, Sérgio Boscato, Ritinha, Juliane, Jaqueline, Elias e ao professor Airton, pelas conversas amistosas, pela ajuda nos momentos difíceis e pela auxílio neste trabalho. Aos professores Adriano e Izete, pois sempre que surgiam algumas dúvidas durante meus estudos foram muito acessíveis, pararam seus trabalhos pra me ajudar, e que são exemplos como pessoas e profissionais.

Aos professores do PGETEMA Carlos Alexandre pelas aulas magníficas, e a professora Eleani pela nova oportunidade que me concedeu e a confiança no meu trabalho.

Aos membros do laboratório de Magnetismo do IF-UFRGS, Bárbara e Janaína por cederem o acesso ao laboratório e me dar preferência na marcação dos horários do microscópio. Ao Rafael Otoniel pelas conversas informais e de trabalho e ao professor Luis Gustavo Pereira (Gugu) pelas conversas divertidas e avaliação do meu trabalho.

Ao meu co-orientar Daniel Baptista e ao seu aluno João Oliveira, pela cooperação neste trabalho.

Aos colegas do Nanopuc Arícia e Daniel que sempre me deram muita força e são grandes amigos. Ao colega Willyan pela ajuda no trabalho e por sempre me incentivar a ir mais longe. Aos colegas e amigos Marcos e Heron, os grandes companheiros de microscópio e parceiros em discussões filosóficas. A estes dois rapazes devo muito, pois aprendi muito mais com eles do que eles comigo. A Cláudia Telles por ter sido uma grande colega e agüentar este rapaz que algumas vezes é sério demais. Ao Douglas pelo companheirismo e ao Rafael Leal que

mesmo com os conflitos de idéias me proporcionou um grande crescimento intelectual. A grande amiga Raquel. Ao recém chegado Paulo, que é mais um daqueles colegas que me deixam entusiasmado com o trabalho e ao meu orientador e grande amigo Ricardo Papaléo, este que além de um grande profissional é uma pessoa sensacional, que me fez refletir várias vezes sobre minhas atividades e atitudes, que me proporcionou novas chances de trabalho e que tem um grande coração. Professor, tu sabes o quão importante és pra mim. OBRIGADO!

Ao meu grande amigo e colega Adriano Friedrich Feil, que insistiu para que eu nunca desistisse e sempre me valorizou como profissional, e ao seu orientador, Sérgio Ribeiro Teixeira, por permitir meu acesso no Laboratório de Filmes Finos do IF-UFRGS.

Ao meu grande amigo e quase irmão Tuio. Você que insistiu pra que eu não desistisse e que é um grande exemplo pra mim. Saiba que te devo muito meu AMIGO!!

As tias Miria e Mirtes, Isabel e Marilei, ao tio Ivar que é meu grande parceiro de sinuca e para ir aos jogos do Grêmio, a Gabi e a Sandra, ao tio Mário, tia nNega, Lisi e Zequi, Tio Ademir e Tia Hilda, Dudu e Léo, ao sogrão e a sogrinha e minha querida cunhada Josi. Gostaria de salientar que vocês são minha família e que foram essenciais nesta caminhada. Foi com vocês que me diverti muito, em vocês encontrei a tranqüilidade e a paz que são necessárias a esta mente sempre ativa. AMO MUITO VOCÊS!

Ao meu avô, minha avó e a dinda Maria, que sempre zelaram por mim e que moram no meu coração. Tenho muito medo de algum dia não tê-los por perto.

A minha namorada Andresa, companheira e sempre tolerante com meus problemas psicológicos, grande guerreira e pessoa essencial nesta caminhada. Meu amor, não existe palavras que possam ser ditas para agradecer a sua presença, confiança e tolerância. Tudo que você enfrentou e superou comigo me fez te amar cada vez mais. ANDRESA EU TE AMO!

Enfim, agradeço a minha irmã Janice por ser um porto seguro e sempre estar junto nesta batalha. A minha mãe Vera por seu AMOR incondicional, por ser uma verdadeira guerreira e um exemplo de determinação. E ao meu pai por ser um exemplo de caráter e honestidade, por mostrar-se sempre forte, sendo capaz de dar a vida por um filho. MÃE, PAI E MANA... EU DEVO TUDO QUE SOU A VOCÊS! MUITO OBRIGADO!

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>13</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>14</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>15</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1. Visão geral dos métodos de nanoestruturação de materiais</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2. Microscopia e litografia por força atômica</b> .....	<b>22</b>
2.2.1. Microscopia de força atômica – Descrição e princípio de funcionamento	23
2.2.2. Modos de operação do AFM.....	24
<b>2.3. Modos de nanoestruturação de superfícies por força atômica</b> .....	<b>26</b>
2.3.1. Estruturação por oxidação eletroquímica.....	26
2.3.2. Estruturação por transferência de material ou nanolitografia <i>Dip-pen</i> .....	28
2.3.3. Modificações induzidas termomecanicamente .....	29
2.3.4. Modificações induzidas mecanicamente .....	30
<b>2.4. Polímeros</b> .....	<b>33</b>
2.4.1. Estrutura da cadeia, massa molecular e viscoelasticidade.....	33
<b>2.5. Filmes finos de Polímeros</b> .....	<b>36</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>38</b>
<b>3.1. Deposição dos filmes finos de PMMA</b> .....	<b>38</b>
<b>3.2. Processos de nanoestruturação e aquisição de imagens</b> .....	<b>40</b>
3.2.1. Equipamento utilizado.....	40
3.2.2. Processo de nanoestruturação .....	41
3.2.3. Obtenção de imagens das áreas nanoestruturadas .....	43
<b>3.3. Análise das imagens obtidas</b> .....	<b>44</b>



3.4. Processamento dos moldes e crescimento dos nanofios .....	46
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>48</b>
4.1. Influência da pausa e do <i>set point</i> de escrita nas dimensões das estruturas induzidas mecanicamente.....	48
4.2. Influência da espessura dos filmes nas dimensões das estruturas induzidas mecanicamente.....	53
4.3. Influência da massa molecular dos filmes nas dimensões das estruturas induzidas mecanicamente.....	57
4.4. Nanofios.....	64
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE .....</b>	<b>67</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>69</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema básico de um AFM. ....	24
Figura 2.2. Gráfico da energia potencial versus distância entre ponta e amostra mostrando as regiões de atuação do AFM. ....	25
Figura 2.3. Diagrama esquemático e imagem de AFM de padrões oxidados em Al. Em (a) pequena distância ponta/amostra e alta tensão formando uma camada larga de óxido e em (b) grande distância ponta/amostra e baixa tensão e uma camada mais delgada de óxido é formada [33]. ....	27
Figura 2.4. Esquema básico do processo de <i>Dip-pen</i> . ....	28
Figura 2.5. (a) mostrando a ponta com o estágio de aquecimento e (b) mostrando a ponta realizando a indentação no polímero [40]. ....	30
Figura 2.6. Desenho esquemático mostrando a criação de uma linha na superfície da amostra através do modo aragem estática do AFM. ....	31
Figura 2.7. Ilustração mostrando a modificação de uma superfície por aragem dinâmica. ....	32
Figura 2.8. Ilustração mostrando as torções da haste e os possíveis movimentos laterais da ponta ao indentar a superfície da amostra. ....	32
Figura 2.9. Meros de dois polímeros comuns, (a) polietileno e (b) cloreto de vinila (PVC). ....	34
Figura 2.10. Gráfico do limite de resistência a tração em função da massa molecular para um polímero hipotético. ....	35
Figura 3.1. Monômero do poli(metacrilato de metila) (PMMA). ....	38
Figura 3.2. Esquema mostrando as etapas do processo de <i>spin coating</i> . ....	39
Figura 3.3. Imagem de microscopia eletrônica (MEV) de uma ponta de Si com raio final de cerca de 10 nm, na extremidade de um cantilever ou haste. Barra de escala = 100 $\mu\text{m}$ [49]. ....	41
Figura 3.4. Imagem de AFM de uma matriz de 5 x 5 furos realizada a um $V_w = - 0,03$ V na qual cada linha corresponde a um valor de pausa. ....	42

- Figura 3.5. Imagem de AFM da intersecção de dois sulcos numa amostra na qual as áreas mais escuras são o substrato de silício de onde o PMMA foi removido gerando os sulcos. ....43
- Figura 3.6. Imagem de AFM de uma região próxima a um risco, onde foram processadas três matrizes de furos. ....44
- Figura 3.7. Imagens de AFM apresentando em (a) a morfologia geral e em (b) a topografia das nanoestruturas geradas pela ponta na superfície de um filme de PMMA. Em (c) apresenta-se um perfil de uma seção transversal ao longo da nanoestrutura na qual DE, DI, ABE, ABD e P são, respectivamente, o diâmetro externo, o diâmetro interno, a altura da borda esquerda, a altura da borda direita e a profundidade da cavidade.45
- Figura 3.8. Ilustração mostrando os passos do processo de criação dos moldes para o crescimento dos nanofios. Em (a), amostra com filme de PMMA e camada de óxido sobre substrato de silício. Em (b), litografia por AFM gerando os furos no PMMA. Em (c), abertura dos buracos no óxido após ataque com ácido fluorídrico. Em (d), deposição da camada de ouro sobre o PMMA e colocação das sementes nos buracos. Em (e), amostra após remoção das camadas de ouro e PMMA com acetona. Em (f), etapa de crescimento dos nanofios de ZnO através da máscara litográfica. ....47
- Figura 4.1. Imagens topográficas de AFM de matrizes de furos em filmes finos de PMMA ( $M_w = 132.00$  u) de 30 nm de espessura processadas com *set points* de escrita de (a) -0,015 V, (b) -0,02 V e (c) -0,03 V. Os tempos de pausa variam de 0,1 s a 0,5 s da primeira para a quinta linha de furos em cada imagem.....49
- Figura 4.2. Diâmetro externo (a) e diâmetro interno (b) em função da pausa para os três valores de  $V_w$ .....50
- Figura 4.3. Altura da borda esquerda (a) e altura da borda direita (b) em função da pausa para os valores de  $V_w$  .....51
- Figura 4.4. Profundidade das cavidades em função da pausa para os diferentes valores de  $V_w$  .....52
- Figura 4.5. Imagens de AFM de matrizes de furos em filmes finos de PMMA de diferentes espessuras: (a) 3,8 nm; (b) 16 nm e (c) 30 nm. As matrizes foram processadas com  $V_w = -0,02$  V e os tempos de pausa variam de 0,1 s até 0,5 s da primeira para a quinta linha de furos em cada imagem.53
- Figura 4.6. Diâmetro externo (a) e diâmetro interno (b) em função da espessura para as pausas de 0,3 s a 0,5 s. ....54

- Figura 4.7. Altura da borda esquerda (a) e altura da borda direita (b) em função da espessura para as pausas de 0,3 s a 0,5 s.....56
- Figura 4.8. Profundidade em função da espessura para as pausas de 0,3 s a 0,5 s.57
- Figura 4.9. Diâmetros externo (a) e interno (b) em função da massa molecular para pausas de 0,3 s a 0,5 s em filmes de espessuras maiores que 20 nm..58
- Figura 4.10. Altura da borda esquerda (a) e altura da borda direita (b) em função da massa molecular para pausas de 0,3 s a 0,5 s em filmes de espessuras maiores que 20 nm. ....59
- Figura 4.11. Médias normalizadas dos diâmetros externo (a) e interno (b), da altura das bordas esquerda (c) e direita (d) como função da massa molecular para pausas de 0,3 s a 0,5 s em filmes de espessuras maiores que 20 nm. ....60
- Figura 4.12. Diâmetros externo (a) e interno (b) em função da massa molecular para pausas de 0,3 s a 0,5 s em filmes com espessuras de aproximadamente 4 nm. ....61
- Figura 4.13. Altura da borda esquerda (a) e altura da borda direita (b) em função da massa molecular para pausas de 0,3 s a 0,5 s em filmes com espessuras de aproximadamente 4 nm. ....62
- Figura 4.14. Médias normalizadas dos diâmetros externo (a) e interno (b), da altura das bordas esquerda (c) e direita (d) como função da massa molecular para pausas de 0,3 s a 0,5 s em filmes com espessuras de aproximadamente 4 nm. ....63
- Figura 4.15. Imagem de microscopia eletrônica (MEV) de cinco arranjos de nanofios (a) e magnificação do arranjo central (b). ....65
- Figura 4.16. Imagem de microscopia eletrônica (MEV) de nanofios crescidos em sulcos existentes no óxido de silício.....66

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1. Valores da massa molecular, concentração das soluções e espessura resultante. ....40
- Tabela 4.1. Valores das espessuras dos filmes utilizados para investigação da influência da massa molecular nas dimensões das cavidades.....58

## LISTA DE SÍMBOLOS

AFL	<i>Atomic force lithography</i> (Litografia de força atômica)
AFM	<i>Atomic force microscope</i> (Microscopia de força atômica)
FIB	<i>Focused Ion Beam</i> (Feixe de íons focados)
Gb	Giga bit
Gbit/pol. <sup>2</sup>	Gigabit por polegada quadrada
M <sub>w</sub>	Massa molecular média pelo peso
M <sub>n</sub>	Massa molecular pelo número de moléculas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N/m	Newtons por metro
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
%	Porcentagem
RPM	Rotações por minuto
SPM	<i>Scanning probe microscope</i> (Microscopia de varredura por sonda)
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
ZnO	Óxido de zinco
V	Volts
V <sub>set point</sub>	Set point de imagem
V <sub>w</sub>	Set point de escrita
u	unidade de massa atômica ou molecular
UV	Ultravioleta

## RESUMO

DE MOURA DA SILVA BARBOSA, Luiz Gustavo. **Processamento de Moldes Micro- e Nanoestruturados para o Crescimento de Nanofios Através de Litografia de Varredura por Sonda**. Porto Alegre. 2009. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Neste trabalho, foram estabelecidas rotinas reprodutíveis para o processamento de padrões regulares em escala submicrométrica em filmes finos poliméricos utilizando a litografia de varredura por sonda (um dos modos de operação de um microscópio de varredura por sonda – SPM). Foram utilizadas sondas de silício para realizar as matrizes de furos no modo de aragem dinâmica (*dynamic plowing*). Após, a ponta foi trocada para a visualização das matrizes no modo de contato intermitente. As rotinas de padronização foram aplicadas em filmes finos de PMMA de diferentes pesos moleculares e espessuras, depositados por *spin coating*, otimizando estes dois parâmetros para a formação de máscaras na forma de grade de furos. O diâmetro e a profundidade dos furos e também a altura e largura das deformações aos seus arredores foram investigados em função da força de interação e do tempo de ação da sonda, bem como da espessura dos filmes e peso molecular dos polímeros. Uma vez otimizados os procedimentos básicos, as rotinas desenvolvidas foram aplicadas no processamento de moldes para o crescimento de arranjos regulares de nanofios de ZnO.

Palavras-Chaves: Litografia de Varredura por Sonda, Filmes Finos, Máscaras Litográficas, Nanofios.

## ABSTRACT

DE MOURA DA SILVA BARBOSA, Luiz Gustavo. **Processing of Micro- and Nanostructured Molds to Growth of Nanowires by Scanning Probe Lithography**. Porto Alegre. 2009. Work plan. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In this work, were established reproducible routines for the processing of regular patterns in sub micrometric scale in polymers thin films by used of the scanning probe lithography (one mode of operation of a scanning probe microscope - SPM). Were used silicon probes to perform the matrices of holes in dynamic plowing mode. After, the tip was changed for the visualization of the matrices in tapping mode. The routines of patterning were applied in PMMA thin films of different molecular weights and thicknesses, deposited by spin coating, optimizing these two parameters for the formation of masks in the form of grating of holes. The diameter and the depth of the holes and also the height and width of the deformations to its outskirts were investigated in function of the force interaction and the time action of the probe, well as of the thickness of the films and molecular weight of polymers. A time optimized the basic procedures, the routines developed were applied in the processing of molds for the growth of regular arrangements of ZnO nanowires.

Key-words: Scanning Probe Lithography, Thin Films, Lithography Masks, Nanowires.



## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Nos últimos anos, têm sido feitos muitos esforços pela comunidade científica para manipular e compreender a matéria em escalas cada vez mais próximas a do átomo. Algumas ferramentas colaboraram e ainda colaboram para que o homem evolua nessa compreensão, sendo uma delas o microscópio de varredura por sonda (*scanning probe microscope – SPM*).

Após sua criação em 1981 [1], o SPM têm sido utilizado para se adquirir conhecimento da estrutura, organização molecular e atômica de superfícies nos campos da física, química e biologia, colaborando para o desenvolvimento científico e tecnológico. Simultaneamente, o SPM surgiu como uma ferramenta essencial de nanofabricação, especialmente para induzir diretamente modificações sobre uma superfície em uma localização exata. Uma ampla variedade de métodos explorando a resolução nanométrica do SPM (microscopias de força atômica e de tunelamento) têm sido investigadas. Esses métodos são baseados na modificação local de superfícies ou de filmes finos através de oxidação [2, 3], exposição eletrônica [4-6], aplicação de força por uma sonda [7-11], deposição de material [12-15] ou ataque químico [16].

Para diversas áreas do conhecimento como a eletrônica, a medicina e até mesmo para a indústria farmacêutica, a miniaturização de dispositivos e componentes é de extrema importância, e a nanofabricação, que visa construir estruturas com características de nanoescala, pode viabilizar essa miniaturização e com relativo baixo custo [17].

A maioria das atuais tecnologias utilizadas na indústria para nanofabricação evoluíram a partir de processos litográficos convencionais, que foram desenvolvidos para a indústria de semicondutores para a fabricação de circuitos e componentes

microeletrônicos [18]. Porém, tais processos estão alcançando seus limites e a demanda por novos recursos para construção de dispositivos de escala nanométrica vem aumentando. Assim, tecnologias baseadas em microscopia de varredura por sonda têm se tornado cada vez mais populares, devido a seu grande potencial para fabricar e manipular estruturas com tamanhos menores que 100 nanômetros.

Uma das técnicas disponíveis nos SPMs, e que foi utilizada neste trabalho, é a litografia por força atômica, na qual a ação direta de uma sonda fina provoca modificações nanométricas na superfície da amostra de forma bastante precisa. Essa técnica é utilizada na fabricação de máscaras litográficas [7], [9], [19], na deposição de material sobre superfícies [12-15] e na construção de arranjos moleculares [20], entre outros.

O presente trabalho teve como objetivo geral estabelecer rotinas reprodutíveis de padrões submicrométricos em filmes finos poliméricos, utilizando a litografia de varredura por sonda. Para isto, num primeiro momento foi feito o estudo e determinação dos parâmetros básicos que otimizam tais rotinas. Assim os objetivos específicos foram investigar o diâmetro e a profundidade dos furos e também a altura e largura das deformações produzidas nos seus arredores em função dos dois parâmetros citados acima, do tempo de ação da sonda sobre a amostra, bem como do peso molecular dos polímeros. Uma vez estabelecidos os parâmetros básicos de litografia, em um segundo momento os padrões foram aplicados como moldes para a formação de nanofios em substratos de silício.

A dissertação está dividida em seis capítulos. No capítulo dois apresenta-se de forma ampla as aplicações da tecnologia de nanofabricação por SPM, mais especificamente da litografia por força atômica (*atomic force lithography - AFL*). Foi dado um foco especial às modificações induzidas mecanicamente, método que é muito utilizado em processos litográficos convencionais envolvendo resinas. Também no capítulo dois é apresentado de forma resumida o que são polímeros, sua estrutura em cadeia, diferenças quanto à massa molecular e propriedades viscoelásticas, bem como uma breve discussão das propriedades de polímeros na forma de filmes finos. O capítulo três traz os materiais e métodos utilizados no processo fabricação dos filmes finos, na fabricação das nanoestruturas e no

crescimento dos nanofios. O capítulo quatro mostra os resultados dos processos de nanoestruturação e as discussões geradas a partir dos mesmos e o capítulo cinco apresenta as conclusões e algumas sugestões para futuros trabalhos.

## 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 0,1 nm até cerca de 100 nm. Existem diversos métodos para a fabricação de estruturas em escala nanométrica. Esses métodos evoluíram a partir dos processos litográficos convencionais, utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos pela indústria de semicondutores.

A fabricação de dispositivos eletrônicos a partir de um substrato semicondutor, por exemplo, envolve várias etapas de processamento. Para transcrever o desenho do dispositivo, que define sua operação, é usada uma das variantes da técnica denominada litografia. São quatro as variantes dessa técnica: a) litografia óptica, b) por raios X, c) por feixe de elétrons, d) por feixe de íons. Essas quatro técnicas usam como “pincel” os seguintes meios: a) luz ultravioleta (UV), b) raios X, c) elétrons e d) íons.

Nesses processos, o substrato é recoberto com um filme de polímero fotossensível, chamado de fotoresiste, que é sensibilizado por uma dada radiação incidente. Ao interpor uma máscara entre a fonte de radiação e a amostra, a radiação incidirá nas áreas transparentes delineadas na máscara e produzirá no fotoresiste mudanças de natureza química. A radiação pode tanto quebrar as ligações químicas – enfraquecendo o resiste nas áreas expostas – quanto gerar ligações cruzadas – endurecendo-o localmente.

A máscara é necessária na litografia óptica e por raios X. Já as litografias por feixe de elétrons e por feixe de íons dispensam o uso de máscaras. Nesse caso, o

desenho impresso na superfície é produzido diretamente pelo feixe controlado por computador. O resiste pode ser facilmente removido com um solvente de modo seletivo, ficando protegidas apenas as áreas da superfície recobertas com resiste endurecido. Alterações controladas podem então ser realizadas nas áreas descobertas.

A litografia óptica apresenta um limite bem definido de miniaturização. Atualmente é a mais utilizada industrialmente por permitir a produção simultânea de um grande número de dispositivos, delineados em uma mesma máscara. Contudo restringi-se a fabricação de dispositivos cujas dimensões não sejam inferiores ao comprimento de onda da luz empregada. Utilizando luz ultravioleta Braeuer et. all. [24] fabricaram estruturas com dimensões menores que 300 nm chegando ao limite da técnica. Bjorkholm et. all. [25], fabricaram estruturas de dimensões de 70 nm utilizando luz no ultravioleta extremo (de baixos valores de comprimento de onda). Porém, a utilização de luz no ultravioleta extremo introduz alguns problemas: absorção da luz pelas lentes e baixa precisão dos espelhos convencionais que não podem ser usados nestes comprimentos de onda. Assim, com a solução de tais problemas, espera-se que estruturas com tamanhos menores que 70 nm sejam fabricadas.

A litografia por raios X é praticamente idêntica a fotolitografia. A diferença está no uso de máscaras feitas de um material transparente a este tipo de radiação. Smith e Schattenburg [26] relatam que dois fatores limitam esta técnica: os fotoelétrons gerados através da absorção de raios X pelo material alvo e a difração da radiação ao passar pela máscara. Porém, mesmo com tais limitações, a técnica pode ser utilizada para criar estruturas menores que 100 nm.

A litografia por feixe de elétrons é uma técnica que oferece alta resolução combinada com uma grande profundidade de foco. É muito utilizada na produção de máscaras para litografia óptica. Yamazaki et. all. [27] fabricaram estruturas tridimensionais de 10 nm com esta técnica. Assim, estruturas menores que as obtidas com fotolitografia e raios X são obtidas usando-se feixe de elétrons. Contudo, esta técnica oferece algumas desvantagens como o alto custo e o elevado

tempo de fabricação, sendo ainda inviável para o contexto de produção em massa [28].

Uma técnica muito similar a litografia por feixe de elétrons, é a litografia por feixe de íons. A única diferença é que usa o bombardeio direto de íons ao invés de elétrons. Assim as interações com o material alvo ocorrem de forma diferente, uma vez que a massa de um íon é de algumas ordens de magnitude maior que a de um elétron. Conseqüentemente, o poder de alcance de um íon no interior de um material é maior, gerando estruturas mais profundas e também com paredes em alto ângulo (aproximadamente 90°). Esta técnica tem sido utilizada em equipamentos conhecidos por FIB (*Focused Ion Beam*). Recentemente, alguns pesquisadores utilizaram esta técnica combinada com ataques químicos para construir micro e nanopilares sobre superfícies de silício [29-30]. Porém, a litografia por feixe de íons mostra-se uma técnica demorada e de alto custo.

## **2.2. Microscopia e litografia por força atômica**

O microscópio de força atômica (AFM) foi originalmente desenvolvido para observações de superfícies em escala atômica. Atualmente, é também usado para nanolitografia pois é um método efetivo, se comparado aos processos convencionais de fotolitografia, devido a sua simplicidade, alta resolução e baixo custo [18].

O microscópio de varredura por sonda (SPM), que inclui o microscópio de varredura por tunelamento (STM) [1] e o microscópio de força atômica [31], foi desenvolvido para observar características de superfícies pela detecção de interações entre a sonda e um material sólido. Porém, o AFM oferece a vantagem de que qualquer tipo de material pode ser medido e usinado e a operação pode ser conduzida sob condições atmosféricas normais. O AFM permite ainda movimentos em nanoescala, e usa uma sonda que pode ser utilizada como uma micro ou nano ferramenta.

Vários métodos, utilizando a sonda de AFM como ferramenta de litografia têm sido propostos, entre eles estão a oxidação eletroquímica [32-34], a transferência de material [35-38], as modificações induzidas termo-mecanicamente [39-42] e as modificações induzidas mecanicamente [7], [8], [19], [21–23], [43–48], os quais introduziremos a seguir. Porém, para um bom entendimento das técnicas litográficas que podem ser realizadas com o AFM, será apresentada na seção seguinte uma breve descrição dos princípios de funcionamento do equipamento no modo de microscopia.

### **2.2.1. Microscopia de força atômica – Descrição e princípio de funcionamento**

O microscópio de força atômica é constituído basicamente por uma ponta aguçada (raio da ordem de 10 nm ou menor), localizada próximo da extremidade de uma haste, por um dispositivo de varredura espacial de alta resolução (*scanner*) que geralmente é uma cerâmica piezoelétrica que realiza o movimento da ponta (ou da amostra) nas direções XYZ; por um sistema de fotodetectores alimentado por um laser de diodo que é direcionado a extremidade da haste e por um sistema eletrônico que recebe os sinais dos fotodetectores e os transforma em uma imagem topográfica. A Figura 2.1. mostra o esquema básico de um AFM.

Ao fazer a varredura de uma superfície, as mudanças nas forças de interação existentes entre ponta e amostra, causam flexões da haste que, medidas ponto a ponto, permitem ao computador gerar um mapeamento topográfico da superfície. Para medir estas flexões da haste, o feixe do laser incidente na parte superior da haste é refletido em direção a um fotodetector que mede as variações de posição do feixe do laser.

Os sinais da deflexão da haste enviados ao fotodetector alimentam um sistema eletrônico de *feedback* ou de realimentação que manda um sinal para o *scanner* se mover no sentido vertical de modo a manter a interação ponta-superfície ou a distância ponta-superfície constante.

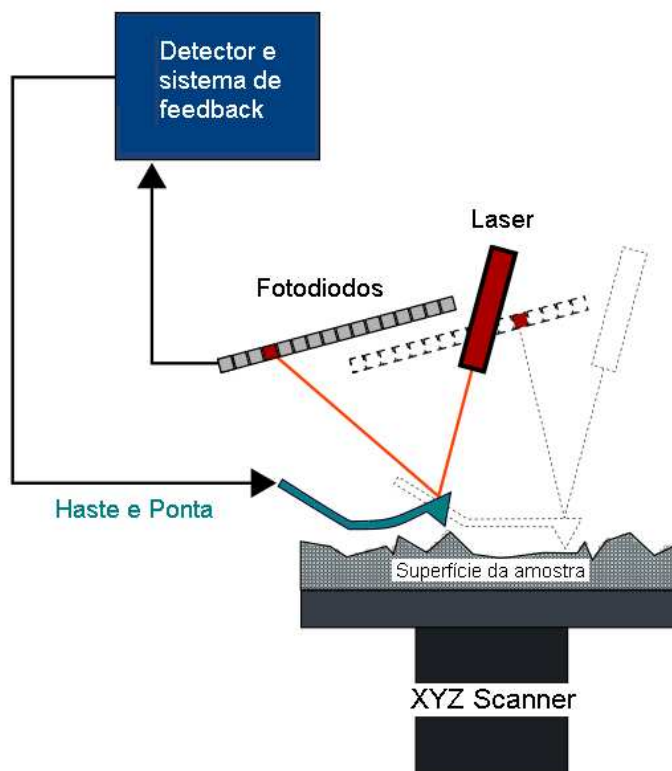


Figura 2.1. Esquema básico de um AFM.

A interação ponta-superfície é controlada por um parâmetro operacional, o *set point*, que é um valor fixo de tensão que depende da distância entre ponta e amostra, determinado pelo operador do microscópio. Quando a ponta passa por uma elevação na superfície da amostra, o sistema de *feedback* envia um sinal de tensão para que o scanner desça, até que o valor do *set point* seja retomado. Quando a superfície da amostra possui um buraco, o sistema de *feedback* faz com que o scanner suba para que novamente seja retomado o valor de referência. Os valores de tensão enviados ao scanner para movimentá-lo verticalmente a cada ponto da superfície são armazenados por um *software* que transforma estes dados em imagens topográficas.

### 2.2.2. Modos de operação do AFM

Existem basicamente três regiões de interação entre sonda e amostra que dependem da distância entre ambas: região livre, região atrativa e região repulsiva. Essas regiões podem ser vislumbradas pelo gráfico da energia potencial versus distância mostrado Figura 2.2.



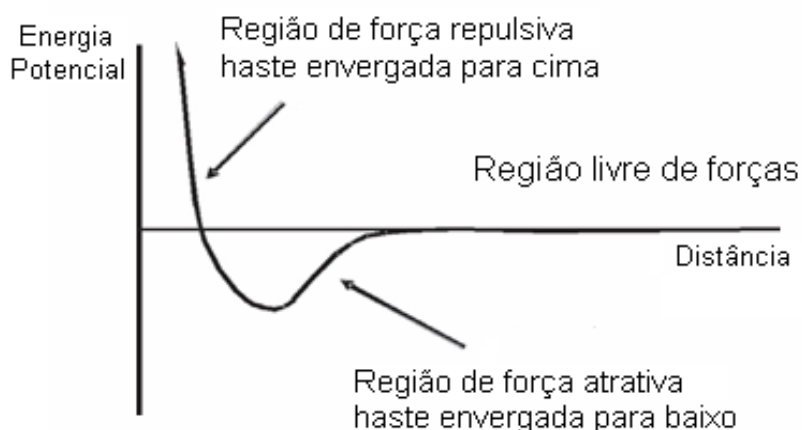


Figura 2.2. Gráfico da energia potencial versus distância entre ponta e amostra mostrando as regiões de atuação do AFM.

Cada modo de operação de um microscópio de força atômica é estabelecido de acordo com a região de interação em que preferencialmente atua. São basicamente três os modos de operação: contato, não-contato e contato intermitente.

- Modo de contato – Nesse modo a ponta é essencialmente arrastada em toda a superfície da amostra e dessa forma mede sua topografia. Ponta e amostra atuam na região de repulsão devido a pequena distância entre ambas. É tipicamente utilizado na análise de superfícies duras que não são danificadas com facilidade pela ação da ponta.
- Modo de não-contato – Neste, não existe contato entre a ponta e a superfície da amostra e a interação se dá na região de forças atrativas. A imagem da topografia da amostra é formada devido a um incremento de pequenas forças detectadas pela ponta. Essas forças podem ser magnéticas ou elétricas, por exemplo.
- Modo de contato intermitente – Neste, a ponta varre a superfície da amostra e ao mesmo tempo oscila mecanicamente. Esta oscilação faz com que a interação entre ponta e amostra ocorra entre as regiões atrativas e repulsivas, minimizando o contato e conseqüentemente os danos causados

tanto a amostra quanto a ponta. É tipicamente utilizado para análise de materiais macios como os polímeros.

O modo de nanolitografia, que será abordado no próximo item, depende dos três modos de imagem mencionados acima. Este permite a nanoestruturação de materiais pelo uso da ponta como uma ferramenta de litografia com movimentos de nanoescala nas direções XYZ. Tais movimentos são coordenados por programas escritos em linguagem C e inseridos no software que comanda o AFM. Os comandos necessários para programação das rotinas de nanolitografia são encontrados no manual do microscópio.

### **2.3. Modos de nanoestruturação de superfícies por força atômica**

Os principais métodos de nanoestruturação por força atômica são:

- a) Estruturação por oxidação eletroquímica;
- b) Estruturação por transferência de material ou nanolitografia *Dip-pen* ;
- c) Modificações induzidas termomecanicamente;
- d) Modificações induzidas mecanicamente.

A seguir, será apresentada uma visão resumida de cada um desses métodos. O presente trabalho focalizou a abordagem de técnicas de nanoestruturação por força atômica, dando maior ênfase ao método de modificações induzidas mecanicamente, que foi empregado nos procedimentos experimentais.

#### **2.3.1. Estruturação por oxidação eletroquímica**

A idéia básica da oxidação através de AFM é extremamente simples. Utilizando uma sonda “condutora” a poucos nanômetros de um substrato homogêneo, surge uma diferença de potencial elétrico entre ambos que provoca a formação de uma camada de óxido na superfície do substrato [32]. Durante o processo de oxidação o ambiente úmido atua como uma célula eletroquímica.

As dimensões da camada de óxido formada sobre o substrato dependem de parâmetros tais como: tensão ou diferença de potencial entre ponta e amostras e a distância entre ambas, umidade relativa do ar, concentração de oxigênio no ambiente, o raio da ponta e largura do menisco de água formado entre ponta e amostra. A Figura 2.3. mostra um diagrama esquemático e imagens de AFM de processos de oxidação nos quais Davis et al. [33] mostram a influência de parâmetros como a distância e a tensão entre ponta e amostra na largura da camada de óxido formada. Com um controle preciso da distância entre a ponta e a amostra, os autores obtiveram linhas com larguras menores que 10 nm. Dagata [32] sugeriu que o método pode ser utilizado para obtenção de linhas de óxido de 1 a 3 nm de espessura e que os padrões de linhas gerados podem ser usados como máscaras de ataque para o criação de nanofios, contatos elétricos para medida de resistência de um nanofio e para criação de barreiras de tunelamento de elétrons. O processo também pode ser combinado com outras técnicas para gerar estruturas maiores e de dimensões controladas. [34].

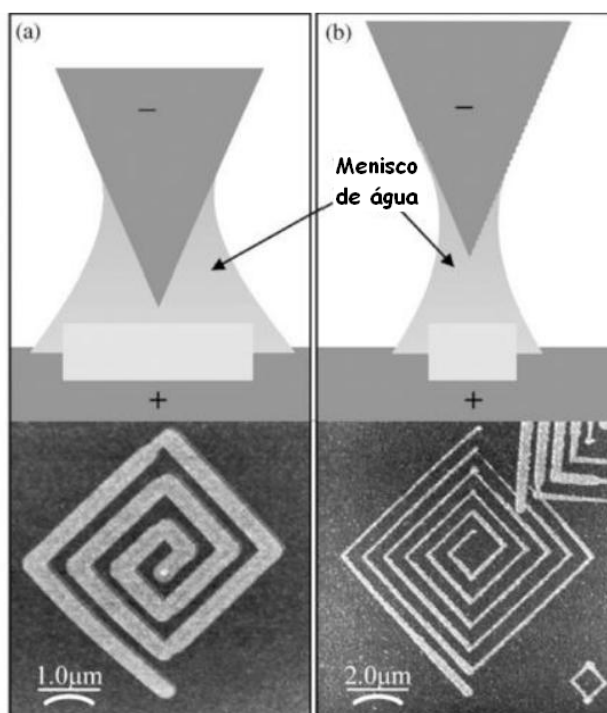


Figura 2.3. Diagrama esquemático e imagem de AFM de padrões oxidados em Al. Em (a) pequena distância ponta/amostra e alta tensão formando uma camada larga de óxido e em (b) grande distância ponta/amostra e baixa tensão e uma camada mais delgada de óxido é formada [33].

### 2.3.2. Estruturação por transferência de material ou nanolitografia *Dip-pen*

O processo tratado anteriormente (oxidação) requer uma fonte externa de eletricidade e um menisco de água entre a ponta e a superfície da amostra. Já, o processo de estruturação por transferência de material, mostrado na Figura 2.4. não requer tais condições, pois o material é transferido da ponta ao substrato devido à atração química, sendo que a ponta atua como um reservatório para o material a ser transferido. Por isso, o processo de transferência de material é mais conhecido como litografia *Dip-pen* (caneta tinteiro), pois a ponta do AFM atua como uma “caneta”, o substrato no estado sólido atua como “papel”, e as moléculas com afinidade química pelo substrato como “tinta”.

Alguns parâmetros que afetam a resolução do processo *Dip-pen* são o tamanho de grão do substrato, o tempo de contato entre ponta e substrato (e assim a velocidade de varredura), o tipo de molécula a ser depositada e, conforme os relatos de experiências de Pinner et al., mesmo a umidade relativa do ar parece influenciar a taxa de transporte do material [35]. Atualmente, a litografia *Dip-pen* já é utilizada para construção de arranjos de proteínas e estudo das mesmas [36], construção de arranjos de nanopartículas magnéticas [37] e para a modelagem direta de DNA sobre metais e isolantes.

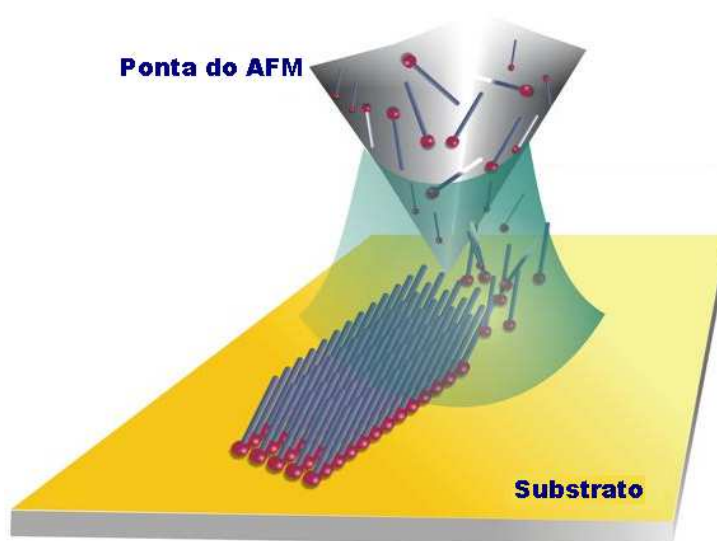


Figura 2.4. Esquema básico do processo de *Dip-pen*.

Em 2006, Nelson et al. introduziram uma modificação no processo, o *thermal Dip-pen* (tDPN), baseado na transferência de metais que recobrem a ponta, e quando esta é aquecida na temperatura de fusão do metal, este escorre até o local alvo na amostra [38]. A ponta coberta com o metal faz as devidas inspeções na amostra e, uma vez achado o local desejado, utiliza-se o estágio de aquecimento para a deposição do metal. Isto é muito similar a uma solda, porém de nanoescala.

### 2.3.3. Modificações induzidas termomecanicamente

O método de litografia por indução termomecânica consiste em formar padrões na superfície dos materiais usando a ação mecânica de uma sonda de AFM aquecida em altas temperaturas. A haste aquecida é usada para modelar a superfície.

Este método foi desenvolvido pela IBM para construir sistemas de alta densidade de armazenamento de dados conhecido como *Millipede*. O método tem por objetivo a escrita, leitura e apagamento de dados em uma superfície de polímero usando um arranjo de pontas de AFM.

No início, Mamim e Rugar fabricaram buracos em PMMA induzidos termicamente. A ponta foi aquecida através de laser pulsado a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea do PMMA e após foi colocada em contato local com o polímero, criando uma pequena indentação [39]. Uma outra maneira de realizar tais indentações é através de sondas de AFM termoresistivas, que se aquecem com a aplicação de um potencial elétrico. A Figura 2.5. mostra este tipo de ponta e o modo como são realizadas as indentações nos polímeros.

Vettiger et al. [41] desenvolveram em 2002 um arranjo de 32 X 32 cantilevers espaçados em 20 nm, localizados em uma área de 3 x 3 mm<sup>2</sup> que permitiu alta velocidade nos processos de escrita e leitura e uma capacidade de armazenagem de dados de aproximadamente 1 Gb em 3 x 3 mm<sup>2</sup>. Dessa forma estimavam uma capacidade areal de dados de 500 Gbit/pol.<sup>2</sup>. Em 2008, Pantazi et al. [42], com pontos espaçados em 16 nm, mostraram resultados de uma densidade de dados de 840 Gbit/pol.<sup>2</sup> alcançada através da escrita termomecânica.

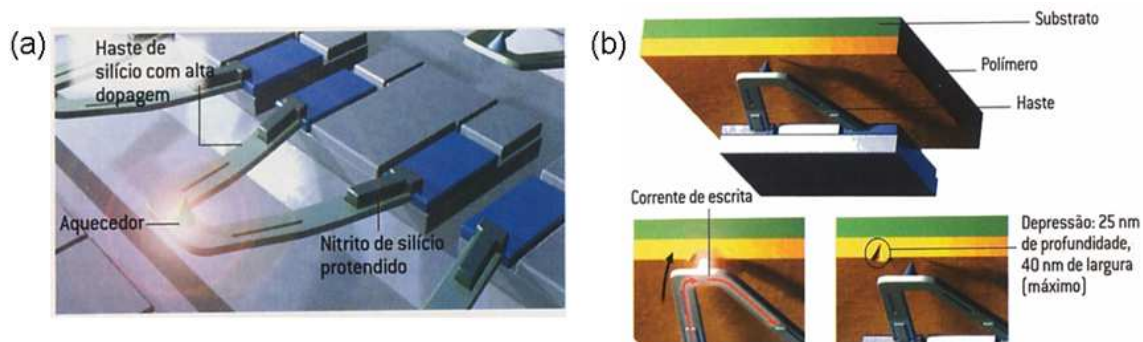


Figura 2.5. (a) mostrando a ponta com o estágio de aquecimento e (b) mostrando a ponta realizando a indentação no polímero [40].

### 2.3.4. Modificações induzidas mecanicamente

É um método no qual um material sólido é removido mecanicamente e/ou deformado pela ponta de AFM para fabricar padrões de sulcos e buracos sobre uma superfície.

Aplicando uma certa quantidade de força ou pelo controle da flexão da haste durante a varredura, a ponta de AFM é empregada como uma ferramenta de usinagem (nanousinagem) de superfícies. Metais, óxidos, semicondutores e polímeros podem ser processados por essa técnica. Os sulcos gerados podem ter dimensões laterais que variam em tamanhos de algumas dezenas a centenas de nanômetros, dependendo da força aplicada pela ponta sobre a superfície da amostra, bem como das características e materiais que constituem ambos.

A estruturação de materiais através da interação mecânica direta da ponta com a superfície de uma amostra pode ser obtida a partir de duas técnicas: a aragem estática (*static plowing*) e a aragem dinâmica (*dynamic plowing*).

Na aragem estática, o AFM é operado no modo de contato e a ponta faz a varredura com um grande valor de carga ao longo da superfície, definindo padrões na forma de linhas, retângulos e quadrados, como mostra a Figura 2.6. Porém, alguns trabalhos vêm demonstrando alguns problemas associados à aragem estática. Bouchiat e Esteve [43] relatam que são encontradas irregularidades nas bordas de furos realizados no modo de aragem estática, devido a torções da ponta

durante a litografia. Outro problema associado à aragem estática é o desgaste excessivo das pontas empregadas. Esse pode ser solucionado pelo emprego de pontas de diamante, com as quais não se observa algum desgaste mesmo após milhares de repetições dos sulcos [44, 45]. Porém com pontas de diamante, as profundidades dos sulcos ou furos gerados são um tanto limitadas, uma vez que o diamante é um material extremamente rígido, tais pontas demonstram movimentos de baixas amplitudes se comparadas às pontas convencionais de silício. Devido ao problema acima mencionado, em princípio, a litografia por aragem estática com pontas convencionais de silício é mais facilmente empregada em materiais macios como os polímeros.

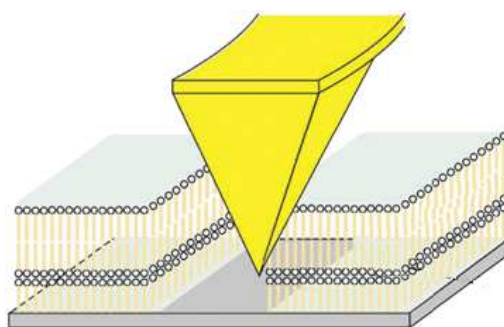


Figura 2.6. Desenho esquemático mostrando a criação de uma linha na superfície da amostra através do modo aragem estática do AFM.

Na aragem dinâmica, a superfície da amostra é modificada com a haste vibrando no modo de contato intermitente e a força aplicada pela ponta é modulada pelo ajuste da amplitude de oscilação da haste. Modificações em materiais são alcançadas pelo incremento da amplitude e, como a ponta se aproxima da superfície da amostra, estruturas são criadas por deformações plásticas e elásticas no substrato. A Figura 2.7. ilustra o processo de litografia através de aragem dinâmica. Desde que valores baixos de força para imagem e modificação são utilizados, a degradação da ponta é diminuída uma vez que é submetida em média a menores valores de tensão na aragem dinâmica, se comparado ao modo estático. Wendel et al. [7] relatam que ao utilizar o modo de aragem dinâmica, não notaram nenhum decréscimo significativo na qualidade de uma ponta de Silício após realizar mais de mil buracos em uma camada de resiste sobre arseneto de gálio.

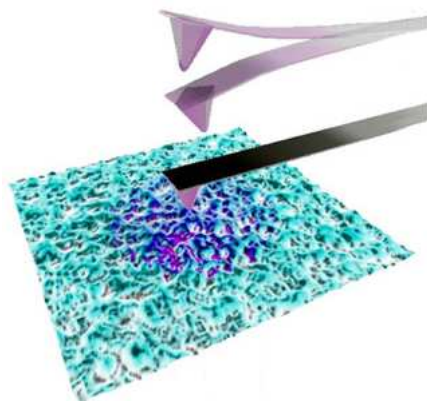


Figura 2.7. Ilustração mostrando a modificação de uma superfície por aragem dinâmica.

Outros aspectos a serem considerados no processo de estruturação por aragem dinâmica são as torções da haste e os possíveis movimentos laterais da ponta, uma vez que a indentação ocorre em um determinado ângulo com relação a superfície da amostra, como ilustrado Figura 2.8. Drechsler et al. [59] mostram que as profundidades e os volumes de material ejetado nos lados das cavidades variam fortemente com tais torções e movimentos laterais, salientando a importância de manter constante o ângulo de indentação com a superfície durante os processos de estruturação.

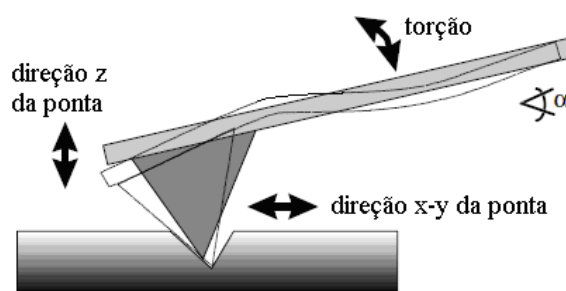


Figura 2.8. Ilustração mostrando as torções da haste e os possíveis movimentos laterais da ponta ao indentar a superfície da amostra.

Os processos de aragem estática e dinâmica têm uma grande aplicabilidade, principalmente para alteração de propriedades tribológicas de superfícies [46, 47] e para modelagem de máscaras para transferência de padrões de linhas com cerca de 50 nm de largura, em que dois parâmetros de extrema importância no resultado



da padronização são a força aplicada pela ponta do AFM e a espessura da camada de resiste [8, 21, 48].

No presente trabalho utilizou-se o modo de aragem dinâmica para a criação de matrizes de furos em PMMA e, além da massa molar do polímero e tempo de ação da sonda, os dois parâmetros citados nos parágrafos acima, força de indentação e espessura dos filmes, foram variáveis de estudo.

## 2.4. Polímeros

### 2.4.1. Estrutura da cadeia, massa molecular e viscoelasticidade

Os polímeros consistem de moléculas com estrutura em cadeias longas, lineares ou ramificadas, e que resultam da combinação química de certo número (tipicamente milhares) de unidades mais simples, repetidas de maneira regular ou aleatória, chamadas meros [50].

*Mero* é a menor unidade molecular do polímero. A combinação de meros unidos forma uma cadeia polimérica e origina grandes moléculas. Estão ilustrados nas Figuras 2.9. (a) e (b) os meros do polietileno e do poli(cloreto de vinila) (PVC), onde a letra  $n$  representa o número de repetições do mero. A substituição de um átomo de hidrogênio no etileno por outro de cloro resulta no PVC, um material completamente diferente. Esse exemplo explica a enorme diversidade de polímeros existentes.

Com o desenvolvimento da indústria química, tornou-se possível a preparação em larga escala de polímeros sintéticos, com as mais variadas propriedades. Não apenas alterações na natureza química dos monômeros, mas mesmo simples diferenças estruturais no tipo de organização da cadeia, podem levar a moléculas com propriedades físicas e químicas profundamente distintas.

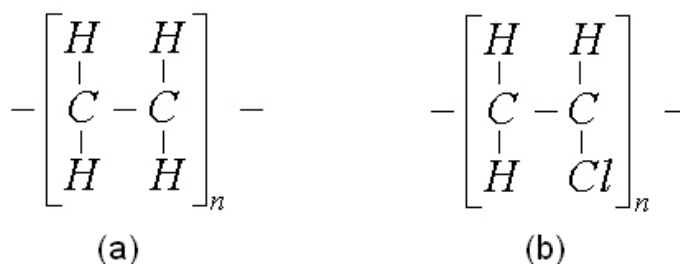


Figura 2.9. Meros de dois polímeros comuns, (a) polietileno e (b) cloreto de vinila (PVC).

Um polímero é constituído de longas cadeias de tamanho não uniforme, que resulta em uma distribuição dos comprimentos das cadeias, ou das massas moleculares. Normalmente especifica-se uma massa molecular média, que pode ser determinada pela medida de propriedades físicas como a viscosidade e a pressão osmótica.

Existem várias maneiras segundo as quais a massa molecular média pode ser definida. A massa molecular pelo número de moléculas,  $M_n$ , é obtido pela classificação das cadeias em uma série de faixas de tamanhos, seguida pela determinação da fração das cadeias que se encontram dentro de cada faixa de tamanhos. Essa massa molecular média pelo número de moléculas é expressa como

$$\overline{M}_n = \sum_i x_i M_i \quad (2.1)$$

onde  $M_i$  representa a massa molecular média da faixa de tamanhos  $i$ , e  $x_i$  representa a fração do número total das cadeias que se encontram dentro da faixa de tamanhos correspondentes [51].

A massa molecular média pelo peso,  $M_w$ , se baseia na fração em peso das moléculas que se encontram dentro de várias faixas de tamanho. Ele é calculado de acordo com a relação

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i \quad (2.2)$$

onde, novamente,  $M_i$  representa a massa molecular média dentro de uma faixa de tamanhos, enquanto  $w_i$  representa a fração em peso dentro do mesmo intervalo de tamanhos [51].

As propriedades dos polímeros como as temperaturas de fusão e transição vítrea, o limite de resistência a tração e a viscosidade estão relacionadas com o tamanho de suas moléculas e, conseqüentemente, com seu peso molecular conforme exemplificado pelo gráfico da Figura 2.10. Nesta figura é possível observar que a partir do valor 15.000 u para massa molecular média, ocorre saturação no limite de resistência a tração para um polímero hipotético. Tal tendência de saturação ocorre com todos os polímeros e suas propriedades num valor de massa molecular em que os entrelaçamentos das cadeias poliméricas começam a ficar importantes.

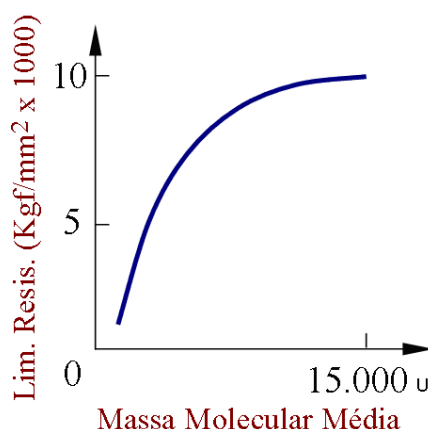


Figura 2.10. Gráfico do limite de resistência a tração em função da massa molecular para um polímero hipotético.

Os polímeros amorfos como o PMMA, sofrem uma complexa combinação de deformação elástica e escoamento viscoso lento irrecuperável. A viscoelasticidade é freqüentemente discutida em termos de modelos mecânicos lineares do comportamento do material. Uma definição simples deste comportamento é que a razão da tensão pela deformação é função do tempo. Para materiais viscoelásticos, a resposta do material a uma perturbação mecânica depende fortemente da taxa de deformação.

## 2.5. Filmes finos de Polímeros

Filmes finos de polímeros com espessuras de dezenas de nanômetros são estudados extensivamente por oferecerem uma geometria ideal para a investigação de efeitos de confinamento em uma dimensão na estrutura, morfologia e dinâmica de moléculas poliméricas. Além disso, são muito usados em aplicação tecnológicas tais como recobrimentos protetores e adesivos, camadas de barreira, no empacotamento de materiais [52] e em microeletrônica devido a sua boa manufaturabilidade, por serem quimicamente inertes e por suas funcionalidades eletrônicas e optoeletrônicas [53]. Exemplos disso são o poli(metacrilato de metila) e o poliestireno que são usados como camadas de resiste em nanolitografia. Nesses materiais, padrões de linhas e furos podem ser desenhados com resoluções menores que 10 nm.

Sabe-se que diversas propriedades dos materiais em nanoescala diferem de suas propriedades macroscópicas. Essas diferenças nas propriedades ocorrem também com os filmes finos poliméricos. Jones [54] chama atenção para as mudanças significativas na mobilidade dos polímeros na vizinhança de superfícies e interfaces, devido a mudanças em propriedades como adesão e fricção, e questiona se tais mudanças ocorrem devido a perturbações sobre a dinâmica das cadeias poliméricas ou devido ao confinamento das cadeias restritas a uma pequena região do espaço. Keddie et al. relatam que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de filmes finos de PMMA sobre substratos de ouro decresce com a diminuição da espessura dos filmes. Porém, para os filmes de PMMA sobre substratos de óxido de silício nativo ocorre o contrário, há um aumento da  $T_g$  com a diminuição da espessura dos filmes [55]. Forrest et al. realizaram experimentos comparativos entre filmes finos de poliestireno livres, sem substrato, filmes finos suportados com substrato e outros com substrato em ambas as faces, como um sanduíche, de espessuras entre 20 nm e 200 nm e massas moleculares de 120.000 u a 2.900.000 u. Os resultados mostraram uma grande diminuição da  $T_g$  para os filmes livres em comparação com a diminuição da  $T_g$  para os filmes suportados em uma face. Para os filmes em sanduíche, o comportamento foi similar ao do filme suportado. Além disso, outros resultados mostraram a pouca influência da massa molecular sobre a  $T_g$  dos filmes com substrato, enquanto a  $T_g$  dos filmes livres parece sofrer

grande influência em altas massas moleculares [56]. Papaléo et al. [57, 58] em resultados recentes, mostraram evidências experimentais da forte influência da interface polímero/substrato nas dimensões de defeitos induzidos por íons pesados na superfície de filmes ultrafinos de PMMA com espessuras entre 4 e 30 nm.

Os resultados acima citados mostram que ocorre a influência da interface na resposta termomecânica dos filmes finos e ao mesmo tempo a existência de diferentes comportamentos com a diminuição da espessura dos filmes. Porém, apesar da grande quantidade de dados experimentais existentes sobre a dinâmica de filmes finos, o tema ainda está em aberto.

No presente trabalho, a espessura dos filmes e a massa molecular dos polímeros têm particular importância, uma vez que os tamanhos das estruturas geradas pela ponta do AFM dependem da camada de material disponível para ser deslocada e sua relação com a interface, assim como mudanças no comportamento mecânico, em especial o visco-elástico, dos filmes de PMMA podem afetar nos resultados uma vez que uma de nossas variáveis é o tempo de interação entre a ponta e amostra.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, realizou-se a nanoestruturação das superfícies poliméricas através da técnica de aragem dinâmica mencionada no capítulo anterior. A seguir, estão descritos os procedimentos experimentais e materiais utilizados para a produção dos filmes finos poliméricos sobre substratos de silício, nos processos de produção dos furos e aquisição das imagens por AFM, e como são feitas as análises das imagens. Por fim os procedimentos finais de litografia, inserção dos catalisadores através dos furos, *lift-off* e deposição dos nanofios também são descritos.

#### 3.1. Deposição dos filmes finos de PMMA

O polímero utilizado no presente trabalho foi o poli(metacrilato de metila) (PMMA), conhecido comercialmente como acrílico. Este polímero é amplamente usado como fotoresiste em muitos processos de fabricação de dispositivos. Seu monômero é apresentado na Figura 3.1.

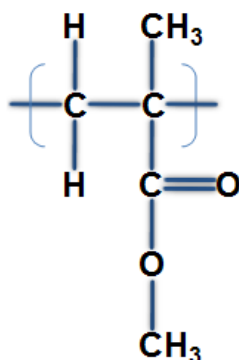


Figura 3.1. Monômero do poli(metacrilato de metila) (PMMA).

A deposição foi realizada pelo processo conhecido como *spin coating*. Esse método é bastante utilizado para depositar, sobre superfícies lisas, camadas bastante finas de vários materiais de maneira uniforme. Conforme o esquema da Figura 3.2., o processo de recobrimento por *spin coating*, consiste em colocar uma determinada quantidade de solução (que contém o polímero que formará o filme) sobre o substrato, como na Figura 3.2.(a). A seguir, o substrato é colocado em rotação com alta velocidade angular, juntamente com a plataforma que o sustenta, para que a solução seja espalhada e o solvente evapore. Após um determinado intervalo de tempo, a plataforma giratória entra em repouso e o filme já está formado sobre o substrato.

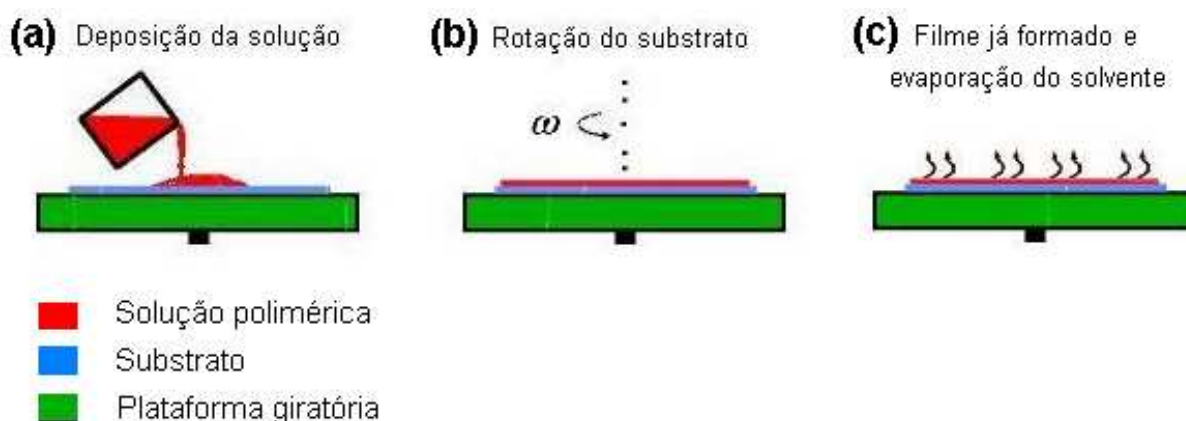


Figura 3.2. Esquema mostrando as etapas do processo de *spin coating*.

Para obtenção de filmes de diferentes espessuras, há dois parâmetros que podem ser variados, a velocidade angular da plataforma giratória e a concentração da solução a ser depositada. Nesse trabalho, a concentração da solução foi variada para obtenção de filmes finos de diferentes espessuras.

Assim, os filmes foram obtidos a partir da dissolução de diferentes quantidades de massa do pó molecular monodisperso no solvente anisol. Uma vez preparada a solução (solvente + polímero), esta foi centrifugada a uma velocidade de 5000 rpm por cerca de 3 minutos, com a finalidade de separar possíveis particulados da solução.

As deposições dos filmes foram realizadas despejando 180 ml de solução sobre um substrato de silício de 2 cm x 2 cm. Em seguida a plataforma era colocada

em rotação com uma velocidade máxima de 2500 rpm por 45 s e, após esse intervalo de tempo, a velocidade da plataforma começava a diminuir até atingir o repouso. Na Tabela 3.1. encontram-se os valores das massas moleculares utilizadas, as concentrações das soluções e as espessuras resultantes.

Tabela 3.1. Valores da massa molecular, concentração das soluções e espessura resultante.

Massa molecular (u)	14.000					132.000					646.000				
Concentração (g/L)	1	3	5	7	10	1	3	5	7	15	1	3	5	7	10
Espessura (nm)	4,0	8,2	9,1	13,0	21,0	3,8	6,5	7,6	16,0	30,0	3,6	6,3	9,2	13,6	26,5
Desvio padrão (nm)	0,8	0,7	1,9	0,9	0,9	0,8	0,5	0,9	0,8	2,9	0,5	0,8	1,0	0,7	0,7

## 3.2. Processos de nanoestruturação e aquisição de imagens

### 3.2.1. Equipamento utilizado

A nanoestruturação das superfícies foi realizada num microscópio de varredura por sonda (SPM) pertencente ao Laboratório de Magnetismo (LAM) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Esse equipamento modelo *Multimode*, fabricado pela empresa *Digital Instruments* (DI), está equipado com a interface controladora *NanoScope IIIa* sendo operado por meio do *software* versão 4.23r6 desenvolvido pela *Digital Instruments*.

No microscópio utilizado, o componente responsável pelos movimentos da amostra durante os processos de nanoestruturação e aquisição de imagens, é uma cerâmica piezelétrica em forma de tubo (*o scanner*).

Para os processos realizados no presente trabalho, foi utilizado um *scanner* com larga varredura horizontal (125  $\mu\text{m}$  X 125  $\mu\text{m}$ ). Como será visto adiante, a localização das áreas nanoestruturadas, requer que se inicie a varredura com tamanhos mínimos de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ .



Nos processos de nanoestruturação e aquisição das imagens, utilizou-se pontas convencionais de Si fabricadas pela *BudgetSensors*. Essas pontas geralmente são utilizadas no processo de aquisição de imagens no modo de contato intermitente de um AFM. A Figura 3.3. apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma ponta de Si com raio final de cerca de 10 nm, situada na extremidade de uma haste.

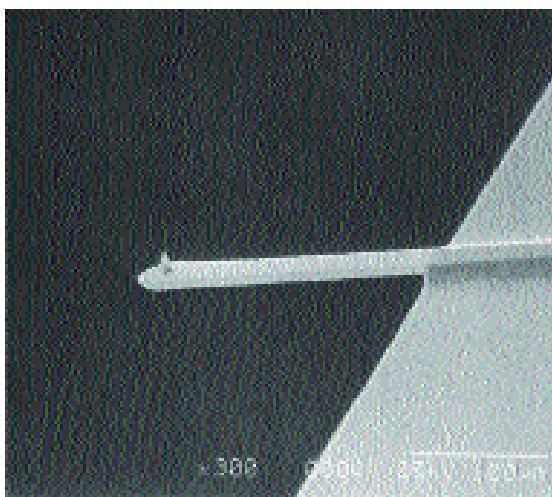


Figura 3.3. Imagem de microscopia eletrônica (MEV) de uma ponta de Si com raio final de cerca de 10 nm, na extremidade de um cantilever ou haste. Barra de escala = 100  $\mu\text{m}$  [49].

Conforme o catálogo do fabricante, as hastes utilizadas neste trabalho apresentam frequências de ressonância de aproximadamente 300 kHz podendo oscilar entre 200 kHz e 400 kHz, correspondendo a constantes de mola das hastes variando entre 20 N/m e 75 N/m. O raio no ápice das pontas utilizadas é menor que 10 nm.

### 3.2.2. Processo de nanoestruturação

O processo de nanoestruturação das superfícies poliméricas foi realizado através da técnica de aragem dinâmica, no modo de contato intermitente do AFM. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e em contato com o ar.

Na aragem dinâmica, a força aplicada pela ponta sobre a superfície da amostra é proporcional a um parâmetro operacional chamado *set point* de escrita ( $V_w$ ), que é definido pela equação:

$$V_w = V_{set\ point} - A \quad (3.1)$$

onde  $V_w$  deve ser um valor negativo com módulo maior que 0,01 V,  $V_{set\ point}$  é o *set point* de imagem que depende da distância entre ponta e amostra e  $A$  é um fator de compensação para indiretamente configurar o valor de  $V_w$ . Quanto maior for o módulo de  $V_w$ , maior será a força aplicada pela ponta sobre a superfície da amostra.

No presente trabalho, estudou-se a influência do *set point* de escrita ( $V_w$ ) nas dimensões das cavidades formadas sobre as superfícies poliméricas. Os valores de  $V_w$  escolhidos variaram de -0,015 V a -0,03 V.

Outro parâmetro de extrema importância nos processos de estruturação por aragem dinâmica é o tempo de ação da ponta sobre o local onde as estruturas são induzidas, chamado tempo de pausa. Assim, escolhemos intervalos de tempo de 0,1 s a 0,5 s para estudar a influência da pausa nas dimensões das estruturas formadas sobre as superfícies poliméricas. Na Figura 3.4., mostra-se uma imagem de AFM de uma matriz de furos 5 x 5 realizada a um  $V_w = -0,03$  V na qual cada linha corresponde a um valor de pausa.

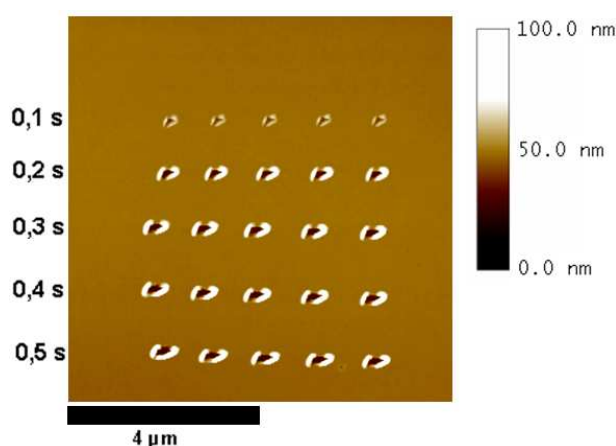


Figura 3.4. Imagem de AFM de uma matriz de 5 x 5 furos realizada a um  $V_w = -0,03$  V na qual cada linha corresponde a um valor de pausa.

Empregaram-se os passos para realização da matriz da Figura 3.4., em todas as amostras, com *set point* de escrita ( $V_w$ ) mantido constante para cada matriz e cada linha correspondendo a um valor de pausa entre 0,1 s e 0,5 s.

### 3.2.3. Obtenção de imagens das áreas nanoestruturadas

Antes de levar a amostra ao microscópio, foi feita uma marcação para que fosse possível visualizar mais facilmente as áreas nanoestruturadas. Utilizando um bisturi, foram feitos sulcos ou riscos que retiravam localmente o filme de PMMA sem danificar o substrato de silício. Através desses sulcos, era marcado um “X” no meio da superfície da amostra, que servia como referência do local onde seriam realizadas as matrizes de furos.

Ao acoplar a ponta do microscópio para realizar os procedimentos litográficos, fazia-se com que esta descesse diretamente na intersecção dos sulcos que compõem o “X”. Para esta operação utilizou-se um microscópio óptico, de modo a verificar a proximidade da ponta com os sulcos. Na Figura 3.5., mostra-se uma imagem de AFM da intersecção na superfície de uma amostra, na qual as áreas mais escuras são o substrato de silício de onde o PMMA foi removido gerando os sulcos. Após a aquisição de uma imagem como a da Figura 3.5, iniciava-se o processo de produção das cavidades na superfície de PMMA.

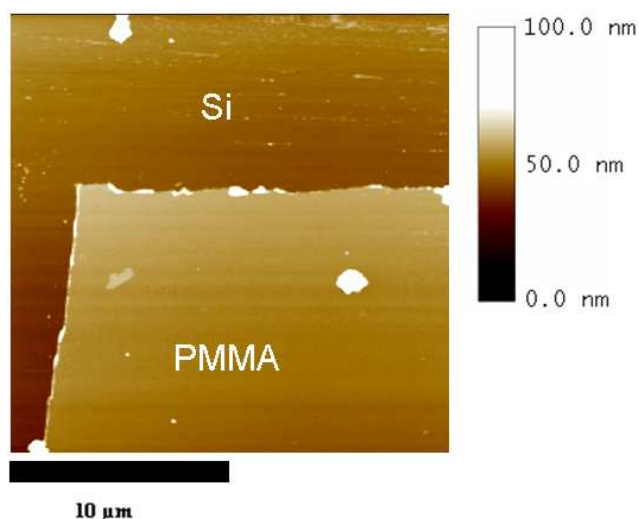


Figura 3.5. Imagem de AFM da intersecção de dois sulcos numa amostra na qual as áreas mais escuras são o substrato de silício de onde o PMMA foi removido gerando os sulcos.

Após a criação das matrizes, retirava-se a ponta utilizada na indentação colocando outra para obtenção das imagens. Este procedimento é de extrema relevância, pois a ponta que interage diretamente com a superfície polimérica

durante a produção das cavidades é um pouco danificada e sofre acúmulo de material por adesão, fazendo com que a resolução de uma imagem obtida com esta ponta fique bastante comprometida. Com a nova ponta, o procedimento de acoplamento do sistema foi reiniciado no modo de imagem do AFM para localizar as áreas nanoestruturadas próximas a intersecção dos sulcos. A Figura 3.6. é uma imagem de AFM de uma região próxima a um sulco, onde foram processadas três matrizes. Uma vez localizada esta região, eram obtidas imagens individuais de cada matriz, como a da Figura 3.4.

As imagens individuais de cada matriz que foram utilizadas para análises e obtenção de dados quantitativos, foram obtidas com uma frequência de varredura de 1Hz, varredura horizontal de 8  $\mu\text{m}$  e resolução de 256 x 256 pixels.

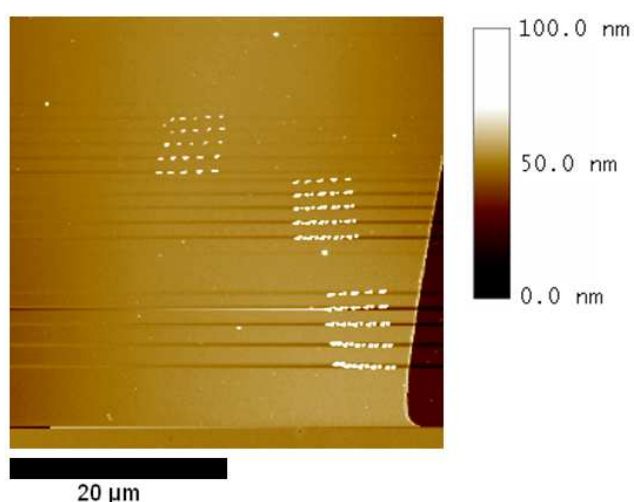


Figura 3.6. Imagem de AFM de uma região próxima a um risco, onde foram processadas três matrizes de furos.

### 3.3. Análise das imagens obtidas

As imagens obtidas por AFM foram analisadas com o programa que acompanha o microscópio. A versão utilizada é a 5.12b49 que é mais atualizada que a utilizada no microscópio.

Nesse trabalho, foram concentrados esforços para medir o diâmetro e a profundidade, bem como o diâmetro externo e a altura das deformações em torno dos buracos gerados pela sonda do microscópio de força atômica. Na Figura 3.7. (a)

encontra-se uma imagem de AFM que mostra a morfologia geral das nanoestruturas formadas na superfície dos filmes poliméricos. Pode-se distinguir claramente a região do buraco, formada pela ação direta da ponta, e as deformações aos seus arredores que são geradas pelo deslocamento do material do próprio buraco. As Figuras 3.7. (b) e (c) mostram, respectivamente, uma imagem topográfica e o perfil de uma seção do mesmo furo.

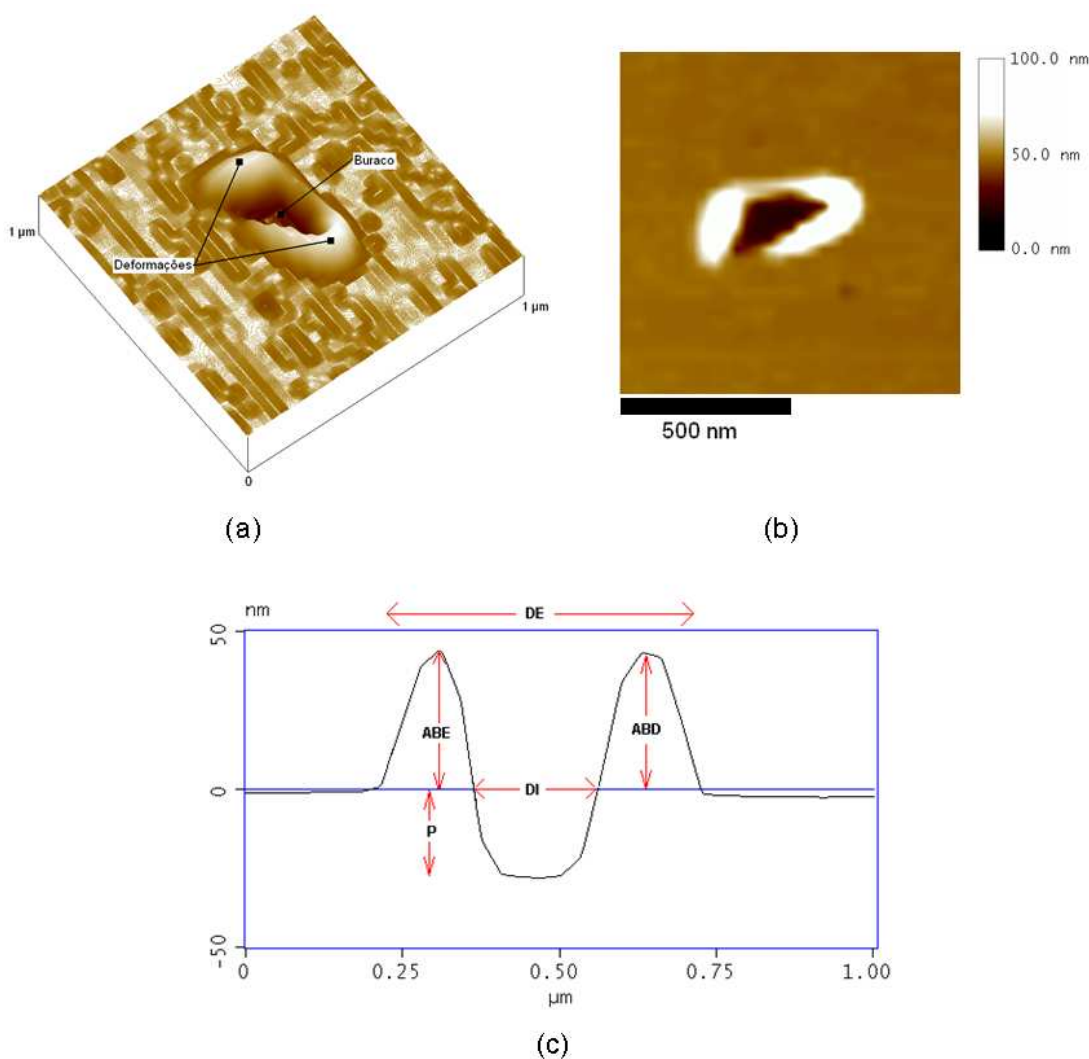


Figura 3.7. Imagens de AFM apresentando em (a) a morfologia geral e em (b) a topografia das nanoestruturas geradas pela ponta na superfície de um filme de PMMA. Em (c) apresenta-se um perfil de uma seção transversal ao longo da nanoestrutura na qual DE, DI, ABE, ABD e P são, respectivamente, o diâmetro externo, o diâmetro interno, a altura da borda esquerda, a altura da borda direita e a profundidade da cavidade.

### 3.4. Processamento dos moldes e crescimento dos nanofios

A seguir são descritos os procedimentos experimentais realizados para o crescimento dos nanofios a partir das matrizes de furos. É importante salientar que esses procedimentos foram realizados em parceria com o NT-Solar da PUCRS e os laboratórios de Microeletrônica e Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

Primeiramente foi crescida uma camada de óxido de silício de 12 nm sobre uma bolacha de silício por crescimento térmico seco, por seis minutos à 800 °C. Este procedimento foi realizado no NT-Solar da PUCRS. Após, a bolacha de silício foi clivada em pedaços de 2 cm X 2 cm para deposição de uma camada de aproximadamente 25 nm de PMMA por *spin coating*. Assim, as amostras obtidas tinham uma camada de PMMA de 25 nm sobre uma camada de óxido de silício de 12 nm em substrato de silício, como ilustrado na Figura 3.8. (a).

Após, foram realizadas as litografias sobre a camada de PMMA. Foram escolhidos para este passo os parâmetros  $V_w = -0,02$  V e pausa de 0,3 s, com a intenção de que o furo atravessasse toda a espessura do filme de PMMA, como ilustrado na Figura 3.8. (b).

O próximo passo consistia em submeter as regiões onde estavam os furos a um ataque químico em ácido fluorídrico com concentração de 1,2 % por 1 minuto, de modo que o óxido fosse atacado através dos furos feitos no PMMA, como ilustrado na Figura 3.8. (c).

O passo seguinte foi a deposição de uma camada de ouro de 6 nm sobre a amostra para a colocação das sementes de ouro nos buracos como ilustrado na Figura 3.8. (d). Essas sementes servem como catalisadores da reação de formação dos nanofios de ZnO. Este passo foi realizado em uma evaporadora situada no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS.

Após a deposição da semente, foi realizado o procedimento de remoção das camadas de ouro e PMMA, conhecido como *lift-off*. Para isto utilizou-se acetona,

que é solvente polimérico, e com a remoção do polímero removia-se também a camada de ouro. As sementes de ouro nas cavidades do filme mantinham-se na superfície do substrato de silício, como ilustrado na Figura 3.8. (e).

O próximo passo, realizado no laboratório de Implantação Iônica, consistia em colocar a amostra em um forno de dois estágios de temperatura e atmosfera controlada. No estágio de 850 °C foram colocadas as amostras e no outro, de 980 °C, foi colocado um recipiente que continha uma mistura em pó de grafite e zinco. Este pó evapora e combinado com a atmosfera de ar sintético no forno, é catalisado pelas sementes de ouro na amostra formando os nanofios de ZnO, conforme a ilustração da Figura 3.8. (f). Aqui fica claro que a intenção dos moldes processados neste trabalho é tentar direcionar o crescimento dos nanofios.

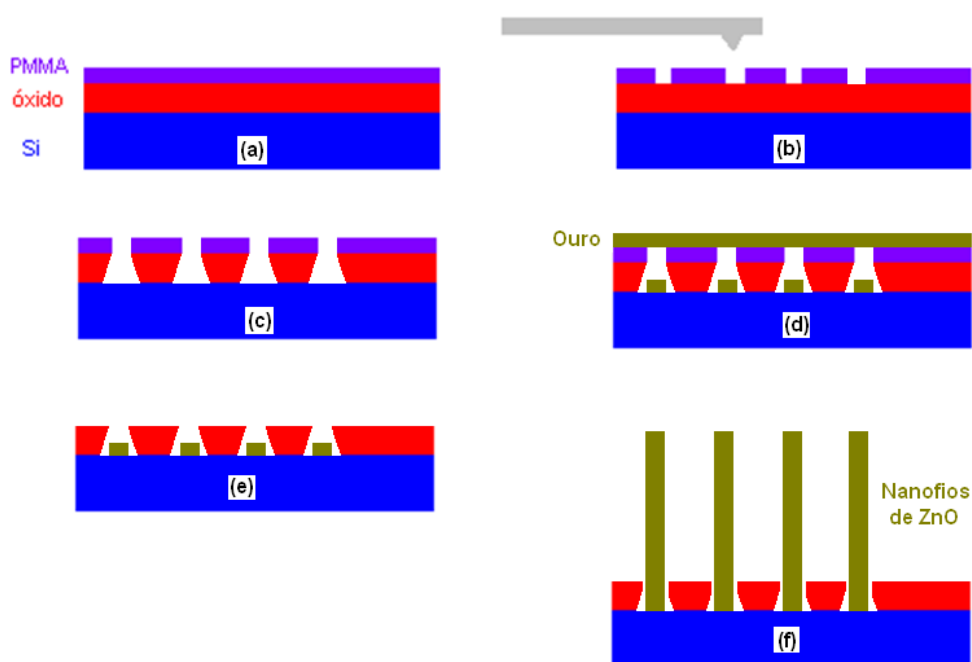


Figura 3.8. Ilustração mostrando os passos do processo de criação dos moldes para o crescimento dos nanofios. Em (a), amostra com filme de PMMA e camada de óxido sobre substrato de silício. Em (b), litografia por AFM gerando os furos no PMMA. Em (c), abertura dos buracos no óxido após ataque com ácido fluorídrico. Em (d), deposição da camada de ouro sobre o PMMA e colocação das sementes nos buracos. Em (e), amostra após remoção das camadas de ouro e PMMA com acetona. Em (f), etapa de crescimento dos nanofios de ZnO através da máscara litográfica.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Utilizando a técnica de aragem dinâmica no modo de contato intermitente de um microscópio de força atômica, foram induzidas deformações mecânicas na superfície de filmes finos de PMMA. Tais deformações foram criadas regularmente em matrizes de furos como mostrado na Figura 3.4.

Os resultados mostram a influência da força (nesse caso o *set point* de escrita  $V_w$ ) e do tempo de ação da sonda (pausa) nos tamanhos dos furos criados. Outros resultados obtidos mostram a influência da espessura dos filmes e da massa molecular nos tamanhos das estruturas geradas nas superfícies dos polímeros.

### 4.1. Influência da pausa e do *set point* de escrita nas dimensões das estruturas induzidas mecanicamente

A pausa é o intervalo de tempo, em segundos, que a ponta permanece em contato com a amostra ao perfurá-la. O *set point* é o parâmetro que controla a força de interação entre a ponta e a superfície da amostra. Para estudar a influência desses dois parâmetros na produção dos furos, foram utilizadas pausas diferentes em cada linha da matriz, variando-as de 0,1 s a 0,5 s, e o *set point* de escrita ( $V_w$ ) foi fixado nos valores de -0,015 V, -0,02 V e -0,03 V para cada matriz processada. Para cada um dos valores de  $V_w$  recém citados, realizou-se duas matrizes de 5 x 5 furos, gerando uma estatística de dez pontos para cada condição experimental. A Figura 4.1. mostra três imagens com matrizes de furos obtidas com diferentes *set points* de escrita. O polímero utilizado nesse estudo possui massa molar de 132.000 u e espessura de 30 nm.



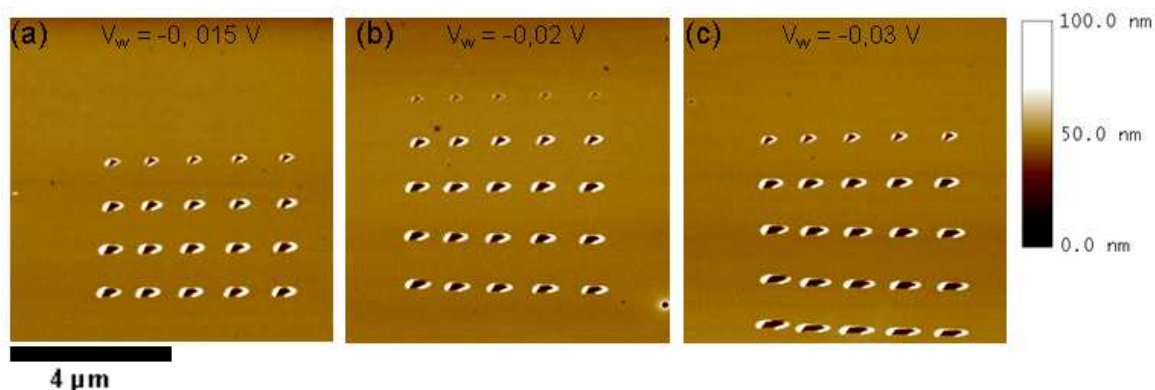


Figura 4.1. Imagens topográficas de AFM de matrizes de furos em filmes finos de PMMA ( $M_w = 132.00$  u) de 30 nm de espessura processadas com *set points* de escrita de (a) -0,015 V, (b) -0,02 V e (c) -0,03 V. Os tempos de pausa variam de 0,1 s a 0,5 s da primeira para a quinta linha de furos em cada imagem.

Um detalhe importante a ser observado na Figura 4.1.(a), é que geralmente na pausa de 0,1 s não eram gerados furos, e dessa forma somente quatro linhas (quatro valores de pausa) foram analisadas. A Figura 4.2. mostra os gráficos dos diâmetros externo e interno dos furos em função da pausa para os três valores de  $V_w$  utilizados em nosso trabalho. Por meio desses gráficos, pode-se constatar que tanto o aumento do *set point* de escrita, quanto do tempo de pausa provocam um aumento dos diâmetros externo e interno das cavidades. O aumento é aproximadamente linear para pausas pequenas, porém há uma tendência de saturação dos diâmetros externo e interno a partir das pausas de 0,3-0,4 s para os  $V_w$  de -0,015 V e -0,02 V. Apenas para  $V_w = -0,03$  V o aumento dos diâmetros continua aproximadamente linear para pausas grandes.

A Figura 4.3. mostra os gráficos da altura da borda esquerda e da altura da borda direita em função da pausa para os diferentes valores de  $V_w$  que foram utilizados. Observa-se o mesmo comportamento verificado para os diâmetros externo e interno, inclusive as mesmas tendências de saturação. Porém para a altura da borda direita, no  $V_w$  de -0,03 V e pausa de 0,4 s há também uma tendência de saturação. As diferenças nos comportamentos das bordas geradas à esquerda e à direita das cavidades podem ser devidas ao fato da haste que sustenta a ponta formar um ângulo com a superfície da amostra no momento das indentações.

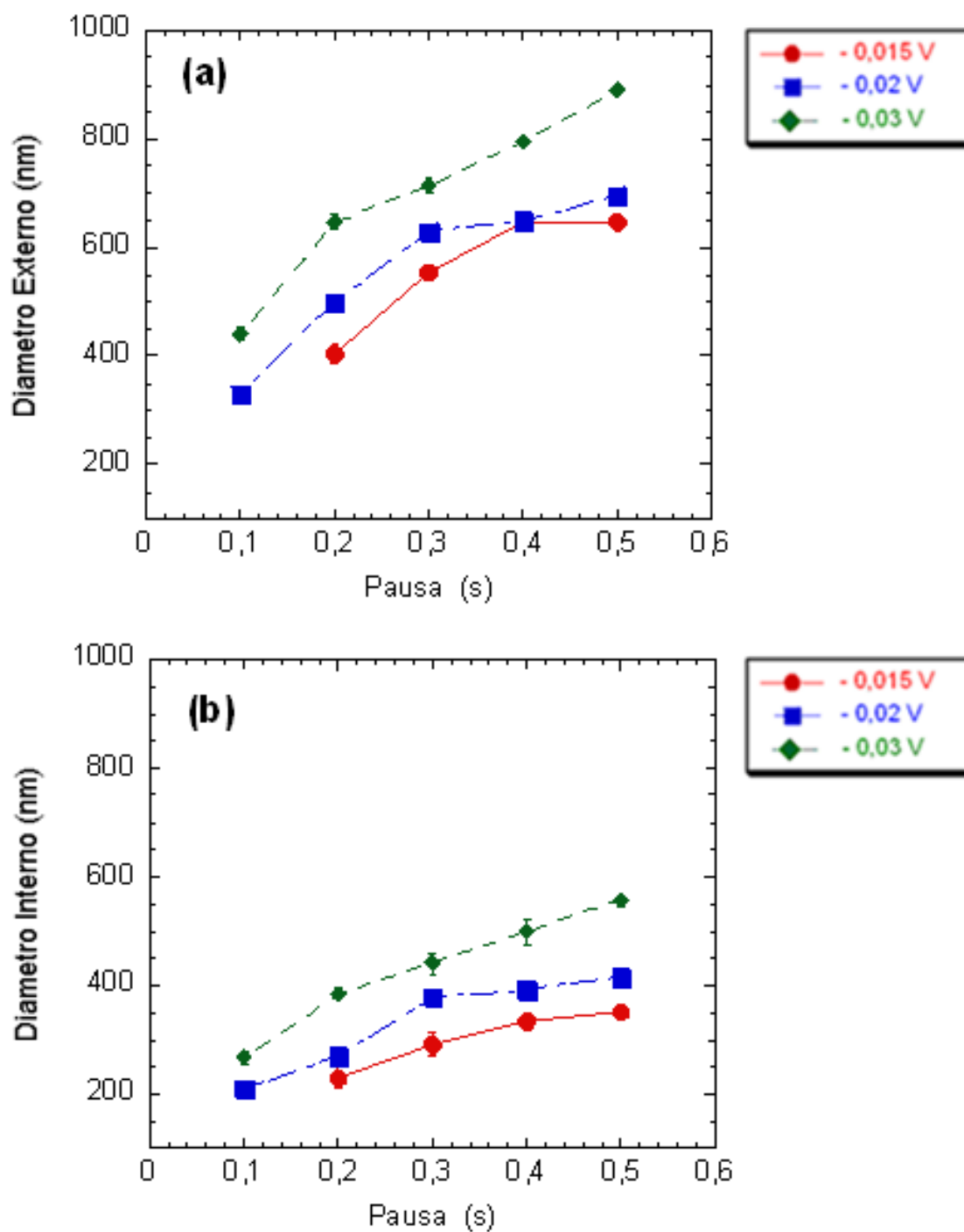


Figura 4.2. Diâmetro externo (a) e diâmetro interno (b) em função da pausa para os três valores de  $V_w$ .

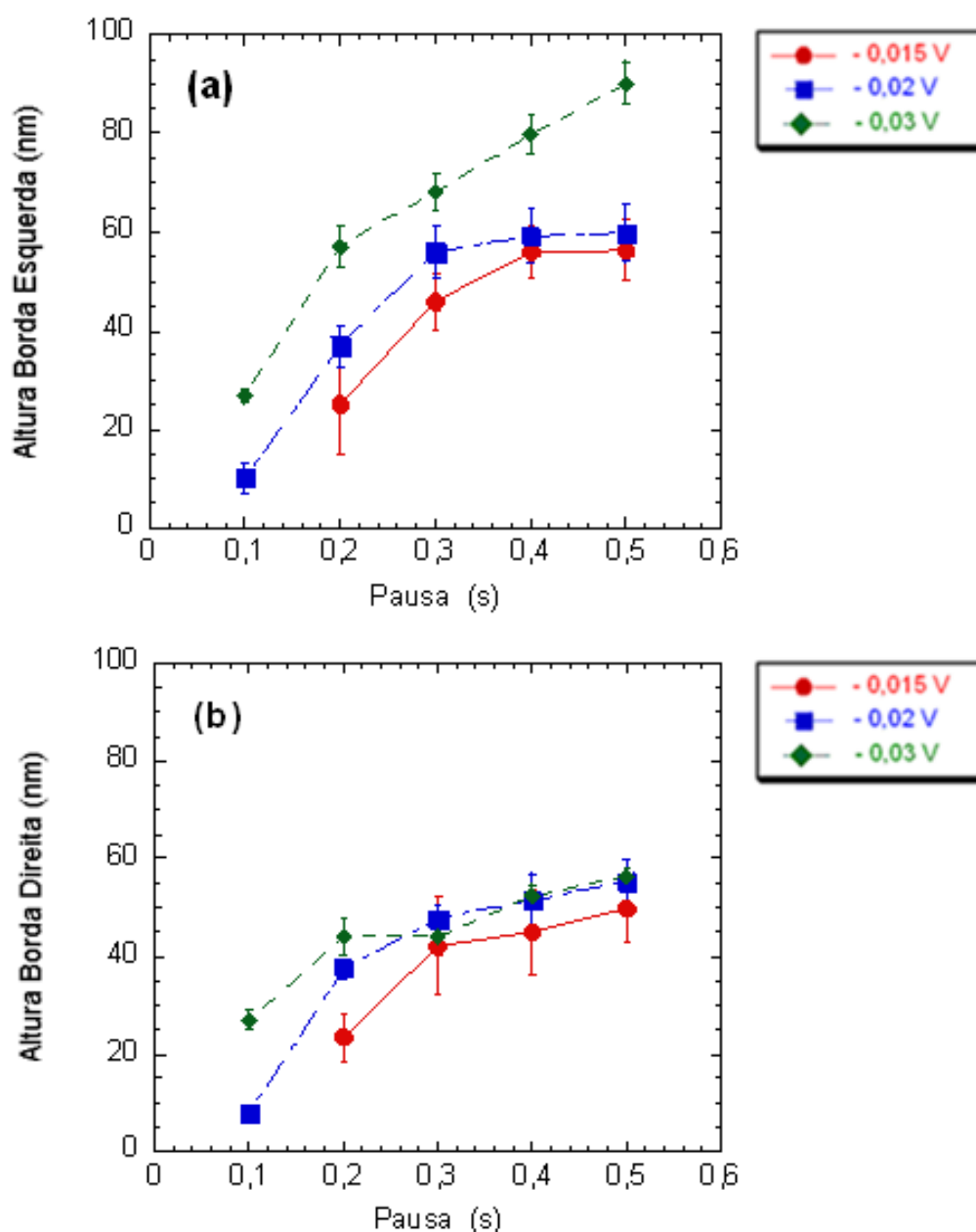


Figura 4.3. Altura da borda esquerda (a) e altura da borda direita (b) em função da pausa para os valores de  $V_w$ .

Na Figura 4.4. apresenta-se um gráfico da profundidade da cavidade em função da pausa para os diferentes valores de  $V_w$  utilizados. É possível observar um aumento na profundidade dos buracos para os três valores de *set point* até a pausa de 0,3 s. Após esse valor de pausa, não há mudança nos valores de profundidade. Isto se deve ao fato da ponta nessas condições perfurar todo o filme e praticamente atingir o silício que sustenta o filme polimérico.

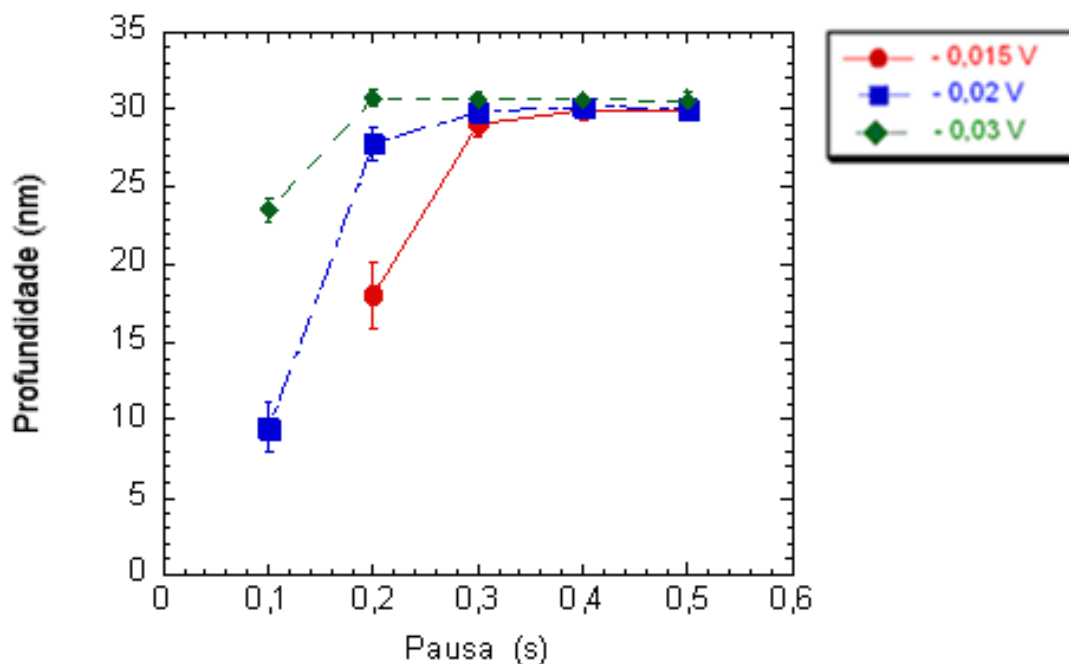


Figura 4.4. Profundidade das cavidades em função da pausa para os diferentes valores de  $V_w$ .

Pelos resultados apresentados até o momento, é possível constatar que com o aumento do *set point* de escrita ( $V_w$ ), ou seja, com o aumento da força aplicada pela ponta sobre a superfície, ocorre um aumento nas dimensões dos defeitos formados nas superfícies poliméricas. Com o aumento do tempo de pausa, também há um aumento nas dimensões dos defeitos, porém a partir de determinados valores de pausa ocorre uma diminuição do incremento e uma tendência de saturação nos tamanhos das estruturas geradas. O valor de pausa a partir do qual o crescimento fica mais lento depende do valor de  $V_w$  com que se está operando: quanto maior for o valor de  $V_w$  em módulo, menor será o valor de pausa no qual ocorrerá tal saturação. Esta saturação deve estar associada ao fato da ponta já ter perfurado toda camada polimérica, não havendo mais material abaixo a ser deslocado da cavidade. Assim, a condição ótima para os processos de estruturação relacionada à força de interação e tempo de ação da sonda ocorreu para  $V_w = -0,02$  V e pausa de 0,3 s, uma vez que nestas condições a ponta já perfurou toda camada polimérica e minimiza-se a força aplicada pela sonda sobre a amostra e o tempo de ação da mesma evitando seu desgaste excessivo.

## 4.2. Influência da espessura dos filmes nas dimensões das estruturas induzidas mecanicamente

Para estudar a influência da espessura nas dimensões das cavidades geradas pela ponta do AFM, foram utilizados filmes finos de massa molar de 132.000 u com espessuras de aproximadamente 3,8 nm, 6,5 nm, 16 nm e 30 nm. Fixamos o *set point* de escrita no valor de -0,02 V para cada matriz e cada linha foi gerada com um valor de pausa de 0,1 s a 0,5 s. A Figura 4.5. demonstra a forte influência da espessura dos filmes nas dimensões das estruturas.

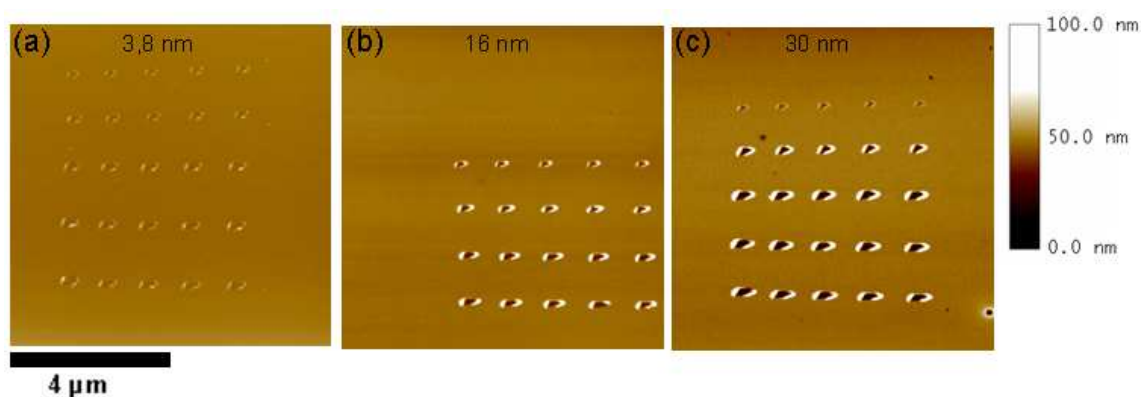


Figura 4.5. Imagens de AFM de matrizes de furos em filmes finos de PMMA de diferentes espessuras: (a) 3,8 nm; (b) 16 nm e (c) 30 nm. As matrizes foram processadas com  $V_w = -0,02$  V e os tempos de pausa variam de 0,1 s até 0,5 s da primeira para a quinta linha de furos em cada imagem.

As Figuras 4.6. (a) e (b) apresentam os gráficos dos diâmetros externo e interno em função da espessura para as pausas de 0,3 s, 0,4 s e 0,5 s. Pode-se observar que para a pausa de 0,3 s, ocorre uma considerável diminuição dos diâmetros externo e interno entre as espessuras de 3,8 nm e 6,5 nm. Para as espessuras maiores, 16 nm e 30 nm, há um aumento dos diâmetros para a mesma pausa.

Para a pausa de 0,4 s, ocorre um pequeno aumento do diâmetro externo e uma pequena diminuição do diâmetro interno entre as espessuras de 3,8 nm e 6,5 nm. Entre as espessuras de 6,5 nm e 16 nm, o diâmetro externo cresce consideravelmente e o diâmetro interno se mantém praticamente constante. Já,

entre as espessuras de 16 nm e 30 nm ocorre o contrário, o diâmetro externo se mantém constante e o diâmetro interno sofre um aumento considerável.

Para a pausa de 0,5 s, ocorre uma diminuição considerável dos diâmetros externo e interno entre as espessuras de 3,8 nm e 6,5 nm. Entre as espessuras de 6,5 nm e 16 nm ocorre um grande aumento em ambos os diâmetros e de 16 para 30 nm de espessura, o diâmetro externo sofre um pequeno aumento enquanto o diâmetro interno aumenta significativamente.

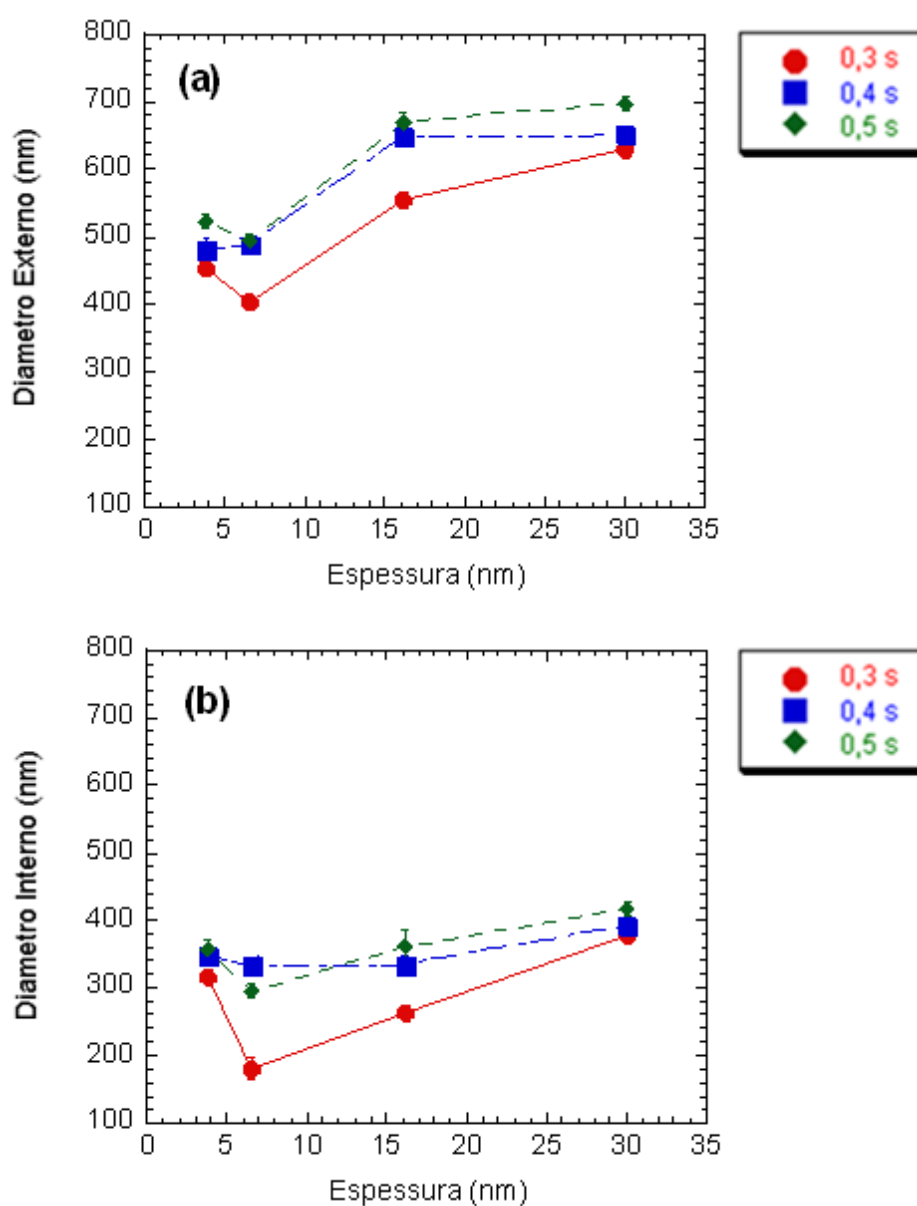


Figura 4.6. Diâmetro externo (a) e diâmetro interno (b) em função da espessura para as pausas de 0,3 s a 0,5 s.

Era esperado que com o aumento da espessura dos filmes ocorresse um aumento dos diâmetros externo e interno, uma vez que quanto mais espessa a camada de material, maior é a massa a ser deslocada do centro da cavidade. Porém, este fato não foi observado em alguns casos como nos filmes de 3,8 nm e 6,5 nm de espessura, sendo isto bastante interessante, uma vez que para estas espessuras pode-se chegar a valores aproximados dos diâmetros externo e interno, minimizando o comprimento das bordas e maximizando o diâmetro dos buracos. Neste ponto cabe chamar atenção para os efeitos de torções da haste que sustenta a ponta, que podem ter afetado os resultados. Tal efeito deve ter bastante influência na estruturação dos filmes mais finos, uma vez que a proximidade com o substrato gera maiores torções e, conseqüentemente, movimentos laterais da ponta que alteram seu ângulo de ataque sobre a amostra.

Outro detalhe importante a ser salientado é o formato cônico da ponta que, juntamente com a espessura, tem muita influência sobre os tamanhos dos diâmetros externo e interno, bem como da altura das bordas. Uma vez que quanto mais espesso for o filme polimérico, maior será a penetração da ponta e, conseqüentemente, quanto mais longe do ápice maior a área de contato entre ponta e polímero e maior a quantidade de material deslocado.

Nas Figuras 4.7. (a) e (b) são apresentados os gráficos da altura da borda esquerda e da altura da borda direita em função da espessura. Pode-se constatar que para todos os valores de pausa, a altura das bordas cresce proporcionalmente com a espessura dos filmes. Além disso, seus valores são muito próximos para todos os valores de pausa.

A Figura 4.8. mostra um gráfico da profundidade da cavidade em função da espessura dos filmes. Fica evidente que ao perfurar os filmes, a ponta do AFM chega muito próximo a interface entre o polímero e o substrato de silício, sendo importante salientar que o único caso em que os valores das profundidades das cavidades foram iguais a espessura, ocorreram para o filme de 30 nm para os três valores de pausa. Nos demais casos há uma diferença aparente de aproximadamente 2 nm, o que mostra que os efeitos de torções da haste são

importantes em filmes mais finos, uma vez que se esperava que a ponta perfurasse toda camada de polímero e atingisse o substrato de silício.

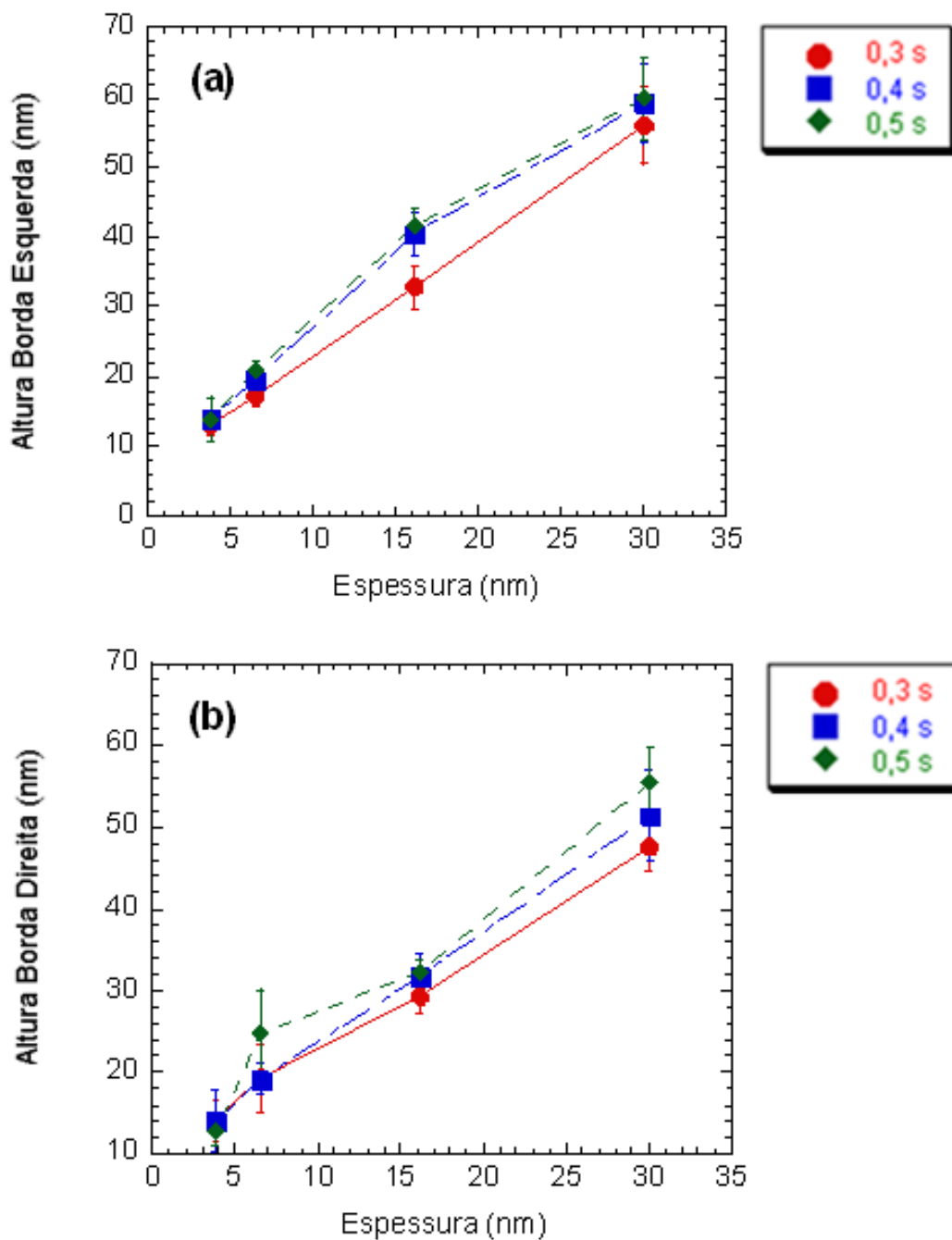


Figura 4.7. Altura da borda esquerda (a) e altura da borda direita (b) em função da espessura para as pausas de 0,3 s a 0,5 s.



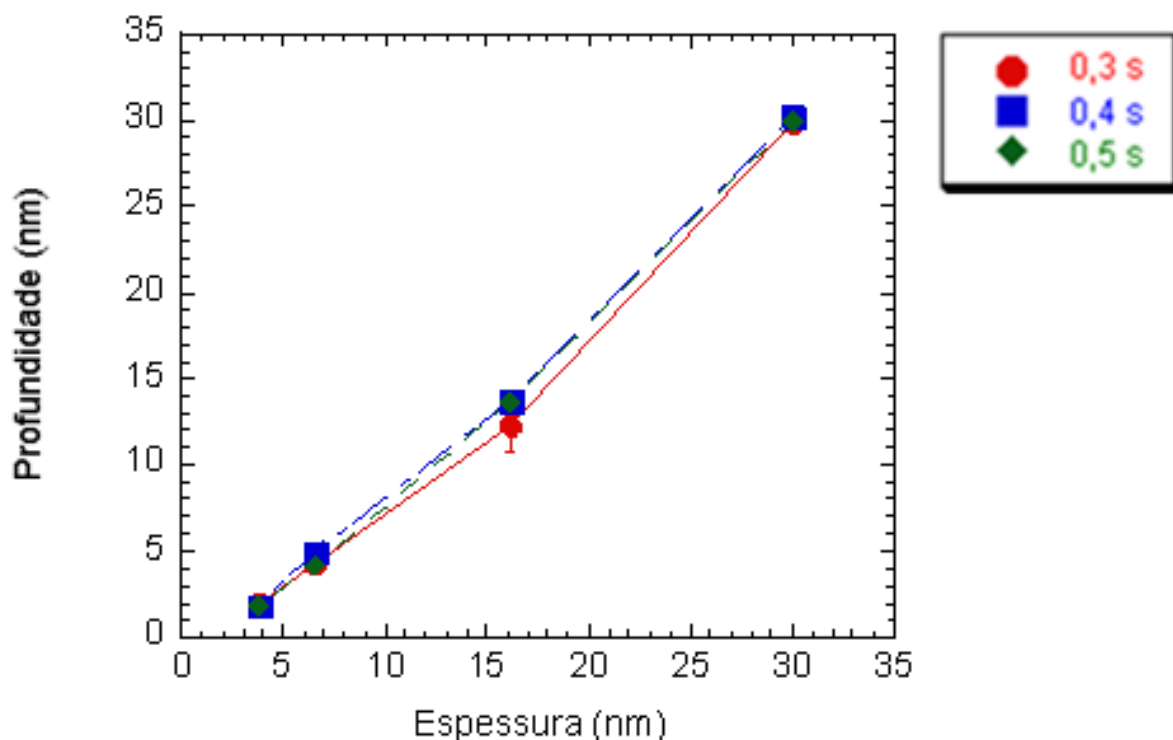


Figura 4.8. Profundidade em função da espessura para as pausas de 0,3 s a 0,5 s.

### 4.3. Influência da massa molecular dos filmes nas dimensões das estruturas induzidas mecanicamente

Para estudar a influência da massa molecular nas dimensões das cavidades geradas pela ponta do AFM, foram utilizados filmes finos quase monodispersos de massa molecular de 14.000 u, 132.000 u e 646.000 u. Para cada massa molecular, foram separadas duas amostras, uma de espessura de aproximadamente 4 nm e outra de espessura maior que 20 nm, conforme apresentado na Tabela 4.1. Para os processos de nanoestruturação das superfícies, o *set point* de escrita foi fixado no valor de -0,02 V para cada matriz e cada linha foi gerada com um valor de pausa de 0,1 s a 0,5 s. As Figuras 4.9. e 4.10. mostram os gráficos dos diâmetros (externo e interno) e da altura das bordas (esquerda e direita) em função da massa molecular para os filmes de espessuras maiores que 20 nm. É possível observar um aumento das dimensões das estruturas com o aumento da massa molecular, exceto para o diâmetro interno, para o qual se observa uma diminuição do mesmo entre as massas de 132.000 u e 646.000u.

Tabela 4.1. Valores das espessuras dos filmes utilizados para investigação da influência da massa molecular nas dimensões das cavidades.

Massa Molecular (u)	Espessura (nm)	
14.000	4,0	21,0
132.000	3,8	30,0
646.000	3,6	26,5

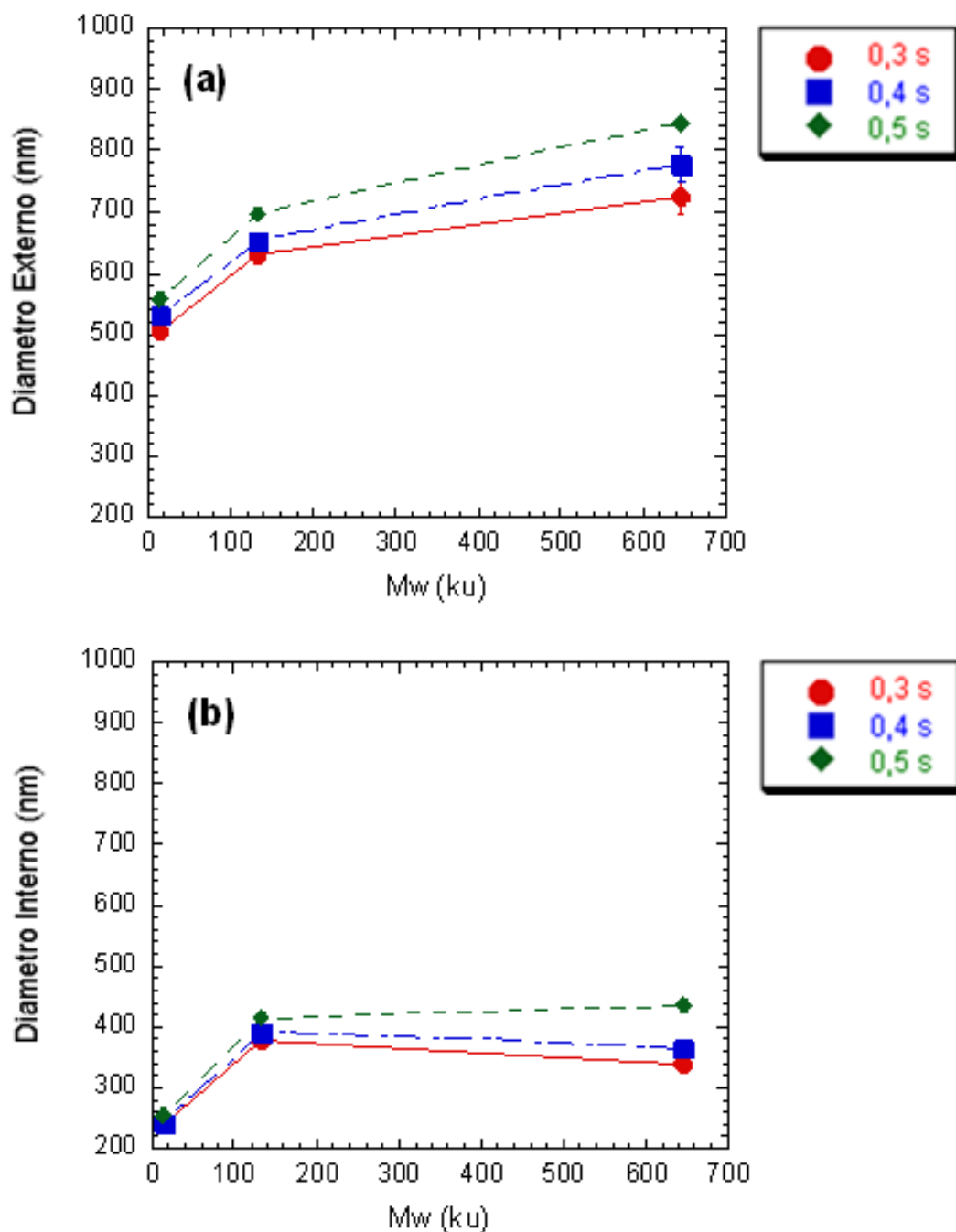


Figura 4.9. Diâmetros externo (a) e interno (b) em função da massa molecular para pausas de 0,3 s a 0,5 s em filmes de espessuras maiores que 20 nm.

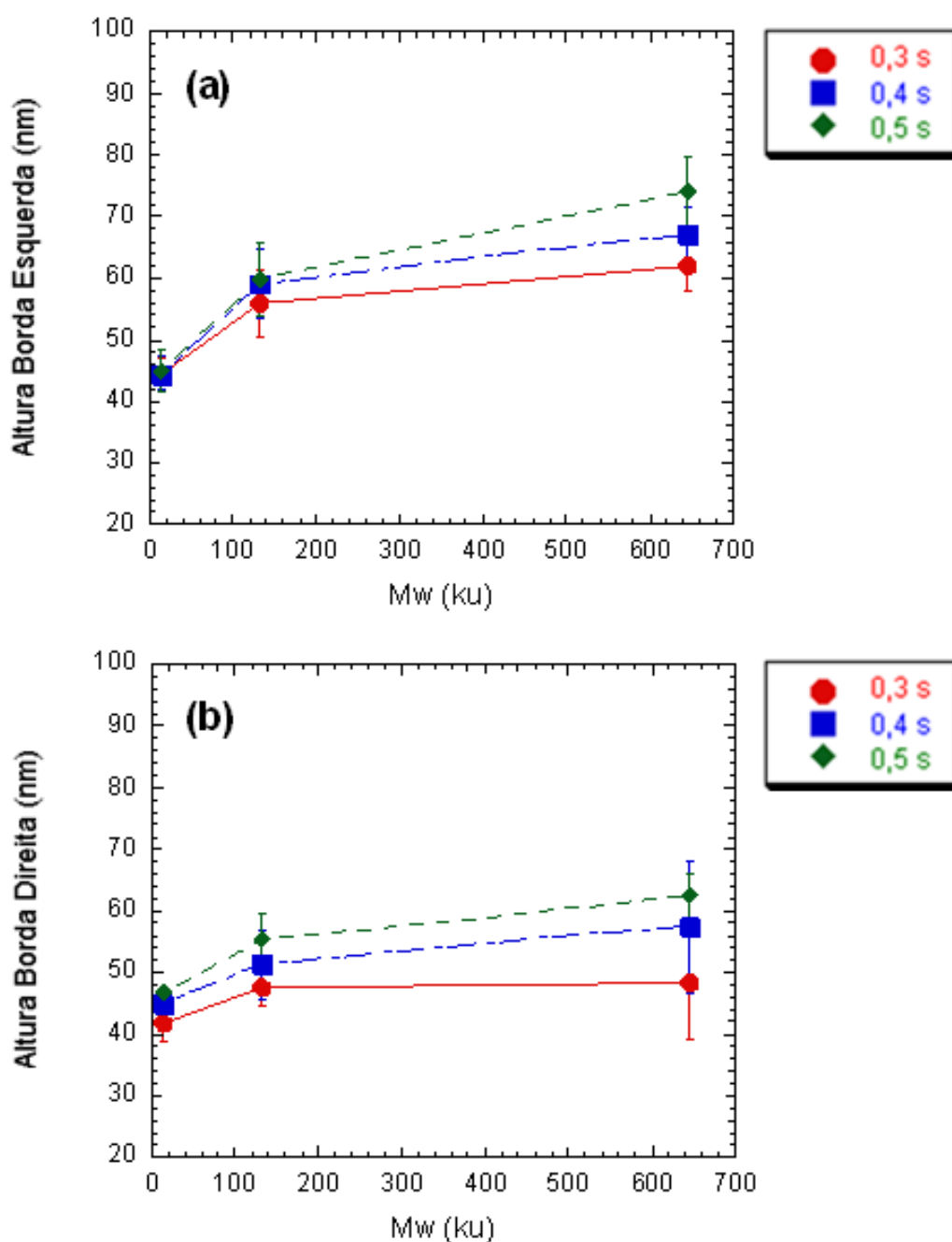


Figura 4.10. Altura da borda esquerda (a) e altura da borda direita (b) em função da massa molecular para pausas de 0,3 s a 0,5 s em filmes de espessuras maiores que 20 nm.

Nas Figuras 4.11. (a), (b), (c) e (d) encontram-se os gráficos com as médias normalizadas dos diâmetros externo e interno e da altura das bordas esquerda e direita em função da massa molecular para os filmes com espessuras maiores que 20 nm. Pode-se observar que há um aumento de 14 % a 75 % nas dimensões das nanoestruturas formadas com aumento da massa molecular, dependendo do valor da pausa. O aumento mínimo relativo ocorreu para a altura da borda direita, entre as

massas moleculares de 14.000 u e 132.000 u e pausa de 0,3 s. Já o aumento máximo relativo ocorreu para o diâmetro interno, entre as massas moleculares de 14.000 u e 646.000 u e pausa de 0,5 s. Porém é importante observar que no último caso o aumento mais significativo, de 60 %, ocorreu entre as massas de 14.000 u e 132.000 u.

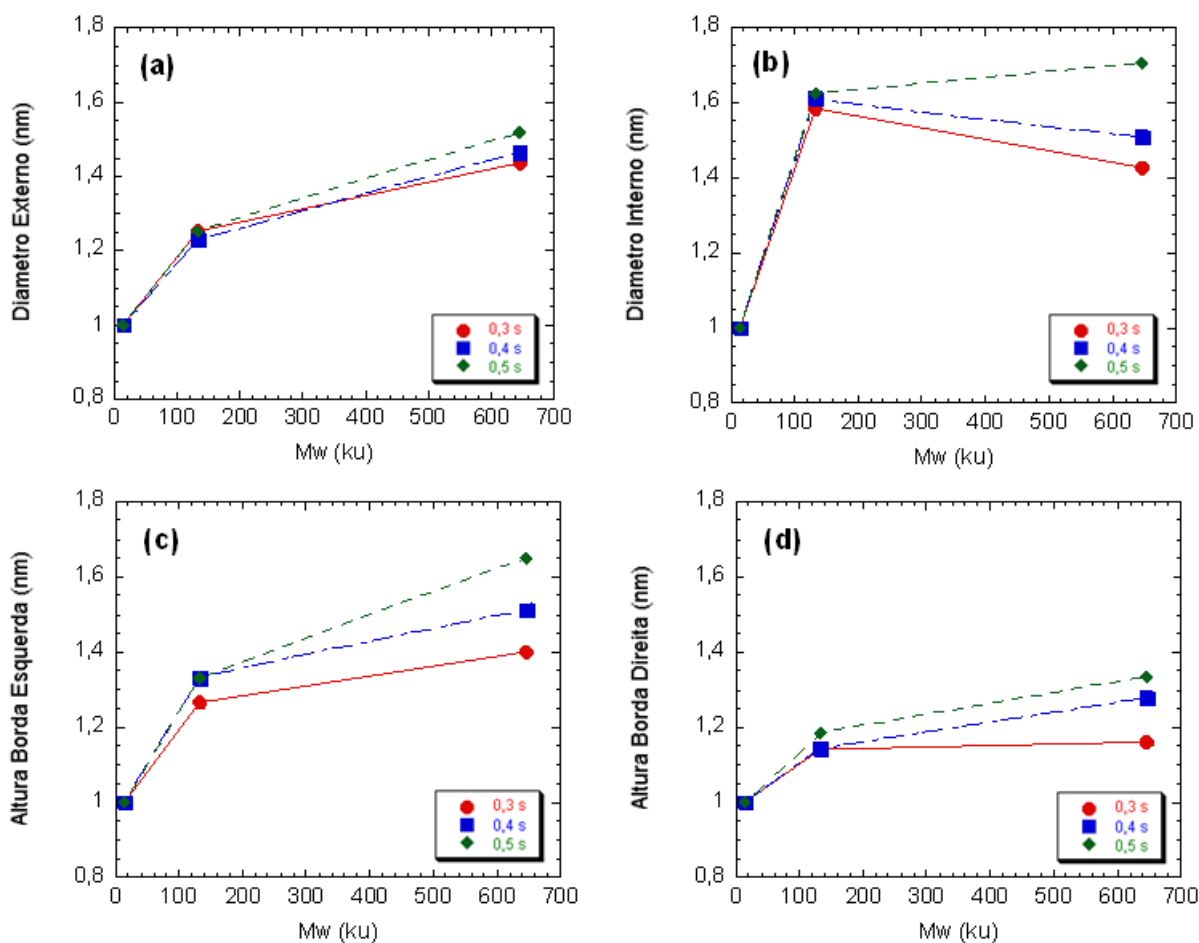


Figura 4.11. Médias normalizadas dos diâmetros externo (a) e interno (b), da altura das bordas esquerda (c) e direita (d) como função da massa molecular para pausas de 0,3 s a 0,5 s em filmes de espessuras maiores que 20 nm.

As Figuras 4.12. e 4.13. mostram os gráficos dos diâmetros (externo e interno) e da altura das bordas (esquerda e direita) em função da massa molecular para os filmes de espessuras de aproximadamente que 4 nm. Pode-se observar que ocorre um aumento nos diâmetros externo e interno com o aumento da massa molecular. A altura da borda esquerda parece manter-se com o mesmo tamanho com sutis diferenças devidas ao tempo de pausa. Já a altura da borda direita sofre um pequeno incremento com o aumento da massa molecular.

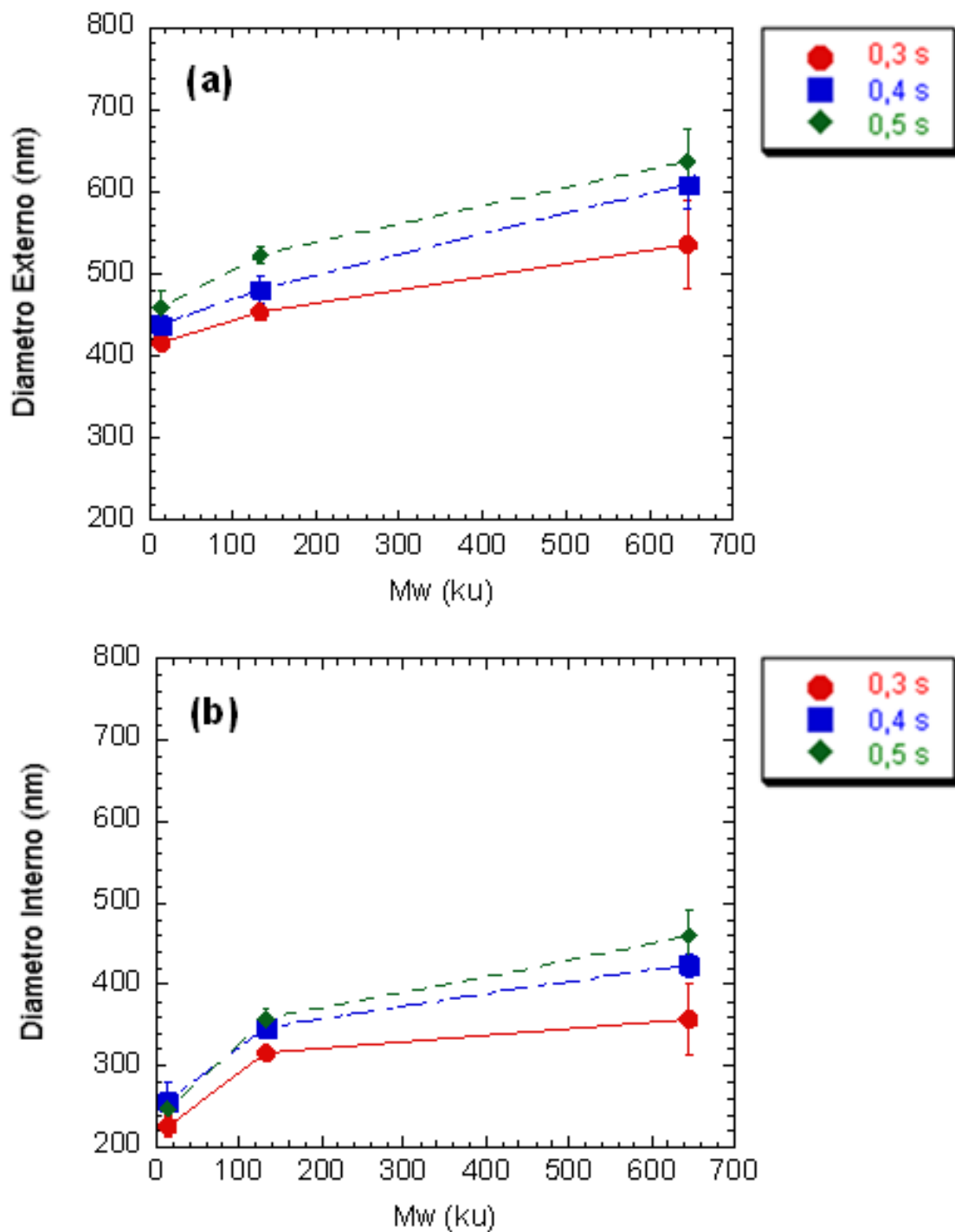


Figura 4.12. Diâmetros externo (a) e interno (b) em função da massa molecular para pausas de 0,3 s a 0,5 s em filmes com espessuras de aproximadamente 4 nm.

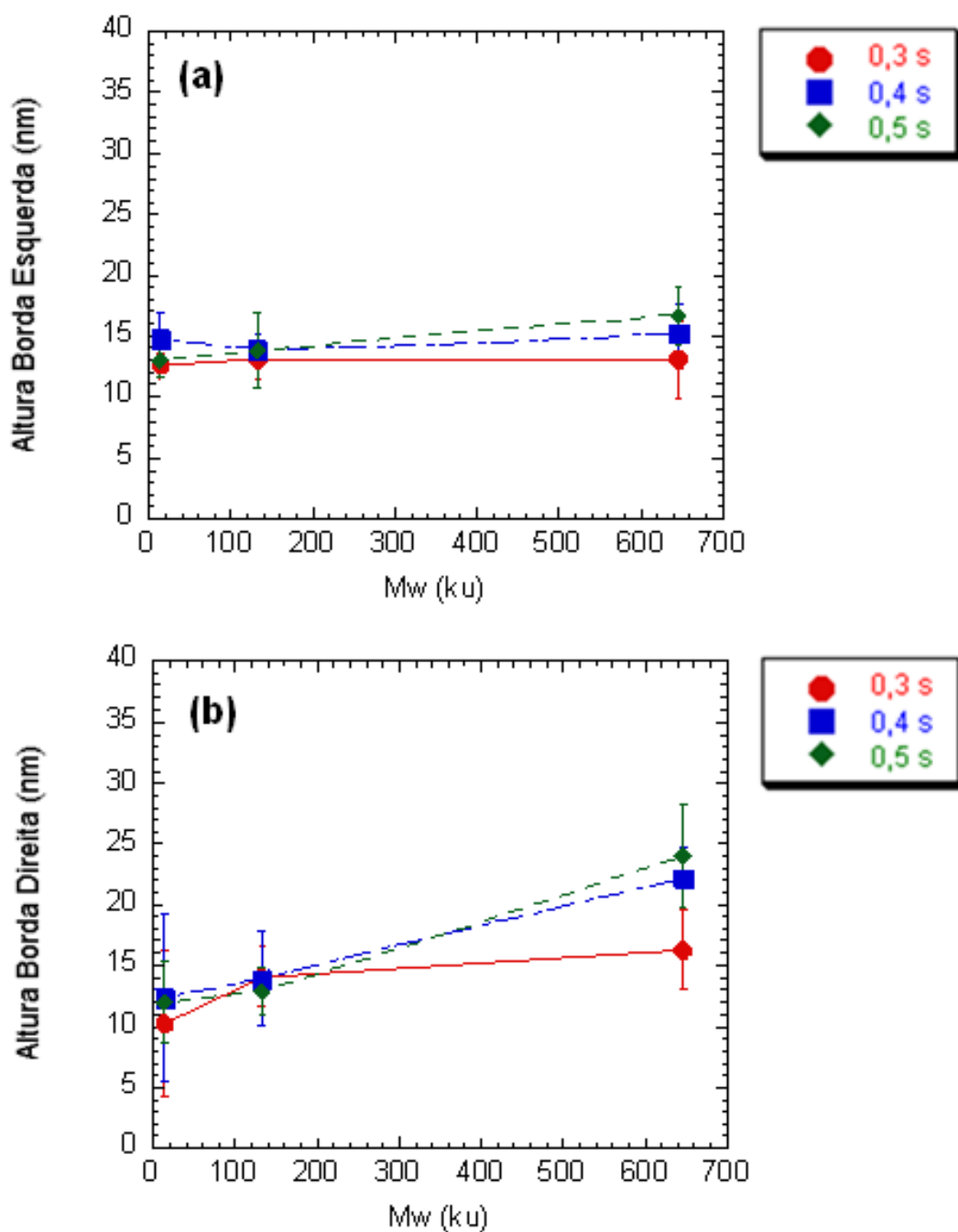


Figura 4.13. Altura da borda esquerda (a) e altura da borda direita (b) em função da massa molecular para pausas de 0,3 s a 0,5 s em filmes com espessuras de aproximadamente 4 nm.

Nas Figuras 4.14. (a), (b), (c) e (d) encontram-se os gráficos normalizados dos diâmetros externo e interno e da altura das bordas esquerda e direita em função da massa molecular para os filmes com espessuras de aproximadamente 4 nm. Pode-se observar que geralmente ocorre um aumento nas dimensões das estruturas com o aumento da massa molecular, exceto para a altura da borda esquerda e pausa de 0,4 s, onde ocorreu uma diminuição de aproximadamente 6 %

entre as massas moleculares de 14.000 u e 132.000 u. Porém, ao observar o gráfico da Figura 4.13. (a) obtido com os dados brutos, constata-se que tal diminuição não é relevante. O aumento mínimo relativo, de aproximadamente 4 %, ocorreu com a altura da borda esquerda entre os mesmos intervalos de massa, porém para a pausa de 0,3 s. O maior aumento relativo, de cerca de 200 %, ocorreu com a altura da borda direita para pausa de 0,5 s entre as massas de 14.000 u e 646.000u.

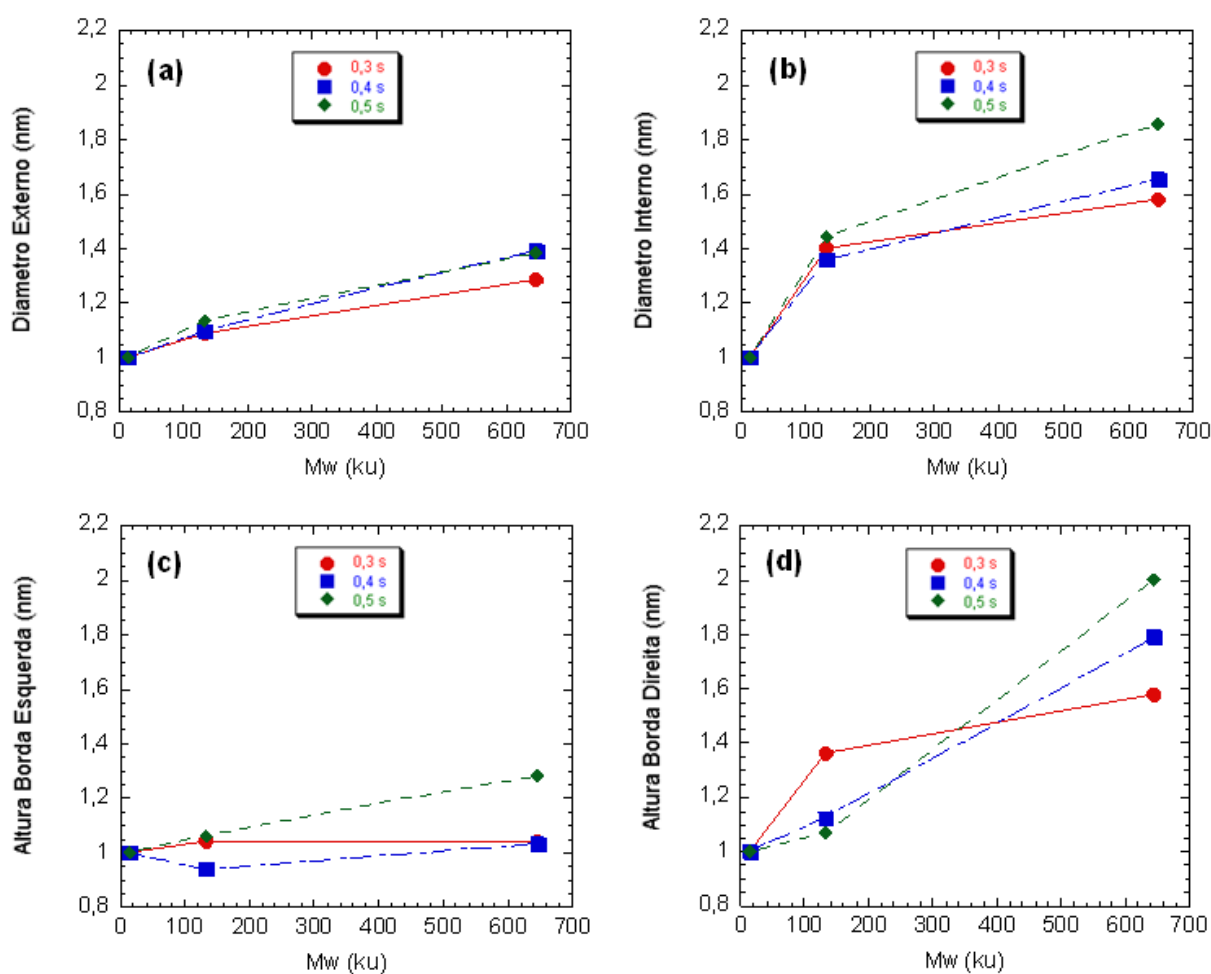


Figura 4.14. Médias normalizadas dos diâmetros externo (a) e interno (b), da altura das bordas esquerda (c) e direita (d) como função da massa molecular para pausas de 0,3 s a 0,5 s em filmes com espessuras de aproximadamente 4 nm.

Os resultados mostram que geralmente ocorre um aumento praticamente linear de todas as dimensões das estruturas com o aumento da massa molecular, tanto para os filmes de 4 nm de espessura como para os de espessuras maiores que 20 nm. Porém não era isto o esperado, uma vez que os polímeros tendem a

ficar mais rígidos com o aumento da massa molecular e assim, menos suscetíveis a deformações plásticas, como as estruturas aqui estudadas.

Existem algumas possíveis explicações para tais resultados que estão listadas abaixo:

- Os filmes poliméricos de diferentes massas moleculares utilizados nunca apresentam os mesmos valores de espessura, em especial no caso dos filmes mais grossos, para os quais os valores estiveram entre 21 nm e 30 nm.
- Os efeitos de torções da haste que sustenta a ponta podem ter afetado os resultados, principalmente dos filmes mais finos, uma vez que a proximidade com o substrato gera maiores torções e, conseqüentemente, movimentos laterais da ponta que alteram seu ângulo de ataque sobre a amostra.
- O formato cônico da ponta, juntamente com a espessura, influencia nos tamanhos dos diâmetros externo e interno, bem como da altura das bordas. Uma vez que quanto mais espesso for o filme polimérico, maior será a penetração da ponta e, conseqüentemente, quanto mais longe do ápice da ponta, maior a área de contato entre ponta e polímero e maior a quantidade de material deslocado.

#### 4.4. Nanofios

As matrizes de furos processadas no presente trabalho foram aplicadas como moldes para o crescimento de arranjos regulares de nanofios de óxido de zinco após as etapas de deposição do catalizador de ouro e *lift-off* do filme polimérico, como descrito na seção 3.4. desse trabalho. Nesta etapa foram utilizados filmes de PMMA de massa molecular de 646.000 u e 25 nm de espessura. Para a formação das cavidades o *set point* de escrita ( $V_w$ ) foi fixado em -0,02 V e o tempo de pausa em 0,3 s. Foram realizados vários arranjos de seis matrizes de 5 x 5 furos, ou seja, 150 furos em regiões próximas ao centro da amostra para o crescimento dos



nanofios. Após as tentativas de crescimento, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) para de localizar os arranjos. As Figuras 4.15. (a) e (b) mostram imagens de MEV de alguns arranjos de nanofios de ZnO.

Um detalhe que deve ser salientado, é que qualquer lugar onde houver partículas de ouro pode servir como centro catalítico para o crescimento dos nanofios. Portanto, se a remoção do filme polimérico e da camada de ouro não for realizada com êxito, pode-se obter nanofios em qualquer região da amostra. Assim, apesar do tamanho dos arranjos da Figura 4.15. ser aproximado dos tamanhos das matrizes de furos, as imagens não garantem o sucesso na aplicação dos moldes.

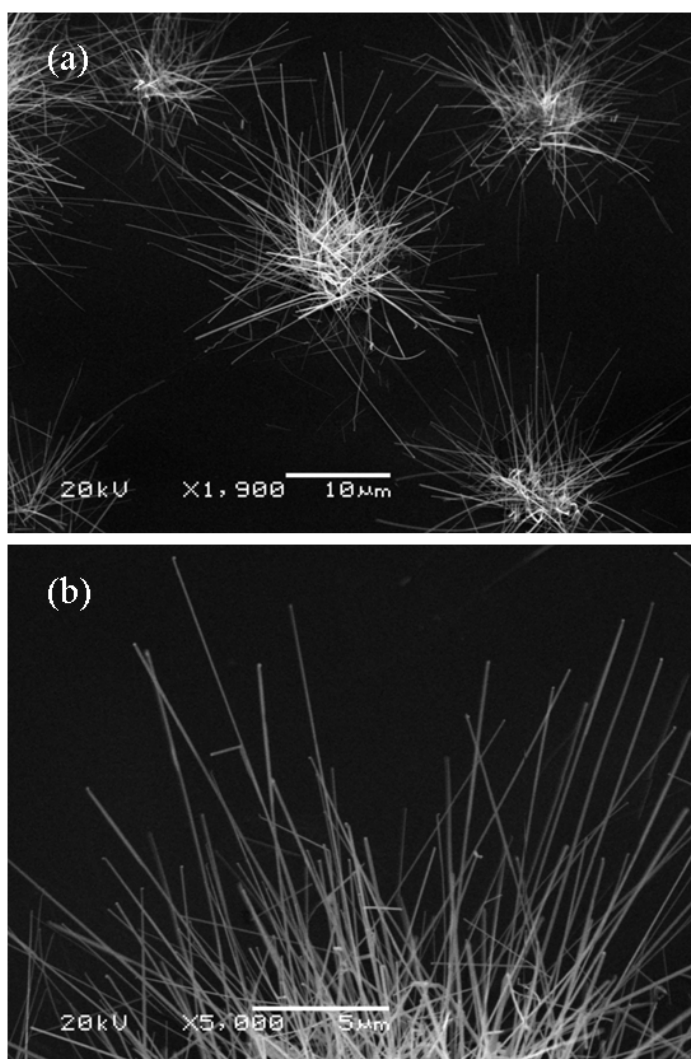


Figura 4.15. Imagem de microscopia eletrônica (MEV) de cinco arranjos de nanofios (a) e magnificação do arranjo central (b).

Em outras tentativas de aplicar os moldes ao crescimento dos nanofios, foi realizada uma mudança no processo de remoção das camadas de polímero e ouro, aumentando o tempo de ataque em acetona de trinta para sessenta segundos, de modo que só houvessem centros catalíticos nos buracos feitos por litografia, porém não se obteve o mesmo sucesso do processo anterior. A Figura 4.16. mostra imagens de MEV de nanofios desordenados crescidos em alguns sulcos existentes no óxido de silício, mas não nas matrizes estruturadas.

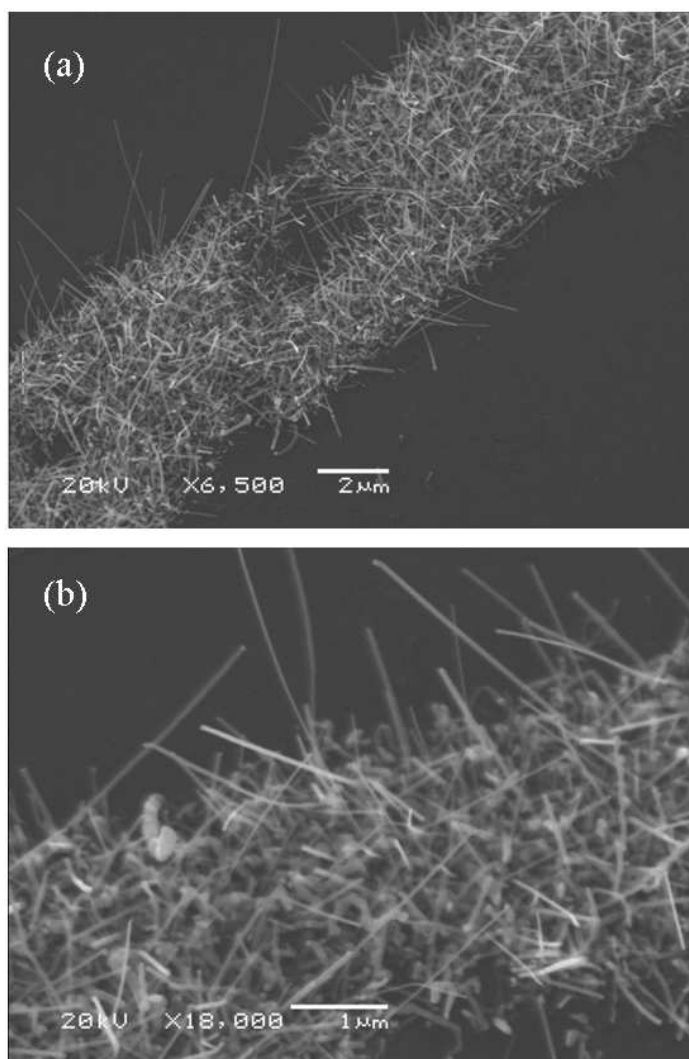


Figura 4.16. Imagem de microscopia eletrônica (MEV) de nanofios crescidos em sulcos existentes no óxido de silício.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

No presente trabalho utilizou-se a técnica de aragem dinâmica no modo de contato intermitente de um microscópio de força atômica para nanoestruturar superfícies de filmes finos de PMMA.

Estudou-se a influência da força de interação entre sonda e amostra, do tempo de ação da sonda, de espessura dos filmes finos e da massa molecular dos polímeros nos tamanhos das estruturas criadas.

Foi possível observar que geralmente há um aumento de todas as dimensões das estruturas criadas em função do *set point* de escrita ( $V_w$ ), da pausa, da espessura dos filmes e da massa molecular dos polímeros. Observou-se uma grande variação dos tamanhos das estruturas em tempos de pausa pequenos, mas a diferença entre os resultados foram pequenas em pausas maiores. Chegou-se a conclusão de que para minimizar o desgaste excessivo das pontas durante os processos de nanoestruturação, a melhor condição de padronização seria aquela realizada com  $V_w = - 0,02$  V e pausa de 0,3 s.

Observou-se também a influência das torções que ocorrem na haste de sustentação da ponta e seu formato cônico nos resultados obtidos, principalmente nas investigações relacionadas à massa molecular.

As rotinas de padronização desenvolvidas foram aplicadas no processamento de moldes para o crescimento de arranjos regulares de nanofios de ZnO. Não se sabe ainda se houve sucesso na aplicação dos moldes, uma vez que os arranjos de nanofios obtidos podem ter crescido em qualquer semente de ouro que restou sobre a amostra após o processo de *lift-off*.

As vantagens do método de litografia por força atômica estão associadas à sua resolução nanométrica, ao alto alinhamento, a utilização fora de vácuo, a possibilidade de se manipular vários tipos de materiais, a possibilidade de criar estruturas e manipular objetos fazendo imagens em tempo real, na capacidade de reprodutibilidade e principalmente, ao baixo custo de produção e a simplicidade do processo. Já as suas desvantagens estão associadas ao desgaste e adesão de materiais a ponta e seu formato, as torções da haste e a demora nos processos de nanoestruturação.

Ficam para trabalhos futuros as seguintes sugestões:

- Obtenção de filmes com espessuras mais aproximadas para o estudo da influência da massa molecular;
- Utilização de pontas fabricadas com materiais mais rígidos, para que sejam minimizados os efeitos de torção da haste, e mais finas de modo a evitar os problemas relacionados ao formato cônico.
- Tentativa de aplicação de filmes de várias espessuras e de outros polímeros como moldes para o crescimento de nanofios e mudança no intervalo de tempo do processo de *lift-off*.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BINNIG, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch.; Weibel, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy, **Physical Review Letters**, v. 49, p. 57-61, 1982.
- [2] SNOW, E. S.; Campbell, P. M. Fabrication of Si nanostructures with an atomic force microscope, **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 15, p. 1932-1934, 1994.
- [3] CAMPBELL, P. M.; Snow, E. S. Proximal probe-based fabrication of nanostructures, **Semiconductor Science and Technology**, v. 11, n. 11s, p. 1558-1562, 1996.
- [4] HIRONAKA, K.; Aoki, K.; Hori, H.; Yamada, S. Nano-Fabrication on GaAs Surface by Resist Process with Scanning Tunneling Microscope Lithography, **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 6B, p. 3839-3843, 1997.
- [5] MARRIAN, C. R. K.; Dobisz, E. A. Electron-beam lithography with scanning tunneling microscope, **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 10, n. 6, p. 2877-2881, 1992.
- [6] KRAGLER, K.; Günther, E.; Leuschner, R.; Falk, G.; Seggern H. Low-voltage electron-beam lithography with scanning tunneling microscopy in air: A new method for producing structures with high aspect ratios, **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 14, n. 2, p. 1327-1330, 1996.
- [7] WENDEL, M.; Irmer, B.; Cortes, J.; Kaiser, R.; Lorenz, H.; Kotthaus, J. P.; Lorke, A. Nanolithography with an atomic force microscope, **Superlattices and Microstructures**, v. 20, n. 3, p. 349-356, 1996.

- [8] AVRAMESCU, A.; Uesugi, K.; Suemune, I. Atomic Force Microscope Nanolithography on SiO<sub>2</sub>/Semiconductor Surfaces **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 6B, p. 4057-4060, 1997.
- [9] WENDEL, M.; Irmer, B.; Cortes, J.; Kaiser, R.; Lorenz, H.; Kotthaus, J. P.; Lorke, A. Nanolithography with an atomic force microscope, **Superlattices and Microstructures**, v. 20, n. 3, p. 349-356, 1996.
- [10] KLEHN, B.; Kunze, U. Nanolithography with an atomic force microscope by means of vector-scan controlled dynamic plowing, **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 7, p. 3897-3903, 1999.
- [11] SNOW, E.S.; Campbell, P.M.; Perkins, F.K. Nanofabrication with proximal probes, **Proceedings of the IEEE**, v. 85, n. 4, p. 601-611, 1997.
- [12] XIE, X. N.; Chung, H. J.; Sow, C. H.; Wee, A. T. S. Nanoescale materials patterning and engineering by atomic force microscopy nanolithography, **Materials Science and Engineering R**, v. 54, p. 1-48, 2006.
- [13] MCCORD, M. A.; Kern, D. P.; Chang, T. H. P. Direct deposition of 10-nm metallic features with scanning tunneling microscope, **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 6, n. 6, p. 1877-1880, 1988.
- [14] EHRICHS, E. E.; Silver, R. M.; Lozanne, A. L. Direct writing with the scanning tunneling microscope, **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 6, n. 2, p. 540-543, 1988.
- [15] EHRICHS, E. E.; Yoon, S.; Lozanne, A. L. Direct writing of 10 nm features with the scanning tunneling microscope, **Applied Physics Letters**, v. 53, n. 23, p. 2287-2289, 1988.
- [16] KANESHIRO, C.; Okumura, T. Nanofabrication on n-GaAs surface using a scanning tunnelling microscope in a Ni-salt solution, **Thin Solid Films**, v. 281-282, n. 1-2, p. 606-609, 1996.

- [17] CHEN, Y.; Hsu, J.; Lin, H. Fabrication of metal nanowires by atomic force microscopy nanoscratching and lift-off process, **Nanotechnology**, v. 16, p. 1112-1115, 2005.
- [18] TSENG, A. A.; Notargiacomo, A.; Chen, T. P. Nanofabrication by scanning probe lithography: A review. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 23, n. 3, p. 877-894, 2005.
- [19] WIESAUER, K.; Springholz, G. Fabrication of semiconductor nanostructures by nanoindentation of photoresist layers using atomic force microscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 12, p. 7289-7297, 2000.
- [20] WEISENHORN, A. L.; Mac Dougall, J. E.; Gould, S. A. C.; Cox, S. D.; Wise, W. S.; Massie, J.; Maivald, P.; Elings, V. B.; Stucky, G. D.; Hansma, P. K. Imaging and Manipulating Molecules on a Zeolite Surface with an Atomic Force Microscope, **Science**, v. 247, p. 1330-1333, 2009.
- [21] SOHN, L. L.; Willet, R. L. Fabrication of nanostructures using atomic-force-microscope-based lithography, **Applied Physics Letters**, v. 67, n. 11, p. 1552-1554, 1995.
- [22] CAPPELLA, B.; Sturm, H. Comparison between dynamic plowing lithography and nanoindentation methods, **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 1, p. 506-512, 2002.
- [23] FONSECA-FILHO, H. D.; Prioli, R.; Pires, M. P.; Lopes, A. S.; Souza, P. L.; Ponce, F. A. Atomic force nanolithography of InP for site control growth of InAS nanostructures, **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 013117, 2007.
- [24] BRAEUER A.; Dannberg, P.; Mann, G.; Popall, M. Precise Polymer Micro-Optical Systems, **Materials Research Society Bulletin**, v. 26, n. 7, p. 519-522, 2001.
- [25] BJORKHOLM, J. E. et al. Reduction imaging at 14 nm using multilayer-coated optics: printing of features smaller than 0.1  $\mu\text{m}$ , **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 8, n. 6, p. 1509-1513, 1990.

- [26] SMITH, H. I.; Schattenburg, M. L. X-ray lithography from 500 to 30 nm: X-ray nanolithography, **IBM Journal of Research and Development**, v. 37, n. 3, p. 319-329, 1993.
- [27] YAMAZAKI, K.; Yamaguchi, T.; Namatsu, H. Three-dimensional nanofabrication with 10-nm resolution, **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 43, p. 1111-1113, 2004.
- [28] TAKASHI, I.; Okazaki, S. Pushing the limits of lithography, **Nature**, v. 406, p. 1027-1031, 2000.
- [29] SCHMIDT, B.; Bischoff, L.; Teichert, J. Writing FIB implantation and subsequent anisotropic wet chemical etching for fabrication of 3D structures in silicon, **Sensors Actuators**, v. 61, p. 369-373, 1997.
- [30] QUIAN, H. X.; Zhou, W.; Miao, J.; Lim, L. E. N.; Zeng, X. R. Fabrication of Si microstructures using focused ion beam implantation and reactive ion etching, **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v.18, p. 1-5, 2008.
- [31] BINNIG, G.; Quate, C. F.; Gerber, Ch. Atomic Force Microscope, **Physical Review Letters**, v. 56, p 930-936, 1986.
- [32] DAGATA, J. A. Device fabrication by scanned probe oxidation, **Science**, v. 270, p. 1625-1626, 1995.
- [33] DAVIS, Z. J., Abadal, G.; Hansen, O.; Borisé, X.; Barniol, N.; Pérez-Murano, F.; Boisen, A. AFM lithography on aluminum for the fabrication of nanoelectromechanical devices, **Ultramicroscopy**, v. 97, p. 467-472, 2003.
- [34] WILDER, K.; Quate, C. F.; Adderton, D.; Bernstein, R.; Elings, V. Noncontact nanolithography using the atomic force microscope, **Applied Physics Letters**, v. 73, p. 2527-2529, 1998.
- [35] PINER, R.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong, S.; Mirkin, C. A. "Dip-Pen" nanolithography, **Science**, v. 283, p. 661-663, 1999.



- [36] LEE, K. B.; Park, S. J.; Mirkin, C. A.; Smith, J. C.; Mrksich, M. Protein nanoarrays generated by dip-pen nanolithography, **Science**, v. 295, p. 1702-1705, 2002.
- [37] LIU, X.; Fu, L.; Hong, S.; Dravid, V. P.; Mirkin, C. A. Arrays of magnetic nanoparticles patterned via “dip-pen” nanolithography, **Advanced Materials**, v. 14, p. 231-234, 2002.
- [38] NELSON, B. A.; King, W. P.; Laracuente, A. R.; Sheehan, P. E.; Whitman, L. J. Direct deposition of continuous metal nanostructures by thermal dip-pen nanolithography, **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 033104, 2006.
- [39] MAMIN, H. J.; Rugar, D. Thermomechanical writing with an atomic force microscope tip, **Applied Physics Letters**, v. 61, p. 1003-1005, 1992.
- [40] VETTIGER, P.; BINNIG, G. Nanodrives. **Scientific American Brasil**. Ano 1, v. 9, p. 51, 2003.
- [41] VETTIGER, P.; Cross, G.; Despont, M.; Drechsler, U.; Durig, U.; Gotsmann, B.; Haberle, W.; Lantz, M. A.; Rothuizen, H. E.; Stutz, R.; Binnig, G. K. The “Millipede” - Nanotechnology Entering Data Storage, **IEEE Transactions on Nanotechnology**, v. 1, p. 39-55, 2002.
- [42] PANTAZI, A.; Sebastian, A.; Antonakopoulos, T. A.; Bächtold, P.; Bonaccio, A. R.; Bonan, J.; Cherubini, G.; Despont, M.; DiPietro, R. A.; Drechsler, U.; Durig, U.; Gotsmann, B.; Haberle, W.; Hagleitner, C.; Hedrick, J. L.; Jubin, D.; Knoll, A.; Lantz, M. A.; Pentarakis, J.; Pozidis, H.; Pratt, R. C.; Rothuizen, H.; Stutz, R.; Varsamou, M.; Wiesmann, D.; Eleftheriou, E. Probe-based ultrahigh-density storage technology, **IBM Journal of Research and Development**, v. 52, p. 493-511, 2008.
- [43] BOUCHIAT, V.; Esteve, D. Lift-off lithography using an atomic force microscope, **Applied Physics Letters**, v. 69, p. 3098-3100, 1996.
- [44] KATO, Z.; Sakairi, M.; Takahashi, H. Nanopatterning on aluminum surfaces with AFM probe, **Surface and Coatings Technology**, v. 169-170, p. 195-198, 2003.

- [45] ASHIDA, K.; Morita, N.; Yoshida, Y. Study on Nano-machining Process Using Mechanism of a Friction Force Microscope, **JSME International Journal Series C**, v. 44, n. 1, p. 244-253, 2001.
- [46] PARK, J. W.; Kawasegi, N.; Morita, N.; Lee, D. W. Tribonanolithography of silicon in aqueous solution based on atomic force microscopy, **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 10, p. 1766-1768, 2004.
- [47] KAWASEGI, N.; Morita, N.; Yamada, S.; Takano, N.; Oyama, T.; Ashida, K. Etch stop of silicon surface induced by tribo-nanolithography, **Nanotechnology**, v. 16, n. 8, p. 1411-1414, 2005.
- [48] KLEHN, B.; Kunze, U. SiO<sub>2</sub> and Si nanoscale patterning with an atomic force microscope, **Superlattices and Microstructures**, v. 23, n. 2, p. 441-444, 1998.
- [49] RUSSELL, P.; Batchelor, D.; Thornton, J. SEM and AFM: Complementary Techniques for High Resolution Surface Investigations, **Veeco Metrology Group**. [www.veeco.com/pdfs/appnotes/an46\\_semandafm\\_20.pdf](http://www.veeco.com/pdfs/appnotes/an46_semandafm_20.pdf)
- [50] REZENDE, Sérgio Machado. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. 2° Ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 546p.
- [51] CALLISTER, William D. *Materials science and engineering: an introduction*. 5° Ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 2000. 871p.
- [52] ROTH, C. B.; DUTCHER, J. R. Glass transition and chain mobility in thin polymer films, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 584, n. 1, p. 13-22, 2005.
- [53] ZHOU, J.; KOMVOPOULOS, K. Interfacial viscoelasticity of thin polymer films studied by nanoscale dynamic mechanical analysis, **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 2, p. 1-3, 2007.
- [54] JONES R. A. L. The dynamics of thin polymer films, **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 4, n. 2, p. 153-158, 1999.
- [55] KEDDIE, J. L.; JONES, R. A. L.; CORY, R. A. Interface and Surface Effects on the Glass-transition Temperature in Thin Polymer Films, **Faraday Discuss**, v. 98, p. 219-230, 1994.

- [56] FORREST, J. A.; DALNOKI-VERESS, K.; STEVENS, J. R.; DUTCHER J. R. Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films, **Physical review letters**, v. 77, n. 10, p. 2002-2005, 1996.
- [57] PAPALÉO, R. M.; FREITAS, J. H.; SILVA, M R; LEAL, R; BARBOSA, L G. Topological modifications induced by single heavy ions on ultra-thin polymer layers. In: **8th international symposium on Ionizing radiation and polymers**, 2008, Angra dos Reis, RJ. IRAP 2008 - 8th International Symposium on Ionizing radiation and polymers, 2008. v. 1. p. 128-129.
- [58] PAPALÉO, R. M.; FREITAS, J. H.; SILVA, M R; LEAL, R.; BARBOSA, L. G.; GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G. Cratering produced by swift heavy ions on thin organic films: the role of the projectile charge-state and the layer thickness. In: **Seventh International Symposium Swift Heavy ions In Matter**, 2008, Lyon. SHIM 2008 - Seventh International Symposium Swift Heavy ions In Matter, 2008. p. 43-43.
- [59] DRECHSLER, D.; KARBACH, A.; FUCHS, H. Nanoindentation on polycarbonate/polymethyl methacrylate Blends, **Applied Physics A**, v. 66, n. 1, p. 825-228, 1998.