

**Nanomanipulação de Superfície
Polimérica: Nanolitografia**



ISSN 1678-0434

Setembro, 2007

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura e do Abastecimento*

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 20

Nanomanipulação de Superfície Polimérica: Nanolitografia

Alexandra Manzoli
Alexandre A. H. S. Garcia
Rubens Bernardes Filho
Paulo Sergio de Paula Herrmann Jr.

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2007

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452

Caixa Postal 741

CEP 13560-970 - São Carlos-SP

Fone: (16) 3374 2477

Fax: (16) 3372 5958

www.cnpdia.embrapa.br

E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz

Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,

Dr. João de Mendonça Naime,

Dr. Washington Luiz de Barros Melo

Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso

Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane

Imagem da capa: Alexandra Manzoli

Editoração eletrônica: Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2007): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

**A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).**

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

M296n Manzoli, Alexandra

Nanomanipulação de superfície polimérica: nanolitografia. / Alexandra Manzoli, Alexandre A. H. S. Garcia, Rubens Bernardes Filho, Paulo Sergio de Paula Herrmann Jr. - São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007.

13 p. - (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, ISSN 1678-0434; 20)

1. Nanolitografia. 2. Microscopia de Força Atômica MFA. 3. Policarbonato CD. 4. Nanomanipulação. 5. Nanotecnologia. I. Garcia, A. A. H. S. II. Bernardes Filho, R. III. Herrmann Júnior, P. S. de P. IV. Título. V. Série.

CDD 21 ED 620.5
620.11299

© Embrapa 2007

Sumário

| | |
|------------------------------|----|
| Resumo | 4 |
| Abstract | 5 |
| Introdução | 6 |
| Materiais e Métodos | 8 |
| Metodologia | 8 |
| Resultados e Discussão | 9 |
| Conclusões | 13 |
| Referências | 13 |

Nanomanipulação de Superfície Polimérica: Nanolitografia

Alexandra Manzoli
Alexandre A. H. S. Garcia
Rubens Bernardes Filho
Paulo Sergio de Paula Herrmann Jr.

Resumo

O desenvolvimento dos microscópios de força atômica, em 1986, proporcionou progressos na área de nanotecnologia, uma vez que possibilitou a investigação e a manipulação de superfícies em escala nanométrica. Neste sentido, nesse trabalho, foram investigadas as melhores condições para a obtenção do controle da interação entre a ponta do microscópio de força atômica e uma amostra, técnica esta conhecida como nanolitografia. Foi desenvolvida uma metodologia para a nanomanipulação da superfície de policarbonato de um CD ("compact disc") com a técnica de nanolitografia de modificação mecânica, utilizando uma ponta de Si dopado com (n) fósforo. Foi possível "desenhar", de forma controlada, sobre substrato de policarbonato, o símbolo da Embrapa e uma bandeira do Brasil utilizando uma área quadrada de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ e, a palavra Embrapa em um área quadrada de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

Termos para indexação: Microscópio de força atômica, nanolitografia, nanomanipulação, escala nanométrica, policarbonato.

¹Química, Dra., Pós-Doutoranda - Embrapa Instrumentação Agropecuária. C P 741, CEP 13560 São Carlos-SP, alexandra@cnpdia.embrapa.br

²Engenheiro elétrico Estagiário - Embrapa Instrumentação Agropecuária. C P 741, CEP 13560 São Carlos-SP, aahsgarcia@gmail.com

³Físico, Dr., Pesquisador Embrapa Instrumentação Agropecuária C P 741, CEP 13560 São Carlos-SP, rubens@cnpdia.embrapa.br

Engenheiro elétrico, Dr., Pesquisador Embrapa Instrumentação Agropecuária C P 741, CEP 13560 São Carlos-SP, herrmann@cnpdia.embrapa.br

Nanomanipulation of Polimeric Surface: Nanolithography

Alexandra Manzoli
Alexandre A. H. S. Garcia
Rubens Bernardes Filho
Paulo Sergio de Paula Herrmann Jr.

Abstract

The development of force atomic microscopes, in 1986, promoted progresses in the nanotechnology area, once it has become possible the investigation and manipulation of surfaces in nanometric scale. In this context, this work has investigated the best conditions for the obtainance of the interaction control between the atomic force microscope tip and one sample, technique called nanolithography. A methodology was developed for the nanomanipulation of one polycarbonate CD ("compact disc") with the nanolithography modified mechanic technique using one Si tip doped with (n) phosphor. It was possible to "draw", in a controlled form, on a polycarbonate substrate, the symbol of Embrapa and one Brazilian flag using one square area of $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ and the word Embrapa in a square area of $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

Index terms: Atomic force microscope, nanolithography, nanomanipulation, nanometric scale, polycarbonate.

Introdução

A compreensão da estrutura básica da matéria, com o entendimento de suas propriedades, tem se apresentado ao longo do tempo como um desafio aos estudiosos, uma vez que esse conhecimento possibilita a mudança controlada de nosso ambiente.

Na década de 80, os microscópios de varredura por sonda (MVS), os quais varrem a superfície das amostras, mapeando a topografia e as propriedades, simplesmente pelo contato direto sonda-amostra, foram os primeiros instrumentos capazes de gerar imagens reais de superfícies, com resolução atômico-molecular.

O primeiro microscópio da linha dos microscópios de varredura por sonda foi o de tunelamento (MVT), o qual foi construído em 1981 por G. Binnig e H. Rohrer da IBM, de Zurique (BINNIG et al., 1982), sendo que em 1986 foram premiados com o Nobel de Física (BINNIG e ROHRER, 1987). A partir do MVT, foram desenvolvidas muitas variantes dos MVSs, entre as quais, o microscópio de força atômica (MFA), o qual foi desenvolvido por Binnig, Quate e Gerber (BINNIG et al., 1986) em 1986 e, pode ser considerado uma ferramenta extremamente útil e versátil para a nanotecnologia. O primeiro MFA utilizado em escala comercial, com produção em série, foi apresentado em 1989. O desenvolvimento dos MVSs proporcionou progressos na área de nanociência e de nanotecnologia, uma vez que possibilitou a investigação e a manipulação de superfícies desde a escala micrométrica até a escala atômica.

Do ponto de vista das aplicações do MFA, pode-se utilizar a interação controlada entre a ponta do microscópio e a amostra, como um artifício para o desenvolvimento de métodos para a manipulação de nanoestruturas e a fabricação de dispositivos em escala nanométrica, a chamada nanolitografia de varredura por sonda ou, simplesmente, nanolitografia.

O termo nanolitografia de varredura por sonda é comumente usado para descrever a mudança local de alguma propriedade de uma superfície pela ação da agulha do microscópio sobre esta (BINNIG e ROHRER, 1999). É uma técnica complexa de criação e visualização de elementos funcionais em escala nanométrica, sobre a superfície, sendo que, entre os fatores que viabilizam a utilização desta técnica como uma tecnologia padrão, podem ser citadas a resolução, alinhamento, confiabilidade e reprodutividade (QUATE, 1997). Neste sentido, diversos processos de nanolitografia têm sido desenvolvidos tendo por base o MFA, entre os quais, a modificação mecânica ou nanolitografia por força ou ainda conhecida, também, como nanolitografia "scratching" (riscagem) (SONG et al., 2003). Neste trabalho, esta técnica será utilizada na "escrita" da palavra Embrapa.

A nanolitografia por “scratching” é uma técnica na qual a ponta de um MFA é utilizada para remover, mecanicamente, material, de uma maneira bem definida e controlada, da superfície da amostra, formando buracos ou trilhas. Neste processo, pode ocorrer deslocamento de material do centro da linha de varredura para o lado, formando paredes (bordas) ao redor dos buracos ou das trilhas (NYFFENEGGER e PENNER, 1997). O princípio desta técnica consiste no aumento da força entre a ponta do MFA e a superfície da amostra, por meio do ajuste da amplitude “set-pont” e da velocidade, tendo como consequência a modificação da superfície pela ponta do MFA, com a formação de buracos ou de trilhas.

Utilizando *softwares* específicos, podem ser formados linhas e padrões mais complexos. Existem dois diferentes modos de “riscagem” da superfície, por vetor e por quadriculação sendo que, no primeiro, a força entre a ponta e a amostra é aplicada em pontos específicos ou ao longo de determinadas linhas e, no modo de quadriculação, a litografia é realizada tendo como base moldes pré-determinados. A vantagem do modo vetor é a obtenção de alta velocidade, enquanto que a desvantagem é devida à força aplicada ser igual em cada ponto. A quadriculação é mais lenta, mas, nesse modo, a força aplicada pode ser alterada de acordo com o molde utilizado.

Esse tipo de litografia é aplicável em substratos passíveis de modificação pela ação da força exercida pelo cantiléver, sendo que, nenhuma mudança qualitativa da superfície modificada é observada mas, apenas, uma mudança local da topografia. Também não são observadas mudanças eletrofísicas da superfície com a utilização desta técnica.

Normalmente, para a realização da litografia de força sobre filmes de policarbonato utiliza-se cantiléver de silício ou de nitreto de silício, com constante de força variando entre 10 a 100 N/m. Este tipo de litografia pode, também, ser realizado em superfícies de materiais rígidos, mas, nesses casos, há a necessidade da utilização de um cantiléver especial com ponta de diamante.

Esta metodologia consiste de um processo direto, isto é, em primeiro lugar uma área da amostra é investigada e uma imagem é obtida utilizando o MFA no modo “tappingTM” (“quasi non-contact”), sendo utilizado para evitar danos à amostra. A litografia de força é, então, executada, utilizando o MFA ou em modo contato ou em modo “tappingTM” e, finalmente, uma nova imagem da área modificada é obtida, com o MFA em modo “tappingTM”, também para evitar danos à área modificada. Neste processo há a vantagem de se utilizar a mesma ponta para a litografia e para obter a imagem da superfície, antes e após a manipulação, eliminando, dessa forma, a necessidade da troca da ponta e a dificuldade de localização da superfície após o procedimento.

Análises mais avançadas sobre a utilização da nanolitografia como uma ferramenta para o desenvolvimento de dispositivos em escala nanométrica se fazem necessárias frente ao cenário da pesquisa nacional e internacional. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi proporcionar um avanço na fronteira da nanotecnologia, na medida em que foram investigados procedimentos para a obtenção, de forma ordenada e controlada, de estruturas em escala nano.

Material e Métodos

Para a obtenção das imagens topográficas e da nanolitografia, foi utilizado um microscópio de varredura por sonda Dimension V, da Veeco e, o respectivo conjunto de ferramentas NanoScope, com *softwares* para scanner de imagem e nanolitografia (diNanoMan II). Foi utilizado cantiléver com f_0 de 279 10 KHz e K de 100 12 N/m (calculado por "Thermal Tune") e, agulha de Si dopado com (n) fósforo, de raio menor que 10 nm.

Metodologia

A superfície do CD é constituída de policarbonato, sendo a fórmula molecular $C_{16}H_{14}O_3$ e, a fórmula estrutural da unidade repetitiva representada na Figura 1.

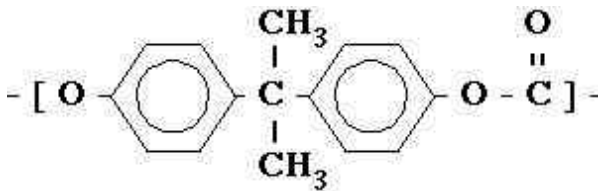


Fig. 1 - Fórmula estrutural do polímero policarbonato que reveste a superfície do CD (*compact disc*).

As imagens topográficas da superfície do CD, antes e após as modificações, foram feitas nas seguintes condições:

- Modo de operação do microscópio: "tapping"
- Frequência de varredura: 1 Hz
- Resolução: 512 linhas

As modificações, com a ponta do MFA, sobre a superfície do CD, foram feitas com o *software* diNanoMan II no modo *Path Settings*, sendo que, a escrita dos seguimentos foi feita com o microscópio em modo "contato" e, as conexões do ponto início-fim em modo "tapping". Na Tabela 1 estão listadas as condições utilizadas.

Tabela 1 - Condições utilizadas no *software* diNanoMan II para a obtenção da nanolitografia com MFA, nas duas áreas quadradas utilizadas.

| | Area Quadrada 10 m x 10 m | Area Quadrada 5 m x 5 m |
|------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Profundidade (Z) | 100 nm | 180 nm |
| Velocidade XY | 0,100 nm/s | 0,100 nm/s |
| Velocidade Z | 5,00 nm/s | 10,0 nm/s |
| Conexao do ponto inicio-fim | 0,05 m | 0,05 m |
| Amplitude Setpoint | 299 mV | 465 mV |

Resultados e Discussão

Na Figura 2 estão representadas as imagens topográficas em 2D e as correspondentes imagens topográficas em 3D da superfície de policarbonato de um CD, antes (a e b) e após (c e d) o símbolo da Embrapa e a bandeira nacional serem escritos com a ponta do MFA (10 m x 10 m).

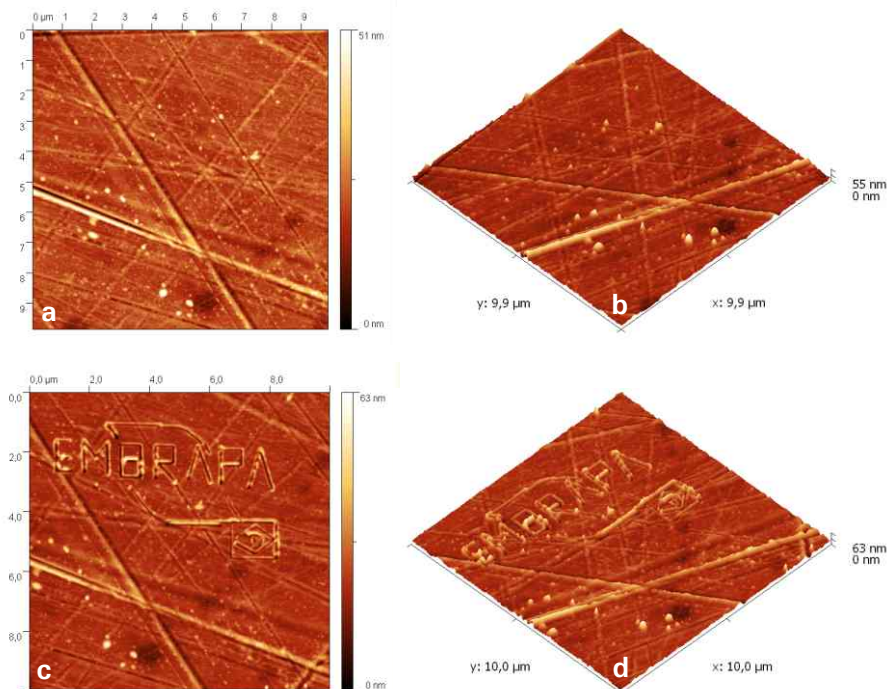


Fig. 2 - Imagens topográficas em 2D e em 3D da superfície de policarbonato do CD, antes (a e b) e após (c e d) o símbolo da EMBRAPA e a bandeira nacional serem riscados com a utilização da ponta do MFA (10 m x 10 m).

Pode-se observar que na área quadrada de 10 μm x 10 μm foi possível realizar a escrita, com a ponta do MFA, de uma maneira adequada, do símbolo da EMBRAPA e de uma bandeira do Brasil. Dessa forma, pode-se concluir que as condições utilizadas no *software* diNanoMan II para a execução da nanolitografia foram adequadas.

Por meio do gráfico de perfil do risco (profundidade vs. área escaneada na amostra), Figura 4 e, da Tabela 2, na qual consta a altura e a largura dos riscos obtidos utilizando como exemplo a letra B, Figura 3, a qual foi extraída da “riscagem” de EMBRAPA sobre a superfície do Cd, observa-se acúmulo de material nas bordas das estruturas desenhadas por nanolitografia.

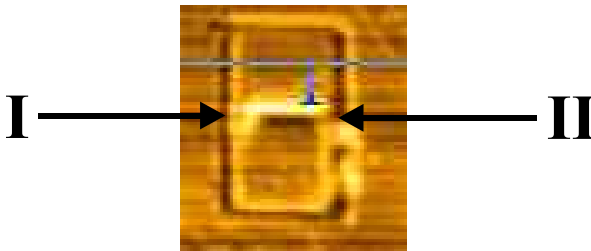


Fig. 3 - Letra B extraída da palavra EMBRAPA obtida por nanolitografia.

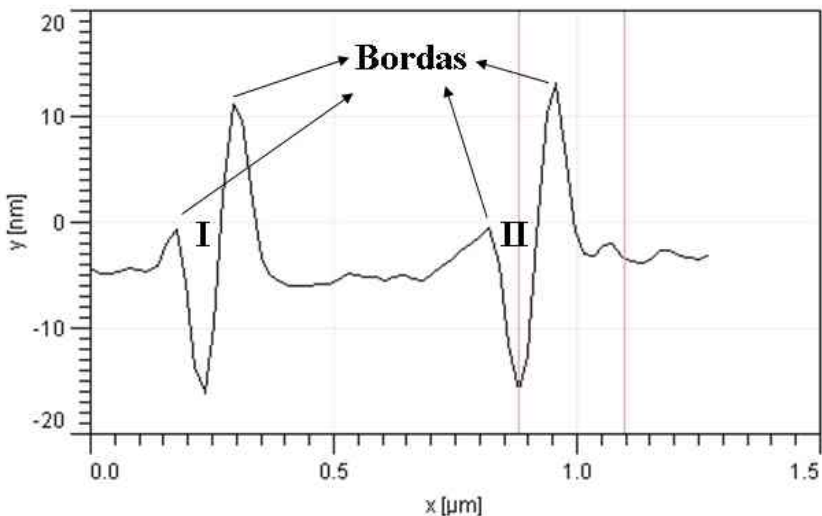


Fig. 4 - Perfil obtido para os riscos I e II na letra B da Figura 3, correspondendo y a profundidade em nm e x a área escaneada na amostra.

Tabela 2 - Valores de altura e de largura dos riscos I e II obtidos para a letra B nas Figuras 3 e 4.

| Riscos | Altura / nm | Largura / μm |
|--------|-------------|-------------------------|
| I | 12 | 0,123 |
| II | 10 | 0,149 |

Ao se observar a Tabela 2, pode-se analisar que na área quadrada de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$, com a utilização da ferramenta de nanolitografia, por meio da técnica de MFA, foi possível riscar linhas com largura submicrométrica, de forma controlada, sobre a superfície de um CD.

Na Figura 5 estão representadas as imagens topográficas em 2D e as correspondentes imagens topográficas em 3D da superfície de policarbonato de um CD, respectivamente antes (a e b) e após (c e d) a palavra EMBRAPA ser escrita com a ponta do MFA ($5 \text{ m} \times 5 \text{ m}$).

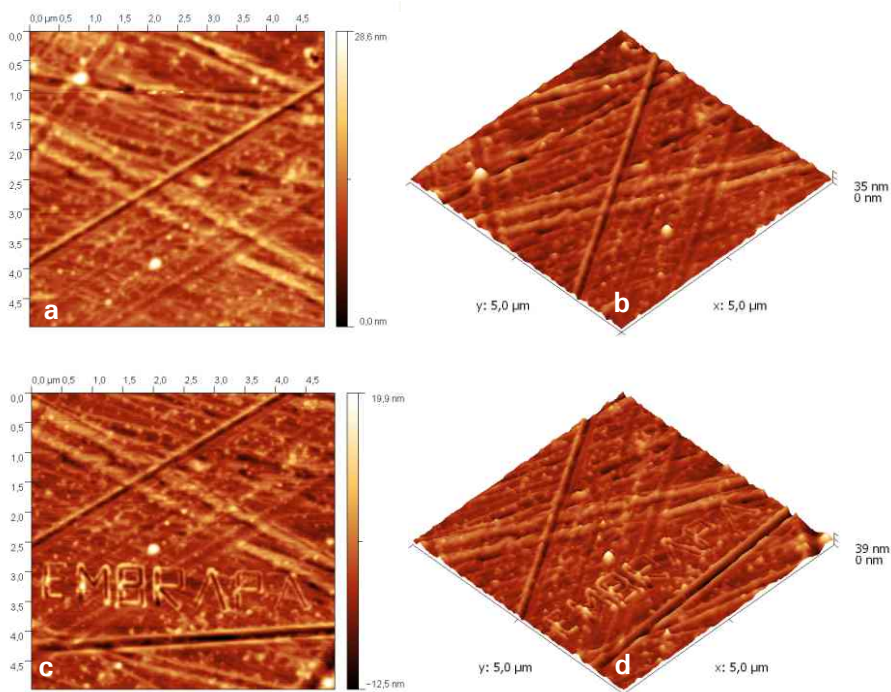


Fig. 5 - Imagens topográficas em 2D e em 3D da superfície de policarbonato do CD, (a e b) e após (c e d) a palavra EMBRAPA ser riscada com a utilização da ponta do MFA ($5 \text{ m} \times 5 \text{ m}$).

Pode-se observar que na área quadrada de 5m x 5m também foi possível a escrita, com a ponta do MFA, de uma maneira adequada, da palavra EMBRAPA. Dessa forma, pode-se analisar que as condições utilizadas no *software* diNanoMan II para a execução da nanolitografia também foram adequadas para a área quadrada de 5 m x 5 m.

Pode-se notar, também, que a “riscagem” da palavra EMBRAPA, com a ponta do MFA, acarretou em acúmulo de material nas bordas de cada letra, o que pode ser visualizado no gráfico de perfil do risco (profundidade vs. área escaneada na amostra), Figura 7 e, na Tabela 3, na qual consta a altura e a largura dos riscos obtidos utilizando como exemplo a letra B da palavra Embrapa (Fig. 6).



Fig. 6 - Letra B extraída da palavra EMBRAPA obtida por nanolitografia.

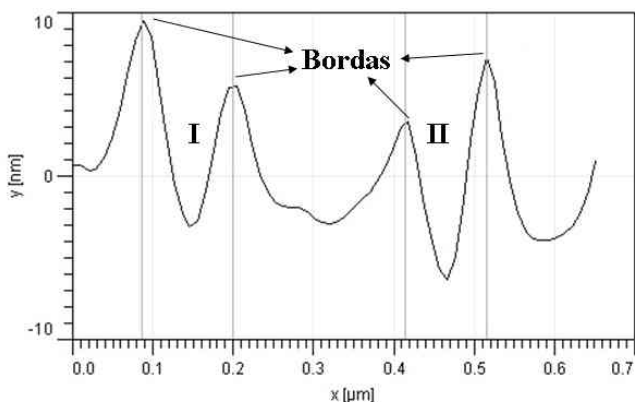


Fig. 7 - Perfil obtido para os riscos I e II na letra B da Figura 6, correspondendo y a profundidade em nm e x a área escaneada na amostra.

Tabela 3 - Valores de altura e de largura dos riscos I e II obtidos para a letra B nas Figuras 6 e 7.

| Riscos | Altura / nm | Largura / nm |
|--------|-------------|--------------|
| I | 3 | 113 |
| II | 6 | 103 |

Ao se observar a Tabela 3, pode-se analisar que na área quadrada de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, com a utilização da ferramenta de nanolitografia, por meio da técnica de MFA, linhas com largura nanométricas foram riscadas, de forma controlada, sobre a superfície de um CD.

As letras foram riscadas de forma contínua sendo que, o espaçamento entre as mesmas foi mantido constante, ressaltando, dessa forma, o nível de controle.

É interessante observar que a nanolitografia e a obtenção das imagens topográficas da superfície, antes e após a manipulação, foram feitas com a mesma ponta do MFA, o que eliminou a necessidade da troca da ponta e, dessa forma, a dificuldade da localização da superfície, após a modificação.

Conclusões

Utilizando a ferramenta nanolitografia, por meio da técnica de MFA, foi possível riscar, de maneira controlada, linhas com largura submicrométrica em uma área quadrada de $10\text{ m} \times 10\text{ m}$ e, com largura nanométrica em uma área quadrada de $5\text{ m} \times 5\text{ m}$, sobre a superfície de policarbonato de um CD ("compact disc").

Os resultados obtidos reforçam a possibilidade de aplicação dessas ferramentas na miniaturização de dispositivos.

Referências

- BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, C.; WEIBEL, E. Surfaces studies by scanning tunneling microscopy. **Phys. Rev. Lett.**, New York, v. 49, p. 57-61, 1982.
- BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic force microscope. **Phys. Rev. Lett.**, New York, v. 56, p. 930-933, 1986.
- BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy: from birth to adolescence. **Rev. Mod. Phys.**, Minneapolis, v. 59, p. 615-625, 1987.
- BINNIG, G.; ROHRER, H. In touch with atoms. **Re. Mod. Phys.**, Minneapolis, v. 71, p. S324-S330, 1999.
- NYFFENEGGER, R. M.; PENNER, R. M. **Chem. Rev.**, Washington, v. 97, p. 1195, 1997.
- QUATE, C. F. Scanning probes as a lithography tool for nanostructures. **Surf. Sci.**, Amsterdam, v. 386, p. 259-264, 1997.
- SONG, A. M.; MISSOUS, M.; OMLING, P.; PEAKER, A. R.; SAMUELSON, L.; SEIFERT, W. Unidirectional electron flow in a nanometer-scale semiconductor channel: A self-switching device, **Appl. Phys. Lett.**, New York, v. 83, p. 1881-1883, 2003.



Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Rua XV de Novembro, 1452 - Caixa Postal 741 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP

Telefone: (16) 3374 2477 - Fax: (16) 3372 5958

www.cnpdia.embrapa.br - sac@cnpdia.embrapa.br

**Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**

