

*Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
Microscopia de Tunelamento e Força Atômica*

***Litografia por Oxidação Anódica Seletiva de
Nanodispositivos através de Microscopia de Força Atômica***

*Dissertação de Mestrado apresentada
no Instituto de Física “Gleb Wataghin”,
Universidade Estadual de Campinas,
para a obtenção do grau de MESTRE
EM FÍSICA*

Por
Pablo Roberto Fernández Siles

Orientador
Dr. Gilberto Medeiros Ribeiro

- Campinas, São Paulo -
- Fevereiro, 2006 -

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

F391L Fernández Siles, Pablo Roberto.
Litografia por oxidação anódica seletiva de nanodispositivos
através de microscopia de força atômica / Pablo Roberto
Fernández Siles. -- Campinas, SP : [s.n.], 2006.

Orientador: Gilberto Medeiros Ribeiro.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Semicondutores. 2. Nanofabricação. 3. Oxidação
anódica seletiva. 4. Microscopia de força atômica.
5. Nanodispositivos. I. Ribeiro, Gilberto Medeiros
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb
Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Local anodic oxidation (LAO) lithography of nanodevices by means of atomic force microscopy
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Semiconductors
 2. Nanofabrication
 3. Local anodic oxidation
 4. Atomic force microscopy
 5. Nanodevices
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
Prof. Gilberto Medeiros Ribeiro
Prof. Bernardo Ruegger Neves
Profª. Mônica Alonso Cotta
- **Data da defesa:** 16.03.2006
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



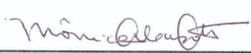
Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3788-5305 FAX: (19) 3788-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE Mestrado DE **PABLO ROBERTO FERNÁNDEZ SILES – RA 029478**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 16/03/2006.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Gilberto Medeiros Ribeiro (Orientador do Candidato)
LNLS



Prof.ª Dr.ª Mônica Alonso Cotta – DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Bernardo Ruegger Neves – IF/UFMG

“...people tell me about miniaturization, and how far it has progressed today. They tell me about of electric motors that are the size of the nail on your small finger. And there is a device on the market, they tell me, by which you can write the Lord’s Prayer on the head of a pin. But that’s nothing; that’s the most primitive, halting step in the direction I intend to discuss. It is a staggeringly small word that is below. In the year 2000, when they look back at this age, they will wonder why it was not until the year 1960 that anybody began seriously to move in this direction...

Now, the name of this talk is There is Plenty of Room at the Bottom -not just There is Room at the Bottom- I now want to show that there is plenty of room...”

Richard P. Feynman to the American Physical Society in Pasadena on December 1959.

*A mi familia, especialmente a mis
padres, por ser mi gran apoyo a
lo largo de esta jornada...*

Agradecimentos

Muitas são as pessoas que ao longo destes dois anos têm-me ajudado para fazer possível este meu trabalho de mestrado. De tal forma, gostaria de agradecer primeiro de forma geral a todos aqueles que através de seus conselhos, sugestões ou críticas têm influenciado de forma positiva o meu trabalho.

De forma muito especial agradeço a minha grande e querida família na Costa Rica, pela confiança e apoio incondicionais. Apesar das grandes distâncias geográficas, sempre estiveram muito perto de mim. A todos os meus amigos, pelo apoio durante todo este tempo, nos bons momentos e em aqueles não tão bons.

Agradeço ao Gilberto, meu orientador, por brindar-me a oportunidade de fazer parte de tudo isto. Pelo apoio e estímulo no trabalho e pela confiança depositada em mim.

A todo o pessoal do meu grupo, MTA, pelo apoio e amizade. De forma especial ao Vinicius pela grande ajuda para resolver qualquer tipo de problema técnico ou burocrático, ao Giovanni pela força em assuntos de eletrônica e processos de evaporação por MBE, a Ana (e o Erick!) pelo apoio e a enorme ajuda com o manuscrito, ao Thiago pela ajuda no manuscrito e sua enorme disposição para dar uma mão no trabalho sempre que for preciso. Gostaria de agradecer também ao pessoal do grupo de Micro-fabricação, especialmente a Maria Helena por me ensinar tudo que sei sobre processamento de amostras, ao Angelo com quem aprendi tudo que sei sobre sistemas de evaporação, RIE e RTA.

A professora L. Tasic do IQ-UNICAMP pelas discussões sobre processos químicos de oxidação.

Ao LNLS por facilitar-me todas as instalações requeridas para a realização do meu projeto assim como à FAPESP e HP Brasil pelo apoio financeiro.

P.F.S

Resumo

A Oxidação anódica local em substratos tanto semicondutores quanto metálicos através do Microscópio de Força Atômica tem surgido ao longo dos últimos anos como uma das técnicas de litografia mais confiáveis e versáteis para a fabricação de dispositivos e estruturas em escala nanométrica. Embora aspectos fundamentais, como a dinâmica envolvida no processo de oxidação anódica em relação a diferentes parâmetros de controle, é ainda objeto de estudo.

Pretende-se neste trabalho realizar uma caracterização de diferentes processos de litografia por AFM, com o objetivo de obter um melhor entendimento da cinética envolvida na oxidação assim como também determinar e quantificar a influência dos principais parâmetros de controle envolvidos no processo. Através de um processo de oxidação dinâmico, onde a ponta do microscópio encontra-se em movimento sobre a superfície da amostra durante o processo de oxidação, são determinadas as taxas de formação das estruturas de óxido em relação a parâmetros como a tensão aplicada na interface ponta-amostra, a umidade e a velocidade de varredura do microscópio.

Finalmente, implementa-se a técnica para a fabricação de dispositivos em pequena escala. A construção de dispositivos passa por duas etapas de litografia, uma de ajuste grosso de padrões microscópicos, uma de ajuste fino onde linhas e demais geometrias são gravadas em uma escala de dezenas de nanômetros. O objetivo neste trabalho é de se fazer ambos os passos, sendo que a litografia fina será realizada por litografia por oxidação anódica local através do microscópio de força atômica. Para a definição das estruturas em escala nanométrica é proposta aqui, uma estrutura de duas camadas (PMMA-Ge), utilizada como *resist*. O sistema a ser estudado centra-se primeiramente nos pontos quânticos auto-formados (QDs). Pretende-se, em se integrando esta litografia e o crescimento de QDs, reunir o melhor de cada um destes processos, a precisão da litografia por oxidação anódica local e as propriedades eletrônicas limpas dos QDs, de maneira a estudar as propriedades eletrônicas de um pequeno número de QDs isolados.

Abstract

Local Anodic Oxidation of conducting and non-conducting substrates by means of Atomic Force Microscopy has raised in the last years as a solid and versatile lithographic technique for fabrication of devices and structures in a nanometric scale. Although, fundamental aspects, as the kinetics involved during the oxidation, are still under study.

The objective of this work is to develop a characterization process of this AFM lithographic technique aiming not only to obtain a better understanding of the kinetics involved in the oxidation process but also be able to determine and quantify the influence of the main processing parameters that control the anodic oxidation reaction in the probe-sample interface. By means of a dynamic oxidation process, where the AFM probe is scanning the sample's surface during the oxidation process, we determine the volumetric growth rates of the oxide patterns as a function of the applied voltage in the probe-sample interface, the humidity and the scanning rate of the microscope.

As an example of the potential of this technique, it is implemented for the fabrication of devices in a sub-micrometric scale. The fabrication of nano-scaled devices is developed by means of two stages of lithography, first a coarse adjustment of microscopic patterns and then a fine adjustment where lines and other geometries are patterned in a scale of dozens of nanometers. The goal of this work is to develop both processes. Fine lithography will be done by means of local anodic oxidation (LAO oxidation) with an Atomic Force Microscopy (AFM). A two-layer (PMMA-Ge) resist structure is proposed here for definition of structures in a nanometric scale.

The system to be studied is essentially based on the self-assembled quantum dots (QDs). The idea of the implementation of LAO oxidation and growth of QDs is to obtain the best performance of each of these processes, the high precision of local anodic lithography and the clean electronic properties of the QDs, aiming to study electronic properties of a small number of isolated QDs.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Fundamentos Básicos de Processos	5
2.1	Litografia Ótica Convencional	6
2.2	Processos de fabricação de dispositivos	9
2.3	Microscopia de Força Atômica	10
2.3.1	Princípio de Operação Básico	11
2.3.2	Modo de Contato	15
2.3.3	Modo de Não-contato	15
2.3.4	Modo de Semi-contato (“ <i>tapping mode</i> ”)	16
2.4	Litografia por Oxidação Anódica Local	17
2.4.1	Fundamentos da técnica	17
2.4.2	AFM: modo de operação implementado	20
2.5	Parâmetros de controle	22
2.5.1	Umidade relativa do ambiente	23
2.5.2	Tensão aplicada	24
2.5.3	Velocidade de varredura do AFM	27
2.5.4	Tempo de oxidação	28
3	Implementação da Técnica	29
3.1	Montagem Experimental	29
3.1.1	Sistema Digital Instruments	30
3.1.2	Sistema NT-MDT	32
3.2	Caracterização do Processo de Litografia	34
3.2.1	Silício (Si)	35
3.2.2	Titânio (Ti)	36
3.2.3	Germânio (Ge)	37
3.2.4	Molibdênio (Mo)	39

3.2.5	Outros parâmetros estudados: largura e posicionamento do pulso de tensão aplicado	40
3.3	Influência da ponta de AFM no processo de oxidação	42
3.4	Cinética do crescimento das estruturas de óxido	45
3.4.1	Influência da velocidade de varredura	47
3.4.2	Influência da tensão aplicada	53
3.4.3	Influência da umidade relativa	55
3.5	Análise Estatística do Processo	58
4	Fabricação do Dispositivo	62
4.1	Introdução: descrição do processo	62
4.2	Definição de Estruturas Microscópicas	65
4.3	Definição de Estruturas Nanoscópicas	69
4.3.1	Processo Direto	69
4.3.2	Processo Indireto	71
4.4	O dispositivo	74
5	Considerações finais e perspectivas	81
A	Detalhamento de Processos	83
A.1	Processos de limpeza	83
A.1.1	Substratos de vidro para metalização no MBE	83
A.1.2	Amostras de semicondutores (Si, Ge, GaAs)	83
A.1.3	Limpeza da ponta de AFM para realizar o processo de oxidação	84
A.1.4	Preparação do substrato para realizar o processo de oxidação	84
A.2	Processos de Litografia Ótica	85
A.2.1	Utilização do fotorresiste AZ5214-E: transferência de imagem reversa	85
A.2.2	Utilização do fotorresiste S1811: transferência de imagem direta	86
A.3	Fabricação de Contatos Ôhmicos por RTA	87
A.3.1	Rapid Thermal Annealing (RTA)	87
A.3.2	Parâmetros experimentais	88
A.4	Corrosão do PMMA por RIE	90
A.4.1	Reactive Ion Etching (RIE)	90
A.4.2	Parâmetros experimentais	92

B	Sistemas de Evaporação	93
B.1	Evaporação por Feixe de Elétrons	93
B.1.1	Parâmetros experimentais	94
B.2	Sistema de “Sputtering”	95
B.2.1	Parâmetros experimentais	96
B.3	Sistema de Evaporação por MBE	98
B.3.1	Parâmetros experimentais	99
C	Montagem experimental	100
C.1	Sistema Digital Instruments	100
D	Montagem experimental	102
D.1	Sistema Solver-PRO	102

Lista de Figuras

2.1	Processo de Litografia Ótica	8
2.2	Estruturas metálicas fabricadas por Litografia Ótica Con- cional	9
2.3	Regiões de força nos modos de operação do AFM.	12
2.4	Princípio de funcionamento do microscópio de força atômica .	14
2.5	Verificação <i>in-situ</i> do processo de oxidação	18
2.6	Princípio básico de oxidação anódica	19
2.7	Estudo comparativo: modo de contato e não contato.	21
2.8	Sistema de controle de umidade	24
2.9	Efeitos da aplicação de uma alta tensão na interface ponta- amostra	25
2.10	Dinâmica da ponta de AFM na aplicação de tensão	26
3.1	Retração sofrida pela ponta do AFM	31
3.2	Movimento de oscilação da ponta de AFM de forma sincronizada com a aplicação dos pulsos de tensão	32
3.3	Influência da tensão aplicada na formação de estruturas de óxido de Si	36
3.4	Influência da tensão aplicada na formação de óxido em filmes de Ti	37
3.5	Influência da velocidade de varredura na produção de óxido em substratos de Ge	38
3.6	Influência da umidade na produção de óxido em substratos de Mo	39
3.7	Dimensões de linhas de óxido em função da largura dos pulsos elétricos	41
3.8	Influência do posicionamento dos pulsos de tensão aplicados no processo de oxidação	42

3.9	Efeito da contaminação da ponta de AFM na criação de estruturas de óxido em substratos de Mo	44
3.10	Comparação de estruturas de óxido fabricadas com uma ponta normal e com uma “ponta dupla”	45
3.11	Estado de ponta de AFM após processo de oxidação	46
3.12	Dimensões de linhas de óxido em função da velocidade de varredura do ponta do AFM	48
3.13	Cinética do crescimento superficial das estruturas de óxido em função da velocidade de varredura	49
3.14	Origem da variação da taxa de formação do óxido em função do crescimento das estruturas de óxido	52
3.15	Cinética do crescimento interno das estruturas de óxido em substratos de Ge	53
3.16	Volumes superficial e interno para o caso do Ge como função da velocidade de varredura do microscópio	54
3.17	Dimensões de linhas de óxido em função da tensão aplicada	55
3.18	Taxas de formação do óxido como função da tensão aplicada em substratos de Ge, Ti e Si	56
3.19	Dimensões de linhas de óxido em função da umidade relativa do ar	57
3.20	Taxas de crescimento do oxido como função da umidade relativa do ar	58
3.21	Tensão limiar como função da umidade do ar	59
3.22	Redes de pontos em substratos de Ge após remoção do óxido com H ₂ O DI para análise estatística do processo de oxidação	60
3.23	Análise estatística da formação do óxido em substratos de Ge	61
4.1	Diferentes etapas para a definição de estruturas em escala microscópica na fabricação do capacitor	64
4.2	Esquema final do dispositivo a ser fabricado	65
4.3	Seção transversal de uma <i>mesa</i> de <i>GaAs</i> definida por corrosão via úmida em função da orientação cristalográfica	67
4.4	Calibração do processo de corrosão por via úmida em substratos de GaAs	68
4.5	Processo de oxidação em <i>Mo</i> para implementação de máscaras litográficas em escala nanométrica	70
4.6	Resultados preliminares de máscaras litográficas em <i>Mo</i>	71
4.7	Processo de oxidação e corrosão em substratos de Ge	72

4.8	Processo de oxidação em <i>Ge</i> para implementação de máscaras litográficas em escala nanométrica	73
4.9	Espessura do PMMA (1.25 %) em função da velocidade no <i>spinner</i>	74
4.10	Resolução na fabricação de estruturas metálicas	75
4.11	Estruturas microscópicas que definem o dispositivo	76
4.12	Processo para fabricação do contato elétrico através de oxidação anódica local por AFM	78
4.13	Fabricação do contato metálico por litografia de AFM, perfil da estrutura em cada uma das etapas do processo	79
4.14	Contato elétrico fabricado através de oxidação anódica local por AFM	80
A.1	Sistema de “Rapid Thermal Annealing”	87
A.2	Processo de annealing para a formação dos contatos ôhmicos	88
A.3	Sistema de “Reactive Ion Etching”	90
B.1	Sistema de “E-Beam” utilizado nos processos de evaporação.	94
B.2	Diagrama do sistema de “sputtering”.	97
C.1	Montagem experimental: sistema da Digital Instruments.	101
D.1	Montagem experimental: sistema da Solver PRO.	103

Lista de Tabelas

3.1	Quadro comparativo dos sistemas Nanoscope IIIa e Solver-Pro utilizados nos diferentes processos de litografia.	30
3.2	Parâmetros de oxidação característicos e razões de aspecto para os materiais mais utilizados no processo.	35
4.1	Estruturas microscópicas que conformam o dispositivo.	77

Capítulo 1

Introdução

Atualmente o constante desenvolvimento e aprimoramento de diversos dispositivos como microprocessadores e memórias a base de materiais semicondutores está baseado em diversas técnicas de litografia em pequena escala.

Embora técnicas de produção em massa como a litografia ótica sejam amplamente utilizadas no desenho e fabricação de uma grande variedade de dispositivos, estas técnicas apresentam uma série de fatores limitantes. Assim por exemplo, o comprimento de onda da luz utilizada (limite de difração) ou limites nas propriedades dos materiais utilizados (luz ultra-violeta com comprimento de onda abaixo de 200 nm é absorvida pela maior parte dos materiais o que dificulta a fabricação de lentes e espelhos), estabelecem um limite na implementação desta técnica de litografia. Mais recentemente, promissoras técnicas de produção em massa através de nanoimpressão surgem como uma nova alternativa para o processamento em grande escala [Zhuang et al.] e [Chou et al.].

Entretanto, para prototipagem e fabricação de dispositivos numa menor escala, a litografia por feixe de elétrons (E-beam) apresenta um amplo escopo de utilização devido a um maior desenvolvimento obtido ao longo dos anos. Embora a litografia por feixe de elétrons seja a mais conhecida e utilizada, recentemente processos de oxidação anódica local têm sido implementados através da utilização do Microscópio de Força Atômica para a criação de padrões de tamanhos comparáveis ou menores daqueles obtidos através da litografia por feixe de elétrons.

A oxidação local de substratos tanto semicondutores quanto metálicos através do Microscópio de Força Atômica surgiu ao longo dos últimos anos como um dos métodos de litografia mais confiáveis e versáteis para a fa-

bricação de dispositivos e estruturas em escala nanométrica. Avanços neste método de litografia permitem atualmente a fabricação de dispositivos únicos em tal escala que não são possíveis de desenvolver por litografia ótica e inclusive por técnicas mais comerciais de produção em massa como a litografia por feixe de elétrons, como foi mencionado antes.

Estes processos litográficos através de oxidação anódica local têm sido implementados em diversas aplicações, tais como a fabricação de máscaras através de ataque químico seletivo, crescimento de padrões usados como moldes tanto através de oxidação direta de filmes finos metálicos quanto de filmes finos de *fotore Resist* [Snow et al.]. Toda esta série de elementos fazem do AFM uma valiosa ferramenta para a fabricação de nanoestruturas e dispositivos.

A técnica utilizada neste trabalho é a oxidação anódica local de diversos substratos através da aplicação de sinais elétricos na interface ponta-amostra. Uma grande variedade de estruturas e dispositivos têm sido fabricados através desta técnica, a qual tem sido implementada em uma variedade muito grande de substratos. Por exemplo máscaras litográficas de alumínio com dimensões menores de 100 nm [Notargiacomo et al.], dispositivos mesoscópicos em filmes finos de alumínio, titânio e silício-isolante [Lee et al.], nanofios de silício com dimensões laterais menores de 10 nm [Legrand et al.], Junções Josephson e dispositivos supercondutores de interferência quântica [Bouchiat et al.], máscaras litográficas de Molibdênio [Rolandi et al.], o que mostra o enorme potencial desta técnica de litografia.

Toda uma série de parâmetros são considerados neste processo de oxidação, de forma tal que seu controle possui um papel fundamental na implementação da técnica na fabricação de dispositivos. Assim, a influência de fatores como a tensão aplicada na interface ponta-amostra, a umidade, velocidade de varredura do microscópio e o tempo de oxidação entre outros são quantificados neste trabalho. Posteriormente são detalhadas diversas experiências que permitem obter importantes conclusões sobre o processo de oxidação por AFM que está sendo desenvolvido neste trabalho.

Em relação às técnicas de litografia por feixe de elétrons, podem ser mencionadas várias vantagens do processo de litografia por oxidação anódica local: esta técnica apresenta baixos custos de implementação e manutenção, assim como a possibilidade de realizar o processo litografia-imagem-teste *in-situ*, sendo esta última uma característica de grande utilidade na hora da fabricação de qualquer tipo de dispositivo.

Devido ao crescente interesse na produção de dispositivos com dimensões

cada vez menores como resposta à constante demanda no melhoramento de processadores, a litografia por oxidação anódica local através do AFM representa uma das técnicas mais sólidas e de uma implementação relativamente simples para atingir este objetivo.

A motivação fundamental desta tese consiste no desenvolvimento, caracterização e análise de um processo de litografia através de oxidação anódica local por AFM, para obter desta forma, um adequado entendimento da cinética de formação das estruturas de óxido que posteriormente possam ser implementadas em diversos processos de fabricação de dispositivos em pequena escala.

Toda uma série de aspectos teóricos básicos e necessários para o entendimento do trabalho são dados no capítulo 2, fundamentos sobre a litografia óptica convencional que será utilizada em etapas iniciais do processo. Diversas técnicas de evaporação, ataque por íons e recozimento térmico, importantes em diversas etapas, são introduzidos neste capítulo. Finalmente uma descrição dos princípios fundamentais do processo de litografia através de oxidação anódica local por AFM são também mostrados.

No capítulo 3 é realizada uma descrição da montagem experimental desenvolvida, para dois sistemas diferentes de microscopia de AFM, para o processo de litografia por oxidação anódica local, assim como a caracterização e análise estatística do mesmo. Posteriormente, uma descrição do processo e um detalhamento das diversas etapas para definição de estruturas microscópicas e nanoscópicas para a fabricação de um dispositivo sub-micrométrico é indicado no capítulo 4. Pretende-se neste capítulo, exemplificar experimentalmente o processo de fabricação de um dispositivo capacitor, implementando esta técnica de litografia por oxidação anódica local. É proposta aqui, a implementação de um método de fabricação através de uma estrutura de duas camadas (Ge-PMMA), utilizada como *resist*, para a definição de estruturas sub-micrométricas através da oxidação anódica local de filmes finos de Ge. O objetivo deste dispositivo consiste na possibilidade de realizar futuros estudos das propriedades eletrônicas de um número reduzido de pontos quânticos (QDs) isolados.

Capítulo 2

Fundamentos Básicos de Processos

O constante interesse na fabricação de dispositivos cada vez menores num nível industrial dá origem ao surgimento de novas e versáteis técnicas de litografia para a sua fabricação. Assim, técnicas implementadas inicialmente em pequena escala como pesquisa no laboratório posteriormente tornam-se mais comerciais para produção em massa de dispositivos, como tem sido o caso da litografia ótica.

Técnicas relativamente recentes como a litografia por oxidação anódica local através de AFM, se constituem como uma das melhores alternativas para substituir os processos de fabricação mais utilizados como a litografia ótica mencionada antes. Embora esta permita a criação de dispositivos em escalas muito menores, geralmente é requerida a implementação, em etapas iniciais, de processos de litografia ótica para a definição de estruturas específicas em escala microscópica, as quais, na maior parte dos casos funcionam como padrões de referência para localização das estruturas em escala nanométrica ou como uma interconexão ou interface das escalas micro e nano na fabricação e caracterização eletrônica de dispositivos.

De igual forma, embora o presente trabalho esteja baseado em processos de litografia por AFM, resulta indispensável a utilização das técnicas de litografia ótica convencional em etapas iniciais do processo de fabricação. Neste capítulo são mostrados os fundamentos dos processos de litografia ótica convencional. Todos os diversos sistemas de evaporação que foram utilizados, após os processos de foto-gravação para a elaboração dos dispositivos são detalhados no apêndice B. A Microscopia de Força Atômica assim como

aspectos básicos do processo de oxidação anódica local por AFM são igualmente tratados neste capítulo.

2.1 Litografia Ótica Convencional

Os processos de litografia ótica são amplamente utilizados para a criação de diversos padrões de estruturas e linhas que definem os dispositivos eletrônicos.

Como foi mencionado, a litografia ótica é utilizada neste trabalho nas etapas preliminares da fabricação dos dispositivos, essencialmente para a definição de estruturas em escala micrométrica, onde posteriormente são aplicadas técnicas de litografia por oxidação anódica local por AFM, como será descrito.

Para realizar os processos de litografia é importante primeiramente uma etapa de limpeza, para uma adequada preparação dos substratos. O objetivo é de eliminar qualquer tipo de impureza como pequenas partículas ou gordura sobre a superfície da amostra que possam prejudicar a definição dos padrões ou aderência dos polímeros na amostra. Um detalhamento destes processos de limpeza é mostrado no apêndice A.1.

No processo de litografia ótica convencional, um polímero fotossensível à luz ultra-violeta (UV) conhecido como fotorresiste é utilizado. Primeiramente uma camada deste é depositada sobre o substrato através de um sistema de espalhamento por rotação chamado sistema de “spinner”. Eventualmente, dependendo das propriedades de aderência do substrato que está sendo utilizado, deve ser aplicada previamente uma camada de HMDS (hexametildizilane) como promotor de aderência do fotorresiste.

Elementos como a espessura do polímero que é depositado no substrato podem ser controlados através da velocidade de rotação na qual este está sendo espalhado. Nas experiências com fotorresiste realizadas neste trabalho se tem utilizado uma espessura típica de $\sim 1 \mu\text{m}$, obtida com uma velocidade de rotação de 4000 revoluções por minuto (rpm). Mais detalhes sobre o processo de aplicação do fotorresiste encontram-se no apêndice A.2.

Utilizando uma fotoalinhadora, a camada de fotorresiste é exposta à luz UV através de uma máscara litográfica. Esta é colocada o suficientemente próxima da superfície do fotorresiste para realizar o alinhamento dos padrões e posteriormente em contato com a superfície do polímero para realizar o processo de exposição. Estas máscaras são lâminas de vidro que possuem

2.1 Litografia Ótica Convencional

uma série de padrões já definidos na sua superfície através de filmes finos de materiais opacos no comprimento da luz UV utilizada, como óxido de ferro por exemplo. Estes padrões são transferidos para a superfície do fotorresiste através do processo de exposição.

Desta forma, as máscaras funcionam como uma espécie de filtro, onde a região através da qual passa luz UV é chamada *campo claro* e a região que absorve a luz UV é chamada *campo escuro*.

Dois tipos de fotorresiste podem ser utilizados no processo de litografia. Assim, as áreas do polímero que são expostas à luz UV podem ser sensíveis a um solvente específico conhecido como *revelador*, para o caso do fotorresiste definido como *positivo*, ou não-sensíveis para o caso do fotorresiste *negativo*. Desta forma, dependendo do tipo de fotorresiste utilizado, uma imagem da máscara, positiva ou negativa (inversa), pode ser transferida ao polímero como é mostrado na figura 2.1.

Tanto o tempo de duração do processo de exposição quanto o tempo de revelação são previamente determinados pela espessura e tipo de fotorresiste que é utilizado.

Esta camada de fotorresiste é de muita importância no processo de litografia, tanto a região que é exposta à luz UV quanto a região que é protegida pela máscara. No caso do fotorresiste positivo por exemplo, a primeira reage devido à exposição com a luz UV e é posteriormente removida na etapa de revelação, de forma tal que o padrão da máscara é transferido ao polímero. A região protegida pela máscara e que permanece no substrato após a etapa de revelação é utilizada para proteger o substrato nos processos de metalização ou de corrosão.

Com os diversos equipamentos e procedimentos detalhados no apêndice A.2, uma grande variedade de estruturas têm sido elaboradas neste trabalho através da litografia ótica. Desde *mesas* com áreas de centenas de micrômetros quadrados, realizadas através de processos de corrosão como será mostrado no capítulo 4, até estruturas mais simples e com dimensões mínimas de até 1 μm .

Na figura 2.2 são mostradas as estruturas de linhas metálicas de Titânio com largura 1 μm mencionadas antes. Na curva I-V, o comportamento ôhmico das mesmas foi verificado.

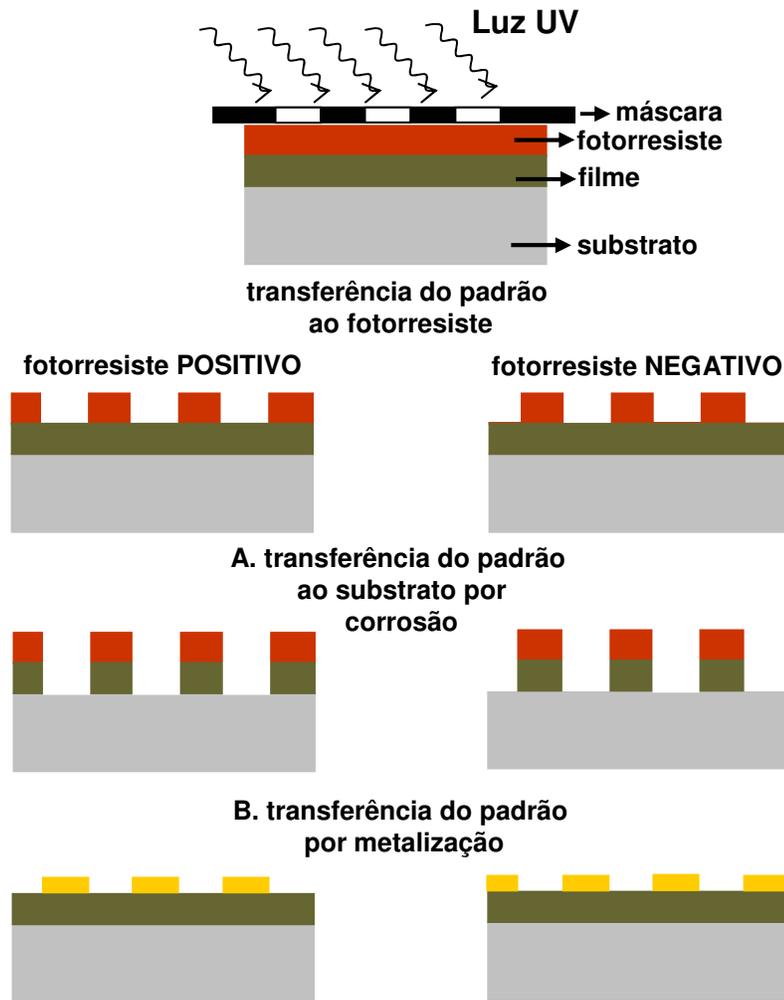


Figura 2.1: Processo de Litografia Ótica para transferência de padrões em substrato para o caso de fotorresiste positivo e negativo, A. Transferência por corrosão, B. Transferência por metalização.

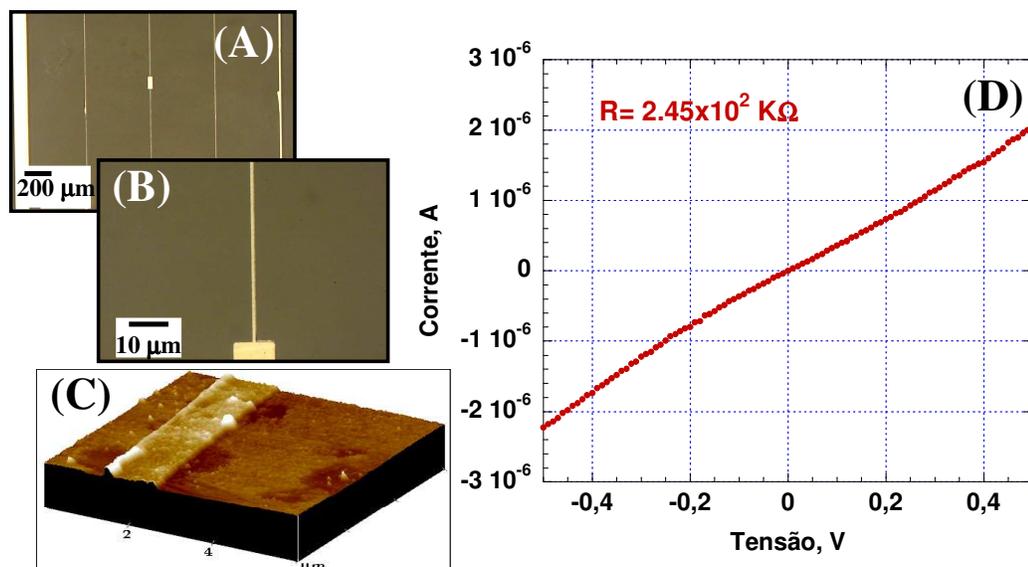


Figura 2.2: Estruturas metálicas fabricadas por Litografia Ótica Convencional, (A) Séries de linhas de Ti com larguras entre 100 e 1.0 μm , (B) Linha metálica de 1.0 μm de largura e $\sim 100 \text{ \AA}$, (C) Imagem de AFM de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ da linha de Ti, (D) Curva I-V para verificação do comportamento ôhmico da linha metálica.

2.2 Processos de fabricação de dispositivos

Nas diferentes etapas para a realização deste trabalho têm sido utilizadas diversas técnicas e desenvolvida toda uma série de processos visando a fabricação e estudo de estruturas em escala nanométrica. Uma síntese destas etapas é mostrada a seguir, enquanto que os detalhes específicos sobre os sistemas e processos experimentais implementados podem ser encontrados nos apêndices desta tese.

Inicialmente tomam-se como base os processos de litografia ótica convencional, descritos na seção anterior, para definição e fabricação de microestruturas.

Estas micro-estruturas são amplamente utilizadas aqui para definir padrões de referência, neste caso por corrosão através de via úmida ou seca, sobre os substratos tanto semicondutores quanto metálicos onde posteriormente são realizados os processos de caracterização da litografia por oxidação anódica local através de AFM, já em escala nanométrica. Uma vez realizadas

as etapas de foto-gravação, exposição e revelação, na corrosão seletiva por via úmida utilizam-se diversos solventes químicos de acordo com o material a ser atacado quimicamente. Por sua parte, processos de corrosão por via seca são realizados através do sistema de RIE.

No que concerne ao processo de fabricação dos dispositivos, duas etapas foram requeridas. A primeira para definição de estruturas microscópicas e a segunda para definição de estruturas nanoscópicas.

Inicialmente foram processadas através de litografia ótica estruturas de “*mesas*” microscópicas em substratos de GaAs semi-isolante para a isolamento do dispositivo. Também contatos de Au como “*pad*” de soldagem e contatos ôhmicos necessários para futuras medições elétricas do dispositivo. Para a fabricação das “*mesas*”, como será descrito no capítulo 4, um processo controlado de corrosão por via úmida no GaAs foi utilizado. Já na fabricação dos contatos elétricos, são requeridas etapas de metalização e posterior “*lift-off*” para a definição do mesmo. De forma adicional, no caso dos contatos ôhmicos, é realizado um processo de difusão de Ge através do sistema de tratamento térmico rápido (RTA). Detalhes em relação aos diferentes sistemas de metalização e parâmetros experimentais utilizados assim como processos de “*lift-off*” e difusão são mostrados nos apêndices A e B.

Na definição de padrões em escala nanométrica, uma estrutura de duas camadas: PMMA/Ge, é implementada como “*resist*” para a transferência dos padrões à amostra. As máscaras são fabricadas através de litografia por oxidação anódica local por AFM onde são definidos os padrões a serem transferidos. Processos de corrosão, por via úmida para remoção das estruturas de óxido no Ge e por via seca para o ataque do PMMA, permitem a abertura dos canais na estrutura. Finalmente, através de uma metalização e posterior “*lift-off*” são transferidos os padrões na amostra e fabricadas as estruturas metálicas nanométricas que definem o dispositivo. Uma descrição mais completa deste processo é dada no capítulo 4 da tese.

2.3 Microscopia de Força Atômica

Desde a invenção em 1986 do Microscópio de Força Atômica (AFM) por Binnig, Quate e Gerber, este versátil instrumento tem-se convertido em uma das ferramentas mais importantes e utilizadas. Na área de microscopia, em escala atômica e nanométrica, atualmente é essencial em análises da topografia e composição de substratos, estudos de distribuições de carga e potencial

2.3 Microscopia de Força Atômica

elétrico e medidas de capacitância entre outras muitas aplicações.

Por outra parte, o AFM permite também a modificação, em escala nanométrica, da superfície da amostra. Fator que representa um elemento chave na sua implementação em diversos processos de nanolitografia e fabricação de inúmeras estruturas e dispositivos em escalas menores que as obtidas através de processos de litografia utilizados de forma convencional como a litografia ótica. Assim, as repercussões que o AFM tem no campo da nanotecnologia são de importância máxima para o desenvolvimento de novas tecnologias. A seguir são descritos os princípios de operação básicos e diversos modos de operação do Microscópio de Força Atômica.

2.3.1 Princípio de Operação Básico

O microscópio de força atômica permite não somente a análise da topografia de substratos, mas também o estudo das propriedades locais que estes apresentam. O mecanismo de funcionamento do AFM é baseado em vários tipos de força de interação entre a ponta do microscópio e a superfície do material que está sendo estudado, o que permite realizar medições de forças elétricas e magnéticas, medidas de capacitância, entre outras.

O funcionamento básico do AFM consiste então, na varredura de uma ponta sobre a superfície da amostra. Distâncias ponta-amostra típicas de 0-10 nm permitem que o equipamento seja sensível a diversas forças de interação para cada um dos diferentes modos de funcionamento do microscópio, como se mostra na figura 2.3.

Enquanto a ponta do AFM aproxima-se em direção à superfície da amostra, esta experimenta uma série de forças de atração de longo alcance (forças de van der Waals). O microscópio funciona em condições de ambiente normais, de forma tal que uma camada muito fina de água está presente sobre a superfície da amostra, isto origina também a existência de forças capilares. Já para distâncias iguais ou menores a 1 nm, a ponta e a amostra se repelem mutuamente por causa da sobreposição dos orbitais eletrônicos dos átomos [Held Ryan].

O sistema de *feedback*, através das interações experimentadas na interface ponta-amostra, mantém o controle da distância de separação entre a ponta do AFM e a superfície da amostra. Cada modo de operação do microscópio é baseado em um parâmetro de interação diferente, como será detalhado nas seguintes seções. Assim por exemplo, no modo de contato (modo de operação estático) utiliza-se a deflexão experimentada pela ponta por causa



Figura 2.3: Diferentes regiões de força experimentadas pela ponta em cada um dos modos de operação do AFM.

das irregularidades na superfície da amostra, já no modo de *tapping* (modo dinâmico de operação) a amplitude de oscilação da ponta sobre a superfície do substrato é o parâmetro de maior importância.

O sistema de *feedback* mantém constante este determinado parâmetro de interação, de forma tal que ante uma mudança na distância ponta-amostra, o *feedback* realiza uma série de ajustes para compensar variação experimentada. O sinal diferencial, originado das interações ponta-amostra, é amplificado e, através das pequenas variações no parâmetro de controle da interação, o piezo elétrico regula a separação da ponta em relação ao substrato.

Conforme a ponta do AFM realiza a varredura sobre a superfície da amostra, o *feedback* ajusta a separação ponta-amostra em tempo real. Durante o seu deslocamento sobre a superfície, um sinal de tensão, proporcional ao afastamento desta em relação a um determinado valor de *setpoint* previamente estabelecido, é direcionado ao piezo elétrico do *scanner* para realizar o ajuste.

O material piezo elétrico possui a característica de modificar seu tamanho na presença de um campo elétrico externo, dependendo da orientação do vetor de polarização do piezo elétrico e do campo aplicado. Isto permite realizar o mapeamento da superfície da amostra e formar a imagem, já que o piezo ou *scanner* realiza não somente os movimentos no eixo Z, mas também

2.3 Microscopia de Força Atômica

os deslocamentos no plano X-Y que permite a varredura da superfície da amostra.

Scanners de geometria tubular são atualmente os mais utilizados em técnicas de mapeamento por sonda já que estes permitem obter deslocamentos relativamente grandes (na ordem de micrômetros) sobre a superfície da amostra utilizando valores de tensão relativamente baixos (na ordem de volts). Apesar das vantagens tecnológicas, os materiais piezo elétricos apresentam também uma série de limitações como por exemplo o seu comportamento não linear para deslocamentos no eixo Z, ante a presença de tensões de controle grandes. Além disso, problemas de atraso na resposta diante de variações súbitas da tensão de controle, provocam (nas etapas iniciais do processo de varredura) distorções geométricas nos eixos X, Y e Z das imagens. Estes tipos de limitações podem ser consideravelmente reduzidas se o equipamento possuir um sistema de *closed-loop* operando nos eixos X, Y e Z. Este sistema consiste em uma série de sensores indutivos de posição de baixo ruído, capazes de medir e controlar os diversos deslocamentos laterais e verticais da sonda do AFM, aplicando precisos valores de tensão no *scanner* e permitindo movimentar a ponta do microscópio até uma posição predeterminada.

O máximo de varredura que é possível efetuar assim como a resolução da imagem dependem diretamente do *scanner* que se utiliza. *Scanners* maiores permitem áreas de varredura maiores embora possam apresentar problemas de ruído em frequências acústicas para realizar varreduras pequenas e de alta resolução, já nos *scanners menores* os problemas por ruído nestas frequências são diminuídos consideravelmente por causa do seu tamanho compacto e rigidez, o que faz possível a obtenção de resolução atômica [Digital Instruments].

Na figura 2.4 mostra-se um diagrama simplificado do funcionamento do sistema de *feedback* e do sistema ótico requerido para a obtenção do sinal que este utiliza. Um laser incide sobre a ponta do microscópio ao mesmo tempo que esta encontra-se varrendo sobre a superfície da amostra. A luz do laser é refletida e direcionada a um foto-detector, sendo que as diferentes variações do sinal que é recebido aqui são ocasionadas por causa da interação entre a ponta e a superfície da amostra durante o processo de varredura. Este sinal, ΔS , é utilizado como parâmetro de entrada no sistema de *feedback*, o qual procura mantê-lo constante e igual ao valor ΔS_0 com a ajuda de movimentos no eixo Z, que controlam a distância ponta-amostra, realizados pelo piezo elétrico para compensar as interações sofridas pela ponta do AFM.

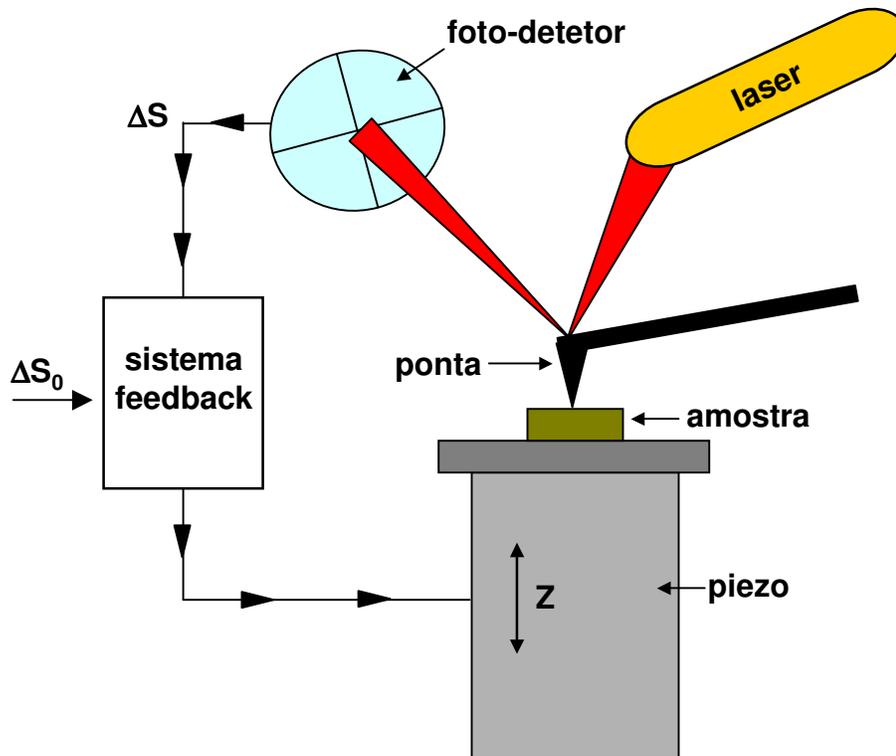


Figura 2.4: Princípio de funcionamento do microscópio de força atômica, sistema ótico para registrar as interações ponta-amostra através do sistema de *feedback* que controla os movimentos verticais do piezo para manter o valor de entrada, ΔS , constante e igual a ΔS_0 , o qual é dado ao sistema.

O foto-detector é conformado por quatro foto-diodos, como se indica na figura 2.4. Estes são combinados para obter diferentes informações para cada um dos modos de operação. Assim por exemplo, o sinal diferencial amplificado entre os dois elementos superiores e os dois elementos inferiores provê informação sobre a deflexão da ponta no modo de contato. Este sinal é passado através de um conversor RMS no modo de *tapping*, enquanto que o sinal diferencial amplificado da soma dos dois foto-diodos da esquerda e a soma dos dois foto-diodos da direita representa uma medida da torção da ponta no modo de força lateral do AFM.

2.3 Microscopia de Força Atômica

2.3.2 Modo de Contato

Neste modo de operação a ponta do Microscópio de Força Atômica encontra-se em contato direto com a superfície da amostra. Desta forma, as forças de interação que atuam entre a ponta e a superfície são compensadas por forças elásticas geradas por causa da deflexão do *cantilever* [V. L. Mironov]. O AFM é operado, neste modo, na região de forças de repulsão devido ao fato que quando a ponta é colocada em contato direto com a amostra esta é repelida da superfície [Binnig et al.].

As diferentes irregularidades presentes na superfície da amostra originam uma deflexão na ponta o que provoca uma alteração na posição do sinal do laser que é refletido pela ponta e chega até o sistema de foto-diodos. O sistema de “*feedback*” do microscópio neste modo realiza a função de manter a ponta em um valor de deflexão constante, compensando a retração experimentada pela ponta ao estar em contato direto com a superfície da amostra. Desta forma, o “*feedback*” ajusta a posição da amostra no eixo Z, com o objetivo de restabelecer o sinal ao seu ponto inicial no foto-diodo [Digital Instruments.]. Estes ajustes são armazenados pelo sistema para gerar posteriormente uma imagem da topografia da amostra.

Embora o modo de contato permita a obtenção de uma alta resolução lateral no estudo da topografia de um determinado substrato, este modo apresenta uma interação muito forte entre a ponta do AFM e a superfície da amostra, reduzindo o tempo de vida útil da ponta e impossibilitando a sua implementação em estudos de amostras com superfícies sensíveis, como acontece no caso de aplicações em Biologia.

2.3.3 Modo de Não-contato

Neste modo de operação a ponta do microscópio é afastada alguns nanômetros da superfície da amostra. Desta forma, as medidas da topografia da superfície da amostra são restritas a forças atrativas de longo alcance, forças de van der Waals e forças capilares ocasionadas pela camada de água formada sobre a superfície da amostra por causa da umidade do ambiente.

Por causa das grandes distâncias de separação entre a ponta do AFM e a superfície da amostra, uma baixa resolução, na ordem de 10-100 nm, é obtida neste modo de operação [Held Ryan.]. Desta forma, o modo de não-contato não é o mais adequado para o mapeamento da superfície da amostra. Este é geralmente utilizado para estudo de domínios magnéticos em técnicas de

microscopia de força magnética.

2.3.4 Modo de Semi-contato (“*tapping mode*”)

Quando o microscópio de força atômica encontra-se funcionando no modo de “*tapping*”, a ponta deste oscila sobre a superfície da amostra cerca da sua frequência de ressonância (200-300 KHz). Esta é uma das vantagens da utilização deste modo de operação, já que neste caso as forças de fricção e interação entre a ponta e a superfície da amostra, as quais exercem um torque sobre a ponta, são consideravelmente reduzidas. Comparado com o modo de funcionamento de contato, as forças de interação resultantes são de uma ou duas ordens de grandeza menores, 10^{-10} - 10^{-11} N, [Held Ryan.].

O sistema de “*feedback*” está encarregado neste caso de manter constante a amplitude de oscilação da ponta do microscópio no valor de “*setpoint*”. Para isto, a ponta é modulada através de uma série de excitações mecânicas na sua frequência de ressonância.

O sinal que chega no sistema de foto-diodos é retificado, e posteriormente filtrado através de filtro passa-baixa em uma tensão DC, este sinal final é denominado amplitude RMS [Digital Instruments.]. Desta forma, a magnitude do sinal RMS é proporcional ao movimento de oscilação da ponta. O sinal RMS é comparado com a tensão de “*setpoint*” e o sistema de “*feedback*” mantém ambos iguais através do controle da oscilação da ponta. A ponta do AFM é aproximada à superfície da amostra, sendo que o “*feedback*” realiza um amortecimento da oscilação até um determinado valor de amplitude que é mantido constante (“*setpoint*”).

Desta forma, no modo de “*tapping*”, a informação sobre a topografia da superfície da amostra é obtida enquanto o movimento da ponta no eixo Z é amortecido a um valor constante e esta se desloca tanto no eixo X quanto no eixo Y.

Geralmente o modo de “*tapping*” é também conhecido como modo de semi-contato. Isto porque a distância de separação entre a ponta e a superfície da amostra é tal que no ponto mínimo da oscilação da ponta esta pode estar em contato com a amostra. Devido a este fato, existem grandes dificuldades na descrição da interação da ponta do AFM com a superfície da amostra, já que durante o processo de oscilação estão presentes diversas forças de interação. [García et al. (a)] realiza um interessante estudo destes processos de interação e mostra a existência de dois regimes neste modo de operação. No primeiro as forças atrativas dominam a redução da amplitude de oscilação

enquanto que no outro, as forças repulsivas controlam a dinâmica da ponta do microscópio.

2.4 Litografia por Oxidação Anódica Local

O processo de litografia por oxidação anódica local através do microscópio de força atômica representa atualmente um dos métodos mais promissores para o desenho e fabricação de dispositivos cada vez menores. Como será descrito a seguir, inúmeras estruturas de óxido podem ser criadas em escala nanométrica sobre substratos tanto semicondutores quanto metálicos através de um processo relativamente simples. A grande vantagem no uso do AFM para este tipo de processo sobre outras técnicas de uso mais freqüente atualmente é sem dúvida, a possibilidade de realizar uma inspeção *in-situ* das estruturas criadas, inclusive com a mesma ponta com a qual estas têm sido fabricadas, como é mostrado na figura 2.5. Nesta seção mostram-se os fundamentos básicos desta técnica assim como os principais parâmetros de controle presentes no processo.

Na figura 2.5, um padrão de óxido é produzido em Molibdênio (Mo). A topografia da linha de óxido mostrada é visível no AFM devido ao aumento de volume do material que acontece durante o processo de oxidação. Em (a), mostra-se o perfil de crescimento do óxido no momento justo que a tensão está sendo aplicada, os extremos arredondados no perfil mostram o crescimento do óxido sobre o substrato, em (b), uma imagem do padrão de óxido logo depois de realizado o processo permite a verificação do mesmo e, em (c), um perfil transversal mostra a altura da linha de óxido. Uma tensão de 20 V na superfície da amostra, com uma varredura de $0.5 \mu\text{m/s}$ durante 10 s foram os parâmetros empregados.

2.4.1 Fundamentos da técnica

O processo de litografia levado a cabo com o microscópio de força atômica é análogo a uma oxidação eletroquímica convencional, onde o material a ser oxidado encontra-se em uma pilha eletrolítica e em contato direto com o terminal positivo de uma fonte de alimentação (ânodo). Por outro lado, o terminal negativo está em contato com um dispositivo metálico (cátodo). O eletrólito é água, ela tem a função mais importante na formação da camada de óxido. Uma vez que é aplicada uma tensão elétrica entre os terminais,

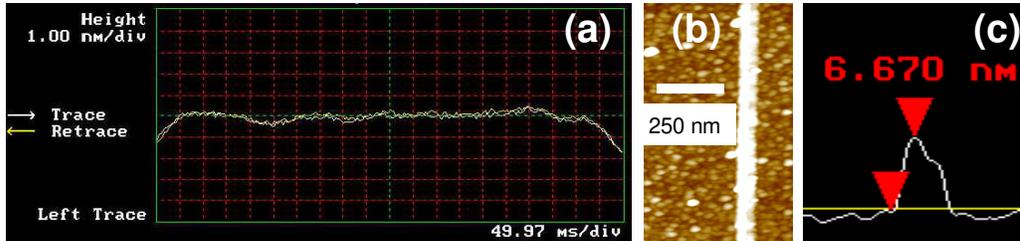


Figura 2.5: Verificação *in-situ* do processo de oxidação, substrato: Mo. (a) Perfil longitudinal da linha do óxido no instante que é produzida, (b) Linha de óxido com largura de ~ 70 nm. (c) Perfil transversal da linha.

a camada de óxido é formada no ânodo, onde os íons negativos que foram dissociados do eletrólito se recombinaem com a superfície do material a oxidar.

Através deste processo é possível produzir óxidos de alta qualidade que podem ser utilizados como recobrimentos de superfícies para isolamento elétrica, máscaras, entre outras aplicações. Este processo de oxidação anódica local pode ser aplicado não somente em substratos semicondutores como geralmente é o caso do Si e GaAs, mas também em materiais metálicos como Ti e Al, entre outros.

No caso do presente trabalho, um processo de oxidação anódica local é realizado através do microscópio de força atômica. O processo acontece em condições de ambiente normais já que para o funcionamento de microscópio não são requeridos sistemas de vácuo. Por causa da exposição da amostra ao ar do ambiente, é formada espontaneamente uma camada muito fina de água sobre a superfície da mesma.

Aqui, a superfície da amostra é o ânodo, a ponta do microscópio é o cátodo e a fina camada de água representa o eletrólito, ou seja, o meio no qual é realizada a reação química que permite o processo de oxidação. Um diagrama de ambos processos pode ser observado na figura 2.6, mostrando de forma clara a sua equivalência.

Especial interesse tem sido dado nos últimos anos ao estudo desta camada de água que permite a realização da reação química. A existência da formação de uma ponte de água durante o processo de oxidação é demonstrada por [García et al. (c)]. Esta ponte proporciona as espécies iônicas e um caminho para as linhas do campo elétrico que induzem a oxidação.

Uma diferença de potencial é criada na interface ponta-amostra com a

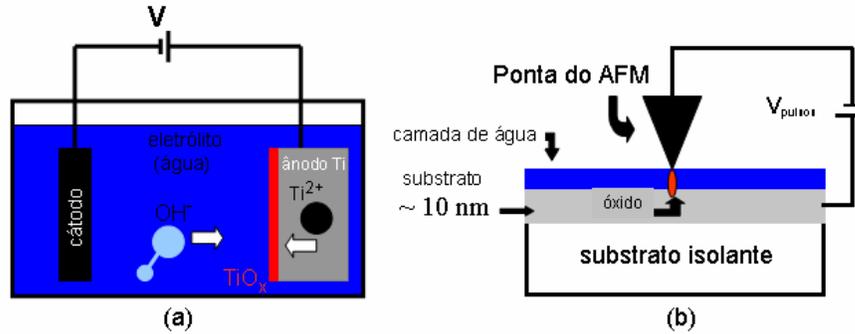


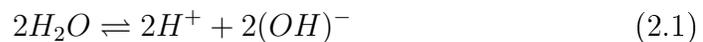
Figura 2.6: Princípio básico de oxidação anódica. (a) Oxidação eletroquímica convencional, (b) Oxidação através do microscópio de força atômica.

aplicação de uma tensão de polaridade positiva na superfície da amostra, de forma tal que a reação de oxidação é induzida na região próxima desta superfície. Experimentalmente é observado um limiar de tensão a partir do qual inicia-se a reação de oxidação, sendo que este valor depende do material que é oxidado, assim como dos parâmetros com os quais é realizado o processo.

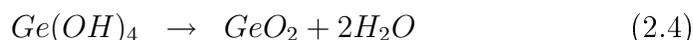
Um modelo teórico que prediz a existência deste valor mínimo de tensão para a formação da ponte de água é apresentado por [Gómez-Moñivas et al.], quem também propõe que as propriedades destas pontes de água são o resultado da interação de uma série de fatores como a polarização da camada de água na superfície da amostra, a energia desta superfície e a condensação da umidade do ar.

Um detalhe importante é o fato de que a diferença de potencial deve ser aplicada de forma tal que a ponta do microscópio funcione como cátodo no processo. Desta forma, as moléculas de água, H_2O , podem ser dissociadas nos íons de H^+ e OH^- , sendo que os últimos reagem com as moléculas do material na superfície da amostra que encontra-se carregada positivamente.

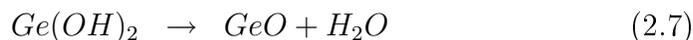
A diferença de potencial que é aplicada na interface ponta-amostra permite a formação da ponte de água e gera também uma corrente elétrica entre a ponta do microscópio e a superfície da amostra. Isto inicia o processo de eletrólise das moléculas de água, indicado na equação (2.1).



Considera-se a seguir o caso do Germânio (Ge), utilizado neste trabalho para realizar diversos processos de oxidação, como será descrito posteriormente. Os estados iônicos característicos do Ge são: Ge^{4+} e Ge^{2+} . As equações a seguir descrevem o processo de oxidação para o caso de Ge^{4+} .



Por outro lado, para o caso de Ge^{2+} pode-se escrever o processo químico a seguir.



Os processos anteriores descrevem a formação dos óxidos de germânio, GeO_2 e GeO , a partir da eletrólise das moléculas de água. Tanto o GeO_2 quanto o GeO possuem uma alta solubilidade na água, propriedade que será explorada nos processos de fabricação de dispositivos desenvolvidos neste trabalho, como se mostra no capítulo 4.

A oxidação local através de AFM tem sido também amplamente mostrada em substratos tanto semicondutores como GaAs e Si, quanto em metais como Ti, Al, Cr, Mo, entre outros.

2.4.2 AFM: modo de operação implementado

Vários estudos têm sido desenvolvidos visando determinar tanto os parâmetros quanto o modo de operação mais adequados nos processos de litografia através da oxidação anódica local de diversos substratos utilizando o microscópio de força atômica.

[García et al. (b)] têm realizado estudos comparativos em relação ao processo de oxidação em diferentes modos de operação do AFM. Um dos resultados mais importantes é o fato de que para as mesmas condições elétricas e de umidade, o modo de não contato apresenta razões de aspecto maiores (0.04 vs 0.02) do que no caso das estruturas produzidas utilizando o modo

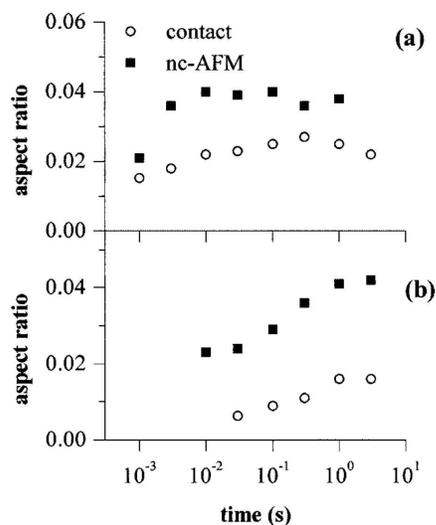


Figura 2.7: Razão de aspecto em função do tempo de aplicação da tensão de oxidação, (A) $V=20$ V, (B) $V=14$ V; ambos os processos foram realizados com uma umidade relativa de 36 %. Tomado de [García et al. (b)].

de contato. Define-se aqui a razão de aspecto como a razão da altura e o comprimento lateral das estruturas de óxido.

Na figura 2.7, são mostradas as razões de aspecto para estruturas de pontos de óxido produzidas nos modos de contato e não-contato obtidas por [García et al. (b)]. A partir destes resultados, e outros similares, são propostos na literatura os modos dinâmicos de operação do AFM como os mais adequados para realizar os processo de litografia por oxidação anódica local.

[Held Ryan.] tem determinado também como mais adequado o modo de “*tapping*” para o processo de litografia, quando comparando com o modo de contato do AFM: no modo de contato a topografia é gerada mantendo constante a força repulsiva entre a ponta e a amostra, isto é, se a ponta é atraída por forças eletrostáticas, o *feedback* do microscópio leva a ponta ainda mais próxima da superfície da amostra, o que pode fazer com que a ponta bata na superfície. Já no modo “*tapping*”, mantendo a amplitude de oscilação da ponta constante, se ela é atraída por forças eletrostáticas para a superfície entanto que o *feedback* encarrega-se de realizar a retração da ponta. Com isto, pode-se manter constante a oscilação da ponta, sendo este um modo de

operação mais seguro para a integridade da ponta e o processo de litografia, melhorando também a reprodutibilidade dos padrões de óxido. O sistema de *feedback* pode também ser ajustado para não responder durante a aplicação da tensão elétrica, facilitando o processo de oxidação. Na figura 2.3 foram mostradas as diferentes regiões de força que pode experimentar a ponta do microscópio dependendo do modo de operação no qual este é utilizado.

Tomando como base toda esta série de evidências, os modos de operação dinâmicos, como o caso do modo de “*tapping*”, são os mais convenientes para o tipo de litografia que é desenvolvida aqui. O tempo de vida útil da ponta de AFM é incrementado de forma considerável devido à diminuição das forças de fricção entre esta e a superfície da amostra. Este modo permite também um maior controle das dimensões das estruturas de óxido que são produzidas já que é possível controlar a distância na qual a ponta oscila sobre a superfície da amostra. Isto permite controlar também o tamanho da ponte de água que interfere na reação química da formação do óxido no processo de litografia.

Todos os diversos processos litográficos descritos neste trabalho são realizados utilizando o modo de funcionamento de “*tapping*”, embora existam algumas diferenças em relação a cada um dos sistemas de microscopia utilizados, como será detalhado posteriormente na seção 3.1.

2.5 Parâmetros de controle

Por causa da forma na qual é desenvolvida a técnica neste trabalho, existem vários parâmetros dos quais é imprescindível manter um adequado controle. No capítulo 3, mostra-se de forma detalhada a montagem experimental utilizada para desenvolver o processo de oxidação por AFM, aqui são apresentados os principais parâmetros de oxidação que são analisados neste trabalho e cujo efeito direto nas estruturas de óxido fabricadas será quantificado posteriormente.

No processo de litografia por AFM, a geometria do padrão produzido depende tanto do tipo de ponta que seja empregada, isto é, tamanho e material de fabricação da mesma, quanto da eficiência com a qual é produzida a reação de oxidação.

Por sua parte, a eficiência da reação química é influenciada por uma série de parâmetros de oxidação, os quais têm uma influência direta na formação da estrutura de óxido. Entre eles, os que apresentam uma maior importância são: a diferença de potencial criada na interface ponta-amostra através de

2.5 Parâmetros de controle

uma tensão positiva aplicada diretamente na amostra, o tempo de aplicação desta tensão (*tempo de oxidação*), o modo de aplicação da mesma, a umidade do ar, e a velocidade de varredura da ponta sobre a superfície da amostra.

2.5.1 Umidade relativa do ambiente

Através do controle da umidade do ambiente no qual é realizado o processo, é possível manter um controle direto sobre a camada de água na superfície da amostra. Experimentalmente temos comprovado o fato de que uma umidade relativa mínima de até 50-60 % é suficiente para iniciar a reação de oxidação. Por outro lado, valores altos de umidade geram processos de oxidação pouco controláveis, já que isto incrementará a quantidade de ions OH^- na interface ponta-amostra e, por conseguinte, as dimensões das estruturas de óxido serão maiores gerando padrões pouco definidos. Um exemplo claro deste fenômeno poderá ser observado posteriormente na figura 3.6, para o caso de uma umidade de 80%.

Com o objetivo de estabelecer a influência da umidade no processo de oxidação, foi desenvolvido um sistema que permite o controle deste parâmetro. Um diagrama esquemático do sistema é mostrado na figura 2.8.

O funcionamento básico deste sistema consiste em criar uma atmosfera controlada de nitrogênio (N_2) quente. O objetivo é de estabilizar a umidade do ambiente e manter constante a espessura da camada de água sobre a superfície da amostra, já que esta pode ser influenciada por exemplo por variações na temperatura ambiente.

O N_2 é saturado com vapor de água, este funciona como gás de arraste e permite variar a umidade dentro de uma câmara de acrílico fechada onde é colocado o sistema de varredura do microscópio. Toda a operação é levada a cabo por um dispositivo controlador MT-530, da Full Gauge. Este regula, de forma simultânea, uma válvula solenóide normalmente fechada (esta abre o fluxo de N_2 quando o sistema é acionado), e uma chapa quente que eleva a temperatura da câmara de vapor para produzir o vapor de H_2O quente que é dirigido até o AFM. Nesta última câmara se realiza a saturação do N_2 . Finalmente, um controlador de fluxo regula a quantidade de N_2 que é injetada no sistema com o objetivo de controlar a pressão final de vapor na câmara onde é colocado o AFM.

Desta forma, um valor determinado de umidade é dado ao dispositivo controlador, o qual possui um sensor de medição dentro da câmara acrílica isolada do AFM. Este dispositivo, de forma imediata, inicia o funcionamento

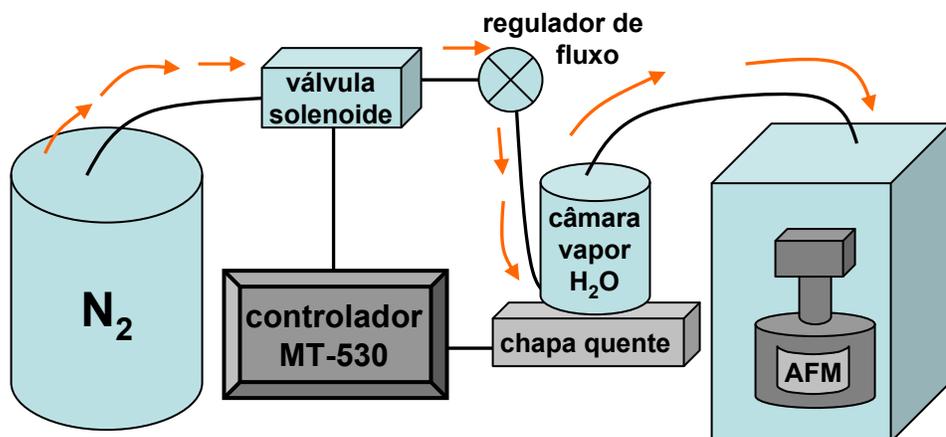


Figura 2.8: Diagrama esquemático do sistema de controle de umidade que foi desenvolvido.

do sistema permitindo o passo do fluxo de N_2 através da válvula e ligando a chapa para aumentar a temperatura do vapor que é dirigido até o sistema de varredura. Uma vez que o valor desejado de umidade é atingido, este mesmo controlador interrompe o processo fechando a válvula de forma que não aumente a quantidade de vapor de água dentro da câmara. A resposta do sistema é tal que permite atingir o valor de umidade desejado em um tempo de ~ 5 min e com uma estabilidade de até 0.1%.

2.5.2 Tensão aplicada

Padrões de óxido em escala nanométrica podem ser criados simplesmente varrendo uma ponta polarizada sobre a superfície da amostra. A tensão aplicada determina o ponto de partida da reação de oxidação, embora ela deva ser aplicada de uma forma controlada.

Existe um intervalo dentro do qual a oxidação é produzida. Este varia para cada material que seja empregado, essencialmente pelo fato que as condições para a realização da reação química mudam por causa da variação dos reagentes do substrato utilizado.

Como foi comentado antes, existe um limiar de tensão a partir do qual a reação de oxidação é produzida. Experimentalmente temos observado este valor de tensão mínima requerida para alguns materiais. Confirma-se também o fato deste valor ser diferente para cada um dos substratos analisados,

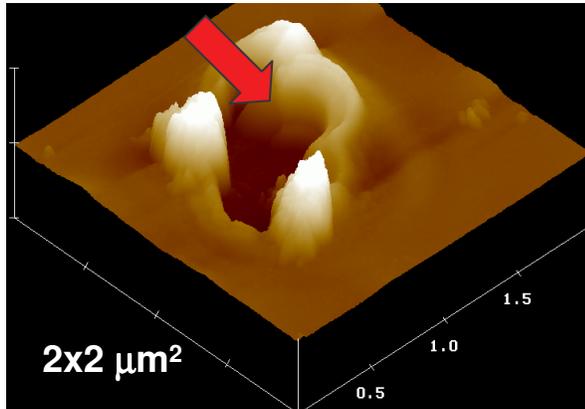


Figura 2.9: Efeitos da aplicação de uma alta tensão na interface ponta-amostra. Aqui, uma evidente deformação do substrato de Mo é provocada através da aplicação de uma tensão de ~ 20 V, numa umidade de 75% e uma velocidade de varredura de $1 \mu\text{m/s}$. Uma região de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ é mostrada, sendo que o ponto de máxima altura é de ~ 100 nm.

como será mostrado na seção de caracterização do processo de litografia no capítulo 3. De igual forma, existe um valor máximo de tensão a partir do qual o processo de oxidação é realizado de forma não controlada. Neste caso, devido ao forte campo elétrico gerado na interface ponta-amostra uma grande quantidade de íons é produzida e a formação do óxido acontece de forma acelerada. Um exemplo deste fenômeno é mostrado na figura 2.9, onde uma tensão de ~ 20 V foi aplicada, utilizando um substrato de Mo. Aqui, uma violenta reação química provocou uma evidente deformação da superfície do substrato. Embora este tipo de fenômeno seja observado em todos os materiais utilizados, os valores máximos de tensão que podem ser aplicados em cada caso variam.

A origem da existência de um valor mínimo de tensão pode ser explicada através da formação da ponte de água na interface ponta-amostra. Como foi comentado antes, esta ponte é o meio através do qual as espécies iônicas produzem a reação química. [García et al. (c)] mostra uma completa análise da formação desta ponte de água através de um estudo da dinâmica da ponta do AFM, antes, durante e logo depois da aplicação da tensão. A idéia do experimento consiste em monitorar “*in-situ*” como é influenciado o movimento de oscilação da ponta do microscópio por causa da tensão externa aplicada.

A figura 2.10 mostra três estados de oscilação diferentes, em (a) aplica-se

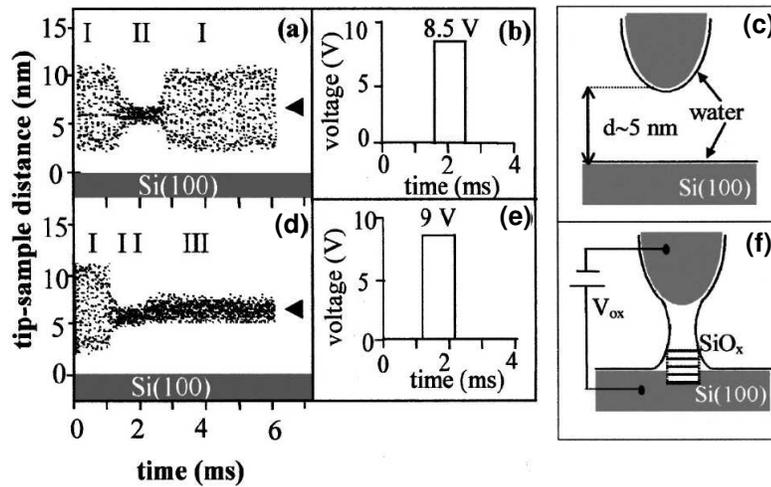


Figura 2.10: Dinâmica de oscilação da ponta de AFM durante à aplicação de um pulso de tensão, escala vertical em (a) e (d) mostra a distância de separação ponta-amostra ao longo de todo o processo. Tomado de [García et al. (c)].

um pulso de 1 ms com uma amplitude de 8.5 V, (I) representa um estado de oscilação em equilíbrio da ponta antes de aplicar a tensão, em (II) a ponta sofre uma ligeira atração em direção à superfície da amostra por causa de forças eletrostáticas, e a amplitude de oscilação se reduz por um fator de ~ 5 , uma vez que a tensão é desligada a ponta retorna ao estado de oscilação original de equilíbrio (I), como resultado, não existe a formação de uma ponte de água na interface ponta-amostra. Em (d) é aplicado um pulso da mesma largura e com uma amplitude de 9.0 V. Ao contrário do caso anterior, uma vez que o pulso é desligado, a ponta do microscópio não retorna ao estado de equilíbrio (I), o movimento de oscilação é amortecido (III). Este último estado evidencia a existência de uma força atrativa que amortece a oscilação da ponta, cuja origem é atribuída a presença da ponte de água entre a ponta e a superfície da amostra como se observa em (f). Embora se reporta que este estado de amortecimento é mantido por vários minutos, estudos devem ainda ser realizados visando determinar de forma clara a estabilidade do mesmo, já que isto permitiria quantificar a estabilidade e o tempo de duração da ponte de água na interface ponta-amostra uma vez que esta é formada.

Uma vez que uma diferença de potencial é aplicada, cria-se também um campo elétrico na região entre a ponta do AFM e a superfície da amostra.

2.5 Parâmetros de controle

Assim, dadas as mesmas condições de processamento, pode-se esperar que um incremento da distância ponta-amostra terá como consequência um aumento no limiar de tensão. Quando se incrementa esta separação, o campo elétrico existente na interface deve diminuir e uma tensão maior será necessária para iniciar a reação de oxidação.

[García et al. (c)] mostra experimentalmente a existência de um valor crítico de campo elétrico (E_C) na interface ponta-amostra, necessário para a ativação da reação de oxidação, tal que $E_C = V_{min}/D$, onde V_{min} representa a tensão mínima aplicada e D a distância ponta-amostra. Este valor mínimo de tensão aumenta linearmente com o incremento da distância de separação entre ponta e a amostra, conforme esperado.

Estudando também o outro caso extremo do processo, quando um valor muito alto de tensão é aplicado na interface ponta-amostra, espera-se que a quantidade de ions OH^- dissociados seja grande, assim, a recombinação com os átomos da amostra será muito alta produzindo elevadas quantidades de óxido e padrões pouco definidos devido ao fato de que o processo é realizado de forma não controlada.

2.5.3 Velocidade de varredura do AFM

A velocidade de varredura da ponta do AFM sobre a superfície da amostra é sem dúvida, um parâmetro importante a ser tomado em conta durante a realização do processo de oxidação.

Estudos sobre a influência da velocidade de varredura na formação do óxido são escassos na literatura. Neste trabalho temos observado experimentalmente que um incremento da velocidade provoca uma mudança dramática no perfil da estrutura de óxido, tanto a altura quanto a largura da estrutura apresentam uma diminuição. Para o caso de um substrato metálico de Mo, um incremento na velocidade de 0.3 até 1.1 $\mu\text{m}/\text{s}$, provoca uma diminuição de $\sim 50\%$ tanto na largura da linha de óxido quanto na altura desta. Um resultado importante deste comportamento é o fato que a razão de aspecto da estrutura de óxido é independente da velocidade de varredura da ponta sobre a superfície da amostra. Este comportamento é o esperado considerando que para uma certa região de comprimento determinado na superfície da amostra, quanto maior a velocidade de varredura menor é o tempo que a ponta se localiza nesta região e por conseguinte, tanto a altura quanto a largura das estruturas de óxido são menores já que o tempo de duração da reação química diminui.

Este decaimento na largura da linha de óxido em função da velocidade de varredura é observado também por [Held Ryan.], para condições de oxidação diferentes. Resultados e uma análise mais detalhada em relação à influência da velocidade de varredura da ponta do microscópio durante o processo de oxidação serão mostrados no capítulo 3 da tese.

2.5.4 Tempo de oxidação

Outro parâmetro que tem sido objeto de estudo neste trabalho é o tempo de oxidação, isto é, o tempo durante o qual é aplicada a tensão para propiciar a formação do óxido.

É importante mencionar o fato de que na maior parte dos processos de litografia por oxidação anódica local neste trabalho a tensão aplicada tem sido através de pulsos e não mediante uma tensão contínua, desta forma, deve ser considerada também a largura do pulso que está sendo aplicado e sua frequência. A influência destes parâmetros será estudada posteriormente na seção 3.2.5.

Experimentalmente obtemos um crescimento tanto na largura quanto na altura das estruturas de óxido em relação ao incremento da largura do pulso e o tempo que este é aplicado. De forma análoga ao caso da tensão, quanto maior é a largura do pulso ou seu tempo de aplicação, maior quantidade de íons serão dissociados e posteriormente recombinados estimulando a reação química e por conseguinte incrementando a produção de óxido. Resultados análogos foram obtidos por [Avouris et al.].

Capítulo 3

Implementação da Técnica

Uma vez definidos os principais fundamentos do processo de litografia por AFM, assim como os parâmetros a serem estudados, a seguinte etapa no trabalho é a implementação experimental da técnica.

Neste capítulo, detalham-se as montagens experimentais desenvolvidas para a realização do processo de oxidação através do AFM. Resultados relacionados ao processo de caracterização da técnica para diferentes substratos, onde se consideram todos os parâmetros de controle envolvidos na realização da reação química de oxidação, assim como uma análise estatística de estruturas fabricadas são mostrados aqui. De igual forma, aspectos importantes em relação com a influência da ponta de AFM no processo de litografia são discutidos também.

3.1 Montagem Experimental

Um dos elementos fundamentais para a implementação do microscópio de força atômica no processo de litografia é a forma na qual define-se a montagem experimental.

Neste trabalho, várias opções como o modo de funcionamento do AFM, o método de aplicação da tensão e a necessidade de criar um ambiente de umidade controlado para realizar a litografia foram analisados até chegar à nossa montagem final.

Dois sistemas diferentes de AFM foram utilizados para realizar os processos de litografia: um microscópio *Multimode SPM-Nanoscope IIIa* da Digital Instruments e o sistema *Solver PRO* da NT-MDT. Ambos sistemas possuem

3. Implementação da Técnica

algumas diferenças no seu respectivo modo de funcionamento, porém a montagem experimental desenvolvida para cada equipamento é diferente. Na tabela 3.1 são dadas algumas das diferenças fundamentais para cada um dos sistemas de microscopia utilizados neste trabalho. Detalham-se também nas próximas duas seções os aspectos mais importantes para a implementação de cada sistema no processo de litografia.

Tabela 3.1: Quadro comparativo dos sistemas Nanoscope IIIa e Solver-Pro utilizados nos diferentes processos de litografia.

Sistema Nanoscope IIIa	Sistema Solver-Pro
<ul style="list-style-type: none">• modo de operação: <i>tapping</i>• não possui sistema de <i>closed-loop</i>• tensão aplicada em pulsos• controle de umidade: implementado• geometrias simples	<ul style="list-style-type: none">• modo de operação: <i>tapping</i> **• possui sistema de <i>closed-loop</i>• tensão aplicada de forma contínua• controle de umidade: ainda não implementado• geometrias mais complexas

** Como foi mencionado, embora ambos sistemas sejam utilizados no modo de *tapping*, existem algumas diferenças em relação ao funcionamento deste modo de operação para a realização do processo de litografia, detalhes para cada sistema de microscopia são dados a seguir.

3.1.1 Sistema Digital Instruments

O sistema da Digital Instruments, é o mais utilizado neste trabalho para os processos de litografia. Aqui, o microscópio encontra-se isolado em uma câmara acrílica, dentro da qual se mantém um ambiente de umidade controlado, através do sistema de controle detalhado anteriormente.

Este microscópio não possui um sistema de “*closed-loop*”, como o detalhado previamente na seção de “Princípios de Operação Básicos do AFM”. Desta forma, somente estruturas de uma geometria relativamente simples podem ser fabricadas. Neste equipamento, a aplicação de uma tensão positiva através de pulsos elétricos, diretamente na amostra, tem sido mais eficiente que no caso de uma tensão contínua.

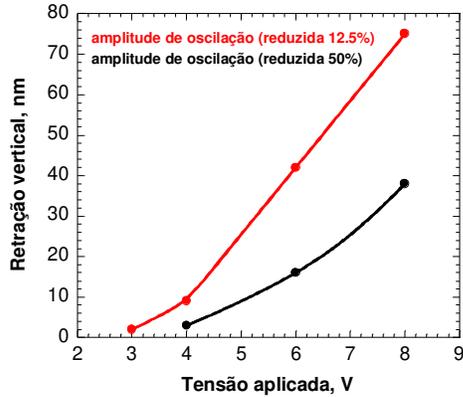


Figura 3.1: Retração sofrida pela ponta do AFM com a aumento da tensão contínua aplicada na interface ponta-amostra.

O fato de aplicar uma tensão positiva sobre a amostra é de muita importância, já que desta forma garante-se que o substrato realize a função de ânodo, enquanto que a ponta é o cátodo, possibilitando a realização da reação química de oxidação.

Experimentalmente temos comprovado que ante uma tensão contínua, o sistema de “*feedback*” do microscópio responde gerando uma retração da ponta em relação à superfície da amostra, de forma tal que a amplitude de oscilação da ponta sobre superfície da amostra é mantida constante. Isto impossibilita que aconteça a oxidação, pois a separação entre a ponta e a superfície é incrementada em várias dezenas de nanômetros, como pode-se notar na figura 3.1. Aqui, duas experiências com o valor de *setpoint* diminuído em 12.5 % e 50 % com respeito ao valor livre, foram realizados, observando em ambos casos o mesmo comportamento de retração da ponta. Desta forma, a aplicação de uma tensão em pulsos, em uma taxa tal que o sistema de *feedback* não responde, representa uma possível solução ao efeito de retração da ponta.

Para ter um maior controle da tensão aplicada, os pulsos elétricos devem estar sincronizados com o movimento de oscilação da ponta do AFM. A frequência típica de oscilação das pontas utilizadas é de $\sim 350\text{-}300$ KHz, porém esta representa também a frequência com a qual os pulsos de tensão positiva atingem a amostra. Os pulsos, cuja amplitude e largura podem ser facilmente controladas, são aplicados através de um gerador *Hewlett Packard*

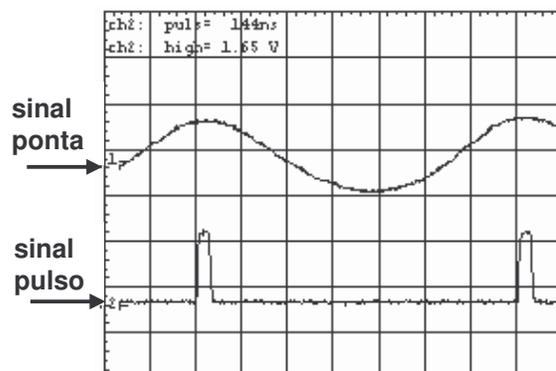


Figura 3.2: Movimento de oscilação da ponta de AFM de forma sincronizada com a aplicação dos pulsos de tensão.

HP-214B.

O sinal que representa o movimento de oscilação da ponta, com valores máximos de até 100 mV, passa através de um amplificador e posteriormente é direcionado ao gerador de pulsos. Tanto este sinal quanto os pulsos do gerador são sincronizados externamente através de um osciloscópio *Tektronix* TDS-2012. Este permite visualizar o sinal da oscilação da ponta e do pulso que está sendo dirigido até a superfície da amostra. Uma vez que os sinais são sincronizados, como se mostra na figura 3.2, o gerador permite também controlar de forma precisa o ponto na oscilação da ponta no qual é aplicado o pulso. Uma imagem onde se mostra de forma clara a montagem experimental implementada e descrita nesta seção pode ser encontrada no apêndice C.

3.1.2 Sistema NT-MDT

O princípio de funcionamento deste sistema é diferente do caso apresentado antes, porém a montagem estabelecida para realizar os processos de litografia apresenta algumas modificações que serão detalhadas a seguir.

O AFM da NT-MDT possui um sistema de “*closed loop*”, o que permite realizar processos de litografia mais complexos e com um melhor controle da dinâmica da ponta durante a varredura. Neste caso, correções aos problemas típicos de materiais piezo elétricos, como os efeitos de não linearidade e distorção das imagens, são realizadas através da utilização de um *scanner* alternativo. Este *scanner* alternativo, a diferença do *scanner* próprio do microscó-

3.1 Montagem Experimental

pio, possui uma série de sensores de posição. Assim, quando é aplicada a mesma tensão em seções equivalentes de ambos *scanners*, é possível medir e controlar de forma precisa a posição do *scanner* próprio do AFM utilizando os sinais de saída dos sensores do *scanner* alterno.

Quando uma tensão é aplicada para iniciar a reação de oxidação, o sistema de “*feedback*” do microscópio automaticamente mantém a distância de separação ponta-amostra constante e igual ao valor de *setpoint* estabelecido previamente pelo operador. No modo de operação de *tapping*, a ponta do AFM se mantém oscilando sobre a superfície da amostra. Uma vez que o processo de oxidação é iniciado, a distância ponta-amostra é fixada no valor de *setpoint* e o sistema de *feedback* é desligado automaticamente. Assim, não existe um fenômeno de retração da ponta do microscópio como o mostrado na figura 3.1. Isto permite a utilização de uma tensão contínua, o que simplifica consideravelmente a montagem experimental.

Com ajuda de um *software* especialmente criado para os processos de litografia por oxidação anódica local, este sistema permite a fabricação de qualquer tipo de geometria de óxido, o que representa um grande potencial para sua utilização no desenho e fabricação de dispositivos em pequena escala. Entretanto, um adequado sistema de controle de parâmetros externos como a umidade do ambiente não tem sido desenvolvido ainda para este equipamento.

A formação da ponte de água (que no caso do sistema Digital é realizada através do controle da umidade do ar e da distância de separação ponta-amostra) é neste caso controlada unicamente através do valor de *setpoint*.

Para realizar o processo de oxidação, uma tensão positiva e contínua é aplicada sobre a superfície da amostra. Não obstante, o microscópio possui uma fonte de tensão interna que permite a aplicação de até ± 10 V, tensões maiores podem ser requeridas para realizar a reação de oxidação na maioria dos materiais. O processo de escrita de padrões com ponta de AFM sobre a superfície da amostra é sincronizado com a aplicação da tensão da fonte interna do microscópio, sendo assim, a tensão externa aplicada deve, de igual forma, aplicar-se de forma sincronizada. Uma fonte de tensão *Minipa MPC-303DI*, é utilizada para aplicar esta tensão.

Com o objetivo de aplicar a tensão externa de forma sincronizada com os movimentos da ponta do AFM, um circuito de “chave” eletrônica tem sido utilizado de forma tal que a tensão da fonte interna do microscópio funciona como um controle para permitir o passo da tensão externa até a superfície da amostra.

O processo de oxidação pode ser levado a cabo através de duas técnicas. Na primeira, a oxidação é realizada durante o processo de varredura da ponta sobre a superfície da amostra (*raster mode*), enquanto que na segunda, não é requerida a varredura do microscópio de forma tal que a ponta realiza unicamente deslocamentos previamente definidos para formar um determinado padrão de óxido (*vector mode*). Uma imagem onde se mostra de forma clara a montagem experimental implementada e descrita nesta seção pode ser encontrada no apêndice D.

3.2 Caracterização do Processo de Litografia

Para otimizar a utilização dos processos de oxidação em técnicas de nanofabricação requer-se o entendimento dos diversos fatores ou parâmetros envolvidos, visando obter o controle das características dos padrões de óxido que são criados.

O objetivo principal nesta etapa de caracterização é o estudo de todos os parâmetros antes mencionados para conseguir produzir, de forma rotineira, nano-estruturas de óxido regulares e com dimensões específicas.

A forma como este processo de caracterização é desenvolvido consiste na criação de uma série de linhas de óxido onde somente um dos parâmetros de controle é variado. Desta forma é possível determinar e quantificar o papel deste parâmetro no processo de oxidação. Na tabela 3.2 mostram-se alguns dos valores típicos dos parâmetros de controle obtidos após a realização do processo de caracterização.

Neste trabalho o processo de caracterização foi desenvolvido para quatro materiais específicos: Silício, Germânio, Titânio e Molibdênio. No processo têm sido considerados parâmetros como a tensão aplicada, a velocidade de varredura do microscópio, o tempo de oxidação e a umidade relativa do ambiente.

Todos estes parâmetros foram estudados para cada um dos materiais mencionados antes, no entanto por causa do amplo espectro de possibilidades a serem estudadas (quatro materiais diferentes, cada um com quatro parâmetros de controle), e sendo que para uma mesma condição de oxidação, o processo de formação de óxido mantém um comportamento similar para todos os materiais, se mostram a seguir somente alguns casos representativos da caracterização realizada. Por outro lado, uma quantificação mais detalhada destes processos de caracterização será dada na seção 3.4 desta

3.2 Caracterização do Processo de Litografia

tese.

Tabela 3.2: Parâmetros de oxidação característicos e razões de aspecto para os materiais mais utilizados no processo.

Material utilizado	Umidade (%)	Tensão Típica (V)	Varredura ($\mu\text{m/s}$)	Razão de Aspecto
Ti	55-70	15-22	0.2-0.5	~ 0.065
Si	45-70	11-21	0.3-1.1	~ 0.035
Ge	50-85	14-24	1-15	~ 0.032
Mo	55-80	5-15	0.3-1.1	~ 0.047

3.2.1 Silício (Si)

O Silício é sem dúvida, o material mais estudado na literatura em relação aos processos de litografia por oxidação anódica local, essencialmente por causa de seu enorme potencial e implementação na fabricação de micro-dispositivos atualmente. Assim, este se converte em um dos candidatos principais para ser utilizado nos processos de nano-fabricação. Como um exemplo do processo de caracterização realizado no caso do Si, mostram-se a seguir, as dimensões de estruturas de óxido como função da tensão aplicada na interface ponta-amostra.

Processo:

No caso da figura 3.3 pode-se verificar a existência de um limiar de tensão tal que para valores menores não é possível realizar a reação química. Neste caso, para as condições de oxidação utilizadas este valor corresponde a um valor de ~ 13 V. É importante mencionar que este valor mínimo não é um valor constante para nenhum material já que depende das condições de oxidação utilizadas, assim, este valor corresponde especificamente as condições de oxidação mostradas em (b). Por outro lado, a razão de aspecto média (altura/largura), obtida a partir dos dados mostrados na figura 3.3 é de 0,035.

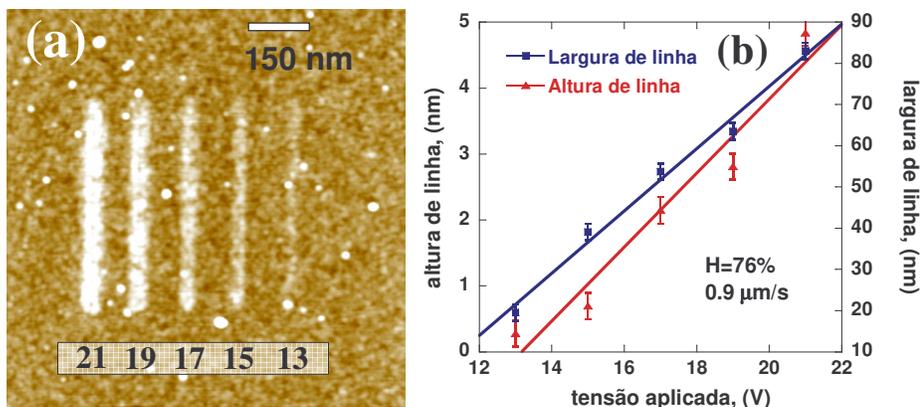


Figura 3.3: Influência da tensão aplicada na formação de estruturas de óxido de Si, (a) Imagem de AFM dos padrões de óxido produzidos para os diferentes valores de tensão em unidades de (V), (b) Dimensões das linhas de óxido, mostram-se também outros parâmetros de oxidação utilizados. Para definir as barras de erro mostradas aqui, considera-se no caso da largura, a distância em nm que corresponde a um pixel da imagem (2 nm), já no caso da altura, define-se como o erro na medida o valor da rugosidade do substrato no qual foram criadas as estruturas de óxido (0.2 nm).

Seletividade:

Alta, óxido de silício produzido pode ser atacado quimicamente com HF enquanto que o Si é atacado com KOH.

3.2.2 Titânio (Ti)

O Titânio é um material de uso habitual no laboratório, filmes de Ti de diversas espessuras podem ser evaporados através de várias técnicas. Além disto, por causa de suas propriedades metálicas é um material adequado a ser utilizado em processos de fabricação de dispositivos em pequena escala. Vários dispositivos-teste prévios ao dispositivo mostrado nesta tese foram fabricados empregando este material.

Processo:

O efeito da tensão aplicada no processo de oxidação é quantificado na figura 3.4 para o caso de substratos de Ti. Em (a), mostram-se as estruturas de

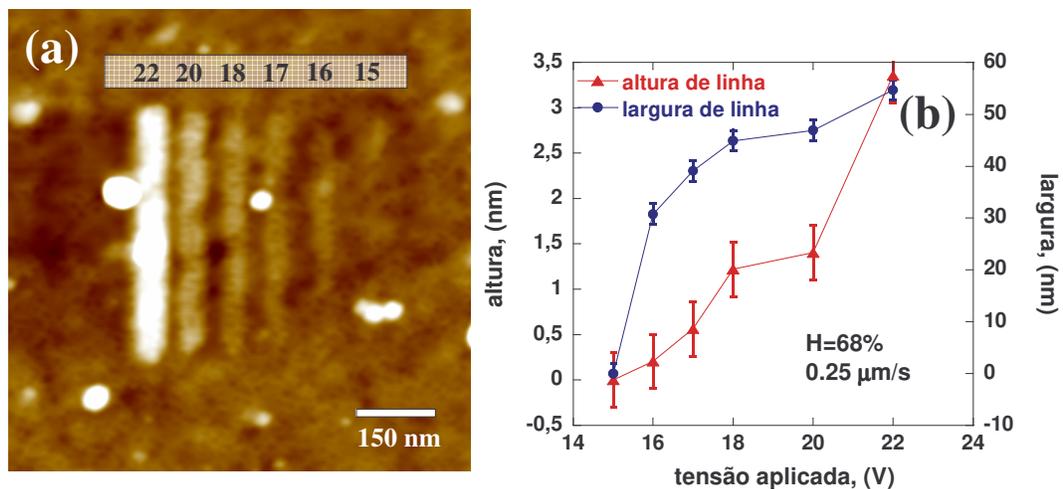


Figura 3.4: Influência da tensão aplicada na formação de óxido em filmes de Ti, (a) Imagem de AFM dos padrões produzidos para os diferentes valores de tensão em unidades de (V), (b) Altura e largura das linhas de óxido, se indicam também outros parâmetros de oxidação utilizados no processo. Aqui, as barras de erro são definidas de forma similar ao caso mostrado na figura 3.3, para a largura o valor do pixel corresponde a 2 nm e para a altura, a rugosidade do substrato é de $\sim 0,3$ nm

óxido, sendo que para valores de tensão menores que ~ 15 V e os parâmetros de oxidação mostrados, não é possível iniciar a reação química. Em (b), com base nos valores de altura e largura mostrados, obtém-se uma razão de aspecto média de 0,065.

Seletividade:

Baixa, óxido de titânio e Ti são atacados quimicamente por HF, com taxas de corrosão praticamente iguais, o que dificulta a remoção das estruturas de óxido.

3.2.3 Germânio (Ge)

O Germânio é um material semicondutor que tem sido pouco pesquisado na literatura em relação aos processos de litografia por oxidação anódica local. Apesar disto, este apresenta importantes propriedades em processos de ataque químico seletivo. Estas propriedades fazem do Ge um material idôneo

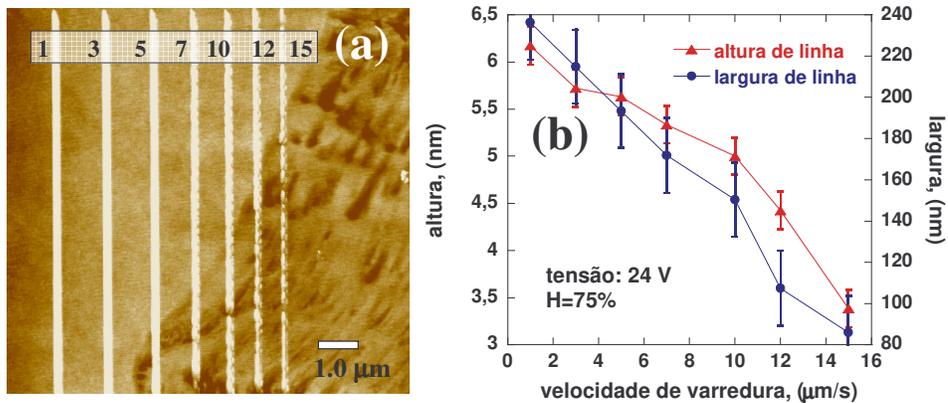


Figura 3.5: Influência da velocidade de varredura na produção de óxido em substratos de Ge, (a) Imagem de AFM dos padrões produzidos para os diferentes valores de velocidade em unidades de $\mu\text{m/s}$, (b) Altura e largura das linhas de óxido, mostram-se também outros parâmetros de oxidação utilizados, neste caso o erro na largura e tal que um pixel representa 18 nm na superfície e no caso da altura a rugosidade do substrato é de ~ 0.2 nm.

para os processos de nano-fabricação através de “*resist*” de duas camadas que são desenvolvidos nesta tese. Estas propriedades de ataque químico seletivo são detalhadas posteriormente.

Processo:

Pode-se observar na figura 3.5, como variam as dimensões das estruturas de óxido em função da velocidade de varredura da ponta de AFM sobre a superfície da amostra. Como foi explicado antes, um incremento na velocidade de varredura dificulta a realização da reação química o que se evidencia numa diminuição das dimensões nas estruturas de óxido. Em (a), mostram-se as estruturas de óxido de germânio produzidas, sendo que para velocidades de $12 \mu\text{m/s}$ ou maiores as estruturas são pouco homogêneas. Estas irregularidades surgem por causa da dificuldade para formar a ponte de água devido as altas velocidades de varredura utilizadas, o que dificulta a realização do processo de oxidação, como será detalhado posteriormente. A razão de aspecto média obtida para o caso do Ge é de 0,032.

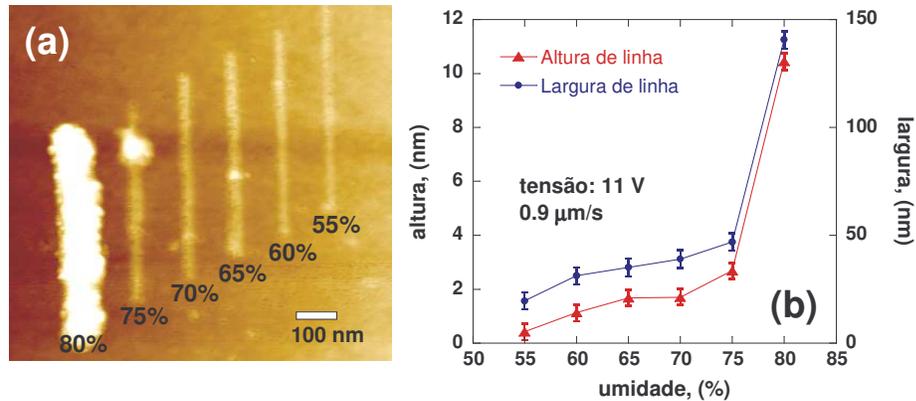


Figura 3.6: Influência da umidade na produção de óxido em substratos de Mo, (a) Imagem de AFM dos padrões produzidos para diferentes valores de umidade, (b) Altura e largura das linhas de óxido, mostram-se também outros parâmetros de oxidação utilizados. Aqui, um pixel equivale a uma distância de 4 nm, o que representa o erro no caso da largura das linhas, já para a altura, a rugosidade do substrato que representa o erro corresponde a 0.3 nm.

Seletividade:

Alta, óxido de germânio produzido na reação de oxidação é facilmente removido com H₂O DI, sem provocar danos ao substrato de Ge.

3.2.4 Molibdênio (Mo)

Por ser um material metálico, o Mo apresenta importantes vantagens na sua utilização na fabricação de dispositivos eletrônicos. De forma similar ao caso do Ge, este material possui propriedades características em processos de ataque químico seletivo que são mostradas no capítulo 4 da tese.

Processo:

Na figura 3.6 é quantificada a influência da umidade no processo de formação das estruturas de óxido. Conforme esperado, quanto maior é a umidade utilizada maior a produção de óxido já que seu incremento facilita a produção das espécies iônicas que realizam a reação química de oxidação. Em (a) se evidencia a presença de um valor mínimo e máximo de umidade dentro dos quais pode-se realizar o processo de litografia, assim para valores de umidade

menores que 55% não acontece a reação química enquanto que para valores de 80% ou maiores, o processo de oxidação se realiza de forma não controlada por causa de uma excessiva produção de óxido na reação química. Com base nas dimensões das estruturas de óxido dadas em (b), uma razão de aspecto média de 0.047 é obtida para o caso do Molibdênio.

Seletividade:

Alta, óxido de molibdênio produzido na reação de oxidação é facilmente removido com H₂O DI, sem provocar danos ao substrato de Mo.

3.2.5 Outros parâmetros estudados: largura e posicionamento do pulso de tensão aplicado

Como foi mencionado antes, para iniciar o processo de oxidação, uma tensão deve ser aplicada na interface ponta-amostra. Quando esta tensão é aplicada através de pulsos e não de forma contínua para evitar os efeitos de retração da ponta ocasionados pelo sistema de *feedback* do microscópio, outros parâmetros além dos mencionados antes podem ser considerados no processo de oxidação.

Pretende-se nesta seção, observar os possíveis efeitos no processo de oxidação, de parâmetros como a largura do pulso que é aplicado para iniciar a reação de oxidação, assim como o posicionamento do pulso em relação à oscilação da ponta.

Na figura 3.7, mostram-se as dimensões de estruturas de óxido produzidas para diferentes larguras dos pulsos de tensão, para o caso de substratos de Si e Mo. A aplicação destes pulsos é realizada de forma sincronizada com o movimento de oscilação da ponta sobre a superfície da amostra. Desta forma, a frequência com a qual os pulsos são aplicados corresponde à frequência típica de oscilação da ponta de AFM utilizada ($\sim 300\text{-}350$ KHz). Um resultado similar ao observado no caso da variação da tensão aplicada nas figuras 3.3 e 3.4 pode ser observado aqui.

É importante lembrar que neste trabalho todos os processos de litografia por AFM são implementados utilizando o modo de *tapping* do microscópio. De tal forma, a ponta encontra-se sempre oscilando com uma determinada amplitude de *setpoint* sobre a superfície da amostra. Uma vez que os pulsos de tensão aplicados na interface ponta-amostra são sincronizados com o movimento de oscilação da ponta do microscópio, como foi descrito na seção

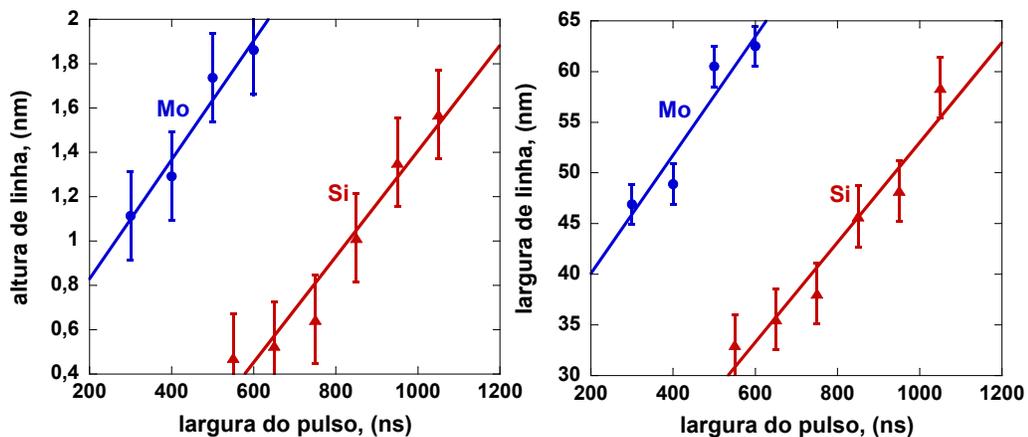


Figura 3.7: Dimensões de linhas de óxido em função da largura dos pulsos elétricos, para o caso de substratos de Si e Mo. Para o Si, uma umidade de 75%, com uma tensão de 11 V aplicada durante 5 segundos a uma velocidade de varredura de $0.9 \mu\text{m/s}$ são os parâmetros de controle utilizados, já para o Mo uma umidade de 60%, com uma tensão de 20 V aplicada durante 20 segundos a uma velocidade de $0.5 \mu\text{m/s}$ foram implementados. Por outro lado, a rugosidade para ambos substratos é de $\sim 0.2 \text{ nm}$ enquanto que a o erro na larguras nas linhas são de 2 nm para o Mo e 3 nm para o Si.

3.1.1, é possível através da montagem desenvolvida controlar de forma precisa o ponto específico, no sinal de oscilação que representa o movimento na ponta, no qual será aplicada a tensão elétrica.

Com o objetivo de determinar o posicionamento ideal para a aplicação dos pulsos elétricos e como a variação deste influencia o processo de oxidação, mostra-se na figura 3.8 uma análise para três pontos específicos para a aplicação do pulso. Indicam-se aqui, tanto os valores de altura quanto de largura de uma série de estruturas de linhas de óxido fabricadas com diferentes valores de tensão elétrica. Estes pontos são identificados na figura como: A, B e C; sendo que as setas indicam o local onde é aplicado o pulso. Deve-se mencionar que o sinal sinusoidal mostrado na figura representa o sinal de excitação elétrica com o qual a ponta encontra-se oscilando, desta forma os pontos A,B e C representam três pontos quaisquer a uma determinada distância de separação ponta-amostra.

Através dos dados mostrados na figura 3.8 é possível determinar que o posicionamento do pulso de tensão aplicado não possui uma influência direta considerável no processo de formação das estruturas de óxido, isto pode-se

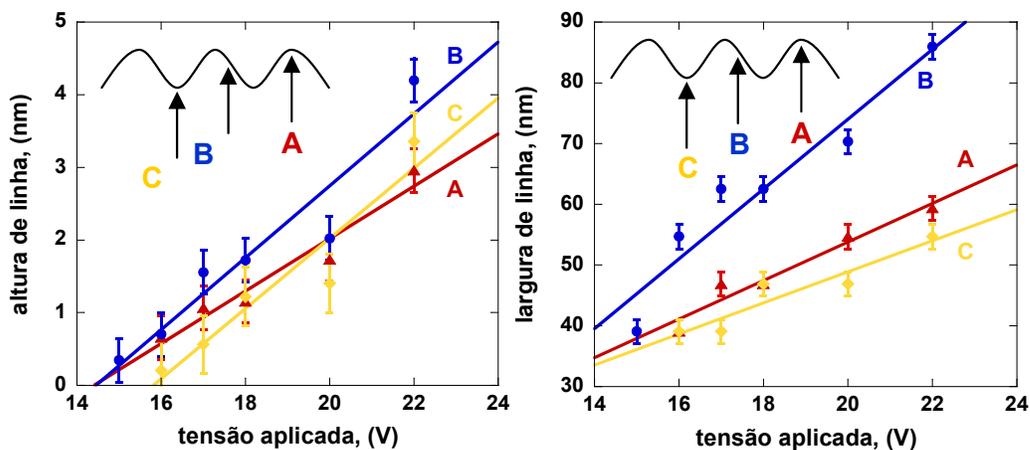


Figura 3.8: Influência do posicionamento dos pulsos de tensão aplicados no processo de oxidação. Os pontos A,B e C representam três pontos quaisquer na distância de separação ponta-amostra. Para a largura, em todos os casos o erro (tamanho do pixel em nm) corresponde a 2 nm, enquanto que no caso das alturas, os erros são de 0.3, 0.3 e 0.4 nm para os pontos A, B e C respectivamente.

afirmar a partir dos valores da razão de aspecto, obtida para cada um dos pontos mostrados na figura, já que estes valores não mudam consideravelmente com a variação do ponto no qual é aplicada a tensão. Neste caso as razões de aspecto são 0.029 ± 0.006 , 0.025 ± 0.005 e 0.027 ± 0.009 para os pontos A, B e C respectivamente.

3.3 Influência da ponta de AFM no processo de oxidação

A ponta de AFM representa um dos elementos fundamentais durante o processo de oxidação. Todos os parâmetros analisados antes são claramente influenciados pelas características da ponta que é utilizada.

Desta forma, é importante mencionar que os resultados mostrados neste trabalho devem ser entendidos não como valores invariáveis e sim como um ponto de referência inicial na implementação de um processo de litografia por AFM. O objetivo do processo de caracterização realizado é determinar comportamentos e tendências gerais de cada um dos diferentes parâmetros

3.3 Influência da ponta de AFM no processo de oxidação

envolvidos no processo de escrita durante o processo de oxidação, assim como quantificar ordens de grandeza destes em diferentes substratos representativos e em condições de oxidação específicas.

Todos os processos de oxidação mostrados neste trabalho foram desenvolvidos com pontas convencionais de Silício dopado, com raios de curvatura típicos de ~ 10 nm (NT-MDT e Mikro-Masch). Por causa do aumento da condutividade elétrica, pontas com recobrimentos metálicos podem facilitar a reação de oxidação. Estas geralmente possuem raios de curvatura maiores, o que conseqüentemente produzirá estruturas de óxido com dimensões maiores.

Embora o modo de “*tapping*” utilizado neste trabalho, permita um maior controle da integridade da ponta, tem sido possível observar experimentalmente o fato que durante o processo, resíduos de óxido são aderidos sobre a superfície da ponta o que reduz de forma clara a eficiência do processo e está em detrimento da reprodutividade dos padrões de óxido que são fabricados. Com o objetivo de minimizar os problemas de contaminação da ponta de AFM, um processo de limpeza para eliminar da sua superfície possíveis resíduos de óxido é levado a cabo. Detalhes sobre este processo são mostrados no apêndice A.1.3.

Na figura 3.9 mostram-se as dimensões de estruturas de óxido produzidas antes e depois de realizado o processo de limpeza, para um mesmo substrato (Mo), em relação à tensão aplicada. A diferença nos valores de tensão necessários para realizar o processo de oxidação evidenciam a diminuição da eficiência da reação de química por causa da contaminação gerada na superfície da ponta.

No caso antes da limpeza, a ponta foi submetida a um longo processo de oxidação, desta forma, como se observa em (a), a eficiência da reação de oxidação é menor e resulta necessário aplicar tensões maiores para levar a cabo o processo. A deposição de óxido na superfície da ponta do AFM possivelmente afeta o seu desempenho e a qualidade das imagens geradas, já que este tipo de resíduos poderiam eventualmente alterar a interação da ponta com a superfície da amostra e influenciar desta forma a imagem que é produzida, como é mostrado na figura 3.9.

Já para o caso onde é removido o óxido da superfície da ponta, valores de tensão menores são suficientes para ativar a reação de oxidação. A melhoria na qualidade da imagem obtida é também evidente (b). Entretanto as primeiras oxidações logo após ser realizada a limpeza da ponta acontecem de forma pouco controlada, e estruturas de dimensões grandes são produzidas, obtendo padrões com alturas de até ~ 25 nm de altura e ~ 100 nm de

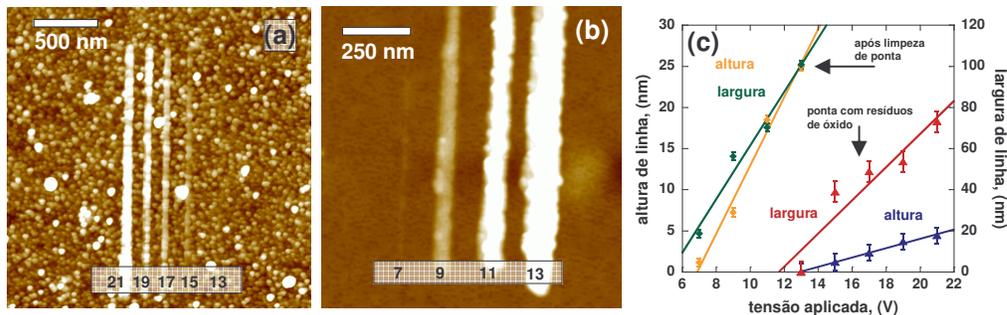


Figura 3.9: Efeito na oxidação da ponta de AFM na criação de estruturas de óxido em substratos, (a) Estruturas obtidas com ponta após um longo processo de oxidação, (b) Estruturas logo depois de ser realizado um processo de limpeza na ponta do AFM, eliminando assim qualquer tipo de resíduo ou óxido aderido na ponta. Tanto em (a) quanto em (b) os valores de tensão são dados em unidades de (V). Embora tanto em (a) quanto em (b) o substrato de Mo utilizado é o mesmo, é evidente a mudança de *background* que poderia estar relacionada com uma grande quantidade de resíduos aderidos na sonda do AFM, o que modificaria a qualidade da imagem obtida, (c) Comparação das dimensões das estruturas obtidas antes e depois do processo de limpeza da ponta.

largura, como o caso mostrado em (b). Estas dimensões mudam dependendo do material que é utilizado como substrato no processo de oxidação. Este efeito é observado somente nas oxidações iniciais, sendo que para as oxidações subsequentes o processo evolui de forma controlada até que eventualmente, após várias horas de utilização, a eficiência da ponta diminui novamente.

Por outro lado, a geometria dos padrões de óxido é, de forma direta, produto da geometria da ponta. Eventualmente e por diversos motivos, durante a varredura, esta pode colidir com a superfície da amostra, alterando sua geometria e por conseguinte também a forma dos padrões criados, ocasionando por exemplo os efeitos de “ponta dupla” mostrados na figura 3.10. Da mesma forma, as mudanças na forma da ponta afetam diretamente a distribuição do campo elétrico na interface ponta-amostra mudando também as condições nas quais é realizado o processo de oxidação.

Na figura 3.11 são mostradas imagens realizadas com microscópio de varredura (LV-SEM) de uma ponta de AFM após a sua utilização no processo de oxidação anódica local. É evidente a aderência de óxido ou resíduos na superfície da ponta, o que influencia de forma direta a produção das estruturas de óxido como foi mostrado na figura 3.9. Em (b), um detalhe da imagem permite observar de forma clara os resíduos de óxido criados, já em (c), com

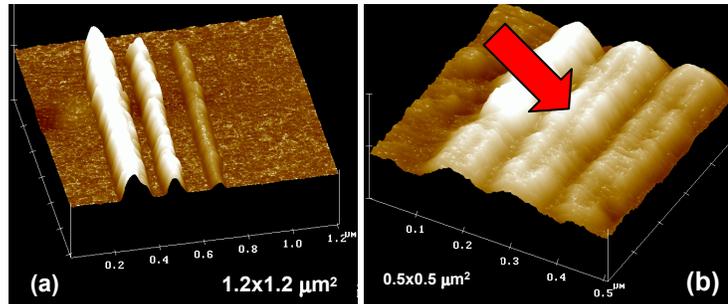


Figura 3.10: (a) Imagem 3-D de estruturas de óxido fabricadas utilizando uma ponta de AFM em boas condições, maior altura de linha é de ~ 25 nm (b) Estruturas de óxido produzidas utilizando “ponta dupla”, linhas com uma altura de ~ 5 nm, a seta indica o defeito na estrutura de óxido provocado por causa da ponta.

uma ampliação maior podem-se observar também defeitos da ponta (ponta “quebrada”), que podem ocasionar os efeitos de ponta dupla mostrados antes.

3.4 Cinética do crescimento das estruturas de óxido

Como mencionado, o objetivo fundamental deste trabalho é de entender o processo de formação dos padrões de óxido durante a reação química de oxidação. Da figura 3.6, torna-se evidente que fatores diretamente ligados ao processo, como o caso da umidade do ar, têm uma forte influência no processo de formação do óxido. Outros parâmetros inerentes ao processo, como o caso da tensão aplicada e a velocidade de varredura do microscópio, possuem também um papel fundamental no processo de formação do óxido, como foi mostrado nas figuras 3.3 e 3.5.

Um fator muito importante a ser determinado e que permite obter uma idéia clara da cinética da formação do óxido é a taxa de crescimento destas estruturas. [Avouris et al.] tem determinado a taxa de crescimento de estruturas de óxido em substratos de Si (100). As estruturas criadas são, neste caso, uma série de pontos de óxido, onde é variado o tempo de oxidação para cada um destes pontos. Desta forma, através de um processo estacionário, onde a ponta do microscópio não realiza nenhum deslocamento sobre a superfície da amostra, é determinada a taxa de crescimento do óxido. São

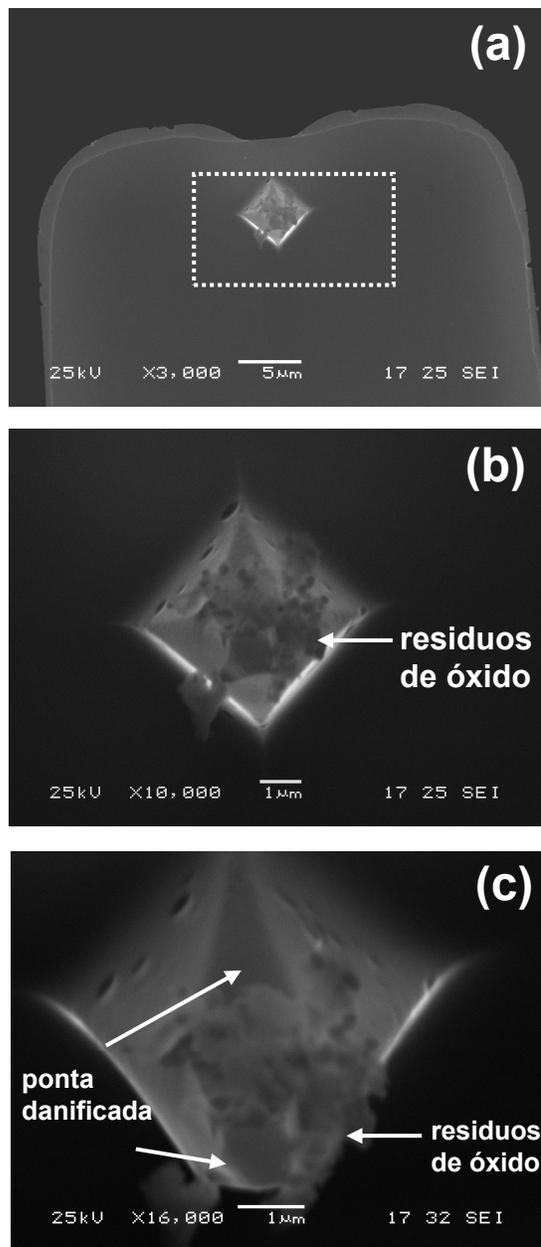


Figura 3.11: Imagens de microscopia de varredura onde se mostra o estado de uma ponta de AFM após processo de oxidação. Se observam claramente os resíduos aderidos na superfície da sonda, assim como danos na mesma provocados possivelmente por colisões com a superfície da amostra durante o processo de varredura.

3.4 Cinética do crescimento das estruturas de óxido

observadas inicialmente altas taxas de crescimento ($\sim 100 \text{ \AA/s}$), as quais decrescem dramaticamente em relação à altura dos pontos de óxido que são formados. É importante mencionar que as taxas de crescimento de óxido mostradas por [Avouris et al.] são obtidas a partir do aumento da altura dos padrões de óxido para diferentes tempos de oxidação, de forma tal que taxas volumétricas de formação das estruturas de óxido não são reportadas.

Pretende-se nesta seção quantificar o crescimento das estruturas de óxido para diferentes substratos: Ge, Ti, Si e Mo. O processo realizado neste trabalho é consideravelmente diferente ao caso mostrado por [Avouris et al.]. Em nosso caso, um processo dinâmico onde a ponta do AFM encontra-se sempre em movimento durante a reação de oxidação é implementado. Linhas de óxido para diferentes velocidades de varredura, umidade relativa e tensões aplicadas foram fabricadas. Tanto a altura quanto a largura destas linhas é quantificada.

Para cada caso particular, quando um dos parâmetros de controle do processo de formação do óxido é estudado, os outros parâmetros são especificamente selecionados a fim de otimizar o reação química, isto é, obter linhas definidas com as maiores alturas e menores larguras de linha possíveis. Diferente do caso estudado por [Avouris et al.], neste trabalho são determinadas as taxas volumétricas de formação das estruturas de óxido. Isto permite quantificar e obter um idéia clara da cinética envolvida no processo de formação dos padrões.

Todos os valores das dimensões das diferentes estruturas de óxido (largura, altura e comprimento), mostrados a seguir correspondem a valores médios de várias medições para garantir a exatidão dos resultados. Por outro lado, se mantém as mesmas definições utilizadas até este ponto da tese para obter os erros nas medições de altura e largura das estruturas de óxido. Para o erro na altura considera-se a rugosidade do substrato, enquanto que para o erro na largura das linhas se toma em conta o tamanho em nm de um pixel da imagem.

3.4.1 Influência da velocidade de varredura

As linhas de óxido no caso do germânio, assim como as respectivas alturas e larguras obtidas foram mostradas na figura 3.5. As dimensões dos padrões produzidos para o caso de três materiais: Ti, Ge e Mo, são mostrados na figura 3.12.

Tanto a altura quanto a largura das linhas de óxido apresentam uma clara

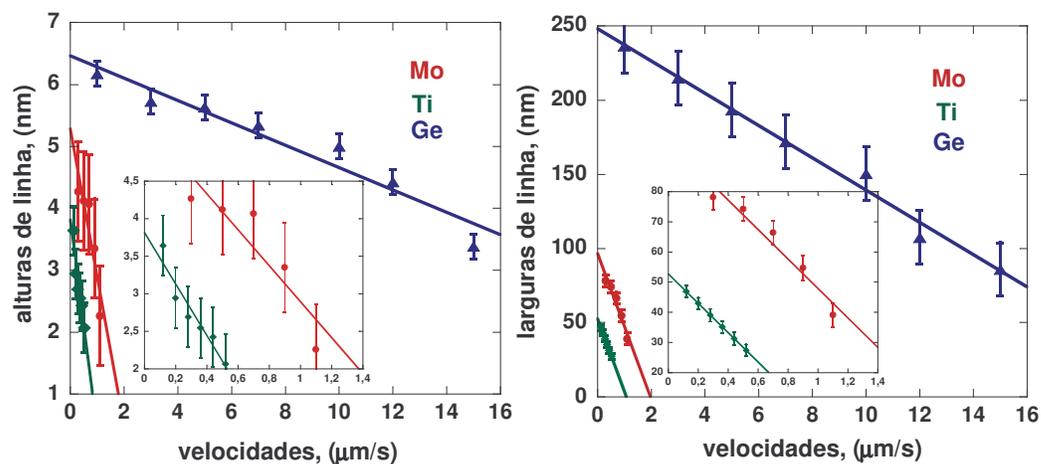


Figura 3.12: Esquerda: alturas de padrões de linhas de óxido em função da velocidade de varredura do microscópio, Direita: larguras dos padrões como função da velocidade de varredura. O detalhe em cada gráfico mostra os dados para o Mo e o Ti, já que por problemas de escala estes não podem-se observar claramente no gráfico original.

dependência linear com a variação da velocidade de varredura da ponta de AFM sobre a amostra durante o processo de oxidação. O ajuste mostrado representa o comportamento linear ideal com base nas séries de pontos obtidas para cada material.

Dos dados mostrados na figura 3.12 podemos obter a taxa de crescimento das estruturas de óxido. Dos valores de altura e largura, assim como o comprimento das linhas criadas, determina-se o volume superficial das linhas de óxido, isto é, o óxido crescido acima da superfície do substrato.

Para obter a taxa de crescimento, calcula-se primeiro o tempo de oxidação de cada linha de óxido que é produzida a partir do comprimento de cada uma delas e da velocidade de varredura do microscópio durante a oxidação. Na figura 3.13, mostra-se a relação das taxas de crescimento do óxido como função da velocidade de varredura do microscópio (a), e do volume dos padrões de óxido (b). Como se indica em (a), são definidas, para cada material, duas regiões características do comportamento das taxas volumétricas de produção de óxido como função da velocidade de varredura da ponta de AFM. Assim, (I) representa a região onde a produção de óxido é limitada pela formação da ponte de água enquanto que (II) corresponde à região na qual a produção de óxido é limitada pela formação do próprio óxido sobre a

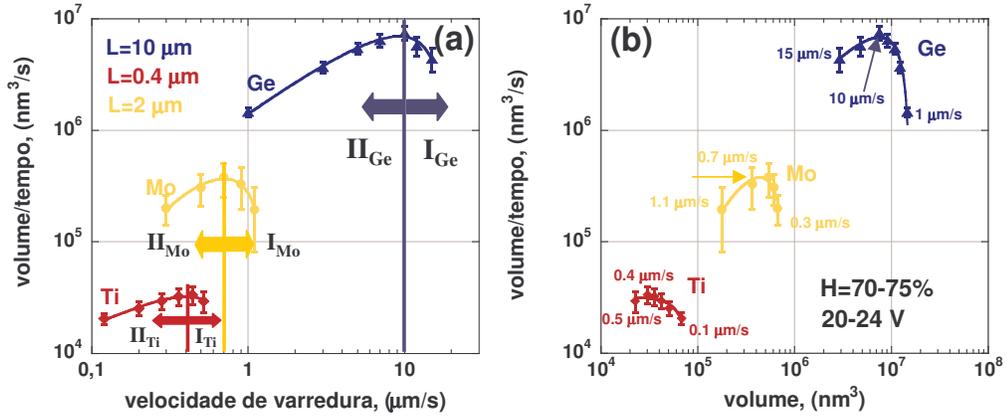


Figura 3.13: (a) Taxas de crescimento das estruturas de óxido como função da velocidade de varredura, resultados para: Ge, Ti e Mo. “L” representa o comprimento da linha de óxido. É importante mencionar que as linhas mostradas para cada série de dados na figura não correspondem a um ajuste de dados, estas são colocadas simplesmente como uma ajuda visual para acompanhar o comportamento dos dados mostrados. As barras de erro mostradas, são calculadas a partir daquelas obtidas na figura 3.12. Os valores de tensão e umidade indicados em (b) são os parâmetros utilizados para os diferentes materiais, sendo que os valores maiores tanto de umidade quanto de tensão correspondem ao caso do Ge e os menores ao caso do Ti.

superfície do substrato, como será explicado a seguir.

Contrário aos resultados mostrados por [Avouris et al.], onde se observa um decaimento nas taxas de crescimento conforme a formação dos padrões de óxido, pode-se observar inicialmente um incremento das taxas até atingir um valor máximo a partir do qual se observa um comportamento de decaimento similar ao mostrado por [Avouris et al.].

Esta diferença nos resultados origina-se no modo no qual são realizados os processos de oxidação. Como foi mencionado antes, na experiência desenvolvida por [Avouris et al.], um processo estacionário é utilizado, já em nosso caso, um processo dinâmico de oxidação é desenvolvido de forma tal que, a velocidade de varredura da ponta de AFM sobre a superfície da amostra influencia de forma direta o processo de oxidação e a taxa com a qual este óxido é produzido.

Quando a tensão é aplicada, primeiramente origina-se a formação da ponte de água que permite o transporte dos ions até a superfície e posteriormente se inicia o processo de oxidação. No caso estacionário, uma vez

que a ponta não realiza nenhum deslocamento, o tamanho desta ponte não varia consideravelmente e desta forma a área que esta ocupa sobre a superfície da amostra é constante. Sendo assim, a taxa de crescimento do óxido uma vez que o processo é iniciado, tende a diminuir. A função do campo elétrico gerado na interface ponta-amostra é de diminuir a barreira de ativação que permite o transporte das espécies iônicas através do óxido que é formado [Avouris et al.]. A diminuição da taxa de crescimento é atribuída então, à redução da intensidade do campo elétrico na superfície conforme a espessura do óxido aumenta, isto é, o óxido formado sobre a superfície funciona como uma barreira que impossibilita o ataque de mais ions no substrato.

Na figura 3.14 pretende-se explicar fisicamente o comportamento observado na figura 3.13. Como foi mencionado anteriormente, no caso do processo dinâmico, o parâmetro de variação é a velocidade de varredura da ponta sobre a amostra. Na figura 3.13(a), são indicados os valores de velocidade de varredura para os quais as taxas de formação de óxido são máximas. Em (b), se indicam também os valores mínimo e máximo de velocidade utilizados para cada um dos materiais estudados no processo.

Para altas velocidades, conforme a velocidade de varredura decresce, a taxa de formação do óxido cresce até um determinado valor a partir do qual se atinge um valor máximo de produção de óxido. Para velocidades ainda menores a taxa decresce de forma similar ao caso estacionário proposto por [Avouris et al.], isto para velocidades menores que valor no qual a oxidação é máxima.

Pretende-se explicar aqui este comportamento em termos da influência da velocidade de varredura na formação da ponte de água que permite a realização do processo de oxidação.

Dada uma tensão tal que a ponte é formada (tensão limiar, V_{lim}), as dimensões desta podem ser controladas tanto através da umidade na qual é realizado o processo de oxidação quanto através da distância de separação ponta-amostra (valor de *setpoint*). Ambos os parâmetros são mantidos constantes durante o processo de oxidação das linhas descritas antes, de forma tal que não influenciam as possíveis variações de tamanho que possa apresentar esta ponte de água.

Como se indica na figura 3.14, para o caso de altas velocidades de varredura (v_1), a completa formação da ponte de água se dificulta, já que a transferência de ions através desta é diminuída por causa da rapidez com que a ponta se movimenta sobre a superfície da amostra. Desta forma, a área, A_1 , que a ponte de água ocupa sobre a superfície do substrato é reduzida.

3.4 Cinética do crescimento das estruturas de óxido

Esta é a área sobre a superfície da amostra na qual é realizada a reação de oxidação, já que a ponte representa o meio através do qual as espécies iônicas atingem a superfície.

Conforme a velocidade de varredura do microscópio é reduzida facilita-se a criação da ponte de água na interface ponta-amostra. Existe então, uma velocidade v_2 a partir da qual a formação desta ponte não é mais influenciada pela rapidez com que a ponta se desloca sobre a amostra. Esta área de ação das espécies iônicas, definida como A_2 , é neste caso determinada somente por parâmetros como a umidade ou distância ponta-amostra. Sendo que estes parâmetros são mantidos constantes, não existem variações consideráveis no tamanho da ponte de água.

Desta forma, A_2 é maior que A_1 , e a ponte atinge suas dimensões máximas em relação às condições de oxidação implementadas (umidade e distância ponta-amostra). Este incremento na área de ação das espécies iônicas sobre a superfície da amostra (área que ocupa a ponte de água sobre a superfície) permite um maior ataque de ions sobre a superfície, originando um incremento na taxa de crescimento das estruturas de óxido.

No caso de velocidades de varredura ainda menores (v_3), a formação da ponte não é mais influenciada pela varredura da ponta e a área desta sobre a superfície da amostra se mantém invariável ($A_2=A_3$). Uma vez que o tamanho da ponte de água é estabilizado, a taxa de formação do óxido deve diminuir, de forma análoga ao processo estacionário, por causa da presença do mesmo óxido que é produzido, o qual funciona como uma barreira para os ions que atingem a superfície da amostra.

De forma análoga ao valor de tensão limiar no caso da tensão aplicada, a partir do qual inicia-se o processo de oxidação, pode-se falar, no caso da velocidade de varredura, de um valor limiar de velocidade onde a taxa de crescimento das estruturas de óxido adquire seu máximo valor. Conforme mostrado na figura 3.13, os valores adequados de velocidade de varredura da ponta do AFM durante um processo dinâmico de oxidação, são de ~ 10.0 , 0.7 e $0.44 \mu\text{m/s}$ para o caso de substratos de Ge, Mo e Ti respectivamente.

É importante ressaltar o fato que apesar de ter sido claramente demonstrada na literatura a existência e influência da ponte de água no processo de oxidação, experimentalmente torna-se ainda complicada uma quantificação de sua formação e das dimensões da mesma.

No caso do Ge, fazendo uso da alta seletividade que este material apresenta, um processo de corrosão com H_2O DI foi realizado para efetuar a remoção das estruturas de linhas de óxido criadas para o estudo que tem sido desen-

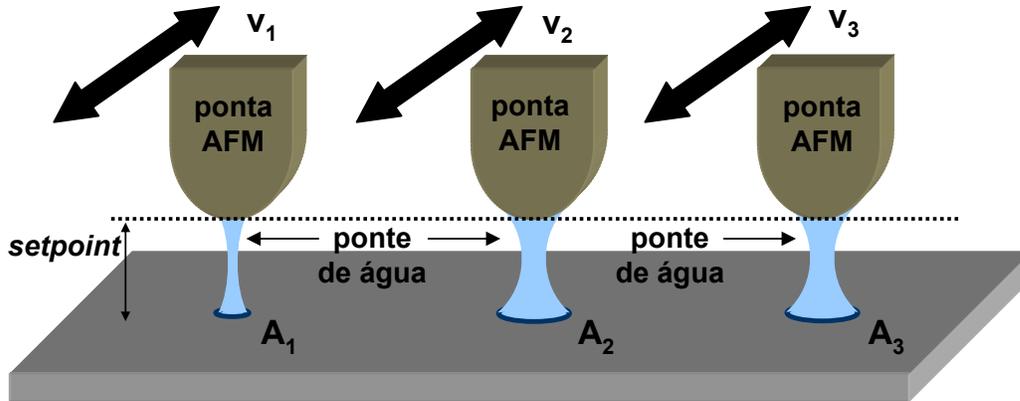


Figura 3.14: Origem da variação da taxa de formação do óxido em função do crescimento das estruturas de óxido. v_1 , v_2 e v_3 indicam as velocidades de varredura do AFM tais que $v_1 > v_2 > v_3$. A_1 , A_2 e A_3 representam a área que ocupa a ponte de água sobre a superfície da amostra, tais que $A_1 < A_2 = A_3$, as setas indicam a direção de deslocamento da ponta no caso do processo dinâmico.

volvido nesta seção. Pretende-se então determinar também o comportamento da taxa de crescimento do óxido no interior do substrato de germânio.

Na figura 3.15 são quantificadas as dimensões dos canais produzidos após a remoção das estruturas de linhas de óxido. Similar ao caso do crescimento do óxido sobre a superfície da amostra, um decaimento linear pode ser observado, tanto para a profundidade quanto para a largura dos canais, conforme é variada a velocidade de varredura do microscópio durante a oxidação.

É importante ressaltar que a variação das taxas de crescimento das estruturas de óxido no interior do material apresenta um comportamento similar ao caso do óxido crescido sobre a superfície. Existe um intervalo de altas velocidades de varredura onde a ponte de água não pode ser totalmente formada de forma que a área de ação das espécies iônicas é reduzida. Já para o caso de velocidades de varredura menores, a ponte é formada completamente e suas dimensões não são influenciadas pela rapidez com que a ponta se desloca sobre a superfície da amostra, aqui é observada uma diminuição nas taxas de crescimento. Na figura 3.15 indica-se também, a velocidade de $10 \mu\text{m/s}$ para a qual a taxa de crescimento do óxido dentro do material é máxima.

Embora os comportamentos das taxas de crescimento das estruturas de óxido sobre a superfície do material e no interior dele sejam similares, torna-

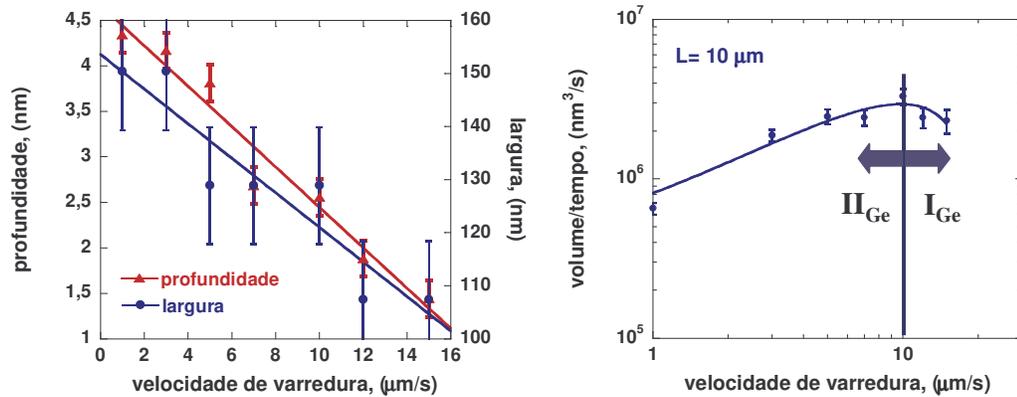


Figura 3.15: Taxa de crescimento interno de estruturas de linhas de óxido como função da velocidade de varredura do AFM, para o caso de Ge. De forma similar ao caso da figura 3.13, a linha mostrada para a série de dados no caso das taxas de crescimento, não corresponde a um ajuste de dados, esta é colocada simplesmente como uma ajuda visual para acompanhar o comportamento dos dados mostrados. As barras de erro mostradas, são calculadas de forma análoga ao caso anterior. Se indicam também as duas regiões (I) e (II) observadas antes para o caso da formação do óxido superficial, onde a produção do mesmo é limitada pela formação da ponte de água e o crescimento do óxido sobre a superfície respectivamente.

se evidente a partir das figuras 3.13 e 3.15 que o crescimento das estruturas de óxido é maior sobre a superfície de Ge do que no interior deste. Desta forma, é importante também determinar a quantidade de óxido criada em ambos os casos. Na figura 3.16 se mostra a quantidade de óxido produzido sobre e dentro do Ge como função da velocidade de varredura da ponta do microscópio, para o caso de padrões de linhas com um comprimento de 10 μm .

Mostra-se também na figura 3.16 o valor porcentual de óxido de Ge produzido através dos processo de oxidação anódica local. Desta forma, $\sim 69\%$ do óxido gerado cresce sobre a superfície da amostra e $\sim 31\%$ é produzido dentro de material.

3.4.2 Influência da tensão aplicada

A importância e influência da tensão aplicada na interface ponta-amostra para iniciar o processo de oxidação tem sido amplamente discutida neste

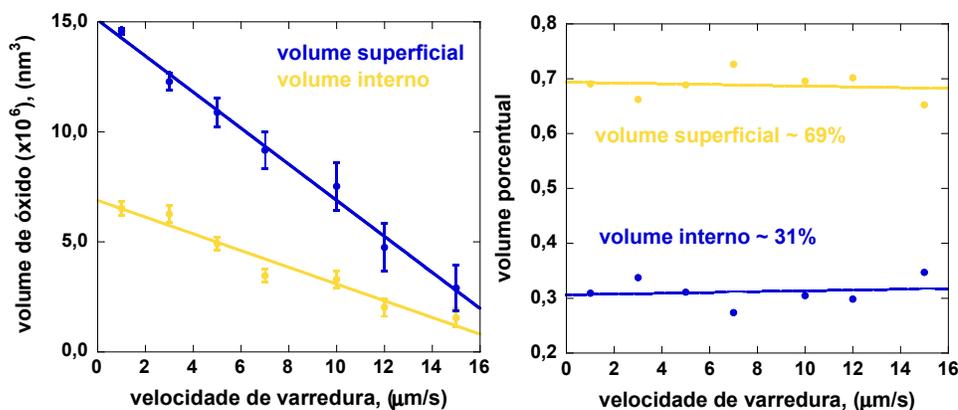


Figura 3.16: Volumes superficial e interno para o caso do Ge como função da velocidade de varredura do microscópio, Esquerda: volume interno e superficial para o caso de padrões de linhas de óxido, Direita: porcentagem de óxido superficial e interno através de oxidação anódica local para substratos de Ge.

trabalho.

A existência de uma tensão limiar (V_{lim}), que permite a formação da ponte de água requerida para o transporte das espécies iônicas, tem sido mostrada experimentalmente, como se mostra na figura 3.17. Pode-se observar claramente a dependência linear das dimensões dos padrões de óxido como função da tensão. Para o caso do Ge, Si e Ti estudados nesta seção, tensões mínimas de ~ 10.3 , 13.4 e 16.1 V respectivamente são requeridas para iniciar o processo de oxidação.

Mostram-se na figura 3.18 o volume de óxido superficial e a taxa de formação deste como função da tensão aplicada para o caso de substratos de Ge, Si e Ti. Um crescimento exponencial em ambos os casos é observado.

Este resultado é de se esperar considerando que quanto maior seja a tensão aplicada para realizar o processo de oxidação, maior será a quantidade de íons que são transferidos através da ponte de água até a superfície do substrato para iniciar a reação química.

As taxas mostradas aqui representam os valores máximos de produção de óxido associados a um determinado valor de tensão na interface ponta-amostra. Assim para um valor de tensão específico e considerando o caso estacionário onde a ponta do microscópio não realiza nenhum tipo de deslocamento sobre a superfície da amostra, o valor da quantidade de óxido pro-

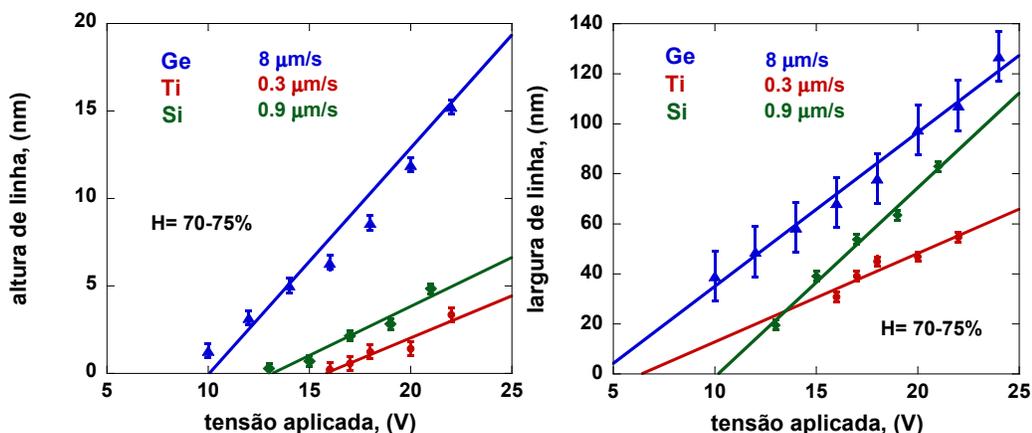


Figura 3.17: Esquerda: alturas de padrões de linhas de óxido em função da tensão aplicada, Direita: larguras dos padrões como função da tensão.

duzida apresentará uma diminuição por causa do mesmo óxido formado na superfície da amostra que funciona como barreira as espécies iônicas, segundo foi mostrado por [Avouris et al.].

3.4.3 Influência da umidade relativa

Como foi mencionado antes, a umidade do ar representa um dos parâmetros externos mais importantes para obter um adequado controle da formação da ponte de água que permite a realização da reação de oxidação. De igual forma, as diferentes variações nas dimensões desta ponte geram modificações nas dimensões das estruturas de óxido, o que pode também de alguma forma alterar as taxas de formação do óxido sobre a superfície dos substratos.

Procura-se nesta seção quantificar as possíveis variações nas taxas de formação do óxido ocasionadas por variações na umidade de ar no qual é realizado o processo de oxidação.

Um aumento na umidade do ar gera, de forma direta, um incremento na espessura da camada de água existente tanto na superfície da ponta do microscópio quanto na superfície da amostra. Esta espessura, segundo [Held Ryan.], pode variar entre ~ 25 - 500 Å. A resolução das estruturas de óxido é diretamente influenciada pelas variações na espessura desta camada de água.

Na figura 3.19, indicam-se as variações nas dimensões de diferentes linhas

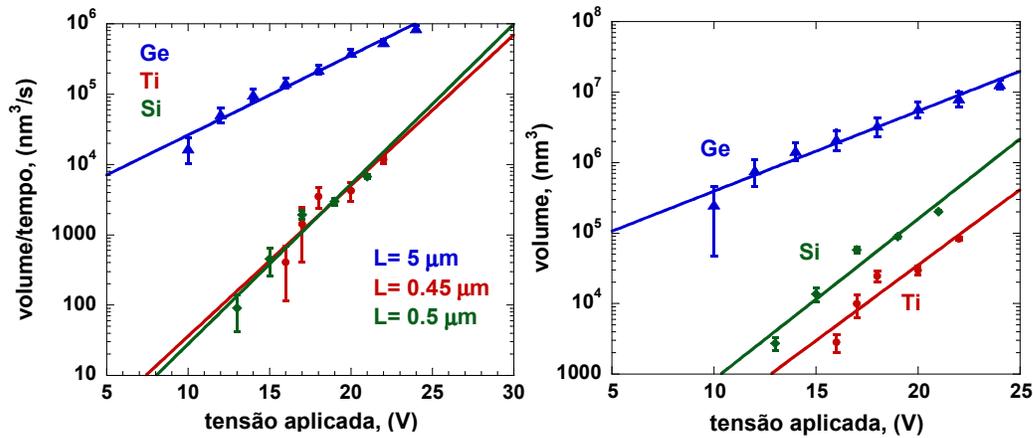


Figura 3.18: Volume das estruturas de óxido e taxas de formação como função da tensão aplicada em substratos de Ge, Ti e Si, “L” representa o comprimento da linha de óxido.

de óxido em substratos de Mo, Ge e Si, como função da umidade na qual é realizado o processo de oxidação. Um crescimento exponencial pode ser observado tanto na altura quanto na largura das estruturas de óxido conforme a umidade do ar aumenta. Uma vez que se aumenta a umidade do ar, as dimensões da ponte de água são maiores e por conseguinte a área de ação das espécies iônicas sobre a superfície da amostra aumenta, o que origina a formação de estruturas de óxido com dimensões maiores.

A partir dos resultados mostrados na figura 3.19 e o comprimento das linhas para cada um dos materiais utilizados pode-se calcular o volume superficial de óxido, isto é, a quantidade de óxido produzida sobre a superfície do substrato. Já na figura 3.20, o volume de óxido produzido e as taxas de formação do óxido como função da umidade do ar são calculadas para valores de umidade entre 50% e 80%.

Um crescimento exponencial das taxas de formação do óxido em função da umidade é claramente observado. Quanto maior for a umidade na qual é realizado o processo de oxidação, maiores serão as dimensões da ponte de água na interface ponta-amostra. Um incremento no tamanho da ponte de água que permite a transferência de íons até a superfície do substrato tenderá a facilitar a formação de óxido sobre o substrato, pois a quantidade de íons que participam na reação de oxidação é maior. Pode-se esperar a partir desta análise, uma diminuição na tensão requerida para iniciar o

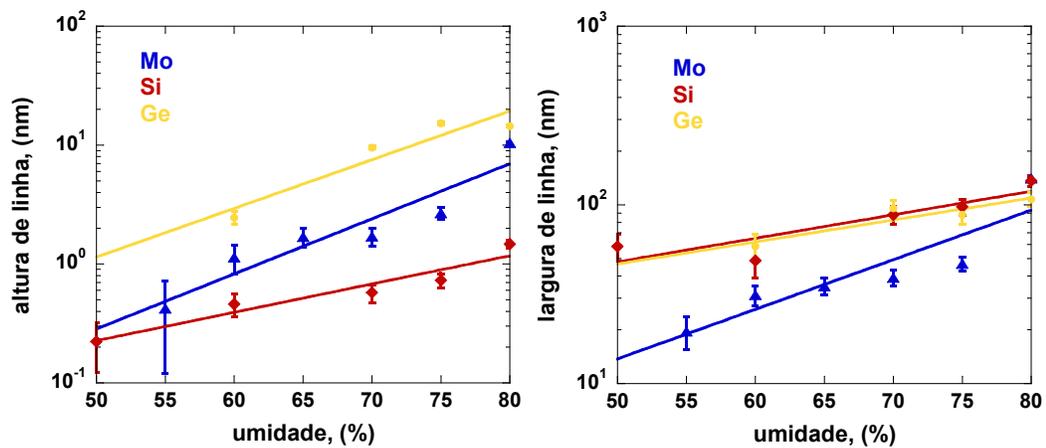


Figura 3.19: Esquerda: alturas de padrões de linhas de óxido em função da umidade do ar, Direita: larguras dos padrões como função da umidade. Uma tensão de 22 V e uma velocidade de varredura de $8 \mu\text{m/s}$ foram utilizadas para o caso do Ge e Si, já para os substratos de Mo, 11 V e uma velocidade de $0.9 \mu\text{m/s}$ foram utilizadas.

processo de oxidação. Na figura 3.21, confirma-se experimentalmente este comportamento no caso de substratos tanto de Si quanto de Ge.

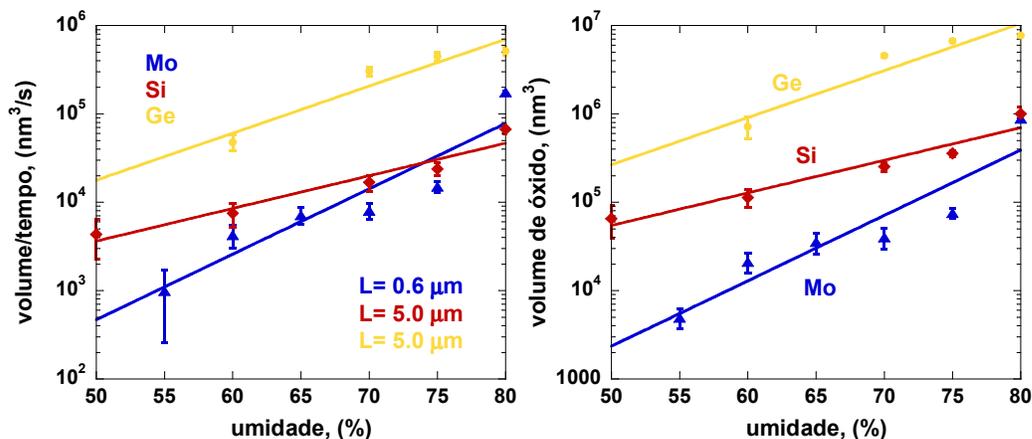


Figura 3.20: Volume de óxido e taxa de crescimento do mesmo como função da umidade relativa do ar para substratos de Mo, Si e Ge, “L” representa o comprimento da linha de óxido.

3.5 Análise Estatística do Processo

Com o objetivo de determinar a uniformidade e reprodutibilidade dos padrões de óxido criados, uma análise estatística onde é determinada tanto a altura quanto o volume das estruturas de óxido foi realizada em substratos de Ge. Neste caso, utiliza-se o sistema Solver-Pro com o qual foram fabricadas redes de pontos igualmente espaçados como se mostra na figura 3.22. As estruturas mostradas correspondem aos orifícios formados no substrato de Ge uma vez que tem sido removido o óxido produzido. Para cada uma das redes de pontos a tensão aplicada na interface ponta-amostra tem sido variada. Assim, são mostrados os resultados para o caso de uma tensão contínua de 6, 8 e 10 V.

Embora o processo de formação destas estruturas seja diferente dos processos realizados utilizando o sistema Nanoscope IIIa, já que o funcionamento do microscópio possui algumas diferenças que foram comentadas previamente, este processo permite obter uma idéia clara da regularidade e reprodutibilidade com que determinadas geometrias de óxido podem ser formadas em grandes quantidades.

Com a ajuda de um programa de análise de dados é possível quantificar tanto a profundidade quanto o volume para cada um dos pontos que conformam a rede. A partir desta informação são gerados uma série de histogramas como aqueles mostrados na figura 3.23, onde é realizada uma seleção

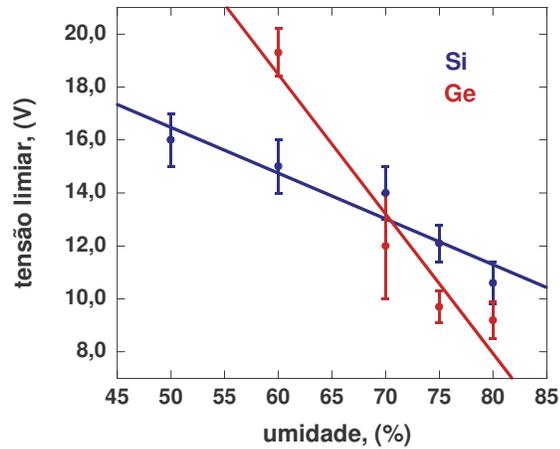


Figura 3.21: Tensão limiar como função da umidade do ar para substratos de Si e Ge.

e contagem para todos os orifícios fabricados em função do seu volume por exemplo. Um processo análogo é realizado no caso das profundidades destas estruturas.

A partir de esta informação, são obtidos valores médios de volume de $2.1 \times 10^3 \pm 0.7 \times 10^3$, $3.6 \times 10^4 \pm 0.1 \times 10^4$ e $1.0 \times 10^5 \pm 0.6 \times 10^5$ nm^3 para o caso de uma tensão de 6, 8 e 10 V respectivamente. De forma similar, para o caso da profundidade destas estruturas obtém-se valores médios de 0.78 ± 0.01 , 2.94 ± 0.06 e 5.3 ± 0.1 nm para 6, 8 e 10 V.

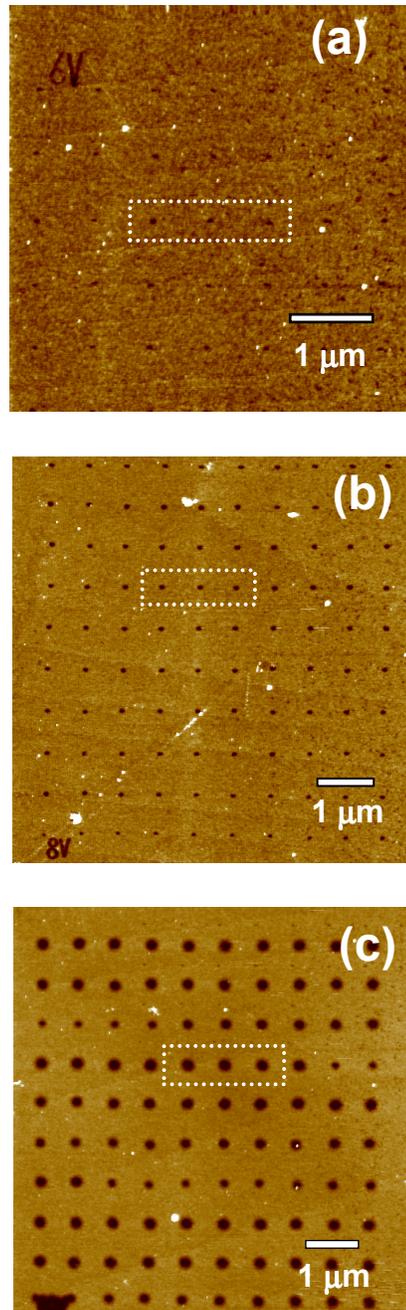


Figura 3.22: (a) Tensão aplicada de 6 V, (b) Tensão aplicada de 8 V, (c) Tensão aplicada de 10 V. Se indicam, alguns dos pontos utilizados para a realização da análise estatística.

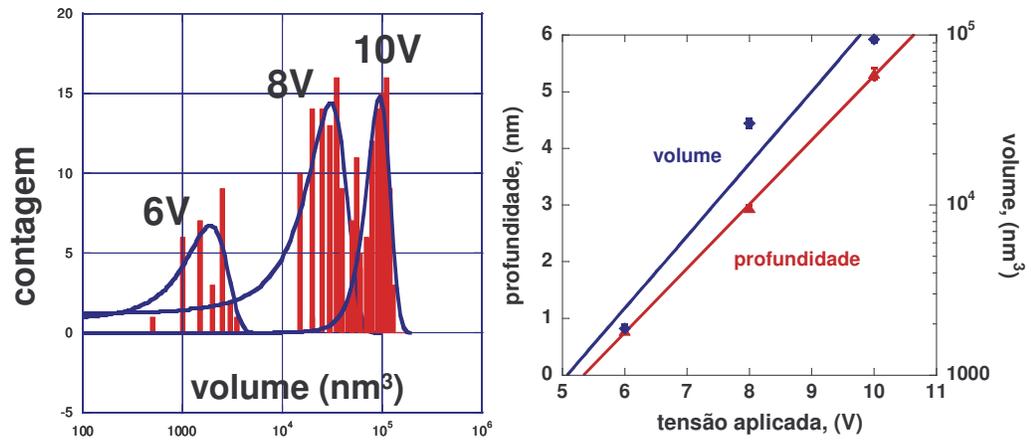


Figura 3.23: (a) Histograma para a contagem dos orifícios fabricados em função do volume (b) Valores médios obtidos para o volume e profundidade das estruturas em função da tensão aplicada.

Capítulo 4

Fabricação do Dispositivo

Nesta etapa do projeto pretende-se desenvolver e implementar uma série de ferramentas necessárias para a fabricação de um dispositivo capacitor.

O objetivo fundamental de se construir este dispositivo está ligado à possibilidade de estabelecer as condições requeridas para realizar medidas de transporte sobre um número pequeno de pontos quânticos, uma das perspectivas desta tese.

Uma vez que têm sido quantificadas e estudadas as diferentes variações no processo de oxidação provocadas por causa dos parâmetros de controle mencionados antes, é possível então a implementação destes processos de litografia no desenho e fabricação de dispositivos eletrônicos.

Como parte dos métodos para desenvolver os processos de fabricação dos dispositivos, mostram-se neste capítulo duas técnicas para definição de padrões. Primeiro em escala micrométrica, através de processos de litografia ótica convencional, e posteriormente em escala nanométrica, através da litografia por oxidação anódica seletiva utilizando o microscópio de força atômica. Nesta última se introduz uma estrutura de duas camadas: polímero-semicondutor (PMMA-Ge) ou polímero-metal (PMMA-Mo), implementada como máscara litográfica ou “*resist*” que permite a transferência direta ou indireta de padrões no substrato ou amostra, como será indicado nas próximas seções.

4.1 Introdução: descrição do processo

A fabricação é realizada em duas etapas, uma para definição de estruturas em escala microscópica mediante processos de fotolitografia convencionais,

4.1 Introdução: descrição do processo

como no caso dos contatos elétricos, e finalmente uma etapa de litografia por oxidação local de AFM para definir os dispositivos em escala nanométrica. Indicam-se na figura 4.1 os diferentes passos a serem realizados para o processamento deste dispositivo.

A estrutura da amostra a ser utilizada é mostrada na figura 4.1(a), esta é um substrato de *GaAs* semi-isolante, com uma camada de dopantes tipo-n, o qual possui uma camada de pontos quânticos.

Inicialmente, o dispositivo deve ser isolado do resto da amostra, para isto, são fabricadas estruturas de *mesas* no substrato de *GaAs* implementando um processo de corrosão por via úmida, como se indica em (b). Detalhes sobre a fabricação das *mesas* e corrosão por via úmida são tratados posteriormente.

Nas seguintes etapas, são realizados processos de litografia convencional para a definição dos contatos elétricos, primeiramente o contato ôhmico (c), que permite a ligação elétrica com os dopantes do material, e posteriormente o *pad* de *Au* para soldagem (d).

Uma vez finalizadas estas etapas do processo, é requerida a definição do dispositivo em escala nanométrica. São propostas aqui duas técnicas para a realização deste processo através de litografia por oxidação local de AFM. A primeira consiste na definição direta do contato elétrico através de oxidação de um filme fino metálico, evaporado sobre a estrutura obtida na figura 4.1. A segunda consiste da definição de forma indireta do contato utilizando uma estrutura *resist* de duas camadas, definida por oxidação anódica local, seguido de um processo de corrosão por via seca através do sistema de RIE, para a posterior metalização do contato elétrico.

Finalmente, na figura 4.2 mostra-se de forma geral a forma do dispositivo a ser fabricado. Em (a), a *mesa* e os diferentes contatos elétricos realizados mediante os processos descritos de litografia convencional e litografia por oxidação anódica local de AFM. Detalhes sobre a formação do contato ôhmico e a mesa de *GaAs* serão descritos nas seções sobre RTA e ataque químico por via úmida respectivamente. Em (b), indica-se uma seção transversal do dispositivo. Na região indicada em vermelho podem ser apresentadas correntes de fuga no dispositivo devido ao contato da estrutura definida por AFM e a camada de dopantes, esta será controlada diminuindo as dimensões do contato elétrico fabricado através de litografia de AFM.

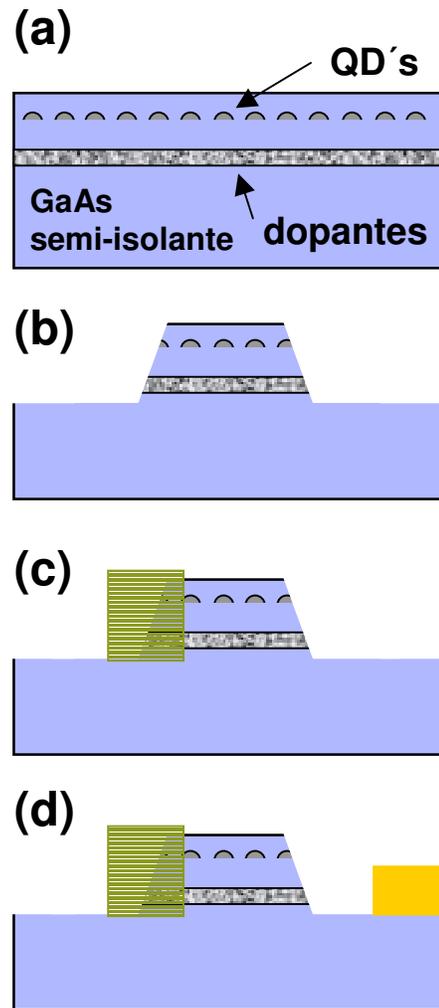


Figura 4.1: Diferentes etapas para a definição de estruturas em escala microscópica na fabricação do capacitor, (a) Estrutura da amostra, (b) Corrosão por via úmida para isolamento das mesas, (c) Definição do contato ôhmico, (d) Definição de *pad* de soldagem.

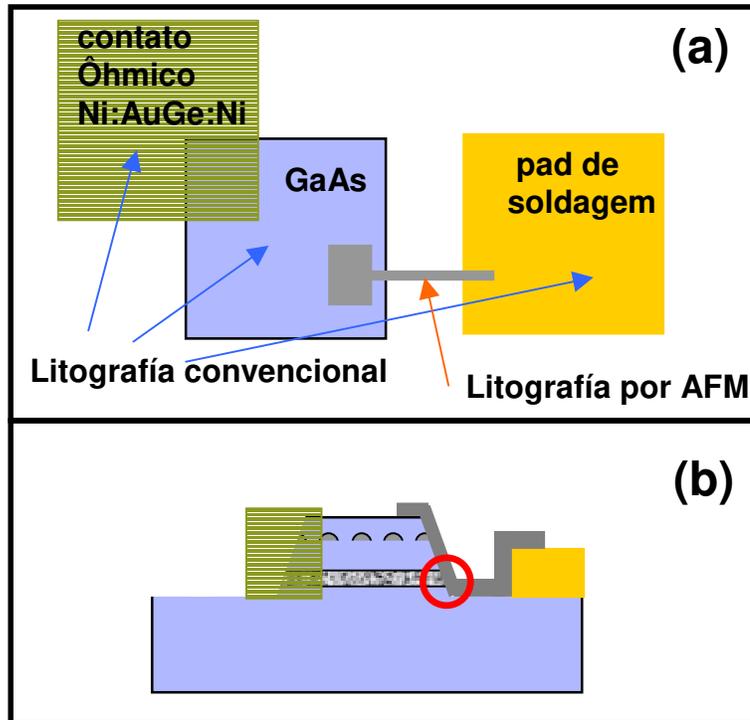


Figura 4.2: Esquema final do dispositivo a ser fabricado.

4.2 Definição de Estruturas Microscópicas

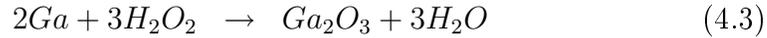
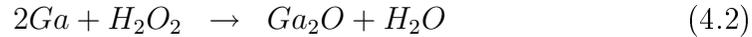
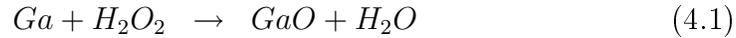
Como foi mencionado, na etapa de definição de estruturas microscópicas, os processos de micro-fabricação através das técnicas de litografia ótica convencional são amplamente utilizados neste trabalho.

O primeiro passo, consiste na isolação elétrica dos dispositivos através de corrosão do substrato de GaAs. O ataque químico por via úmida em semicondutores desempenha um papel fundamental nas tecnologias de dispositivos eletrônicos [Adachi et al.].

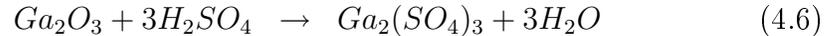
Existem vários sistemas químicos tratados na literatura, que podem ser utilizados para os processos de corrosão nestes substratos. Neste trabalho, o sistema $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ proposto por [Iida et al.], é implementado na elaboração das *mesas* para definição e isolamento dos dispositivos.

A corrosão do substrato de GaAs realizado aqui é basicamente um processo de oxidação e remoção dos óxidos formados. Aqui o H_2O_2 realiza uma oxi-

dação tanto do Ga quanto do As e posteriormente o H_2SO_4 encarrega-se de remover o óxido formado. A função da água aqui, é simplesmente diluir as concentrações dos reagentes mencionados antes para obter um processo de corrosão mais controlado. As espécies iônicas para o caso do Ga são Ga^{+1} , Ga^{+2} , Ga^{+3} enquanto que para caso de As são As^{+3} , As^{+5} . Assim, os possíveis óxidos que podem ser formados devido a interação do H_2O_2 com o substrato de GaAs são mostrados a seguir.



Posteriormente, o H_2SO_4 elimina estes óxidos formados permitindo novamente a oxidação do substrato de GaAs e iniciando uma vez mais o processo de ataque químico. Considerando as espécies Ga^{+3} e As^{+5} , energeticamente mais estáveis, as equações para o caso da eliminação dos óxidos formados são dadas a seguir.



A descrição das reações químicas que levam a um processo de oxidação e posterior eliminação do óxido como parte da corrosão por via úmida de substratos de GaAs é dada aqui de uma forma muito básica, tendo como objetivo unicamente brindar uma visão geral dos processos químicos que permitem a corrosão do GaAs através do sistema $H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$ implementado neste trabalho.

Uma calibração do processo de corrosão foi desenvolvida, visando determinar uma série de parâmetros envolvidos no processo, como a orientação cristalográfica na qual deve-se realizar o ataque, as concentrações adequadas dos diferentes reagentes e a temperatura de corrosão, entre outros. O objetivo desta etapa é minimizar a rugosidade do substrato após a corrosão e otimizar o perfil de ataque no substrato.

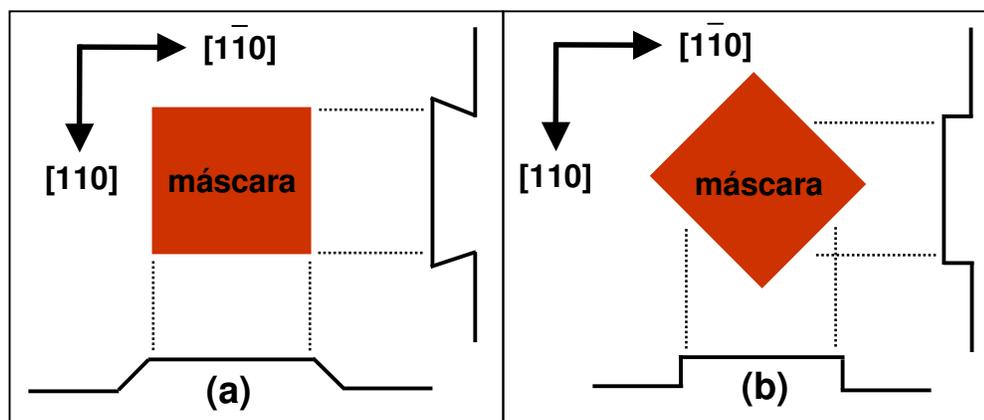


Figura 4.3: Seção transversal de uma *mesa* de *GaAs* definida por corrosão via úmida em função da orientação cristalográfica.

A orientação cristalográfica na qual realiza-se a corrosão possui uma grande influência no perfil de ataque obtido. Duas orientações cristalográficas têm sido estudadas neste trabalho, obtendo-se diversos perfis de corrosão como se mostra na figura 4.3.

Em (a), quando a orientação da máscara é paralela com as direções mostradas, o perfil paralelo à direção $[1\bar{1}0]$ é denominado *positivo*, e o perfil paralelo à direção $[110]$ é chamado *negativo*. Já no caso de uma inclinação de 45° da máscara, isto é, paralela as direções $[100]$ e $[010]$, perfis aproximadamente retos (90°) ou simétricos são obtidos.

A idéia deste processo de corrosão é definir uma série de *mesas* de um perfil *positivo* com um ângulo de inclinação tal que permita a condução elétrica em filmes metálicos finos depositados nas suas bordas. Estes serão utilizados para definir um contato elétrico na fabricação dos dispositivos, como será mostrado.

Por outro lado, quanto maior é a temperatura do ataque químico e a concentração de ácido H_2SO_4 , maior será a taxa de corrosão, obtendo assim um processo mais agressivo que tem como resultado um incremento na rugosidade do substrato de *GaAs*. Várias experiências foram realizadas modificando tanto a temperatura quanto as concentrações dos diferentes compostos que formam a solução química utilizada. Finalmente foi utilizada uma temperatura média de $20^\circ C$ e uma concentração de ácido consideravelmente baixa: $H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$ [8:1:250], permitindo obter uma taxa de corrosão lenta

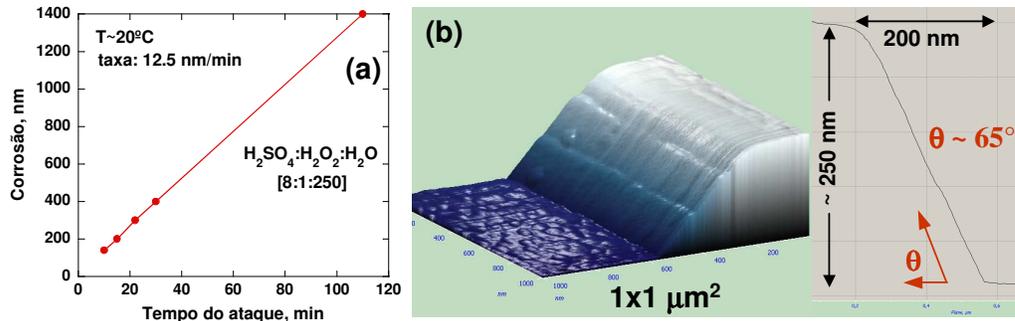


Figura 4.4: Calibração do processo de corrosão por via úmida em substratos de GaAs, (a) Determinação da taxa de corrosão a 20° para o sistema utilizado, (b) Imagem de AFM de uma borda da mesa, com uma altura de ~ 250 nm, onde se indica o perfil e o ângulo aproximado de corrosão.

como se indica na figura 4.4. É importante o controle da temperatura durante a corrosão, já que as taxas de ataque são muito suscetíveis a mudanças desta. Como pode-se observar o perfil, obtido intencionalmente através do controle na concentração dos reagentes, a temperatura durante o processo de corrosão e a orientação cristalográfica da máscara, é *positivo*. Este tipo de perfil é fundamental para permitir a condução elétrica de estruturas metálicas que são posteriormente fabricadas sobre estas *mesas*.

Para verificar a condutividade elétrica através da borda da *mesa*, foram evaporadas uma série de canais metálicos. O metal utilizado neste caso foi *Ni*, o qual é um metal que não oxida facilmente o que confere mais confiabilidade às medidas realizadas. Medidas elétricas verificam um comportamento ôhmico o que confirma também que o ângulo de corrosão na borda das *mesas* obtido é suficiente para realizar os contatos elétricos dos dispositivos a serem fabricados.

Uma vez finalizado o processo de caracterização descrito antes, foram definidas, através de litografia ótica, *mesas* de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ na amostra mostrada na figura 4.1, após a corrosão *mesas* de ~ 300 nm de altura foram elaboradas. Detalhes sobre os processo de litografia utilizados são mostrados no apêndice A.2.

Posteriormente, contatos ôhmicos e de Au também com uma área de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ foram fabricados, os primeiros permitem o contato elétrico com a região ativa do semiconductor. Inicialmente evapora-se uma estrutura

4.3 Definição de Estruturas Nanoscópicas

de Ni-Au/Ge-Ni e finalmente é realizado o tratamento térmico para produzir a difusão do Ge através do material. Uma descrição detalhada do processo completo de fabricação dos contatos ôhmicos pode ser encontrada no apêndice A.3.

4.3 Definição de Estruturas Nanoscópicas

Como foi mencionado antes, duas técnicas são propostas aqui para o processo de desenho e transferência de padrões em escala nanométrica. Através da litografia por oxidação anódica local, é possível criar estruturas que são utilizadas como *resist* para a fabricar posteriormente os dispositivos eletrônicos.

As propriedades de ataque químico seletivo dos materiais utilizados, Mo para o caso do processo direto e Ge para o caso do processo indireto, são essenciais para a realização do mesmo, ambas técnicas se mostram a seguir.

4.3.1 Processo Direto

Para o caso do processo direto, um esquema é mostrado na figura 4.5. É possível definir diversas estruturas com o objetivo posterior de elaborar dispositivos mais complexos.

O motivo de utilizar o *Mo* está baseado nas propriedades que este apresenta em relação a sua alta seletividade ao ataque químico com H₂O DI (água desionizada). Esta seletividade facilita consideravelmente a realização do processo.

O MoO₃ produzido no processo de oxidação anódica através de AFM apresenta uma alta solubilidade com água DI, o que permite a fácil remoção das estruturas de óxido criadas, sem produzir nenhum tipo de alteração ao substrato de Mo. Esta técnica foi proposta recentemente por [Rolandi et al.]. É importante mencionar a existência de outros óxidos de *Mo* como MoO₂ e Mo₂O₅, sendo que somente o MoO₃ é solúvel na água DI.

Por causa de esta importante propriedade, o Mo possui um alto potencial para a sua implementação em processos de fabricação de dispositivos em pequena escala. Por outro lado, o processo de caracterização para realizar oxidação anódica local mostrado antes, permite obter os parâmetros de controle adequados neste caso.

Outros metais podem ser utilizados neste processo, embora a etapa de remoção do óxido possa apresentar grandes dificuldades, devido a questões

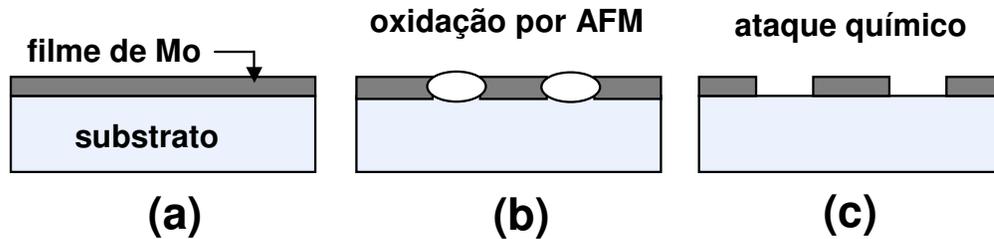


Figura 4.5: Processo de oxidação em *Mo* para implementação de máscaras litográficas em escala nanométrica, (a) Filme fino de *Mo* ~ 15 nm. (b) Formação do padrão de óxido mediante oxidação anódica local no AFM para definir o contato elétrico. (c) Remoção do óxido com H_2O DI.

de seletividade do ataque químico. Experiências têm sido realizadas neste sentido utilizando filmes finos de *Ti*, embora a pouca seletividade do ataque químico neste caso não permita a remoção dos padrões de óxido criados, sem provocar também uma alteração do substrato de *Ti*. Isto acontece porque as taxas de corrosão do solvente químico utilizado para a remoção das estruturas de óxido de titânio são praticamente iguais as taxas para a corrosão do filme de *Ti*, de forma tal que ambos materiais são atacados no processo.

Na figura 4.6, o padrão mostrado em (a) corresponde a um contato elétrico de $\sim 4 \times 2 \mu m^2$, este foi criado através da aplicação de uma tensão em pulsos com uma amplitude de 13 V, durante 10 s, com uma velocidade de varredura de $1 \mu m/s$ e uma umidade controlada de 80 %. Um ataque químico com H_2O DI foi realizado durante 10 min, para a remoção dos padrões de óxido, como é mostrado em (b).

Embora tenha sido possível produzir estruturas de óxido de uma altura grande (~ 30 - 20 nm), como se indica no perfil mostrado em (c), uma vez realizado o ataque químico a profundidade obtida na transferência do padrão ao substrato de *Mo* é de ~ 5 nm (aproximadamente 16% da altura original de óxido).

Este resultado dificulta a utilização do *Mo* no processo mostrado na figura 4.5, já que para obter uma isolamento completa da estrutura metálica, o filme de *Mo* utilizado deve ter uma espessura de somente 5 nm, a qual não é suficiente para obter um adequado contato elétrico. Dada a profundidade de penetração do óxido no substrato pode-se definir este como um óxido relativamente superficial, embora exista também a possibilidade que o filme metálico evaporado não tenha sido suficientemente puro, motivo pelo qual, é

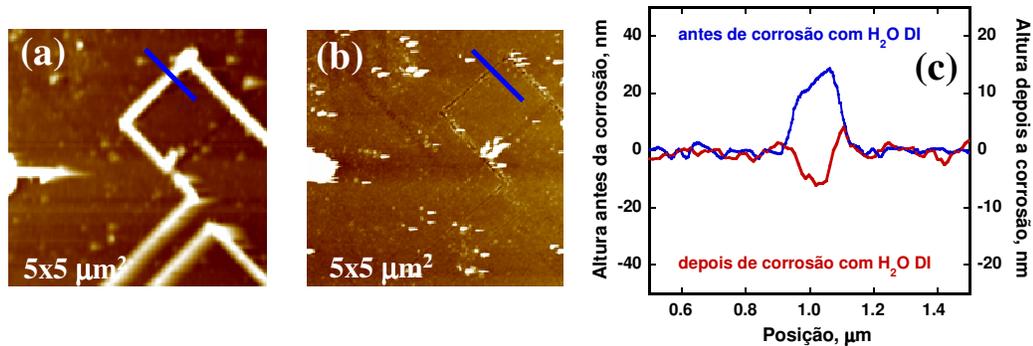


Figura 4.6: Resultados preliminares das máscaras litográficas em *Mo*, (a) Contato elétrico definido por oxidação de AFM. (b) Contato elétrico depois de realizado o ataque com H_2O DI. (c) Perfil antes e depois de realizado o processo na seção indicada com uma linha azul em (a) e (b).

possível a formação de outras espécies de óxido de *Mo* além do MoO_3 , o que diminua a eficiência do ataque químico com H_2O DI.

4.3.2 Processo Indireto

Para o caso indireto são utilizados filmes finos de *Ge*. Dado que o *Ge* tem as mesmas propriedades de ataque químico que no caso do *Mo* (o óxido de germânio produzido na reação é solúvel em H_2O DI), um processo análogo ao caso anterior foi desenvolvido para fabricar estruturas de *resist*. Na figura 4.7, mostram-se em (a) e (b) estruturas de óxido antes e depois do processo de corrosão, uma tensão de 24 V com um tempo de oxidação de 15 s e uma umidade relativa de 44 % foram utilizados. Em (c), se apresenta um perfil com as dimensões dos padrões de óxido antes e depois do processo de ataque químico.

Pelas características semicondutoras do material utilizado, a técnica para elaboração das máscaras litográficas no caso do *Ge* requer uma pequena variação em relação ao processo direto mostrado antes. Aqui impossibilita-se a sua implementação como um contato elétrico (como acontece no caso do processo com *Mo*).

Uma etapa adicional deve ser realizada no processo de fabricação de estruturas metálicas em escala nanométrica: as alturas dos padrões de óxido produzidos por AFM nos filmes de *Ge* são relativamente baixas (~ 10 nm),

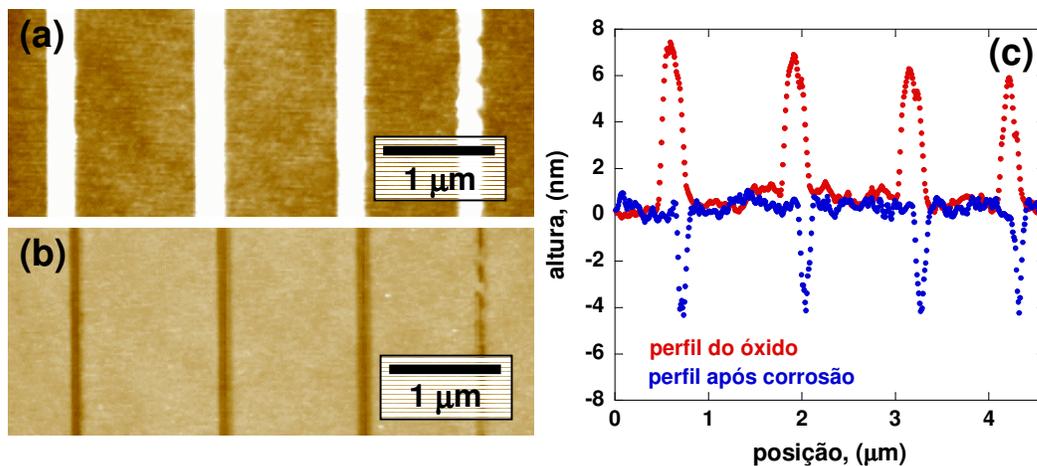


Figura 4.7: Processo de oxidação e corrosão em substratos de Ge, (a) Estruturas de óxido, (b) Corrosão dos padrões de óxido com H₂O DI, (c) Perfis dos padrões antes e depois do ataque químico.

para ser utilizado como máscara de litografia e realizar posteriormente um processo tradicional de metalização e *lift-off*. É necessário outro tipo de estrutura de *resist*, que permita a abertura de padrões com dimensões maiores. Propõe-se aqui, uma estrutura de duas camadas: um filme de PMMA, de espessura variável e um filme fino ($\sim 10\text{-}15$ nm) de *Ge*.

Na figura 4.8, mostram-se as diferentes etapas do processo. Em (a) é aplicada uma camada de PMMA (1.25 %), a espessura desta pode ser variada entre $\sim 25\text{-}70$ nm, dependendo das condições do processo requeridas. Um filme fino de *Ge* ($\sim 10\text{-}15$ nm) é evaporado sobre a superfície do polímero. Os passos (b) e (c) são análogos ao caso do processo com *Mo*. Em (d) é realizada a corrosão do PMMA através do sistema de RIE, detalhes deste processo de corrosão por via seca encontram-se no apêndice A.4, e finalmente nos passos (e) e (f) é realizada a evaporação do metal para o contato elétrico e o *lift-off* respectivamente.

É importante o controle da espessura da camada de PMMA. Aqui, o polímero é diluído em metanol até obter uma concentração de 1.25 % e é aplicado utilizando um sistema de *spinner*. Uma calibração do processo de aplicação do polímero permite a obtenção de espessuras precisas, de forma tal que variando a velocidade de rotação do *spinner* é possível controlar a

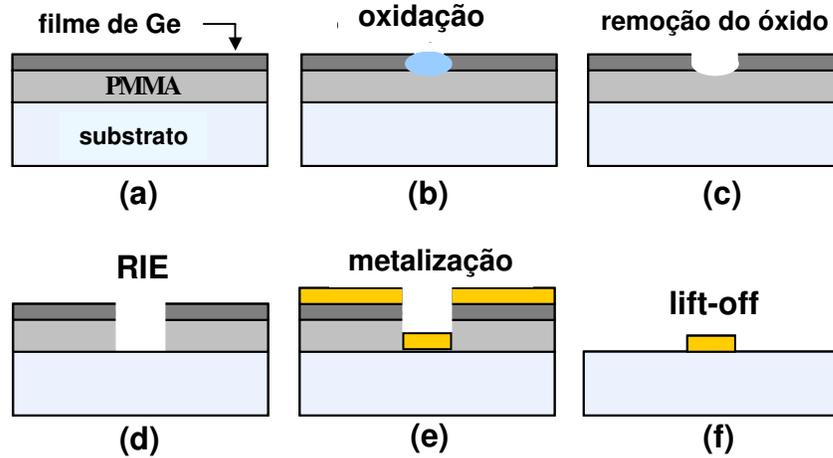


Figura 4.8: Processo de oxidação em *Ge* para implementação de máscaras litográficas em escala nanométrica.

espessura de PMMA. Na figura 4.9 mostra-se a calibração do processo, onde se indica a espessura da camada de PMMA em função da velocidade de rotação do *spinner*.

A limitação no intervalo de espessuras para a camada de PMMA é neste caso dada pelo sistema de aplicação. Acima de 4000 rpm o PMMA tem uma espessura de menos de 20 nm o que dificulta o processo posterior de metalização e *lift-off*. Por outro lado, com uma rotação menor que 1000 rpm apresentam-se problemas com a uniformidade do polímero o que dificulta consideravelmente o processo de oxidação por AFM dado que o filme de *Ge* tem somente 15 nm e a rugosidade no PMMA é neste caso, da mesma ordem de grandeza.

Espessuras maiores de PMMA podem ser aplicadas simplesmente aumentando a concentração do polímero, o que implica uma re-calibração tanto do processo de aplicação através do *spinner*, quanto do processo de ataque com o sistema de RIE para determinar os novos parâmetros de corrosão.

Um fator importante aqui, é determinar o limite de resolução em relação ao tamanho das estruturas metálicas que podem ser fabricadas através deste processo. Resultados preliminares se mostram na figura 4.10 onde a menor largura de estrutura metálica que tem sido obtida é de ~ 135 nm.

Deve-se mencionar que nos processos de oxidação do *Ge* tem-se traba-

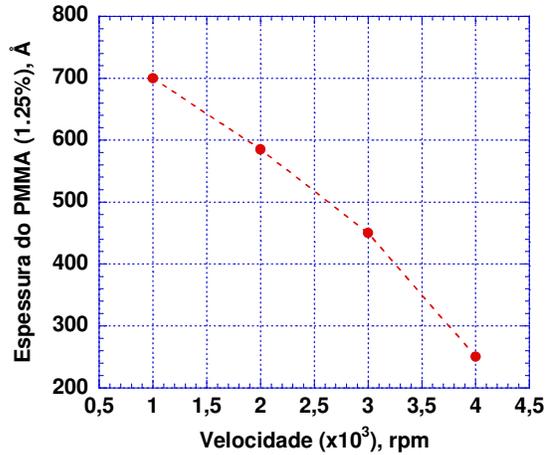


Figura 4.9: Espessura do PMMA (1.25 %) em função da velocidade no *spinner*.

lhado com pulsos de uma amplitude relativamente grande ($\sim 20\text{-}24$ V) assegurando a oxidação completa do filme fino de *Ge*. Nesta tese, o objetivo fundamental desta etapa não está focalizado na resolução das estruturas metálicas que possam ser fabricada e sim em garantir a efetividade do processo e sua implementação na fabricação do dispositivo como será mostrado posteriormente.

4.4 O dispositivo

Uma vez descritas as diferentes etapas da fabricação do dispositivo, se apresentam nesta seção os resultados deste processo.

Na figura 4.2, se demonstra em (a) um esquema geral das diferentes microestruturas que conformam o dispositivo, já na figura 4.11, uma imagem de microscópio ótico, mostra as estruturas reais que têm sido fabricadas para isolar e definir o dispositivo em escala micrométrica: *mesas* e demais contatos elétricos.

O processo de elaboração foi descrito em detalhe nas seções prévias, na tabela 4.1 vemos um breve resumo com as características mais importantes destas estruturas, tanto as suas dimensões quanto sua composição e método de fabricação.

Após definição em escala micrométrica, uma etapa de litografia por oxi-

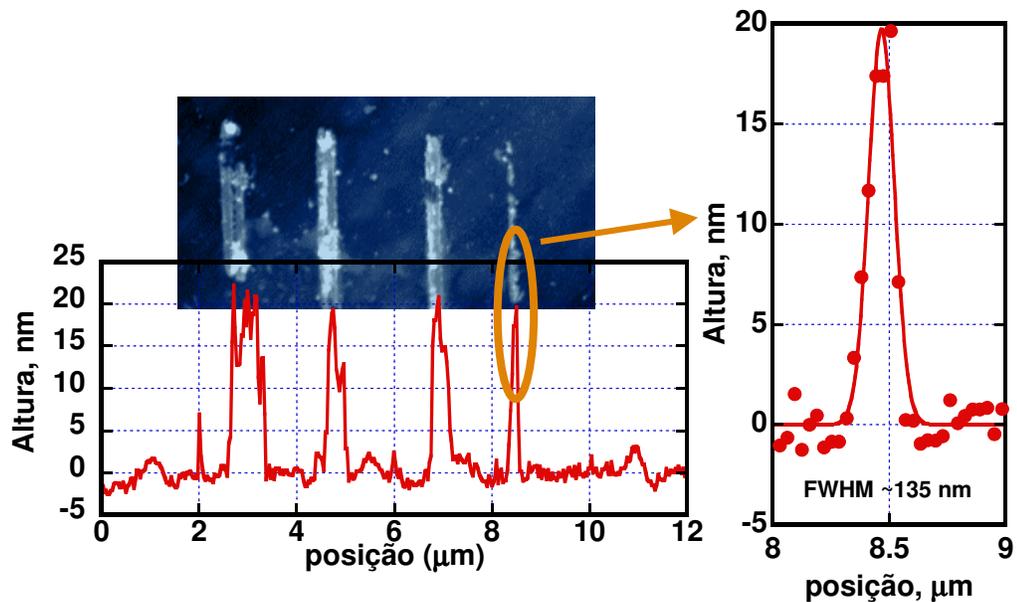


Figura 4.10: Resolução na fabricação de estruturas metálicas, na imagem observam-se estruturas de *Ti* fabricadas com a técnica de utilizar *PMMA-Ge* como *resist*. Os resultados mostrados aqui correspondem a uma primeira tentativa/rodada deste processo proposto.

dação anódica local de AFM para definir os dispositivos em escala nanométrica foi realizada. Aqui, utilizou-se o processo indireto, descrito na seção 4.3.2, para a elaboração de um contato metálico, através do sistema de *resist* de duas camadas: PMMA-Ge descrito anteriormente.

Para iniciar o processo, uma camada de 60 nm de espessura de PMMA é depositado sobre a amostra que se indica na figura 4.8. Como resultado da calibração para o processo de aplicação do PMMA 1.25 %, através do *spinner*, como se mostrou na figura 4.9, uma velocidade de rotação de 2000 rpm durante 30 s foi utilizada. Seguidamente um filme fino de ~ 10 nm de Ge é evaporado, formando assim, a estrutura bi-camada implementada como *resist* para a etapa de nanolitografia.

Para realizar as experiências de litografia através de oxidação, o sistema da Digital foi utilizado aqui. A idéia nesta etapa é desenhar e fabricar um contato elétrico como o mostrado na figura 4.2, com o fim de criar a estrutura metal-semicondutor que conforma o dispositivo. Padrões de óxido com alturas maiores ou similares com a espessura do filme de Ge foram produzi-

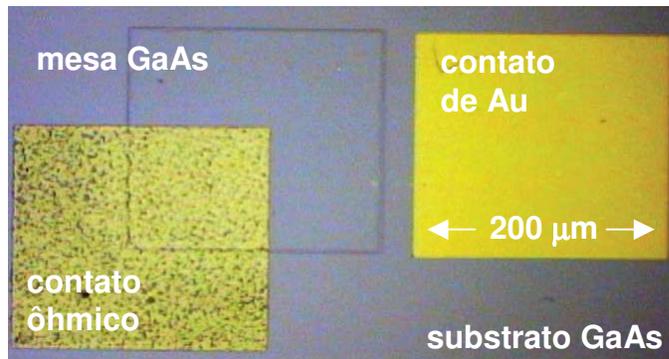


Figura 4.11: Estruturas microscópicas que definem os dispositivos, *mesa* de GaAs e os respectivos contatos elétricos: *pad* de Au para soldagem e ôhmico para contato com a região ativa do semiconductor. A rugosidade observada no contato ôhmico é provocada por uma alta temperatura no processo de tratamento térmico. Este processo será descrito com mais detalhe no apêndice A.3.

das, de forma tal que a posterior remoção do óxido permita a exposição da camada de PMMA localizada sobre a superfície da amostra.

Como foi comentado, o objetivo é de produzir estruturas de óxido com uma altura suficiente que permita oxidar o filme completo de Ge e com uma largura tal que a possível corrente de fuga, que se possam apresentar na região da borda da *mesa* de GaAs, sejam minimizadas. Embora o dispositivo tenha sido fabricado, experiências ainda precisam ser realizadas para determinar e quantificar a existência destas correntes de fuga no mesmo.

Seguindo cada uma das etapas indicadas na figura 4.8, um capacitor com um contato elétrico de uma área de $\sim 3 \times 3 \mu\text{m}^2$ foi fabricado. A figura 4.12 mostra a seqüência levada a cabo para a fabricação do dispositivo.

O contato elétrico de Níquel-Cromo (Ni-Cr) mostrado na figura 4.12 se encontra sobre a superfície da *mesa* de GaAs e define uma área de $\sim 3 \times 3 \mu\text{m}^2$, em comparação com a área original de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ da *mesa*, para conformar o dispositivo. Este se estende até o contato de Au através de uma linha de Ni-Cr com uma largura de ~ 250 nm. Um perfil da estrutura em cada uma das etapas para a fabricação do contato elétrico sobre a *mesa* de GaAs é mostrado na figura 4.13. Se indica também um diagrama da estrutura de duas camadas utilizada como *resist*. É possível acompanhar aqui, cada uma das etapas descritas antes: a oxidação completa e posterior remoção do óxido formado através de um ataque químico com H_2O , a corrosão do

4.4 O dispositivo

Tabela 4.1: Estruturas microscópicas que conformam o dispositivo.

Estrutura	Dimensões	Observação
<i>mesas</i> GaAs	$200 \times 200 \mu\text{m}^2$ altura: 300 nm	corrosão com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ [8:1:250], taxa: 12.5 nm/min
contatos Au	$200 \times 200 \mu\text{m}^2$ espessura: 1200Å	Ti-200Å, (aderência) Au-1000Å, (contato elétrico)
contatos ôhmicos	$200 \times 200 \mu\text{m}^2$ espessura: 2500Å	Ni/Au-Ge/Ni, 100/2000/400 Å <i>annealing</i> -RTA, 200° (10 s), 430° (20 s)

PMMA e a metalização e *lift-off* para a obtenção do contato. Com base nas dimensões do contato definido através de oxidação aqui, pode-se obter um volume superficial de óxido de $\sim 1.84 \times 10^8 \text{ nm}^3$, após a remoção do óxido se obtém um volume dentro do filme de Ge de $\sim 1.34 \times 10^8 \text{ nm}^3$. Desta forma, aproximadamente 57.9% do total de óxido formado cresce sobre a superfície do material enquanto que 42.1% do óxido é formado no interior do filme de Ge. As diferenças destas porcentagens do produção de óxido sobre a superfície da substrato e no interior do mesmo, em relação aos resultados mostrados na figura 3.16 são devidas ao fato que no caso de filmes finos como o utilizado para a fabricação do contato descrito nesta seção, a reação química tende a oxidar, sob as condições de oxidação adequadas, quase por completo o filme fino de Ge, neste caso.

Como foi mostrado na figura 4.2, uma das regiões mais críticas para a fabricação do dispositivo é precisamente a borda da *mesa* de GaAs. Esta deve ser de uma altura tal, que permita a isolação do dispositivo, cortando a camada dopada do semicondutor. Também deve ter um perfil tal (definido pelo ângulo no processo de corrosão por via úmida), que permita a condução elétrica de uma linha metálica de Ni-Cr de aproximadamente 20 nm de espessura. Na figura 4.14 se apresentam imagens de microscopia de varredura e força atômica do contato de Ni-Cr do dispositivo. Observa-se primeiramente as estruturas microscópicas do dispositivo (*mesa* de GaAs e contatos para medição elétrica), uma amplificação da região indicada mostra o contato de Ni-Cr realizado implementando um processo de litografia por oxidação anódica local através da técnicas de duas camadas de *resist* proposta na figura 4.8. A imagem de AFM mostra em detalhe a borda da *mesa* de GaAs e o contato elétrico de Ni-Cr definido através de litografia por oxidação

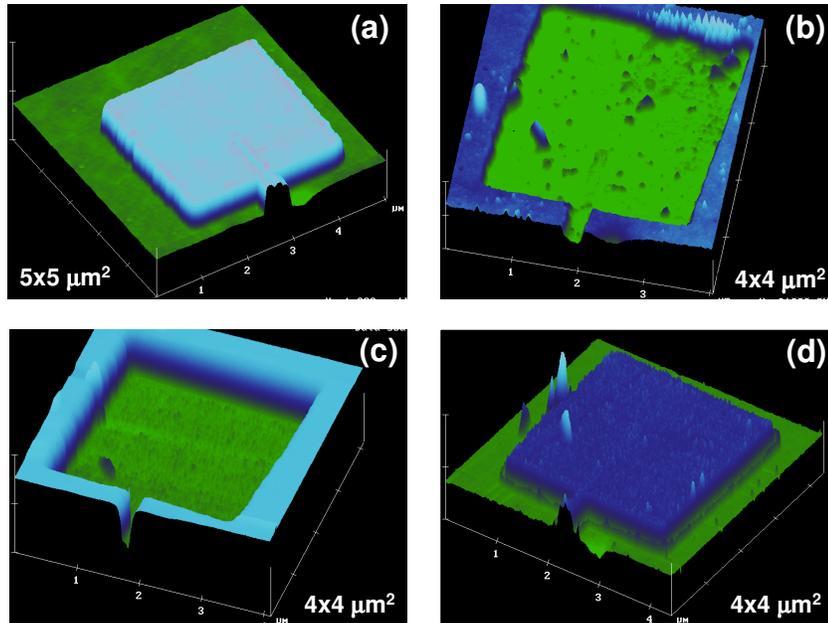


Figura 4.12: Processo para fabricação do contato elétrico através de oxidação anódica local por AFM, (a) Definição do contato por oxidação anódica local, (b) Remoção do óxido com H₂O DI (10 min), (c) Corrosão da estrutura exposta de PMMA através de RIE, (d) Metalização de Ni-Cr e posterior *lift-off* para obtenção do contato metálico de ~ 20 nm.

anódica local por AFM. Esta última imagem representa uma área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, sendo que a altura da *mesa* e do contato de Ni-Cr são de aproximadamente 300 e 15 nm respectivamente.

Contrário ao resultado obtido para o processo de calibração da corrosão para substratos de GaAs mostrado na figura 4.4, a superfície na borda da *mesa* apresenta uma alta rugosidade o que certamente pode dificultar a condução elétrica do contato. Estas irregularidades da rugosidade podem ser ocasionadas por várias razões, como possíveis defeitos na máscara litográfica utilizada para realizar o processo de foto-gravação na definição das *mesas* de GaAs ou o desalinhamento da orientação cristalográfica na qual foi realizado o processo de ataque químico (paralelo as direções cristalográficas $[110]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$, como indicado na figura 4.3).

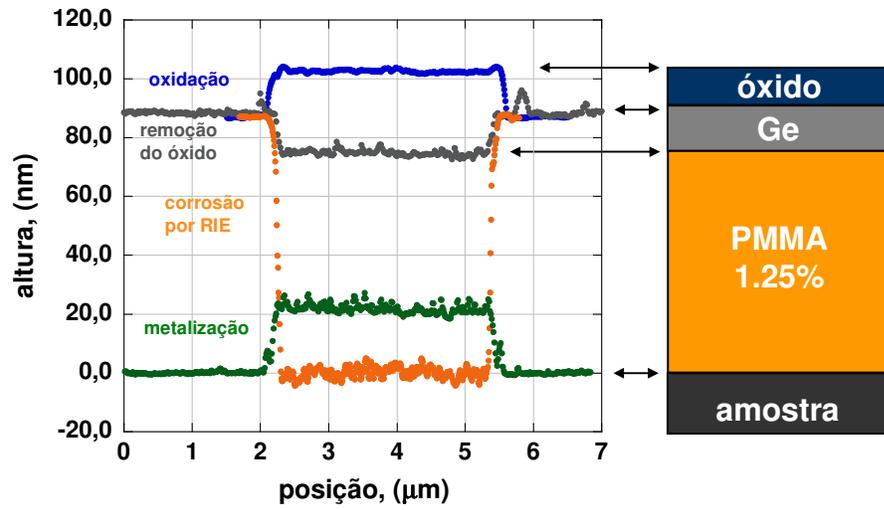


Figura 4.13: Fabricação do contato metálico por litografia de AFM, perfil da estrutura em cada uma das etapas do processo.

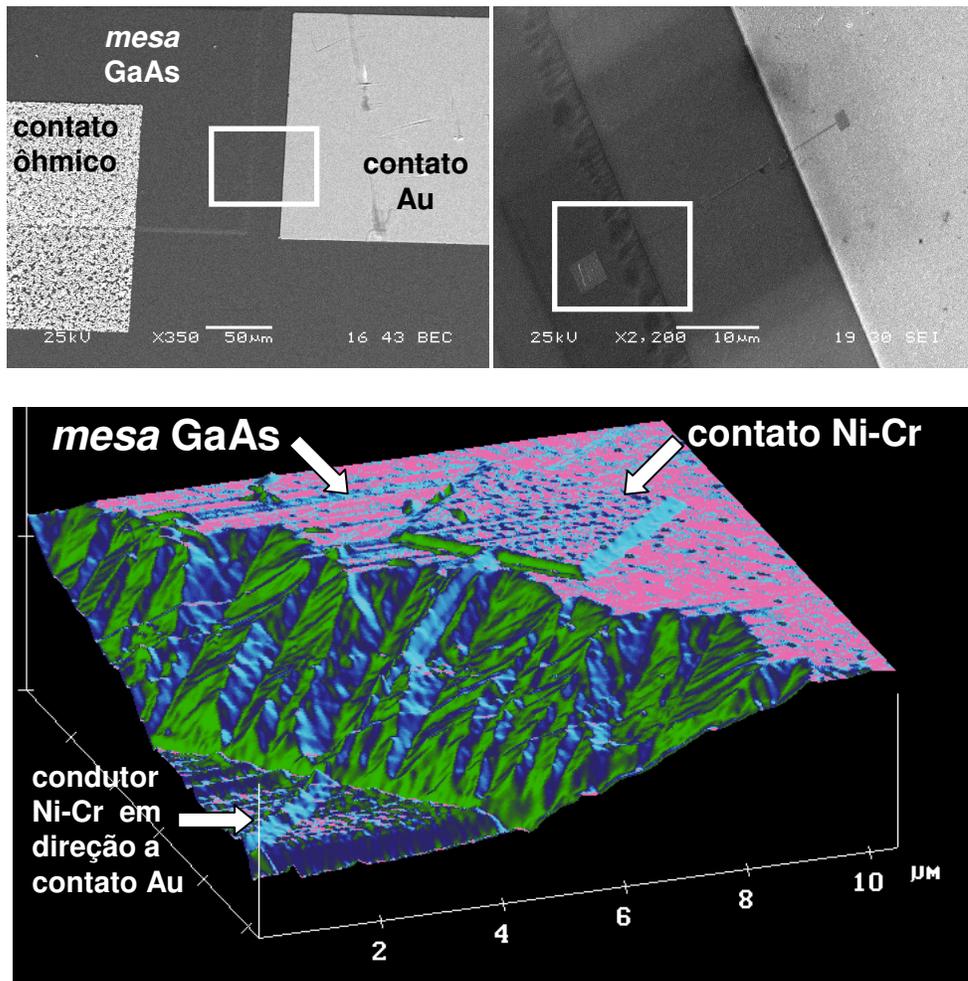


Figura 4.14: Contato elétrico fabricado através de oxidação anódica local por AFM, indicam-se na imagem tanto a *mesa* de GaAs quanto o contato elétrico de Ni-Cr e a linha do mesmo material que realiza a conexão elétrica com o contato de Au.

Capítulo 5

Considerações finais e perspectivas

Como objetivo principal deste trabalho, uma análise detalhada do processo de oxidação anódica local utilizando o microscópio de força atômica foi realizada. Primeiramente foram identificados os parâmetros de controle mais importantes envolvidos no processo de oxidação anódica local, e posteriormente desenvolvida uma caracterização do processo visando determinar e quantificar a influência direta de cada um destes na reação química de oxidação.

Em busca da compreensão de toda a cinética envolvida na oxidação anódica local, foram determinadas, em substratos metálicos e não metálicos, as taxas volumétricas de formação de óxido como função de parâmetros como a tensão aplicada na interface ponta-amostra, a velocidade de varredura do microscópio e a umidade relativa do ar. Como função da velocidade de varredura foram identificados dois regimes importantes: para altas velocidades a formação das estruturas de óxido é limitada pela formação da ponte de água entre a amostra e a ponta do microscópio, já para baixas velocidades este processo de oxidação limita-se pela presença do próprio óxido sobre a superfície da amostra. Este comportamento foi verificado para vários substratos: Ge, Ti e Mo.

Por outro lado, tanto a tensão aplicada quanto a umidade do ar são parâmetros fundamentais no processo de oxidação anódica. A existência de um valor limiar de tensão a partir do qual se inicia o processo de oxidação foi verificada neste trabalho. Foi determinada também a variação dessa tensão limiar como função da umidade do ar para o caso de substratos de Si e Ge.

5. Considerações finais e perspectivas

Parâmetros como a largura do pulso de tensão elétrica aplicado, o posicionamento do mesmo e o estado da ponta de AFM utilizada no processo de oxidação foram também estudados.

Finalmente foi realizada uma etapa de implementação da técnica, para verificar o seu potencial na fabricação de dispositivos e estruturas em pequena escala. Propusemos uma estrutura de duas camadas (PMMA-Ge) utilizada como *resist* para realizar os processos de fabricação em escala nanométrica através da técnica de oxidação anódica local. Primeiras experiências realizadas permitiram obter estruturas metálicas com dimensões mínimas de ~ 135 nm. Se descreve então, o processo de fabricação de um dispositivo eletrônico. Numa primeira etapa definem-se estruturas em escala micrométrica e posteriormente implementa-se a técnica de oxidação anódica local para a definição de estruturas em escala sub-micrométrica.

Futuras experimentos são previstos a fim de caracterizar os dispositivos fabricados e implementar de forma rotineira esta técnica na fabricação de dispositivos eletrônicos para o estudo de transporte em estruturas de poucos ponto quânticos por exemplo.

Apêndice A

Detalhamento de Processos

A.1 Processos de limpeza

A.1.1 Substratos de vidro para metalização no MBE

1. “Break-up” por 5 minutos no sistema de Ultrasom e aquecidas até ~ 35 °C.
2. Água desionizada (DI) por 5 minutos.
3. Secar com Nitrogênio (N_2).
4. Aquecer na chapa quente por 2 minutos, ~ 90 °C.

A.1.2 Amostras de semicondutores (Si, Ge, GaAs)

1. Acetona por 10 minutos, aquecendo até ~ 40 °C.
2. Álcool Isopropanol para lavar à acetona, colocando a amostra em posição vertical de forma que a superfície da mesma se encontre sempre molhada.
3. Secar rapidamente com Nitrogênio (N_2) para evitar manchar a superfície da amostra.
4. Caso a amostra possua resíduos orgânicos, pode-se realizar um processo de plasma de oxigênio para eliminá-los.

5. Posterior ao plasma de O_2 mergulha-se rapidamente (~ 3 segundos) a amostra em ácido fluorídrico (HF 10%) para eliminar o óxido produzido no processo de plasma de O_2 .
6. Secar com N_2 .

A.1.3 Limpeza da ponta de AFM para realizar o processo de oxidação

1. Mergulhar rapidamente (~ 3 segundos) em ácido fluorídrico (HF 10%).
2. Lavar rapidamente em álcool Isopropanol.
3. Secar com Nitrogênio (N_2).

A.1.4 Preparação do substrato para realizar o processo de oxidação

O seguinte processo de oxidação e desoxidação para promover a ativação química da superfície da amostra é realizado somente sobre uma amostra limpa (sem nenhum tipo de estrutura ou material previamente evaporado na sua superfície).

Outros tipos de amostras com estruturas de dispositivos por exemplo, podem ser danificadas por causa das substâncias químicas aqui utilizadas.

1. Mergulhar rapidamente (~ 3 segundos) em ácido fluorídrico (HF 10%) e lavar com água DI.
2. Secar com N_2 .
3. Repetir passos 1 e 2 novamente.
4. Mergulhar rapidamente (~ 3 segundos) em ácido fluorídrico (HF 10%) e lavar em álcool Isopropanol.
5. Secar com N_2 .

A.2 Processos de Litografia Ótica

Nos diferentes processos de litografia ótica realizados neste trabalho têm sido utilizados essencialmente dois tipos de fotorresiste: AZ 5214-E, para a transferência de uma imagem reversa e o S1811, para a transferência de uma imagem direta. Os procedimentos e respectivas utilizações de cada um destes polímeros são mostrados a seguir.

A.2.1 Utilização do fotorresiste AZ5214-E: transferência de imagem reversa

APLICAÇÃO DO HMDS:

1. Aplicação no “spinner”, 5000 rpm por 30 segundos.
2. Aquecimento, 90-95°C por 3 minutos.
3. Resfriamento a temperatura ambiente.

APLICAÇÃO DO FOTORRESISTE:

1. Aplicação no “spinner”, 4000 rpm por 30 segundos.
2. Aquecimento, 90°C por 3 minutos.
3. Resfriamento a temperatura ambiente.

EXPOSIÇÃO A LUZ UV (fotoalinhadora 9.5 mW/cm²):

1. Exposição por 9 segundos.
2. Aquecimento, 120°C por 3 minutos (pós bake).
3. Resfriamento a temperatura ambiente.
4. Exposição por 40 segundos.

REVELAÇÃO (Revelador MIF312):

1. Concentração: 1 parte de água : 1 parte de revelador.
2. Temperatura ambiente.

3. Revelação por 30 segundos.

“HARD BAKE DO FOTORRESISTE” (para processos de corrosão química):

1. Aquecimento, 90°C por 5 minutos.
2. Resfriamento a temperatura ambiente.

A.2.2 Utilização do fotorresiste S1811: transferência de imagem direta

APLICAÇÃO DO HMDS:

1. Aplicação no “spinner”, 4000 rpm por 30 segundos.
2. Aquecimento, 90-95°C por 10 minutos.
3. Resfriamento a temperatura ambiente.

APLICAÇÃO DO FOTORRESISTE:

1. Aplicação no “spinner”, 4000 rpm por 30 segundos.
2. Aquecimento, 90°C por 5 minutos.
3. Resfriamento a temperatura ambiente.

EXPOSIÇÃO A LUZ UV (fotoalinhadora 9.5 mW/cm²):

1. Exposição por 6 segundos.

REVELAÇÃO (Revelador AZ351):

1. Concentração: 3 partes de água : 1 parte de revelador.
2. Temperatura ambiente.
3. Revelação por 30 segundos.

“HARD BAKE DO FOTORRESISTE” (processos de corrosão química):

1. Aquecimento, 90°C por 5 minutos.
2. Resfriamento a temperatura ambiente.



Figura A.1: Sistema de “Rapid Thermal Annealing” utilizado para realizar os contatos ôhmicos.

A.3 Fabricação de Contatos Ôhmicos por RTA

A.3.1 Rapid Thermal Annealing (RTA)

Este sistema é utilizado para a fabricação dos diferentes contatos ôhmicos, necessários para realizar as medidas elétricas nos dispositivos. Para a fabricação do contato ôhmico sobre substratos tipo-n, é evaporada uma estrutura da forma: $Ni/Au-Ge/Ni$ com espessuras de $\sim 100\text{\AA}/2000\text{\AA}/400\text{\AA}$ respectivamente. A função da primeira camada de Ni é essencialmente melhorar a aderência do filme de $Au-Ge$ e impossibilitar a difusão do Au através do semicondutor. Por sua vez, a camada de 400\AA de Ni tem como função principal evitar a oxidação do contato que possa impossibilitar o bom funcionamento do mesmo.

O tratamento térmico (*annealing*) consiste em levar a amostra até uma temperatura tal que é produzida a difusão do Ge , primeiro através da camada de 100\AA de Ni e posteriormente através do semicondutor, assim, o Ge representa uma impureza no semicondutor que permite o contato elétrico da região ativa do semicondutor com o Au que se encontra localizado na superfície do mesmo. O processo completo seguido para a realização do *annealing* é mostrado na figura A.2. Inicialmente (1) a temperatura é elevada com uma

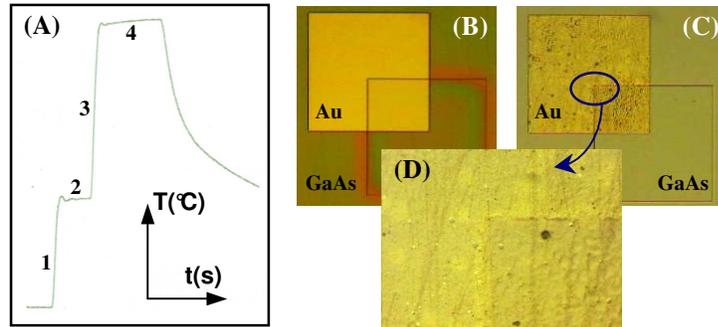


Figura A.2: (A) Seqüência do processo de annealing para a formação dos contatos ôhmicos, (B) Contato de Au de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ sobre mesa de GaAs, antes do processo de annealing, (C) Contato de Au depois do processo de annealing, (D) Detalhe da superfície de Au, área de $\sim 25 \times 25 \mu\text{m}^2$.

taxa de $60^{\circ}\text{C}/\text{s}$ até uma atingir uma temperatura de 200°C (2), depois de 10 s a temperatura é elevada com uma taxa de $80^{\circ}\text{C}/\text{s}$ (3) até obter uma temperatura de 430°C durante 20 s (4).

Na figura A.2 é mostrado um dos contatos ôhmicos realizados na fabricação de um dispositivo capacitor. A estrutura $Ni/Au-Ge/Ni$ do contato, antes (B), e depois (C e D) do processo de annealing, apresenta uma evidente mudança na rugosidade ocasionado devido a difusão do Ge através do semiconductor. Detalhes dos parâmetros deste processo são indicados a seguir.

A.3.2 Parâmetros experimentais

LITOGRAFIA ÓTICA

Inicialmente são definidas as estruturas dos contatos (áreas de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$) através de um processo de litografia ótica como o detalhado no apêndice A.2.

METALIZAÇÃO DO CONTATO

Uma estrutura $Ni/Au-Ge/Ni$ é crescida através do sistema de evaporação por feixe de elétrons, os parâmetros utilizados num dos processos de evapo-

A.3 Fabricação de Contatos Ôhmicos por RTA

ração são mostrados a seguir.

1. Níquel (Ni) - 100Å:
 - (a) Pressão inicial: 6×10^{-6} mbarr
 - (b) Corrente no filamento: 6.5 A
 - (c) Taxa de evaporação: ~ 1 Å/s
 - (d) Tempo de evaporação: 2 minutos e 50 segundos

2. Ouro-Germânio (Au-Ge) - 2000Å:
 - (a) Pressão inicial: 1.5×10^{-5} mbarr
 - (b) Corrente no filamento: 3 A
 - (c) Taxa de evaporação: 2.5-3.5 Å/s
 - (d) Tempo de evaporação: 11 minutos e 40 segundos

3. Níquel (Ni) - 400 Å:
 - (a) Pressão inicial: 1.3×10^{-5} mbarr
 - (b) Corrente no filamento: 7.0 A
 - (c) Taxa de evaporação: 1-2 Å/s
 - (d) Tempo de evaporação: 5 minutos e 10 segundos

DIFUSÃO DO GERMÂNIO

1. Aquecimento da amostra até 200 °C com uma taxa de 60 °C/s.
2. Manter temperatura de 200 °C por 10 segundos.
3. Aquecimento até 430 °C com uma taxa de 80 °C/s.
4. Manter temperatura de 430 °C por 20 segundos.
5. Resfriamento a temperatura ambiente.



Figura A.3: Sistema de “Reactive Ion Etching”.

A.4 Corrosão do PMMA por RIE

A.4.1 Reactive Ion Etching (RIE)

O sistema de *RIE* é de suma importância no processo de fabricação dos dispositivos eletrônicos que são mostrados no capítulo 4. Este constitui-se como uma alternativa muito viável aos processo de corrosão por via úmida. O *RIE* é um sistema de ataque químico por via seca que pode ser utilizado em diferentes substratos, por exemplo Arseneto de Gálio (*GaAs*), Germânio (*Ge*), e polímeros como PMMA (*polymethylmethacrylate*).

Para o caso da corrosão de substratos de *GaAs*, têm-se duas alternativas de sistemas de gás que podem ser utilizados. A primeira delas é o sistema de metano-hidrogênio (CH_4/H_2), conhecido por ser um sistema de corrosão lenta, mas com a desvantagem que pode criar resíduos de polímeros sobre a superfície do *GaAs* que podem causar níveis indesejáveis de contaminação na amostra. Embora este tipo de resíduos possam ser eliminados, é preciso um adequado processo de limpeza na amostra. Uma outra alternativa é o uso do gás freon-12, embora este sistema seja conhecido por produzir uma corrosão muito rápida e agressiva que pode gerar uma alta rugosidade no substrato. Assim, o uso de um determinado sistema deve ser adequado as necessidades e características da amostra que é utilizada.

A.4 Corrosão do PMMA por RIE

O processo de corrosão por *RIE* é também amplamente utilizado neste trabalho para o ataque de filmes de *PMMA*, na fabricação dos dispositivos capacitores sobre substratos de *GaAs* sendo este polímero utilizado como uma máscara litográfica em escala nanométrica. Neste caso, o gás utilizado na corrosão é o oxigênio (O_2). Resultados sobre este processo são descritos em detalhe no capítulo 4, enquanto que os parâmetros utilizados neste trabalho para a corrosão do PMMA são mostrados a seguir.

A utilização do sistema de RIE apresenta algumas desvantagens: alguns dos gases utilizados no processo de ataque podem ser bastante tóxicos ou corrosivos. Outro problema é a re-deposição de substâncias não voláteis na superfície da amostra. Embora os benefícios obtidos com esta técnica podem ser ainda maiores.

Através da corrosão por via seca pode-se evitar o manuseio de perigosos ácidos e solventes, é possível a obtenção de perfis de ataque tanto isotrópicos quanto anisotrópicos e existe menos “undercutting” do que no caso dos processos de corrosão por via úmida.

O sistema de corrosão por RIE funciona através da produção de um plasma conformado por um certo número de íons, elétrons, assim como moléculas neutras (não ionizadas). No processo um par ion-elétron é continuamente criado por ionização e destruído por recombinação.

Para a formação do plasma, primeiramente se aquece a câmara onde é gerado o vácuo. Posteriormente, o gás que será utilizado para a corrosão é colocado dentro da mesma. Uma fonte de radio frequência (RF) é utilizada para controlar as reações químicas. O sistema de RIE conta com dois eletrodos, um deles é energizado durante o processo e o outro, sobre o qual é colocada a amostra, se encontra aterrado. Aplicando energia de RF em um dos eletrodos, elétrons são acelerados aumentando também a sua energia cinética (energias típicas dos elétrons no plasma são da ordem de 2-8 eV).

Geralmente, o eletrodo energizado possui uma área muito menor do que aquela do eletrodo aterrado, produzindo uma tensão DC negativa muito grande na superfície deste último.

Os elétrons que são acelerados colidem com as moléculas neutras do gás que se encontram na câmara, de forma tal que ions e elétrons (além dos que já foram previamente acelerados) são produzidos. Quando um estado estacionário é atingido, isto é, quando a quantidade de ions gerados (ionização) é igual a quantidade de ions destruídos (recombinação) se diz que o plasma foi gerado.

Desta forma, a corrosão através do sistema de RIE é efetuada tanto por

processos químicos, já que os ions que são utilizados no processo reagem quimicamente com o material da amostra que esta sendo atacada, quanto por processos físicos, devido as colisões diretas entre estes ions as moléculas do material.

A.4.2 Parâmetros experimentais

Como mencionado antes, uma corrosão por via seca do PMMA é realizada através do sistema de RIE. A espessura do polímero é de $\sim 450 \text{ \AA}$ e gás utilizado neste caso particular é o oxigênio (O_2), os parâmetros são dados a seguir:

1. Fluxo de O_2 : 50 sccm (“Standard Cubic Centimeter per Minut”), onde “standard” corresponde a uma medição a 0°C e 760 torr de pressão.
2. Pressão de O_2 : 50 *mtorr*.
3. Potência: 80 *W*.
4. Tempo de corrosão: $\sim 2 \text{ min}$.

Apêndice B

Sistemas de Evaporação

B.1 Evaporação por Feixe de Elétrons

O princípio de funcionamento do processo de evaporação por feixe de elétrons é baseado na emissão destes elétrons por um filamento, estes elétrons são acelerados e focalizados utilizando um campo magnético. Este filamento é levado a altas temperaturas devido ao passo controlado de uma corrente elétrica através do mesmo.

Assim, os elétrons colidem diretamente em um alvo no qual encontra-se o material a ser evaporado. Este material atinge uma temperatura muito alta, iniciando desta forma o processo de evaporação. Assim, a corrente do filamento torna-se o parâmetro de controle de maior importância durante o processo de evaporação.

O sistema utilizado neste trabalho conta com duas bombas de vácuo, uma mecânica e outra turbo molecular, que permitem que o processo de evaporação seja iniciado a uma pressão da ordem de $\sim 10^{-6}$ mbarr. Esta pressão pode variar facilmente durante o processo de evaporação do material principalmente por causa da presença, dentro da câmara de evaporação, do mesmo material que está sendo evaporado.

Evidentemente, quanto menor seja a pressão (maior nível de vácuo) na qual é evaporado o material melhor será, em termos de aderência e rugosidade, a qualidade do mesmo. Desta forma, varias técnicas podem ser implementadas com a idéia de melhorar (diminuir) a pressão na câmara de evaporação, principalmente eliminando resíduos de água ou oxigênio dentro da mesma.

Incrementando a temperatura da câmara de evaporação ou através da evaporação de Titânio dentro da mesma, podem ser eliminados este tipo de resíduos.



Figura B.1: Sistema de “E-Beam” utilizado para os processos de evaporação.

Com este sistema se tem a disposição uma grande variedade de materiais tanto metálicos como dielétricos, com os quais é possível trabalhar. Os principais são: Alumínio (*Al*), Titânio (*Ti*), Ouro (*Au*), Níquel (*Ni*), Ouro-Germânio (*Au-Ge*), Cobre (*Cu*), Platina (*Pt*) e Silica (*SiO₂*). Cada material possui um determinado valor de temperatura na qual é produzida a sua evaporação e este valor de temperatura encontra-se associado a um dado valor de corrente elétrica no filamento.

Alguns valores típicos desta corrente elétrica no filamento são: *Au* (9-10 A), *Ni* (6 A), *Au-Ge* (2-3 A), *Ti* (4 A), entre outros, com os quais é possível obter taxas de evaporação da ordem de 1-3 Å/s. Parâmetros de evaporação para alguns de estes materiais são dados a seguir.

B.1.1 Parâmetros experimentais

METALIZAÇÃO DE TITÂNIO

B.2 Sistema de “Sputtering”

1. Pressão inicial: 2.2×10^{-6} mbarr
2. Corrente no filamento: 3.5 A
3. Taxa de evaporação: $\sim 2.5 \text{ \AA/s}$
4. Tempo de evaporação: 3 minutos e 10 segundos
5. Espessura: $\sim 400 \text{ \AA}$

METALIZAÇÃO DE OURO

1. Pressão inicial: 1.6×10^{-6} mbarr
2. Corrente no filamento: 9.5 A
3. Taxa de evaporação: $\sim 3.3 \text{ \AA/s}$
4. Tempo de evaporação: 11 minutos e 10 segundos
5. Espessura: $\sim 1400 \text{ \AA}$

B.2 Sistema de “Sputtering”

O “sputtering” é um sistema que opera no modo DC e que permite realizar processos de deposição de metais. Este possui um mecanismo de vácuo que é conformado por uma bomba mecânica e uma criogênica, o que possibilita a obtenção de um vácuo bastante alto, sendo que a pressão base é de $\sim 2 \times 10^{-7}$ mbarr.

Neste sistema, a evaporação do alvo (material a ser evaporado) é realizada através do ataque direto deste com um gás nobre, Argônio (Ar), de forma tal que se evita qualquer tipo de interação adicional entre o gás e o material do alvo. Este ataque desprende pequenas partículas de material do alvo que posteriormente serão depositadas no substrato desejado.

Para obter um processo de evaporação uniforme é importante controlar a pressão de gás que incide sobre o alvo, este controle é importante devido a que existe um intervalo de pressões de Ar ótimo dentro do qual deve-se trabalhar. Em nosso caso, a pressão de Ar utilizada (4.0×10^{-3} mbarr), é suficiente para obter ions de Ar com a energia necessária para desprender

as partículas de material do alvo e conseguir que estas alcancem o substrato que será metalizado, assim como para proteger o sistema de vácuo.

Estes ions são produzidos através de uma câmara de ionização localizada na parte superior do sistema de “*sputtering*”. O *Ar* é injetado nesta câmara e uma corrente é gerada em um filamento de tântalo localizado no interior da mesma. Assim, o fluxo de ions (plasma de *Ar*) é produzido e posteriormente direcionado e focalizado através de uma bobina até atingir o alvo.

O alvo não está localizado em uma posição fixa na parte inferior da câmara do sistema de *sputtering*, este realiza movimentos de translação de forma tal que o plasma de *Ar* incide sobre toda a superfície do mesmo produzindo um desgaste uniforme na sua superfície.

As amostras a serem metalizadas são colocadas em uma série de discos metálicos no interior da câmara, estes discos realizam movimentos circulares no interior da câmara e rotatórios em torno de si mesmos. Desta forma, um movimento de sistema planetário é simulado garantindo uma melhor homogeneidade do filme metalizado.

O processo de metalização pode ser interrompido através de um *shutter*, o qual realiza um movimento vertical para acima permitindo o passo livre das partículas de material, desde o alvo até o substrato que será metalizado, e para abaixo para proteger o alvo dentro da câmara e interromper o processo de deposição do material no substrato. Na figura B.2 mostra-se um diagrama do sistema onde são indicadas os componentes mais importantes do mesmo.

O sistema de *sputtering* utilizado permite a metalização de filmes uniformes com uma espessura mínima de até 100 Å. Quando as partículas do material depositam-se no substrato desejado, estas inicialmente coalescem formando pequenas ilhas de material e posteriormente estas formam um filme uniforme e homogêneo.

Neste trabalho, o sistema de “*sputtering*” é utilizado na evaporação de filmes de Níquel-Cromo (Ni-Cr) com espessuras de ~ 200 Å, para a etapa final da fabricação do dispositivo capacitor, como foi descrito no capítulo 4. Os parâmetros de controle deste processo de deposição são mostrados a seguir.

B.2.1 Parâmetros experimentais

EQUIPAMENTO:

Evaporadora tipo Sputtering DC

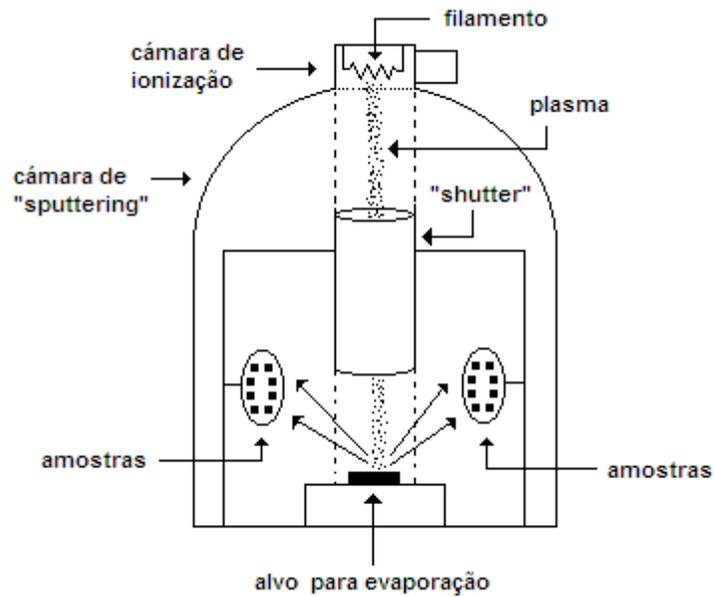


Figura B.2: Sistema de “sputtering” utilizado para evaporação de estruturas de Ni-Cr.

Balzers BA510

METALIZAÇÃO DO Ni-Cr

1. Pressão inicial: 4.0×10^{-7} mbarr
2. Pressão parcial de Ar: 4.0×10^{-3} mbarr
3. Corrente arco: 40.0 A
4. Tensão arco: 30.0 V
5. Corrente s: 0.4 A
6. Tensão s: 900 V
7. Taxa de deposição: 1.0 \AA/s
8. Tempo de evaporação: 3 minutos e 20 segundos
9. Espessura: 200 \AA

B.3 Sistema de Evaporação por MBE

A técnica de MBE consiste no crescimento de uma estrutura cristalina sobre um substrato também cristalino, de tal forma que a primeira siga a mesma orientação da segunda.

O processo é realizado em um ambiente de alto vácuo e com materiais de alta pureza para garantir a qualidade das estruturas crescidas. O crescimento do material se dá na superfície do substrato através de processos físicos e químicos complexos. Por exemplo a adsorção dos átomos e moléculas, migração superficial, incorporação dos átomos na rede cristalina e a dessorção térmica das espécies não incorporadas.

A deposição das espécies é realizada pela evaporação de um certo material de forma a direcionar o fluxo deste para o substrato, sendo este fluxo tão baixo que pode-se produzir taxas de crescimento menores que $1\mu\text{m/h}$. A evaporação dos elementos é feita, no caso do sistema utilizado, por evaporadores por feixe de elétrons (e-beams) e colimados pela própria fonte de evaporação, a qual funciona da seguinte forma: um filamento é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica e, através do efeito termoiônico, emite elétrons. Estes elétrons são atraídos pelo cadinho de grafite que está num potencial elevado ($>1000\text{V}$) e no qual está o material a ser evaporado. As colisões dos elétrons contra o cadinho fazem com que este seja aquecido e transmita o calor para o material nele contido até que haja evaporação (ou sublimação). A taxa de deposição é controlada pela potência fornecida à fonte e pode ser medida por um coletor de íons localizado na saída da fonte de evaporação pois uma fração constante das espécies evaporadas encontra-se no estado ionizado. Há também um termopar que monitora a temperatura da fonte, o que é importante para não danificá-la e para a estabilidade do feixe. O resfriamento é feito por circulação de água. O sistema de vácuo é garantido por uma bomba iônica e uma bomba de sublimação de titânio (Ti), além de um painel criogênico que pode ser preenchido com nitrogênio líquido (LN_2) durante a evaporação. Há, ainda, uma pré-câmara utilizada para a introdução de amostras através de um pré-vácuo, evitando a exposição da câmara principal à atmosfera. O pré-vácuo é garantido por uma bomba mecânica e uma turbomolecular.

Esta técnica foi utilizada neste trabalho para a evaporação de filmes finos de Germânio ($\sim 5\text{-}15\text{ nm}$ de espessura), necessários para a fabricação da estrutura de duas camadas utilizada como *resist* em escala nanométrica, descrita no capítulo 4 da tese. A seguir mostram-se os parâmetros de controle

B.3 Sistema de Evaporação por MBE

típicos do processo de evaporação por MBE, para o caso de Ge.

B.3.1 Parâmetros experimentais

1. Pressão inicial: 1.7×10^{-7} mbarr
2. Corrente do filamento: 5.16 A
3. Alta tensão: 1.4 kV
4. Corrente no cadinho: 44.0 A
5. Potência: 61.6 W
6. Pressão final: 2.1×10^{-7} mbarr
7. Taxa de deposição: 0.6 nm/min
8. Tempo de evaporação: 25 minutos
9. Espessura: ~ 15 nm

Apêndice C

Montagem experimental

C.1 Sistema Digital Instruments

C.1 Sistema Digital Instruments

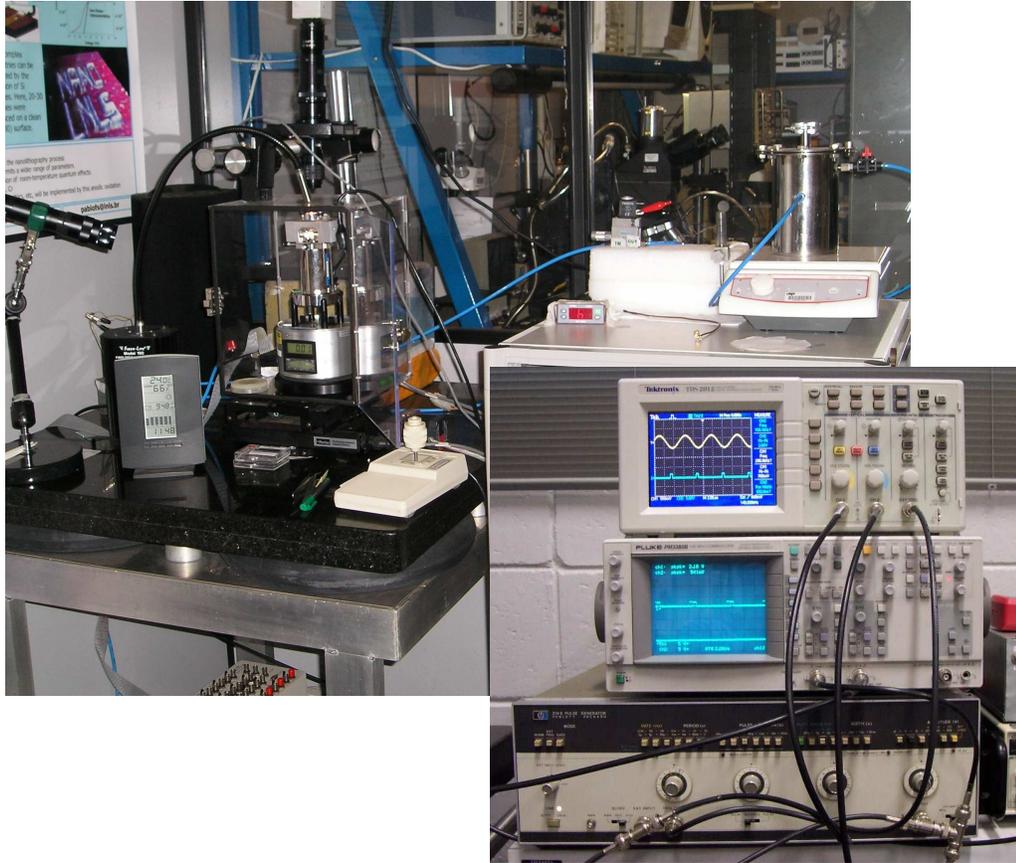


Figura C.1: Montagem experimental: sistema da Digital Inc, no detalhe se mostra o gerador dos pulsos aplicados na amostra assim como os sinais de oscilação da ponta e pulsos elétricos sincronizados.

Apêndice D

Montagem experimental

D.1 Sistema Solver-PRO

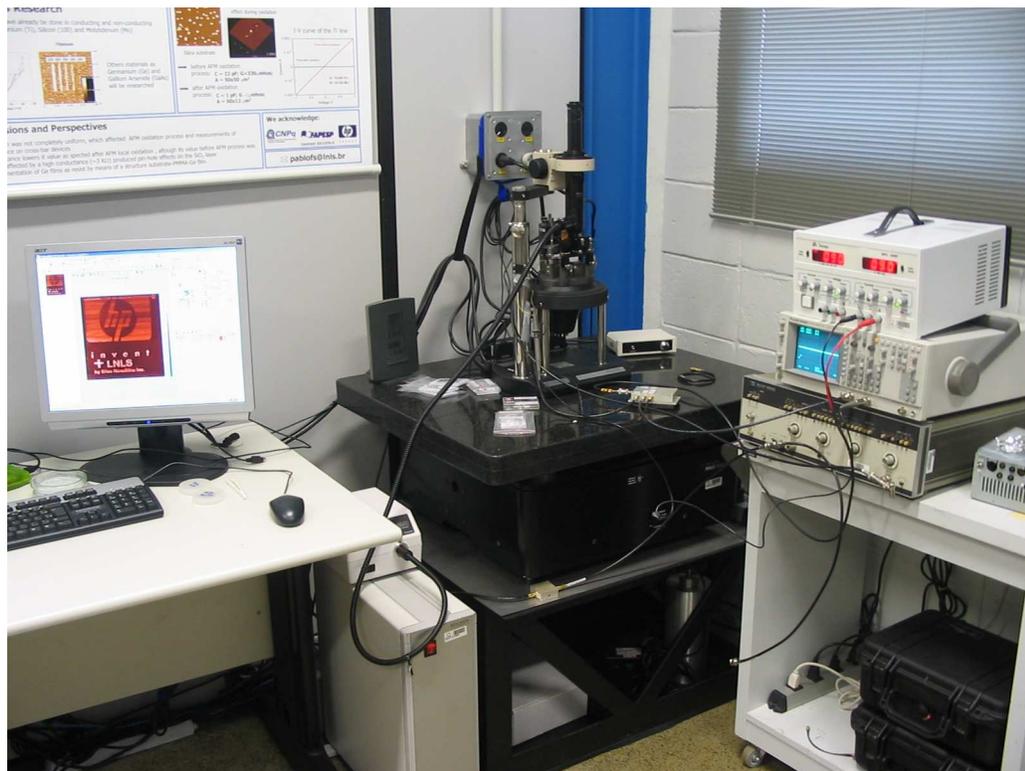


Figura D.1: Montagem experimental: sistema da NT-MDT.

Bibliografia

- [Adachi et al.] S. Adachi, K. Oe, J. Electrochem. Soc., vol. 130, no. 12, p. 2427, 1983
- [Avouris et al.] P. Avouris, T. Hertel, R. Martel, Appl. Phys. Lett., vol. 71, no. 2, p. 285, 1997
- [Binnig et al.] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Physical Review Letters, vol. 56, no. 9, p. 930, 1986
- [Bouchiat et al.] V. Bouchiat, M. Faucher, C. Thirion, W. Wernsdorfer, T. Fournier e B. Pannetier, Applied Physics Letters, vol. 79, p. 123, 2001
- [Chou et al.] S. Chou, P. Krauss e J. Renstrom, J.Vac.Sci.Technol.B, vol. 14, p. 4129, 1996
- [Digital Instruments.] Manual de operação do Microscópio de Força Atômica da Digital Instruments, Inc. “MultiMode Scanning Probe Microscope Instruction Manual”
- [Fuhrer Andreas.] A. Fuhrer, Diss. eth no. 15094, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich (2003)
- [García et al. (a)] R. García, A. San Paulo, Physical Review B., vol. 60, no. 7, p. 4961, 1999
- [García et al. (b)] M. Tello e R. García, Applied Physics Letters, vol. 79, p. 424, 2001
- [García et al. (c)] R. García, M. Calleja e H. Rohrer, Journal of Applied Physics, vol. 86, no. 4, p. 1898, 1999

BIBLIOGRAFIA

- [Gómez-Moñivas et al.] S. Gómez-Moñivas, J. J. Sáenz, M. Calleja e R. García, *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 5, p. 056101, 2003
- [Held Ryan.] R. Held, Diss. eth no. 13628, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich (2000)
- [Iida et al.] S. Iida, K. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 118, no. 5, p. 768,
- [Lee et al.] F.K. Lee, G.H. Wen, X.X. Zhang e O.K.C. Tsui, *J.Vac.Sci.Technol.B*, vol. 21, p. 162, 2003
- [Legrand et al.] B. Legrand, D. Deresmes e D. Stiévenard, *J.Vac.Sci.Technol.B*, vol. 20, p. 862, 2002
- [Notargiacomo et al.] A. Notargiacomo, V. Foglietti e F. Evangelisti, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, vol. 636, p. D9.29.1, 2001
- [Nonnenmacher et al.] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 25, p. 2921, 1991
- [Rolandi et al.] M. Rolandi, C.F. Quate e H. Dai, *Adv.Mater.*, vol. 14, p. 191, 2002
- [Snow et al.] E.S. Snow, P.M. Campbell e F.K. Perkins, *Proceedings of the IEEE*, vol. 85, p. 601, 1997
- [V. L. Mironov] V. L. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy* (The Russian Academy of Sciences Institute for Physics of Microstructures, Nizhniy Novgorod, 2004)
- [Zhuang et al.] L. Zhuang, W. Zhang, X. Sun e S. Chou, *J.Vac.Sci.Technol.B*, vol. 16, p. 3922, 1998