

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

RAFAEL HENRIQUES LONGARES

**Formação de estruturas submicrométricas auto-
organizadas de copolímeros sobre substratos sólidos e
aplicações em litografia**

São Carlos
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

RAFAEL HENRIQUES LONGARESI

**Formação de estruturas submicrométricas auto-
organizadas de copolímeros sobre substratos sólidos e
aplicações em litografia**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências e
Engenharia dos Materiais

Área de concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais
Orientador: Roberto Mendonça Faria

São Carlos
2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Longaresi, Rafael Henriques

“Formação de estruturas submicrométricas auto-organizadas de copolímeros sobre substratos sólidos e aplicações em litografia”. Rafael Henriques Longaresi; orientador Roberto Mendonça Faria.-- São Carlos, 2008.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia dos Materiais.- Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Páginas: 89

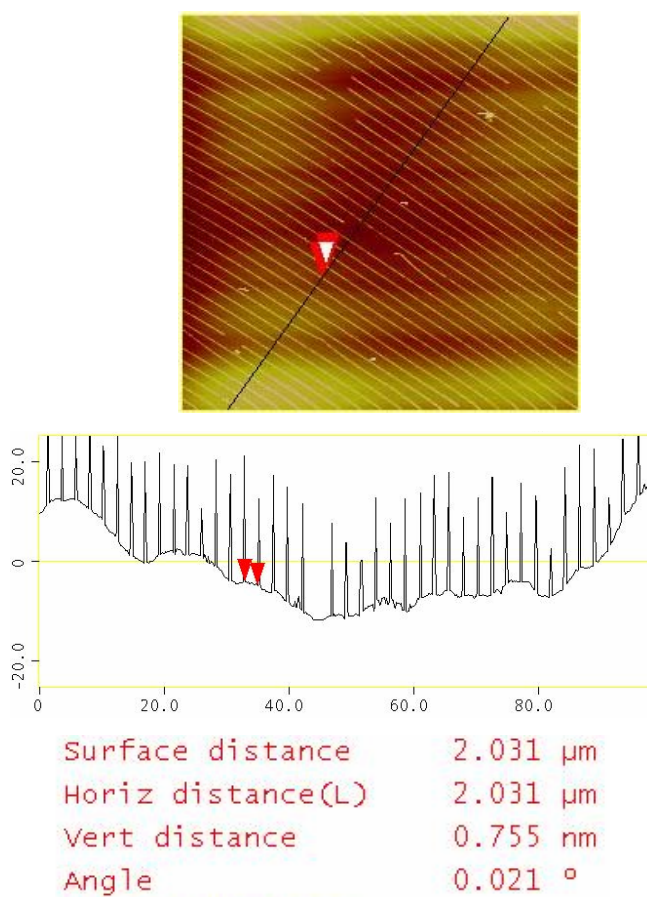
1. Copolímeros 2. Elastômero 3. Nanolitografia 4. Estruturas auto-organizadas. I. Título.

LONGARES, R.H., **Estudo de estruturas submicrométricas auto-organizadas de copolímero em bloco sob substratos sólidos e aplicações em litografia.**, 2008, 90 p., Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ERRATA

| Folha | Linha | Onde se lê | Leia-se |
|-------|-------|---------------------|-------------------|
| 56 | 5 | hexadimetilsiloxano | Hexadimetilsilano |

| Folha | Linha | Figura | Troca-se por |
|-------|-------|-----------------|---------------|
| 63 | 1 | Figura 4.2.6 b) | Figura abaixo |



Na página 73, a hexagonalidade nas simulações foram definidas como relatadas no artigo “*Characterizing polygonality in biological structures*” publicado em *Physical Review E*, 73, 011913, por Luciano da Fontoura Costa.

FOLHA DE APROVAÇÃO

À Paulo Roberto Longaresi e Elisabete Resano dos Santos Henriques, pai e mãe, cujo amor incondicional, me apoiou e encorajou nos momento mais difíceis deste e de muito outros projetos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto M. Faria pelo apoio, orientação, ensino e confiança no desenvolvimento do trabalho;

Ao Marcelo Assunção Pereira da Silva, pela caracterização das amostras na microscopia de força atômica e pelas discussões de idéias no desenvolvimento do trabalho;

Ao Antonio F. C. Carvalho, pela orientação e esclarecimento de dúvidas;

Aos Giovani Gozzi e Gregório Couto Faria, pelo incentivo e companheirismo;

Aos Níbio Mangerona, José Roberto Bertho e Ademir Soares, pelo suporte técnico;

À Michelle, que soube compreender a importância do trabalho e pelo apoio durante todo o tempo.

Aos amigos e professores do Grupo de Polímeros Bernhard Gross;

Aos companheiros de sala Rodrigo (Guidoval), Juliana Coatrini, Adriana Pavinato, Bruna Postacchini, André Brisolari, Edvaldo Queiroz, pela ajuda e apoio na escrita e desenvolvimento do trabalho;

A Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão de bolsa de mestrado;

Ao Instituto de Física de São Carlos pelo apoio financeiro para participação em congressos e eventos;

"Os princípios da física, pelo que eu posso perceber, não falam contra a possibilidade de manipular as coisas átomo por átomo. Não seria uma violação da lei; é algo que, teoricamente, pode ser feito mas que, na prática, nunca foi levado a cabo porque somos grandes demais"

Richard Feynman.

RESUMO

Processos de nanofabricação baseado na auto-montagem de estruturas de copolímeros em bloco tem se tornado importantes ferramentas na nanotecnologia devido a formação de estruturas altamente regulares e ordenadas. Nesse trabalho, apresentaremos resultados experimentais de estruturas sub-micrométricas do copolímero tribloco poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-poliestireno (SEBS), com 15:70:15 de taxa de peso com $M_w = 112.000 \text{ g mol}^{-1}$ e $M_w/M_n = 1,15$, que são formadas durante processos de evaporação de sua solução seguidas de *dewetting*. Foi observado nanoestruturas ordenadas na forma de tiras e pontos, fortemente dependentes da concentração polimérica da solução. Todo o processo engloba uma seqüência de eventos, envolvendo ondulações devido a fluxos termocapilares, *dewetting* e instabilidade de Rayleigh, assim como a contribuição da segregação de fase entre os componentes do copolímero. Imagens de AFM claramente mostram que a instabilidades das nanoestruturas formadas por tiras decaem em pontos. Também, o fenômeno da separação de microfase do copolímero em bloco desempenha um processo importante, estabelecendo a espessura da estrutura final. Modelos sub-micrométricos obtidos em silicone a partir das estruturas de SEBS mostram que esta é uma técnica promissora de litografia para a nanoeletrônica.

Palavras chave: Copolímeros, Elastômero, Nanolitografia, Estruturas auto-organizadas.

ABSTRACT

Nanofabrication processes based on self-assembling block copolymers are coming important tools in nanotechnology owing to its properties that provide high regular and ordered patterns. Here, we report experimental results, and a theoretical discussion, of self-organized submicrometric structures of a poly(styrene)-b-poly(ethene-co-butene-1)-b-poly(styrene) triblock copolymer (SEBS) - 15:70:15 weight ratio with $M_w = 112,000 \text{ g mol}^{-1}$ and $M_w/M_n = 1.15$ - which are formed during evaporation of its solution followed by dewetting process. We observed regular nanostructures with long-range order in the form of periodic ribbons and dots, which strongly depend on the critical polymer concentrations. The whole process comprised a sequence of events, involving undulations due to thermocapillary flow, dewetting and Rayleigh instability, as well as the contribution of phase segregation among the components of the copolymer. After the complete drying, two different patterns were observed: the parallel oriented ribbons and a hexagonal array of dots. AFM pictures clearly show that the instability of the ribbons decays into dots. Also, the microphase separation phenomenon of the block copolymer played an important role in this process, establishing the thickness of the final nanostructures. Submicrometric templates in silicone obtained from such structures shows that this is promising lithographic technique for nanoelectronics.

Keywords: Copolymer, Elastomer, Nanolithography, Self Organized Structures.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 - Diagrama representativo dos dois métodos atuais utilizados na produção de nanoestruturas.....22
- Figura 1.1.1 - Nanoestruturas copoliméricas. Em a) e b) estruturas de poliestireno-poli(etileno-buteno)-poliestireno (PS-PEB-PS) obtidas sobre substrato de mica; em c) morfologia giróide de poliestireno-poliisopreno (PS-PI) e; em d) estruturas de poliestireno-poli(óxido etileno) (PS-PEO).....25
- Figura 1.1.2 - Morfologias previstas através da Teoria do Campo Médio devido à segregação de fase provocada pelos diferentes blocos (segmentos moleculares) constituintes do copolímero. As fases acima rotuladas são: S (esferas, rede bcc), C (cilíndricas), G (giróides) e L (lamelas).....26
- Figura 2.1.1 - a) Foto do AFM mostrando suas partes: bloco óptico, scanner e a base; em b) figura representativa ^[03] nomeando cada componente do bloco óptico, scanner e da base.....32
- Figura 2.1.1.1 - Diagrama esquemático representando os componentes do bloco óptico do microscópio de força atômica. Figura esquemática retirada de [03].....33
- Figura 2.1.2.1 - Representação esquemática da trajetória do *tip* do AFM quando a amostra é varrida em duas dimensões. Durante o processo de formação da imagem, somente as linhas sólidas no trajeto de varredura são gravadas.....35
- Figura 2.1.3.1 - a) Ponta de prova responsável pela interação com a amostra composta de silício; b) *cantilever* composto com a ponta de prova em seu final.....36
- Figura 2.1.3.2 - Representação esquemática no modo no qual a geometria do *tip* pode influenciar na resolução da imagem.....37
- Figura 2.2.1 - Representação esquemática do modo de operação do *AFM* e aquisição de imagens.....39

| | |
|--|----|
| Figura 2.2.1.1 - Imagem da amostra de poli(estireno-(etileno-b-butileno)-estireno) depositado sobre substrato de grafite. Em a) a imagem de altura e em b) sua respectiva imagem de fase..... | 41 |
| Figura 3.1 - Gráfico representativo relativo aos avanços da fotolitografia na geração de padrões nanométricos. No gráfico, o eixo x representa a resolução máxima em que pode ser construído o padrão a partir da fonte de radiação UV (Ultraviolet) ou DUV (Deep Ultraviolet). Em parênteses, o comprimento de onda da fonte..... | 46 |
| Figura 3.1.1 - Processo de formação do molde elastomérico utilizado no processo μ CP e; representação do processo μ CP demonstrando os passos de impressão, e 1) etching e em 2) deposição..... | 50 |
| Figura 3.2.1 - Representação esquemática do processo de μ TM. Devido a deposição do filme residual, essa técnica possa necessitar de um passo adicional para a remoção desse filme..... | 52 |
| Figura 3.3.1 - Representação esquemática do processo de <i>MicroMolding in Capillaries</i> (MIMIC)..... | 54 |
| Figura 3.4.1 - Representação esquemática do processo de <i>Dip Pen Nanolithography</i> para impressão de padrões sob substratos sólidos..... | 56 |
| Figura 4.1.1 - Representação esquemática do processo de deposição do copolímero tribloco sobre substrato sólido..... | 60 |
| Figura 4.1.2 - Reprodução esquemática do processo utilizado na fabricação do molde em silicone..... | 61 |
| Figura 4.2.1 - Estruturas auto organizadas via processo de evaporação do solvente e <i>dewetting</i> , formando estruturas organizadas a) hexagonalmente e b) quadraticamente..... | 63 |
| Figura 4.2.2 - a) Imagem 10x10 μm com uma nanoestrutura ampliada em destaque (solução 0,1 g.l ⁻¹); b) Perfil traçado sob a nanoestrutura demonstrando seu diâmetro e altura..... | 64 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.2.3 - a) Imagem 20x20 μm com uma nanoestrutura ampliada em destaque (solução 0,125 g.l^{-1}); b) Perfil traçado sob a nanoestrutura demonstrando seu diâmetro e altura..... | 64 |
| Figura 4.2.4 - Simulação de uma rede 2D periódica sobre as nanoestruturas de SEBS..... | 65 |
| Figura 4.2.5 - a) Tiras uniformemente espaçadas sob substrato de mica; b) processo de formação de estruturas em forma de discos..... | 66 |
| Figura 4.2.6 - Perfil das estruturas paralelamente orientadas em forma de tiras. Em a) o perfil do diâmetro e altura com 783,13 e 20,671 nm, respectivamente; b) a distância periódica entre cada tira correspondendo a 3,281 μm | 67 |
| Figura 4.2.7 - Imagens de AFM 40x40 μm de nanoestruturas de SEBS sobre mica obtidas a partir de soluções de a) 0,15 g.l^{-1} ; b) 0,05 g.l^{-1} e; c) 0,01 g.l^{-1} | 68 |
| Figura 4.2.8 - Estruturas obtidas sob substrato de silício com soluções de a) 0,2 g.l^{-1} e b) 0,1 g.l^{-1} | 69 |
| Figura 4.2.9 - Estruturas sob substrato de vidro limpo pelo método RCA, utilizando concentração 0,2 g.l^{-1} | 69 |
| Figura 4.2.10 - Imagens de AFM 10x10 μm de estruturas de SEBS depositadas sob superfície de vidro hidrofóbica. Em a) estruturas formadas a partir de solução de 0,2 g.l^{-1} e b) 0,01 g.l^{-1} | 70 |
| Figura 4.2.11 - Estruturas depositadas sobre mica previamente clivadas em meio com a umidade controlada. Em a) a umidade do meio encontrava-se próximo de zero; em b) a 35% de umidade e em c) a 70%..... | 71 |
| Figura 4.2.12 - Molde de silicone produzido a partir das nanoestruturas de SEBS. Em a) imagem 20 x 20 μm e; em b) a mesma imagem em uma representação 3D..... | 72 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.2.13 - Imagem 80 x 80 μm do molde, confirmando em uma escala maior o ordenamento e periodicidade da cópia das nanoestruturas..... | 73 |
| Figura 4.2.14 - Análise do perfil das nanoestruturas copiadas em molde de silicone. Em a) o zoom da nanoestrutura analisada; b) o perfil da estrutura copiada representando os valores do seu diâmetro e profundidade e; em c) o espaçamento entre as nanoestruturas copiadas..... | 74 |
| Figura 4.2.15 - Replica das nanoestruturas obtidas a partir de uma resina. Em a) imagem 40 x 40 μm e em b) imagem 3D da replica..... | 75 |
| Figura 4.2.16 - Análise do perfil das estruturas da replica com diâmetro de 570,84 nm e 21,314 nm de altura..... | 76 |
| Figura 4.3.1 - Em a) amostra apresentada na Figura 2.1b) com seu respectivo grau de ordenamento baseado na conformação hexagonal, representado pela parte b)..... | 77 |
| Figura 4.3.2 - Em a) amostra apresentada na Figura 2.1a) com seu respectivo grau de ordenamento baseado na conformação hexagonal, representado pela parte b)..... | 78 |
| Figura 4.3.3 - Em a) amostra apresentada na Figura 2.13 com seu respectivo grau de ordenamento baseado na conformação hexagonal, representado pela parte b); em c) e d) imagem com zoom e sua respectiva análise..... | 79 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 4.2.1 - Comparação do tamanho das estruturas obtidas em cada processo..... | 76 |
|---|----|

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|---------|---|
| SEBS | poli(estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno) |
| PS-PI | poli(estireno-b-isopreno) |
| PS-PEO | poli(estireno-b-óxido de etileno) |
| PS-P2VP | poli(estireno-b-2vinilpiridina) |
| PDMS | poli-dimetilsiloxano |
| SPM | Scanning Probe Microscopy |
| STM | Scanning Tunneling Microscopy |
| AFM | Atomic Force Microscopy |
| MFM | Magnetic Force Microscopy |
| EFM | Eletrostatic Force Microscopy |
| LFM | Lateral Force Microscopy |
| SEFM | Scanning Electrostatic Force Microscopy |
| SFAM | Scanning Force Acoustic Microscopy |
| SMM | Scanning Magnetic Microscopy |
| EUV | Extreme Ultraviolet |
| FIB | Focused Ion Beam |
| μCP | Microcontact Printing |
| REM | Replica Molding |
| μTM | Microtransfer Molding |
| MIMIC | Micromolding in Capillaries |
| SAMIM | Solvent-Assisted Micromolding |

| | |
|-----------|---|
| DPN | Dip Pen Nanolithography |
| SAMs | Self Assembled Monolayers |
| OFETS | Organic Field Effect Transistors |
| PEDOT-PSS | poli(3,4-etilenodioxotiofeno)-poli(estireno sulfonado) |
| MEH-PPV | poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno) |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. Introdução..... | 19 |
| 1.1 Copolímeros em bloco..... | 24 |
| 1.2 Descrição e objetivos..... | 30 |
| 2. Microscopia de Força Atômica..... | 31 |
| 2.1 Componentes do <i>AFM</i> | 32 |
| 2.1.1 Bloco óptico..... | 33 |
| 2.1.2 Scanner ou piezoelétrico de varredura..... | 34 |
| 2.1.3 Ponta de prova..... | 35 |
| 2.2 Funcionamento do <i>AFM</i> | 37 |
| 2.2.1 Modo de contato intermitente (<i>Tapping Mode</i>)..... | 39 |
| 2.2.2 Modo contato..... | 42 |
| 3. Nanolitografia..... | 44 |
| 3.1 Microcontact Printing (μ CP)..... | 48 |
| 3.2 Microtransfer Molding (μ TM)..... | 51 |
| 3.3 Micromolding in Capillaries (MIMIC)..... | 53 |
| 3.4 Dip Pen Nanolithography..... | 55 |
| 4. Resultado Experimental..... | 59 |
| 4.1 Preparação de amostras..... | 59 |
| 4.2 Caracterização por microscopia de força atômica | 62 |
| 4.3 Análise da hexagonalidade..... | 77 |
| 5. Conclusões..... | 81 |
| 6. Referências..... | 84 |

1. Introdução

O crescente desenvolvimento tecnológico aliado à competitividade industrial têm sido um dos fatores responsáveis pela produção de dispositivos cada vez menores, mais rápidos e com menor consumo de energia e maior eficiência. Estabelecida em 1965 por Gordon Moore, fundador da Intel, a Lei de Moore previa que o número de transistores em um circuito integrado dobraria a cada 18-24 meses ^[1]. Durante as últimas três décadas, muitas tendências encontradas atualmente na indústria semicondutora seguiram esta lei graças ao contínuo desenvolvimento no campo da litografia que permitiu a redução de padrões por um fator de aproximadamente de uma metade a cada três anos. Essa contínua redução de padrões para o desenvolvimento de novos dispositivos fez surgir a necessidade de se buscar novos materiais com propriedades diferenciadas que pudessem ser manipulados em escalas cada vez menores, dando ênfase cada vez mais ao estudo de fenômenos e manipulação de materiais em escalas atômicas, moleculares e macromoleculares, cujas propriedades diferem significativamente daqueles em escala macroscópica.

A essa nova área de estudo dos materiais, nominalmente a nanociência, é que vem sendo atribuída a tarefa de novas descobertas de materiais nanoestruturados e de materiais ou sistemas em escalas de tamanho reduzidas abaixo dos 100 nm. Nesse domínio, novos efeitos são levados em conta, mudando drasticamente as propriedades do material ou sistema quando comparado com seu tamanho macro. Dois principais fatores podem causar as propriedades dos nanomateriais diferirem significativamente dos outros materiais: o aumento relativo na área superficial e, os

efeitos quânticos. Quando uma partícula diminui em tamanho, uma proporção maior de átomos é encontrada em sua superfície quando comparado com seu interior. Por exemplo, uma partícula de 30 nm possui cerca de 5% de seus átomos na superfície, em 10 nm temos 20% de seus átomos e a 3 nm cerca de 50% de seus átomos. Assim, uma nanopartícula possui uma área superficial muito maior por unidade de massa quando comparada com partículas maiores. Esse fato, por exemplo, é de extrema importância em reações químicas catalíticas que ocorrem em superfícies, significando que uma dada massa de um material em forma nanoparticulado será muito mais reativa do que a mesma massa do material feita de partículas maiores. Para sólidos cristalinos, quando o tamanho de seus componentes estruturais diminui, ocorre um aumento na área interfacial dentro do material, afetando enormemente suas propriedades mecânicas e elétricas. Como muitas ligas são feitas de grãos cristalinos, a diminuição no tamanho desses grãos aumentaria sua resistência mecânica provocado pelo aumento no contorno de grãos do material, o que diminuiria ou atrasaria a propagação de defeitos quando o material é tensionado.

Podemos categorizar os nanomateriais como sendo aqueles que possuem pelo menos uma estrutura com dimensão menor ou igual a 100 nm ^[2]. Podemos encontrar materiais que tenha apenas uma dimensão nessa escala nano (com as outras duas dimensões estendidas) como por exemplo os filmes finos; materiais com duas dimensões na escala nano (e estendida em uma dimensão), onde encontramos os nanotubos e nanofios; e materiais com as três dimensões na escala nano, como o caso das nanopartículas encontradas em colóides, precipitados e pontos quânticos. Dentre os materiais encontrados nesse campo de pesquisa, podemos destacar os copolímeros em bloco, utilizados na fabricação de nanoestruturas para padronização de superfícies ^[3-5], eletrodos ^[6,7], e também em dispositivos para entrega de droga no organismo ^[8]; nanotubos de carbono, usados em diversas áreas, tais como, na eletrônica ^[9-14], armazenagem de gás ^[15-17], funcionalização de *tips* na microscopia de força atômica ^[18-21], entre outras ^[22-24]; óxido

de metais, tendo aplicações na síntese de nanoparticulas [25-27], nanofios [28,29], nanobastonetes [30-32] e fabricação de sensores [33] e; proteínas, encontrando uso na funcionalização de superfícies [34], imobilização de proteínas [34], nanofibras [35] e biosensores [36].

A produção desses materiais, em termos de qualidade, velocidade e custo de produção, com características nanométricas tem sido desenvolvida tanto no meio acadêmico quanto no meio industrial, basicamente por dois métodos: “*Bottom-up*” e o “*Top-down*”. Atualmente, o limite de cada método, em termos de tamanho e qualidade que se pode ser obtida, começou a sofrer um processo de convergência onde ambos os métodos podem ser empregados resultando no que se denomina de método híbrido *Bottom-up/Top-down*. Esses dois processos partem de princípios diferentes, onde no primeiro, a partir de nanoestruturas se obtém um sistema macro caracterizado pelos componentes nanoestruturais, enquanto que no segundo, se parte de um sistema macro para a produção tipicamente de nanoestruturas. Na Figura 1.1, está representado esquematicamente os dois métodos com suas respectivas aplicações.

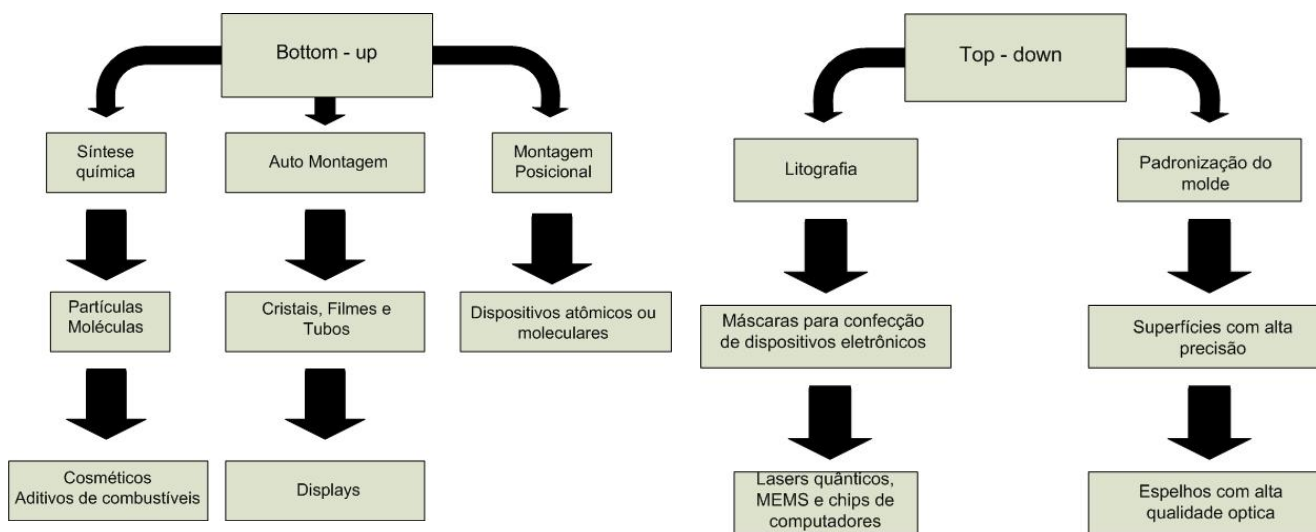


Figura 1.1 - Diagrama representativo dos dois métodos atuais utilizados na produção de nanoestruturas.

O método “Bottom-up” é caracterizado pela produção de estruturas átomos por átomos ou moléculas por moléculas. A grande variedade de métodos para alcançar essa meta, pode ser dividida em três categorias, como demonstrada na Figura 01: síntese química, a automontagem e a montagem posicional. Dentre essas categorias, a montagem posicional é a única técnica na qual átomos e moléculas podem ser deliberadamente colocados um a um usando o SPM (*Scanning Probe Microscopy*) como ferramenta. A produção de partículas ou moléculas é feita através da síntese química, tendo como grande utilização as nanopartículas de óxidos de metais, tais como, dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de alumínio, óxido de ferro e zircônio na indústria semicondutora e também na medicina. O processo de automontagem baseia-se na auto-organização de átomos e moléculas em estruturas ordenadas em escala nanométrica através de interações físicas ou químicas. É por meio dessa técnica que filmes finos composto de diferentes moléculas são estabelecidos sob substratos sólidos.

A produção “*Top-down*” inicia-se com um grande pedaço do material e através de processos químicos ou físicos, tais como *etching*, se obtém uma nanoestrutura através da remoção do material. Isso pode ser obtido através do uso de técnicas precisas de engenharia e da litografia, na qual se têm obtido padrões cada vez menores durante as últimas décadas, como será dito no Capítulo 3 referente à nanolitografia.

Baseado nas técnicas discutidas acima, enormes avanços tem sido feito na compreensão e produção dos materiais e suas diversas aplicações. A utilização desses materiais tem encontrado enorme aplicabilidade em diversas áreas, como já dito anteriormente, tendo como grandes representantes os bem conhecidos nanotubos de carbono, nanopartículas de óxido de metais e copolímeros em bloco. A potencial aplicabilidade desses materiais pode ser expressa através de recentes trabalhos nas áreas de fármacos, sensores e semicondutores atuando como mecanismos de liberação de drogas no organismo, na produção de nanofios e nanobastonetes e, na melhora

das propriedades elétricas respectivamente. *Claire et al* utilizou nanocascas de ouro, sendo esta composta de um núcleo de sílica coberta por uma fina camada de ouro, como uma forma de tratamento de tumores. As nanopartículas eram absorvidas para dentro do tumor, explorando o efeito do aumento da permeabilidade e retenção das áreas afetadas, e iluminando a região com infravermelho próximo (*NIR – Near InfraRed*), região de absorção da nanocasca de ouro, demonstrou-se a possível morte do tumor ^[37]. *Jensen et al* demonstrou a construção de um nanorádio construído a partir de um único nanotubo de carbono montado sobre um eletrodo próximo a um contra eletrodo, e estes ligados a uma fonte dc de voltagem ^[38]. Esse nanotubo servia simultaneamente como todos os componentes do rádio: a antena, o filtro de passagem de banda, o amplificador e o desmodulador.

Dos materiais listados no parágrafo acima, são dos copolímeros em bloco juntamente com os nanotubos de carbono o crescente interesse entre teóricos e experimentais durante a última década. Esses materiais têm sido de grande atrativo devido a sua capacidade de formação de estruturas organizadas na escala micro e nano que podem ser aplicada em diversas áreas, como já mencionado, em processos litográficos para padronização de superfícies e eletrodos, síntese de nanopartículas, como mecanismos de liberação de drogas, fabricação de nanofios, etc. Devido a sua atual importância, mencionaremos seus principais conceitos básicos, mencionando os tipos e formas morfológicas que estes podem se apresentar.

1.1 Copolímeros em Bloco

Devido à incompatibilidade física e química existente entre os diferentes blocos constituintes desses copolímeros, esses materiais tendem a se auto-organizarem em uma

variedade de nanoestruturas ordenadas através da segregação de fase, como demonstrado na Figura 1.1.1, sendo este processo dependente do número de diferentes blocos constituintes assim como o modo nos quais esses blocos são ligados (linear, ramificado ou cíclico); essas estruturas podem ter dimensões de algumas dezenas a centenas de nanômetros.

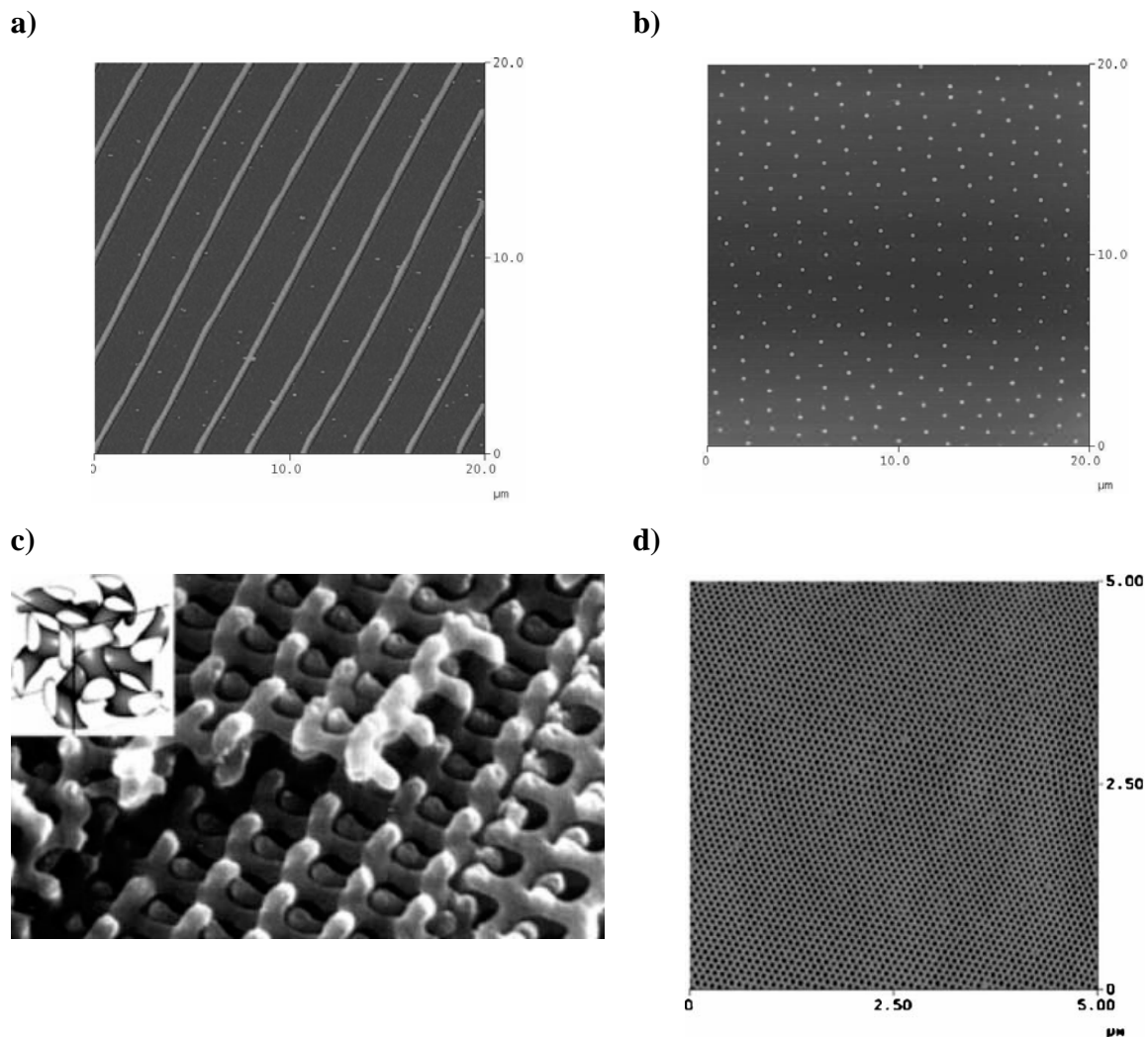


Figura 1.1.1 - Nanoestruturas copoliméricas. Em a) e b) estruturas de poliestireno-poli(etileno-buteno)-poliestireno (PS-PEB-PS) obtidas sobre substrato de mica; em c) morfologia giróide de poliestireno-poliisopreno (PS-PI) e; em d) estruturas de poliestireno-poli(óxido etileno) (PS-PEO) ^[50].

Os copolímeros em blocos podem ser constituídos de diversas maneiras. Podem ser di-, tri- ou multibloco, sendo estes blocos covalentemente ligados uns aos outros formando uma

macromolécula. Pela natureza de suas interações, eles ainda podem ser categorizados como copolímeros em bloco *coil-coil*, *rod-coil*, *semicristalino-coil* e anfifílico, caracterizando a rigidez de cada bloco constituinte. Essas variedades de sistemas copoliméricos podem se auto-organizar formando uma variedade de diferentes microfases mostrando diferentes comportamentos de fase no estado de *bulk*, solução e filmes finos. No estado de *bulk*, encontram-se padrões nanoestruturais com morfologias uniformes em formas de cilindros, esferas, lamelas assim como estruturas bicontínuas complexas (giróides), como demonstrado na Figura 1.1.2 abaixo.

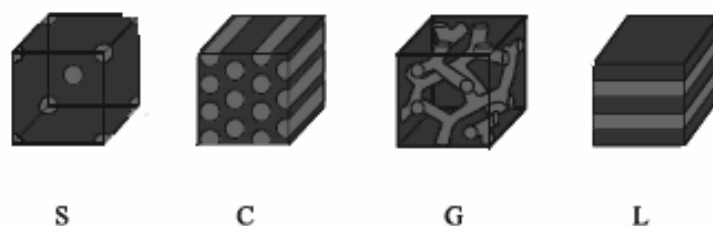


Figura 1.1.2 - Morfologias previstas através da Teoria do Campo Médio devido à segregação de fase provocada pelos diferentes blocos (segmentos moleculares) constituintes do copolímero. As fases acima rotuladas são: S (esferas, rede bcc), C (cilíndricas), G (giróides) e L (lamelas) ^[50].

No estado de *bulk*, o comportamento de fase dos copolímeros em bloco composto de cadeias flexíveis (*coil*) é governado primeiramente pela repulsão mútua entre os blocos quimicamente incompatíveis e dissimilares. Nos copolímeros di-bloco (AB) do tipo *coil-coil*, o diagrama de fase é determinado por três fatores independentes: o peso molecular (determinando o tamanho do microdomínio dos copolímeros), a composição do bloco, e o grau de incompatibilidade expressa através do parâmetro de Flory-Huggins χ . De acordo com a teoria do campo médio (*MFT – Mean Field Theory*) ^[39] o comportamento de fase desses copolímeros di-

bloco, é dependente do fator de interação entre os segmentos do copolímero, χ , do grau de polimerização, N , e da composição, ϕ , com o produto $N\chi$ determinando o grau da segregação. No caso de $N\chi < 10$, chamado de limite de baixa segregação, o sistema é governado por termos entrópicos, resultando em fase desordenada. Quando $N\chi > 10$, chamado de limite de forte segregação, os termos entálpicos dominam, causando uma transição ordem-desordem onde os diferentes segmentos segregam-se em uma variedade de estruturas periodicamente ordenadas. Para os copolímeros tri-bloco (ABA), o estudo do comportamento de fase ^[40] é realizado através da introdução de um parâmetro de assimetria, τ , que relaciona o número de segmentos do bloco mais curto, $\tau \phi_A N$, com o bloco mais longo A, $(1 - \tau) \phi_A N$, onde $0 \leq \tau \leq \frac{1}{2}$, com os casos limites de $\tau = 0$ para copolímeros di-bloco e $\tau = \frac{1}{2}$ para os copolímeros tri-bloco simétricos.

Adicionalmente aos fatores acima mencionados, quando se trata de filmes finos de copolímeros em bloco, dois fatores devem ser incluídos no estudo do comportamento de fase: as energias superficial/interfacial assim como relação entre a espessura do filme t e o período natural L_0 das estruturas separadas na microfase ^[41,42]. Esses dois fatores adicionais foram responsáveis por diversos estudos teóricos e experimentais feitos de modo a descrever o comportamento de fase dos filmes finos de copolímeros em bloco ^[42]. Através de simulações teóricas empregadas no estudo da estabilidade/instabilidade de filmes finos poliméricos e copoliméricos, foi demonstrado que o balanço energético entre as energias superficial/interfacial é responsável pela formação de estruturas ordenadas/desordenadas através de processos de *dewetting* do filme fino ou por nucleação do filme ^[43-47].

A formação de estruturas auto-organizadas e sub-micrométricas através da segregação de fase desses materiais possibilitou grandes avanços na nanofabricação de padrões ou moldes, sendo aplicados na produção de nanofios ^[48], padronização de superfícies ^[3-5] e também na fabricação de nanodispositivos poliméricos ^[49]. A utilização otimizada desses padrões

nanoscópicos necessita de um completo controle espacial e orientacional dos microdomínios gerados na segregação de fase dos copolímeros. Entretanto os microdomínios no estado de *bulk* possuem partículas na escala sub-micrométrica com orientação randômica, e para filmes finos de copolímeros em bloco, a orientação natural de seus domínios geralmente não são desejáveis na nanofabricação. Diante disso, várias estratégias têm sido empregada para induzir orientações sobre grandes áreas dos microdomínios dos copolímeros em bloco ^[50].

No estado de *bulk*, orientações de longa ordem dos copolímeros em bloco geralmente são obtidas por cisalhamento mecânico ^[51], compressão ^[52], aplicação de gradientes de temperatura ^[53] e alongamento dos copolímeros, fazendo com que seja favorecida a orientação de certos domínios ^[50]. Para filmes finos de copolímeros em bloco, três diferentes estratégias geralmente são aplicadas, todas baseadas nas variáveis de espessura e interações superfície/interface, sendo estas: *i*) controle da topografia do substrato e desta forma, a espessura do filme; *ii*) modificação química da superfície para mudar as interações substrato-copolímero, e; *iii*) aplicação de campos externos (elétrico, térmico, solidificação eutética, cristalização, evaporação do solvente, etc).

Para o controle da espessura do filme através das condições *i*), *ii*) e *iii*) acima descrita, duas condições de contorno são utilizadas considerando a simetria do sistema referente às condições energéticas impostas por ele. Na primeira, sobre condições de contorno simétricas, considera-se que as energias impostas ambos pela superfície e interface do filme sejam iguais, sendo assim simétricas, por exemplo, um filme confinado entre dois substratos idênticos; e na segunda, consideram-se condições de contorno assimétricas, ou seja, a superfície/interface do filme fino possui diferentes energias. Aplicando essas condições, *Heier* e *Kramer* mostraram diferentes domínios estruturais do copolímero dibloco poliestireno-b-poli2vinilpiridina (PS-P2VP) sobre superfície de ouro modificada com dois diferentes tipos de monocamadas automontadas de tiol ^[54]. A superfície de ouro contendo áreas terminadas com $-H_3C$ e $-OH$, com

diferentes energias superficiais, portanto, mostrou um completo ordenamento lamelar paralelo ao substrato nas áreas terminadas em $-OH$ enquanto que nas monocamadas terminadas em $-H_3C$ houve um ordenamento perpendicular à superfície das lamelas. Utilizando a ação de campos externos no ordenamento das microestruturas, *Russell* demonstrou que a evaporação de solvente atua como um forte campo orientacional ^[55], pois a forte repulsão entre os copolímeros em bloco combinado com a direcionalidade da evaporação do solvente, onde o ordenamento se inicia na superfície do filme e se propaga por todo o filme, conduz a um alto ordenamento dos domínios livre de defeitos.

Com o advento desses novos materiais, técnicas microscópicas de alta resolução têm sido empregadas para visualização e caracterização das estruturas sub-micrométricas encontradas nos novos materiais, conhecidas por microscopia de ponta de prova (*SPM – Scanning Probe Microscopes*). Essas técnicas surgiram como novas ferramentas para visualização com precisão suficiente capaz de distinguir um único átomo. Primeiramente havia duas dessas técnicas – a Microscopia por Tunelamento (*STM – Scanning Tunneling Microscopy*) e a Microscopia de Força Atômica (*AFM – Atomic Force Microscopy*). O funcionamento do *STM* se baseia no tunelamento do elétron entre o *tip* e a amostra, enquanto que o *AFM* depende da força atuando no *tip* quando ele é colocado próximo à amostra. O funcionamento do *AFM* será tratado com maiores detalhes no Capítulo 2. Outras técnicas surgiram rapidamente nesse campo, entre elas, a Microscopia de Força Magnética (*MFM – Magnetic Force Microscopy*) e a Microscopia de Força Eletrostática (*EFM – Electrostatic Force Microscopy*), dentre outras ^[56]. Atualmente, técnicas microscópicas tais como o *AFM* e a microscopia por feixe de elétrons têm sido empregados não apenas na caracterização desses materiais, mas também na produção de nanoestruturas, como já foram demonstradas pela técnica de *dip-pen nanolithography*, tratada no capítulo Nanolitografia deste trabalho e na padronização de máscaras via litografia de feixe de elétrons.

1.2 Descrição e Objetivos

Esta dissertação apresentará nos próximos capítulos além deste, assuntos que nos motivaram na realização deste trabalho, onde através da obtenção de estruturas auto-organizadas copoliméricas do copolímero tribloco poliestireno-poli(etileno-buteno)-poliestireno partimos para um processo litográfico em escala sub-micrométrica visando a aplicabilidade desses padrões como moldes de padronização aplicadas na indústria de dispositivos eletrônicos. Para tanto, foi estudado e compreendido o funcionamento da microscopia de força atômica (Capítulo 2), ferramenta fundamental para a caracterização de nosso sistema através de imagens no modo intermitente e, a compreensão do sistema constituído pelo copolímero, como já introduzido nesse capítulo. No Capítulo 3, discorreremos sobre as atuais técnicas de nanolitografia baseada geralmente na produção de moldes padrão em silicone, nominalmente *soft-lithography*, com menção a suas aplicações atuais. Por fim, apresentaremos os resultados que caracterizaram nossas nanoestruturas copoliméricas via microscopia de força atômica, bem como a caracterização do processo de *soft-lithography* com a produção do molde elastomérico como cópia das nanoestruturas com o decorrente processo de replicagem.

2. Microscopia de Força Atômica

Desenvolvido em 1981 por Dr. Gerd Binnig e colaboradores no Laboratório de Pesquisa de Zurique da IBM, Suíça, o microscópio de tunelamento (*STM – Scanning Tunneling Microscopy*) foi a primeira ferramenta criada capaz de obter imagens em escala atômica tri-dimensional de superfícies sólidas eletricamente condutoras ^[56]. Baseado no modelo do *STM*, anos mais tarde, em 1984, Binnig desenvolveu o Microscópio de Força Atômica (*AFM – Atomic Force Microscopy*) para medir forças ultra pequenas (da ordem de 1 nN) existente entre o *tip* do *AFM* e a superfície da amostra ^[57]. Desde então, o *AFM* têm se tornado uma importante ferramenta para estudos topográficos em escala atômica de superfícies de sólidos isolantes ou condutores, contrariamente do *STM*. Essas duas técnicas microscópicas deram início a uma gama de técnicas microscópicas denominados por microscopia de ponta de prova (*SPM – Scanning Probe Microscopy*), sendo desenvolvidos para diferentes aplicações de interesse acadêmico e industrial. Dentre os mencionado *STM* e *AFM*, temos ainda: Microscopia de Força Lateral (*LFM – Lateral Force Microscopy*), Microscopia de Força Eletrostática (*SEFM - Scanning Electrostatic Force Microscopy*), Microscopia de Força Acústica (*SFAM - Scanning Force Acoustic Microscopy*), Microscopia de Força Magnética (*SMM – Scanning Magnetic Microscopy*), entre outros.

Na continuidade deste capítulo, serão apresentadas as características de funcionamento do *AFM* em seu modo contato e contato intermitente de medida e seus componentes na qual o *AFM* é montado (bloco óptico, *tips*, scanner, interface microscópio/software, etc.).

2.1 Componentes do *AFM*

O *AFM* é composto por três partes principais, como demonstrado na Figura 2.1.1: o bloco óptico, um scanner contendo um cristal piezoelétrico e a base, suportando o bloco óptico, o scanner e circuitos para a deflexão do sinal. O *AFM* utilizado nesse trabalho, em específico, é o NanoScope III produzido pela *Digital Instruments Inc.*

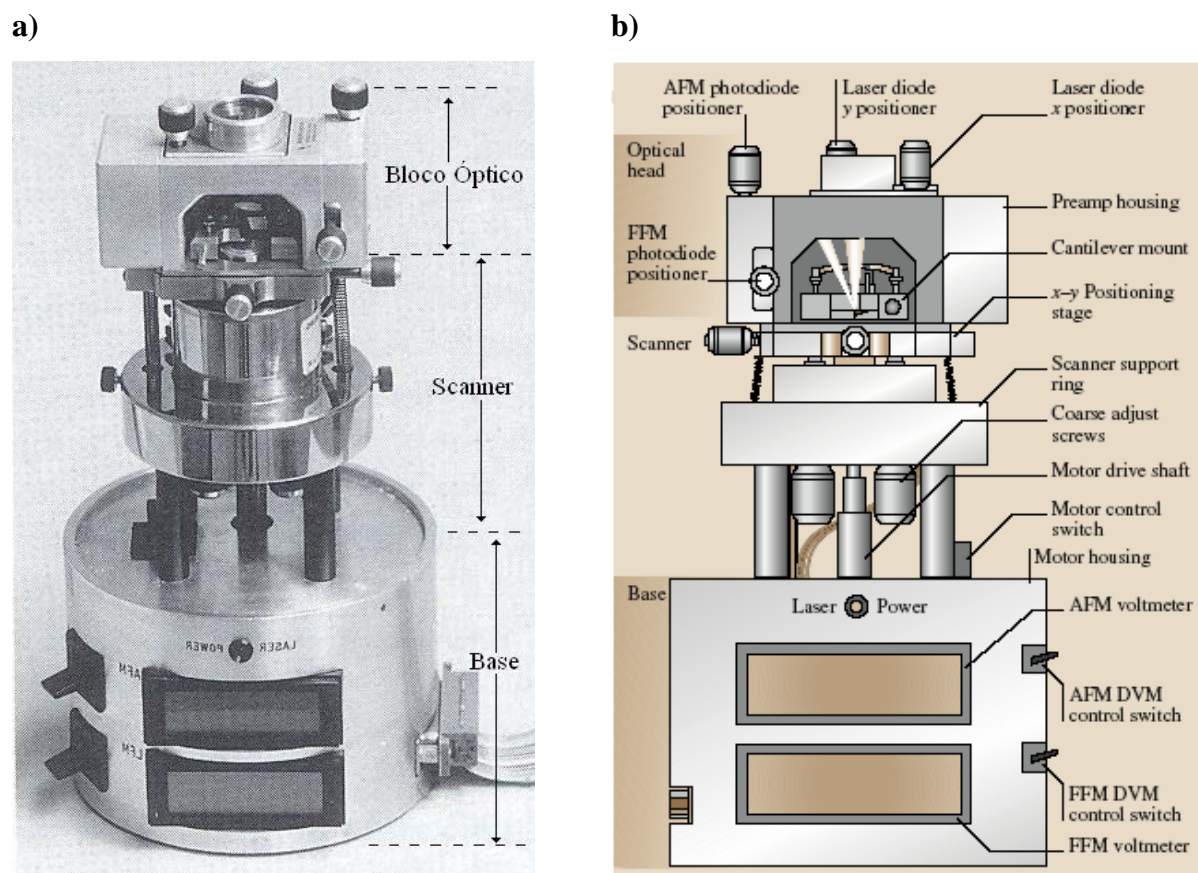


Figura 2.1.1 - a) Foto do AFM mostrando suas partes: bloco óptico, scanner e a base; em b) figura representativa [58] nomeando cada componente do bloco óptico, scanner e da base.

2.1.1 Bloco Óptico

O bloco óptico é uma das partes mais importantes do *AFM*. O bloco óptico consiste de uma janela de abertura no topo, onde a objetiva do microscópio é inserido, um laser de diodo, espelhos, lentes para focagem do feixe, fotodetector e manípulos de ajuste do laser na direção -X e -Y, como demonstrado nas Figuras 2.1.1b) e 2.1.1.1 O microscópio óptico ligado à janela de abertura permite observar o *cantilever* para o alinhamento do feixe de laser e para o posicionamento do *tip* sobre as áreas de interesse da amostra.

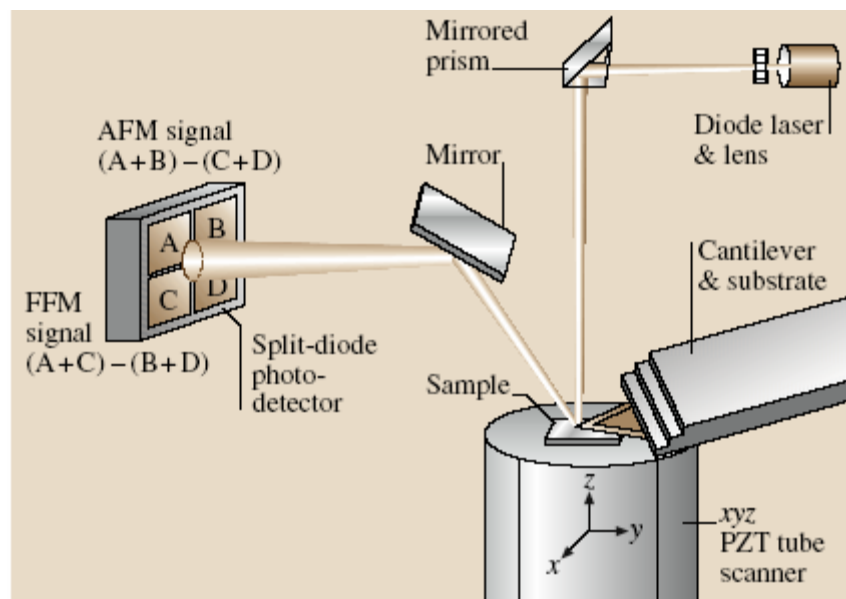


Figura 2.1.1.1 - Diagrama esquemático representando os componentes do bloco óptico do microscópio de força atômica. Figura esquemática retirada de [58].

Os manípulos de ajuste são usados para o posicionamento do laser sobre a ponta do *cantilever*. A posição do fotodetector é uma posição ajustável usada para posicionar os elementos do fotodetector com relação ao feixe refletido. Esse fotodetector é composto de quatro elementos e é combinado para fornecer informações diferentes dependentes do modo de operação. A

diferença de sinal entre os dois elementos superiores e os dois elementos inferiores fornece uma medida da deflexão do *cantilever*. Essa diferença de sinal é usada diretamente no modo contato do *AFM*. De maneira similar, a diferença de sinal do fotodetector da esquerda e o da direita, fornece uma medida de torção do *cantilever* e é utilizado na Microscopia de Força Lateral, como esquematizado na Figura 2.1.1.1.

2.1.2 Scanner ou piezoelétrico de varredura

O tamanho dos piezoelétricos disponíveis para esses instrumentos é de 0,7 μm , 12 μm e 125 μm , sendo que a taxa de varredura deve sempre ser diminuída quando o tamanho do piezo é aumentado. Freqüências de varredura em torno de 60 Hz deve ser usado para pequenos piezoelétricos (0,7 μm) e, freqüências de varredura em torno de 0,5 a 2,5 Hz devem ser usadas para piezoelétricos maiores em amostras que contenham características exageradas em seu relevo.

Os piezoelétricos de varredura determinam a área de varredura máxima e a resolução das imagens depende da escolha adequada do piezo. Scanners mais longos oferecem maior área de varredura enquanto que scanner mais curto oferece menores áreas de varredura, podendo chegar à resolução atômica. Durante o processo de varredura, o *tip* é varrido de tal modo que sua trajetória na amostra forma um padrão triangular, como demonstrada na Figura 2.1.2.1. As velocidades de varreduras nas direções lenta e rápida dependem da área e da freqüência de varredura, onde áreas de 1 nm \times 1 nm a 125 μm \times 125 μm com taxas de varredura de 0,5 Hz a 122 Hz podem ser facilmente utilizadas.

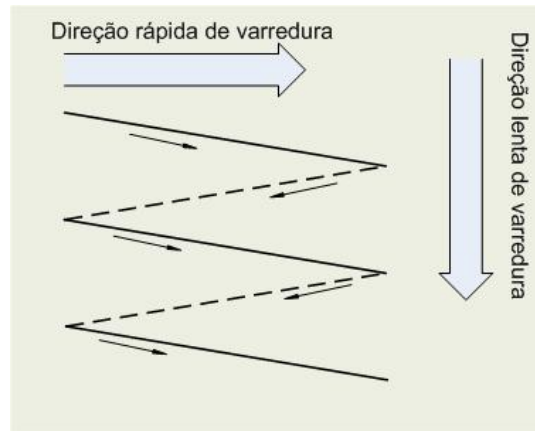


Figura 2.1.2.1 - Representação esquemática da trajetória do tip do AFM quando a amostra é varrida em duas dimensões. Durante o processo de formação da imagem, somente as linhas sólidas no trajeto de varredura são gravadas.

A velocidade ou taxa de varredura em comprimento/tempo na direção de rápida varredura, é igual a duas vezes o comprimento de varredura vezes a frequência de varredura dado em Hz, e na direção lenta, é igual ao comprimento de varredura vezes a frequência de varredura em Hz dividida pelo número de pontos na direção transversal. Por exemplo, para uma área de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ varrida a uma frequência de 0,5 Hz, as velocidades nas direções de rápida e lenta varredura serão de $10\ \mu\text{m/s}$ e $20\ \text{nm/s}$, tomando uma imagem com 256×256 pontos.

2.1.3 Ponta de Prova

A ponta de prova ou *tip*, é a peça responsável pelo processo de interação com a amostra. No *AFM*, o *tip* é integrado sobre uma extremidade livre de um *cantilever* que atua como uma mola, possibilitando ao *tip* a medida das interações na superfície da amostra. Uma grande variedade de *cantilever* é encontrada para diversos diferentes tipos de aplicação, sendo estes usualmente feitos de silício ou nitreto de silício com constantes de mola na faixa de 0,01 a 100 N/m e frequência de ressonância de 5 KHz a 410 KHz. Nesse trabalho, foi utilizado um

cantilever com constante de mola máxima de 80 N/m, frequência de ressonância 320 KHz e comprimento 140 μm . A geometria da ponta de prova é anisotrópica, com o conjunto ponta de prova e *cantilever* feitos inteiramente de silício. A Figura 2.1.3.1 demonstra uma foto da ponta de prova e do *cantilever*.

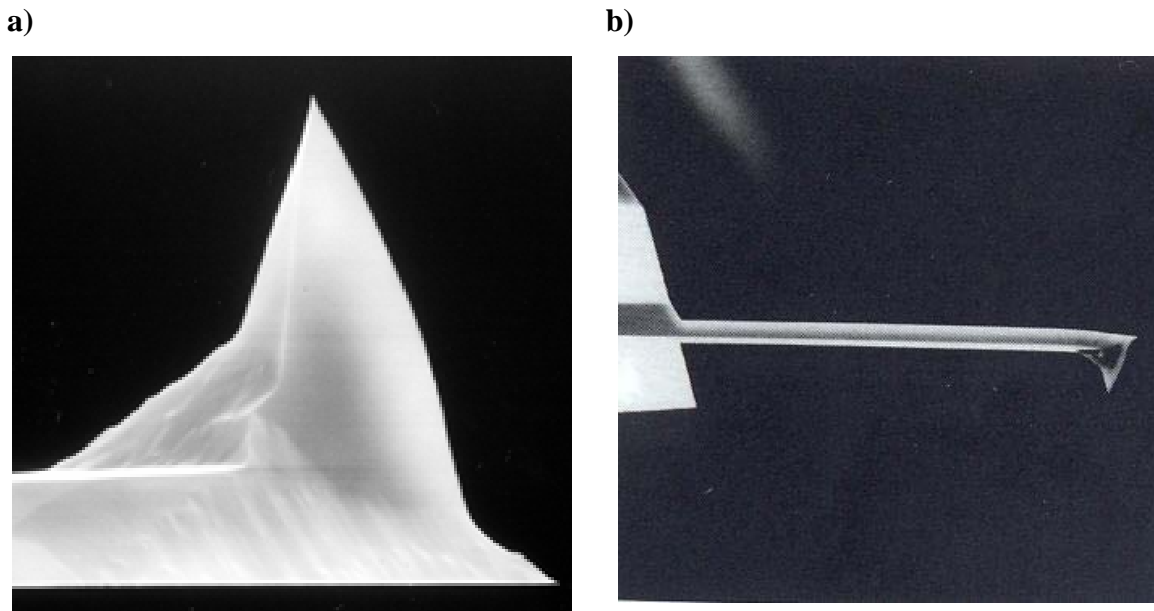


Figura 2.1.3.1 - a) Ponta de prova responsável pela interação com a amostra composta de silício; b) cantilever composto com a ponta de prova em seu final.

As pontas de prova podem possuir diferentes geometrias, tais como, piramidal, cilíndrica, composta por fios (como por exemplo as pontas de prova do *STM*), etc. Podem ainda ser modificadas com diferentes tratamentos químicos com o intuito de modificar seu caráter hidrofóbico/hidrofílico ou ainda mudar a qualidade de reflexão do *cantilever* para uma medida mais acurada. Pode-se dizer que a geometria das pontas de prova do *AFM* juntamente com a geometria da amostra pode determinar a resolução máxima no processamento de imagem do *AFM*, como é representado esquematicamente na Figura 2.1.3.2.

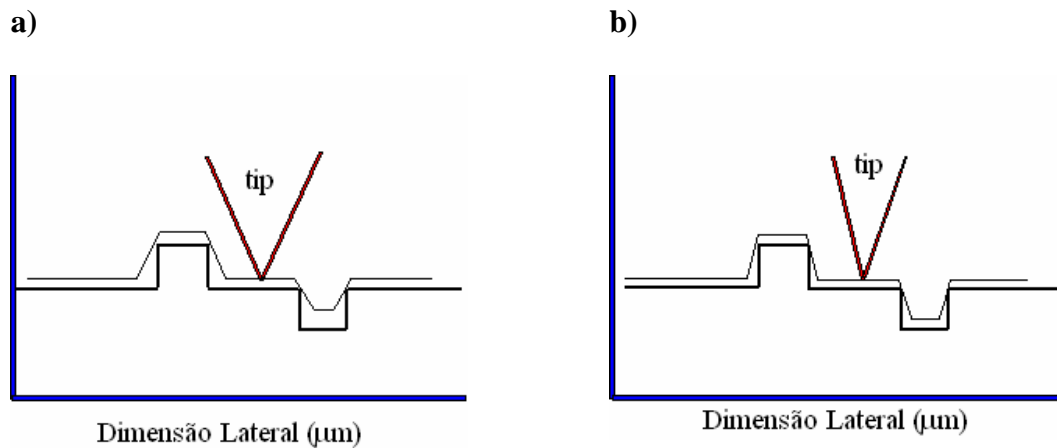


Figura 2.1.3.2 - Representação esquemática no modo no qual a geometria do tip pode influenciar na resolução da imagem.

Geralmente as pontas de prova compostas por nitreto de silício são utilizadas no modo de operação contato do *AFM* devido a sua excelente flexibilidade, enquanto que no modo intermitente, utilizam-se pontas de prova compostas de silício onde são colocadas a oscilar em sua frequência natural.

2.2 Funcionamento do *AFM*

Os princípios de funcionamento do *AFM* são muito simples. Uma ponta de prova (*tip*) muito pontuda é automaticamente varrida sobre a superfície com um mecanismo de resposta que possibilita o scanner piezoelétrico manter o *tip* em uma força constante (para obter informação de altura) ou altura (para obter informação da força) acima da superfície da amostra. Uma representação esquemática é representada na Figura 2.2.1. Os *tips* geralmente são feitos de Si_3N_4 ou Si e são colocados para baixo no final do cantilever. A cabeça do *AFM* emprega um sistema de detecção óptica na qual o *tip* é ligado na parte de baixo de um cantilever reflexivo. Um diodo

laser é focado na parte de trás do *cantilever* reflexivo. Quando o *tip* varre a superfície da amostra, movendo-se para cima e para baixo de acordo com o contorno da superfície, o feixe laser é defletido pelo *cantilever* e enviado para um elemento dual de fotodiodo. O fotodetector mede a diferença na intensidade da luz entre os fotodetectores superior e inferior, e então converte em voltagem. O *feedback* da diferença de sinal dos fotodiodos, através de um software, faz com que o *tip* mantenha uma força constante ou uma altura constante acima da amostra. No modo de força constante o transdutor piezelétrico monitora em tempo real as variações da altura. No modo de altura constante a força de deflexão na amostra é gravada. O último modo de operação necessita de parâmetros de calibração da varredura do *tip* na sensibilidade da cabeça do *AFM* durante a calibração da força do microscópio.

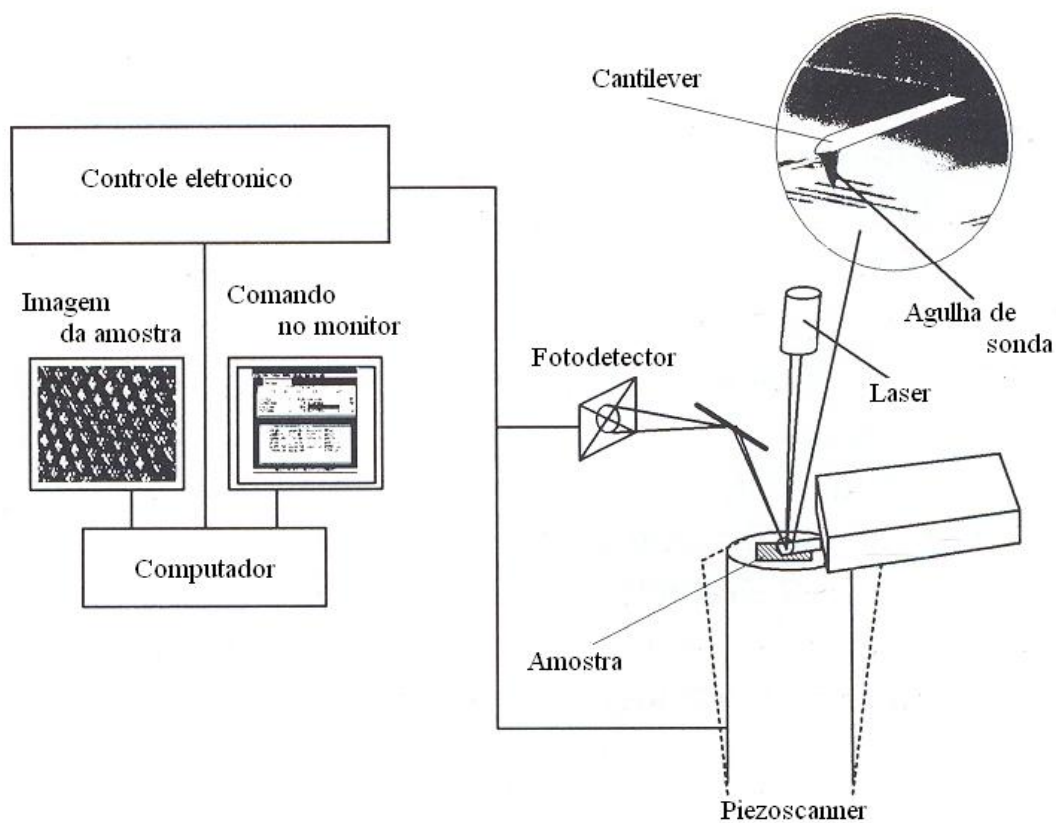


Figura 2.2.1 - Representação esquemática do modo de operação do AFM e aquisição de imagens.

Dentre os modos existentes de operação para análise da superfície da amostra (modo contato, modo contato intermitente e não-contato), utilizamos no desenvolvimento desse trabalho para caracterização das estruturas sub-micrométricas de SEBS sob substratos sólidos o modo de contato intermitente (*tapping mode*).

2.2.1 Modo Contato Intermitente (*Tapping Mode*)

O modo de contato intermitente possui uma alta resolução topográfica da superfície da amostra não causando danos à sua superfície, pois a ponta de prova toca ligeiramente a superfície da amostra. Neste modo, a montagem do *cantilever* é posto a oscilar próximo ou igual à sua frequência de ressonância usando um cristal piezoelétrico. O movimento do piezo faz com que o *cantilever* oscile em uma alta amplitude (maior do que 20 nm) quando o *tip* não está em contato com a superfície. O *tip* oscilando é então movido em direção à superfície da amostra até que ele começa a tocá-la ligeiramente. Durante a varredura, o *tip* toca a superfície da amostra geralmente a uma frequência de 50.000 a 500.000 ciclos por segundo. Quando o *cantilever* oscilando começa a tocar intermitentemente a superfície da amostra, a sua amplitude é necessariamente reduzida devido à perda de energia causada pelo contato do *tip* com a superfície. A redução na amplitude de oscilação é usada para medir as características da superfície analisada.

Durante o modo *tapping* de operação, a amplitude de oscilação do cantilever é mantida constante. A escolha por uma frequência de oscilação otimizada é assistida por um software e a força na amostra é automaticamente estabelecida e mantida no nível mais baixo possível. Quando o *tip* passa por uma protuberância na superfície da amostra, o cantilever tem menos espaço para oscilar e a amplitude da oscilação diminui. Contrariamente, quando o *tip* passa por uma

depressão, o *cantilever* tem mais espaço para oscilar e a amplitude aumenta. A amplitude de oscilação do *tip* é medida pelo detector e mandado para o controlador eletrônico do microscópio.

Quando operando o *AFM* no modo intermitente, se pode ainda ter uma nova e diferente análise da superfície de sua amostra através da Imagem de Fase, fornecendo informações na escala nanométrica geralmente não revelado por qualquer outra técnica de microscopia de ponta de prova. Mapeando a fase da oscilação do *cantilever* durante a varredura no modo intermitente, a imagem de fase é formada a partir da defasagem de sinal do *cantilever* com relação ao sinal enviado ao controlador do *cantilever*, e é capaz de detectar variações na composição, adesão, fricção, viscoelasticidade e outras propriedades. Como possíveis aplicações podemos incluir a identificação de contaminantes, o mapeamento de diferentes componente em materiais compósitos e diferenciação de regiões com alta ou baixa adesão superficial ou dureza. Pode ainda, ser utilizada como uma técnica no aumento de contraste da imagem, pois a imagem de fase não é afetada por variações em grande escala de altura, podendo fornecer uma observação mais clara de estruturas finas, tais como grãos. A Figura 2.2.1.1 representa uma imagem de *AFM*, mostrando na parte a) sua imagem de altura e na parte b) a imagem de fase.

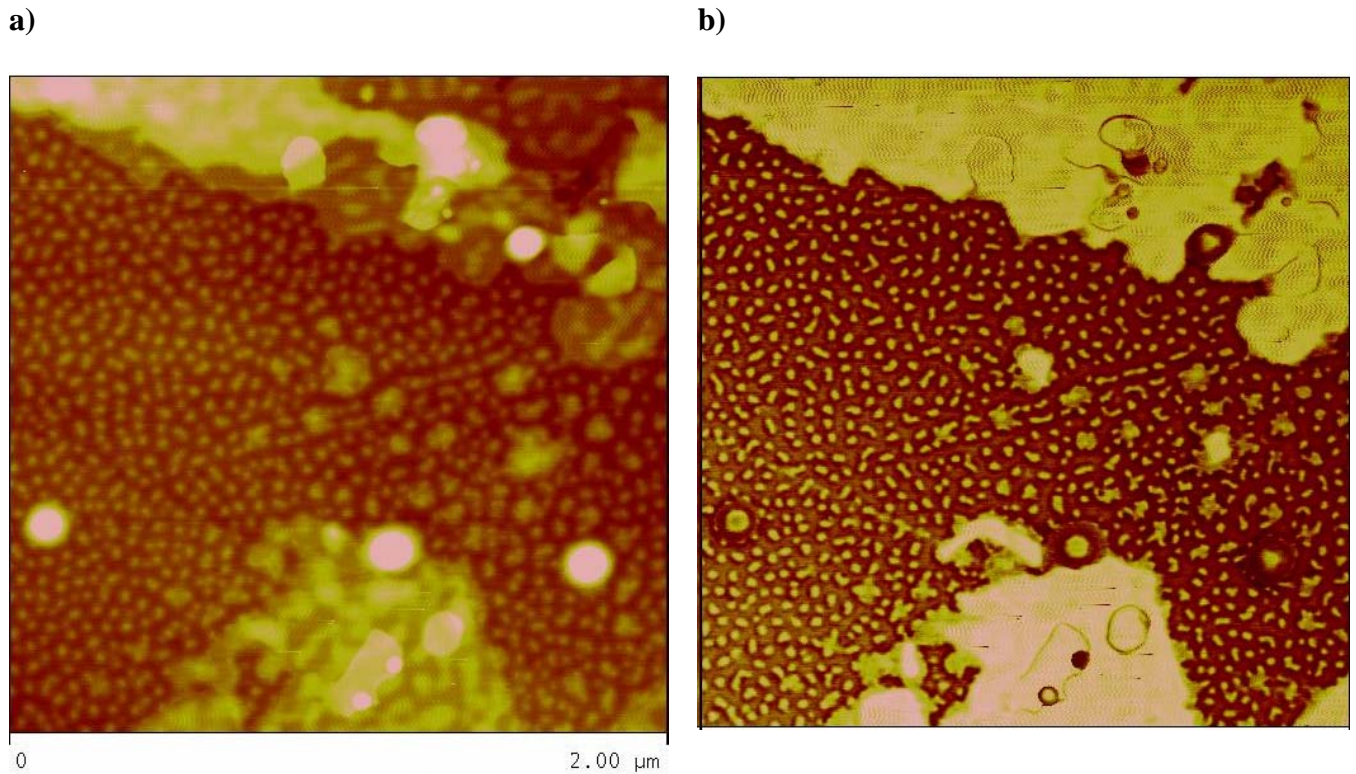


Figura 2.2.1.1 - Imagem da amostra de poli(estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno) depositado sobre substrato de grafite. Em a) a imagem de altura e em b) sua respectiva imagem de fase.

2.2.2 Modo Contato

Este é o método padrão mais comumente utilizado para se fazer imagens em *AFM*. O *tip* faz um contato suave sobre a amostra, o que se consegue com um *cantilever* de baixa constante de elasticidade (isto significa que o seu k é muito menor do que o k da amostra, que mantém os átomos juntos). Ou seja, a força é repulsiva tendo um valor médio de 10^{-9} N, e o *cantilever* utilizado é mole. Se o *cantilever* fosse duro, poderia danificar a amostra. A realimentação é feita através do deslocamento do *tip*. Nesse modo, este deslocamento é usado pelo *loop* de realimentação para ajustar a cerâmica piezelétrica z , de tal forma que a força entre a ponteira e a amostra se mantenha constante. É por isso que esta forma de operação chama-se modo de força

constante ou de varredura lenta. Isto é análogo ao que ocorre com um sensor de tunelamento, no qual, quando o *tip* se move na direção da superfície, a corrente cresce e isto faz com que a cerâmica se contraia, mantendo a ponta a uma distância fixa. Se a varredura for muito rápida ou se o *loop* da realimentação for desligado, a cerâmica não conseguirá seguir a forma da superfície da amostra. Neste caso, a saída do sensor (que vem da deflexão do *cantilever*) utiliza-se diretamente como dado *z* para gerar a imagem. Este modo chama-se de força variável ou de varredura rápida ou ainda, de altura constante.

A força constante é utilizada quando ocorre mudança significativa na altura da amostra sobre a área varrida. A força variável é utilizada em áreas muito pequenas, com amostras muito planas, tais como corrugações atômicas. Este modo é muito eficiente também para construção de imagens de amostras submersas em líquidos, aumentando significativamente o campo de atuação da microscopia de força atômica para importantes sistemas biológicos.

Cerâmicas piezelétricas movimentam o *tip* (ou a amostra) no plano *x,y* por meio do sinal de saída do fotodetector. A eletrônica da ponteira realiza a realimentação através de outra cerâmica que movimenta a amostra (ou a ponteira) na direção *z*, que é ajustada para manter constante a distância *tip*-amostra. As deflexões do *cantilever* são gravadas como função das coordenadas (*x,y*) determinadas pelas voltagens aplicadas às cerâmicas correspondentes. O sinal obtido, $V_z(V_x, V_y)$ é finalmente traduzido em topografia $z(x,y)$. Para este fim, um computador armazena e processa os dados, além de capturar o sinal de erro que vem do integrador para operar o mecanismo de posicionamento.

3. Nanolitografia

A busca por estruturas cada vez mais reduzidas tem sido um dos grandes desafios da ciência e tecnologia em diversos campos de pesquisa, tais como, microeletrônica (fabricação de diodos e transistor em escala reduzida), fármacos (manipulação molecular para entrega de drogas no organismo), microfluídica (controle e manipulação precisa de volumes na escala de micro e nanolitros utilizados no desenvolvimento de chips de DNA, por exemplo), etc. Dentre as áreas citadas acima, na microeletrônica essa redução no tamanho dos dispositivos proporciona melhores características, onde se tem um menor custo na produção, mais componentes por chip, melhores performances e menor gasto de energia.

Um dos principais processos na microfabricação de componentes microeletrônicos é a técnica de fotolitografia, onde se tem sido essencialmente utilizado na fabricação dos circuitos integrados. A técnica fotolitográfica utiliza-se de fótons para induzir reações químicas em um determinado fotoresiste (polímero) depositado sobre o filme ou substrato. A fonte de radiação eletromagnética é irradiada através de uma máscara contendo a forma geométrica desejada, polimerizando as áreas expostas à radiação. Essa característica da técnica de fotolitografia (radiação eletromagnética através do orifício da máscara) impõe certas limitações quanto ao comprimento de onda utilizado para a geração dos padrões litográficos. De acordo com a relação de Rayleigh, a resolução R correspondente ao tamanho dos padrões gerados é dada por:

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA} \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda da fonte luminosa, k_1 constante que depende do fotoresiste utilizado e NA é a abertura numérica do sistema de lentes. Embora o limite teórico estabelecido pela difração óptica seja de $\lambda/2$, o tamanho característico mínimo que pode ser obtido é de aproximadamente do tamanho de comprimento de onda utilizado λ . Como resultado, fontes com menores comprimentos de onda são progressivamente introduzidas no processo de fotolitografia buscando a criação de padrões cada vez menores, como mostrado na Figura 3.1 abaixo, onde se pode ver o progresso da técnica litográfica durante a última década.

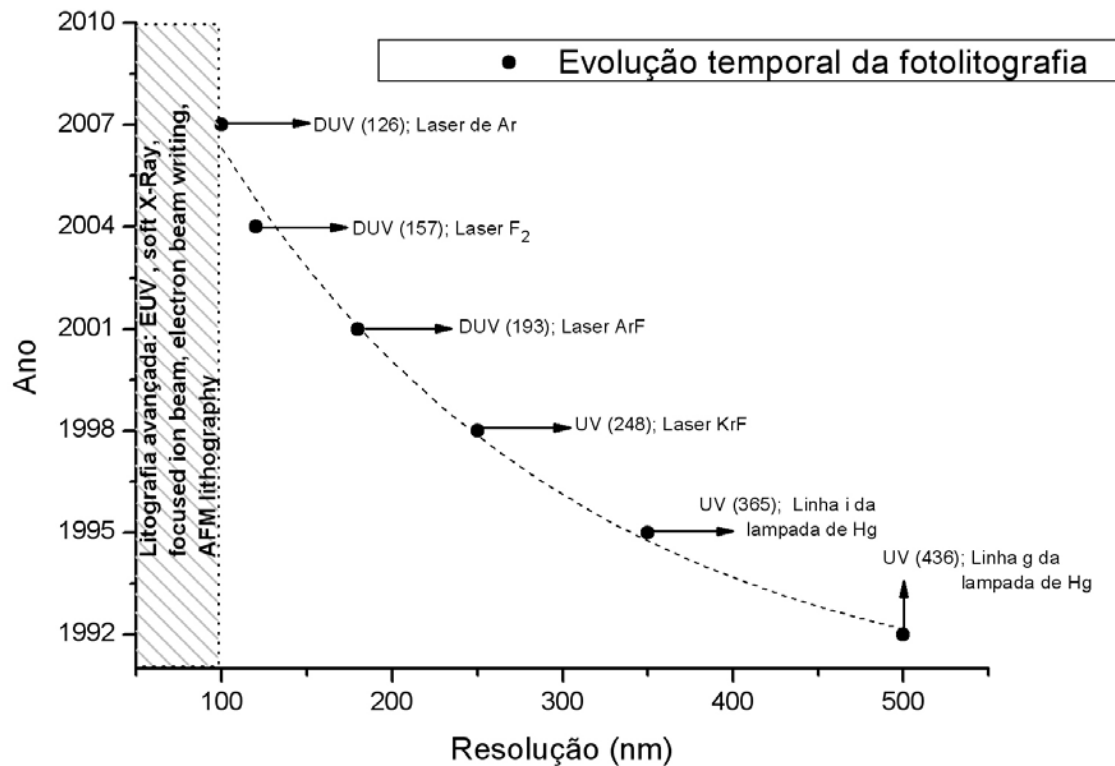


Figura 3.1 - Gráfico representativo relativo aos avanços da fotolitografia na geração de padrões nanométricos. No gráfico, o eixo x representa a resolução máxima em que pode ser construído o padrão a partir da fonte de radiação UV (Ultraviolet) ou DUV (Deep Ultraviolet). Em parênteses, o comprimento de onda da fonte.

A contínua diminuição dos padrões litográficos em direção a tamanhos inferiores a 100 nm impõe novos desafios técnicos à fotolitografia fazendo surgir novos métodos de litografia tais como, EUV (*Extreme Ultraviolet*), *soft X-ray*, FIB (*Focused Ion Beam*), litografia por feixe de elétrons e litografia via AFM (*Atomic Force Microscope*)^[59-61]. Essas técnicas são capazes de gerar padrões na escala de 100 nm, mas o desenvolvimento de métodos comerciais práticos para produção a baixo custo e grande volume ainda necessita de grande capacidade técnica. Além da limitação estabelecida pela difração óptica, a técnica de fotolitografia apresenta algumas desvantagens até mesmo na fabricação em escalas micrométricas, e pode não ser o único, ou melhor, método na microfabricação. Por exemplo, o processo é caro (ambos em capital e custo operacional), não pode ser adotado para fabricação em superfícies não planares, não efetivo na geração de estruturas tridimensionais, fracamente adaptável à introdução de funcionalidades químicas específicas, aplicável somente a um conjunto limitado de materiais usados como fotoresiste e, é bem utilizado com materiais semicondutores, mas não necessariamente com vidros, plásticos, cerâmicas e carbono. Essas limitações sugerem a necessidade de técnicas alternativas de microfabricação.

A técnica de *soft lithography*, uma técnica não-fotolitográfica, tem demonstrado ser uma técnica capaz de produzir micro e nanoestruturas de alta qualidade ^[62-64]. Dentre as técnicas existentes, podemos citar: μ CP (*Microcontact Printing*)^[65], REM (*Replica Molding*)^[66], μ TM (*Microtransfer Molding*)^[67], MIMIC (*Micromolding in Capillaries*)^[68] e SAMIM (*Solvent-Assisted Micromolding*)^[69]. Chamamos essas técnicas de *soft lithography* por que em cada caso se usa um molde elastomérico que transfere os padrões para o substrato. As técnicas de *soft lithography* necessitam de pouco capitais de investimento e são muito simples de se produzir: geralmente pode ser feita no meio ambiente laboratorial, não estão sujeitas aos limites

estabelecidos pela difração óptica e transparência óptica (o limite de definição é estabelecido, em princípio, pelas interações de van der Waals e, na prática, pelas propriedades do material envolvido), e oferecem rotas alternativas para as estruturas que são menores que 100 nm sem a necessidade de técnicas avançadas de litografia. Oferecem também acesso a novos tipos de superfície, estruturas ópticas, sensores e sistemas que poderiam ser difícil de se fabricar através da fotolitografia.

Dentre os materiais mais utilizados na fabricação do molde utilizado na técnica de *soft lithography*, destaca-se o poli-dimetilsiloxano (PDMS) devido a suas várias vantagens: *i*) como se trata de um material elastomérico, ele conforma-se com a superfície do substrato sobre uma área relativamente grande. O PDMS é deformável o suficiente tal que o contato com as estruturas pode ser obtido em superfícies não planares na escala nano e micrométrica. As características elastoméricas do PDMS também permitem que ele seja solto facilmente da superfície, até mesmo de estruturas frágeis e complexas sem que haja a destruição das estruturas; *ii*) o PDMS possui uma superfície com baixa energia livre interfacial ($21,6 \text{ mJ.m}^{-2}$) e é quimicamente inerte ^[70]. Estruturas poliméricas que estão sendo moldadas não aderem irreversivelmente e também não reagem com a superfície do PDMS; *iii*) o PDMS é homogêneo, isotrópico e ópticamente transparente abaixo dos 300 nm; *iv*) PDMS é um elastômero durável sendo possível seu uso durante um grande tempo sem que haja notável degradação em seu desempenho ^[71].

Em seguida, será apresentado um breve resumo sobre as técnicas de *soft lithography* mencionadas no parágrafo anterior, mencionando suas aplicações que utilizam como máscara para padronização moldes em silicone. Serão também apresentadas técnicas litográficas feitas através do *AFM*, nominalmente *Dip-Pen Nanolithography*, e suas aplicações atuais.

3.1 Microcontact Printing (μ CP)

Microcontact Printing é um método flexível e não litográfico que rotineiramente forma monocamadas automontadas padronizadas contendo regiões terminadas com diferentes funcionalidades químicas com dimensões laterais na escala submicrométrica [72-74]. O procedimento é consideravelmente simples, como demonstrado pela Figura 3.1.1. Um molde elastomérico (*PDMS*) é usado para transferir as moléculas usadas como “tinta” para a superfície do substrato através do contato do molde com o substrato. Após a impressão, diferentes *SAMs* (*Self Assembled Monolayers*) pode ser formada dependendo da “tinta” e da cobertura do substrato utilizado.

O material mais utilizado como “tinta” são moléculas que formam monocamadas automontadas (*SAMs*). As pequenas moléculas utilizadas para fazer esses filmes moleculares bidimensionais semicristalinos possuem cabeças que se liga à superfície e rabos caudas que formam estruturas altamente ordenadas dirigidas para fora da superfície. Os rabos caudas geralmente são cadeias de alquil com diferentes grupos funcionais em seus finais. Esses grupos funcionais são a chave para regular as propriedades superficiais do substrato, tais como, molhabilidade, rugosidade, e reatividade, e que tem permitido aos cientistas um simples método de modificar a química superficial do substrato [75,76]. Os alcanotiois ($\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{X}$) talvez sejam as moléculas formadoras de *SAMs* mais comumente utilizada. Os átomos de enxofre na cabeça da molécula, coordenam-se com o ouro ou prata tal que os rabos são direcionados para fora da superfície com uma orientação específica ao substrato. As favoráveis interações entre os alcanotiois com ouro e silanos com superfícies hidroxiladas conduzem a transferência destas moléculas do molde para a superfície.

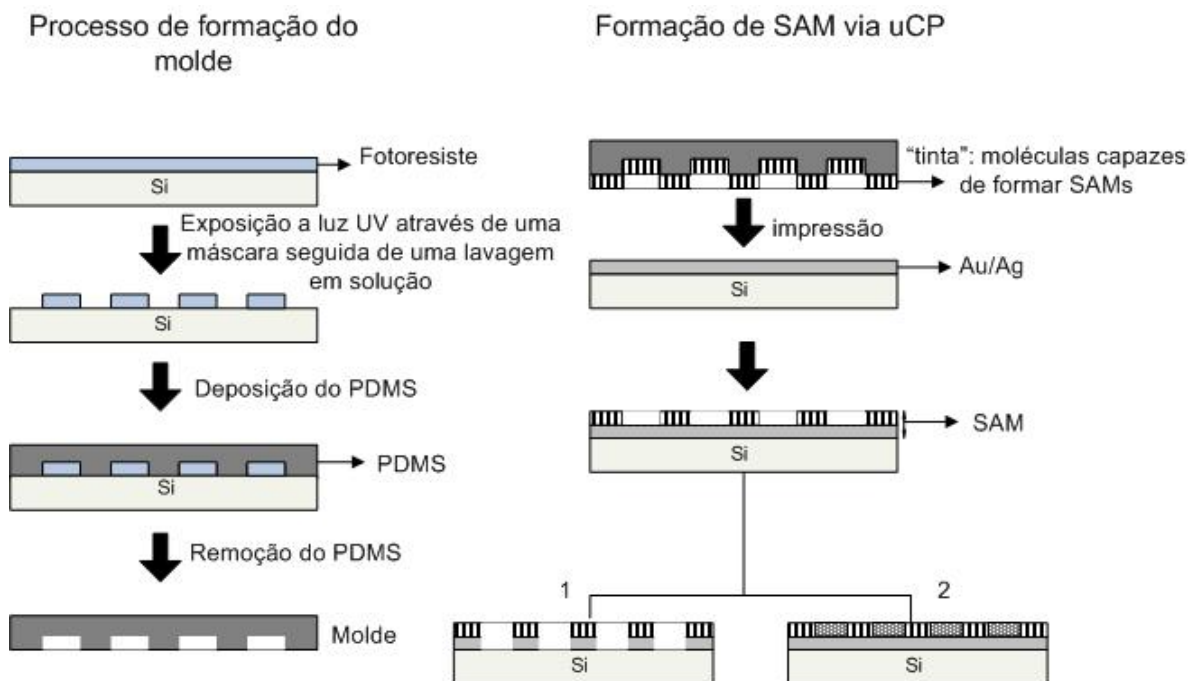


Figura 3.1.1 - Processo de formação do molde elastomérico utilizado no processo μ CP e; representação do processo μ CP demonstrando os passos de impressão, e 1) etching e em 2) deposição.

A técnica de μ CP de SAMs também é usado para gerar padrões de diferentes químicas superficiais justaspostas na superfície. Primeiramente, o molde é utilizado para padronizar o primeiro alcanotiol no substrato. Então, as regiões não moldadas são preenchidas pela imersão do substrato em uma solução de um segundo alcanotiol. Usando dois alcanotiois com grupos terminais que conferem diferentes hidrofobicidades, a molhabilidade da superfície pode ser padronizada [77]. Como demonstrado por *G. M. Whitesides*, onde foram produzidos a partir de hexadecano e outros materiais orgânicos com resolução micrométrica pontos isolados com alcanotiois terminados com metil (hidrofóbico) cercadas de monocamadas automontadas terminadas em ácido carboxílico (hidrofílico) [78], como demonstrado esquematicamente na Figura 3.1.1 na etapa 02 do processo de μ CP.

SAMs tem sido extensivamente utilizado no controle de adsorção de proteínas, contribuindo para o avanço de biosensores ^[79,80] e também na pesquisa de célula biológicas ^[81]. Apesar das proteínas se adsorverem em muitas superfícies, tem sido de difícil compreensão quais propriedades da superfície controlam a adsorção da proteína, devido à dificuldade de se controlar as irregularidades e funcionalidades químicas da maioria das superfícies utilizadas. *SAMs* forneceu um substrato modelo onde mudanças bem definidas nas propriedades superficiais puderam ser facilmente produzidas ^[82], fornecendo uma compreensão mais completa da química básica no controle de adsorção de proteína. *SAMs* terminadas em metil (hidrofóbicas) promoveram a adsorção da proteína, enquanto que as hidrofílicas eram menos eficientes no processo de adsorção ^[83].

Para que a técnica de μCP seja realizada com sucesso, alguns cuidados e precauções devem ser tomados: primeiramente, deve ser garantido que a ligação das moléculas do molde para a nova superfície seja energeticamente favorável para que haja a transferência da molécula do molde para a nova superfície; segundo, no que se refere às dimensões do molde utilizado, deve ser tomadas algumas precauções quanto às dimensões dos padrões moldados. Se a altura h do padrão for muito maior do que a largura w do padrão produzido no molde, as estruturas acabam por se colapsarem enquanto o molde é retirado do substrato ou durante o processo de impressão devido a forças capilares ^[84,85]. Por outro lado, se a altura h for muito menor do que a distância d entre cada padrão produzido no molde, a região entre cada estrutura moldada pode tornar-se curva causando contato entre o molde e o substrato em regiões não desejadas ^[85,86].

3.2 Microtransfer Molding (μ TM)

Na técnica de μ TM, uma gota de um líquido de pré-polímero é depositada sobre a região padronizada da superfície de um molde de PDMS, retirando o excesso do líquido com fluxo de nitrogênio ou através da raspagem usando um bloco de PDMS. Em seguida, o molde preenchido é colocado em contato com a superfície de um substrato e é irradiado ou aquecido para que a solução do pré-polímero se enrijeça e se adere ao substrato. Após a cura do líquido precursor, o molde é retirado cuidadosamente, deixando as microestruturas padronizadas na superfície do substrato. O processo de μ TM é representado esquematicamente na Figura 3.2.1.

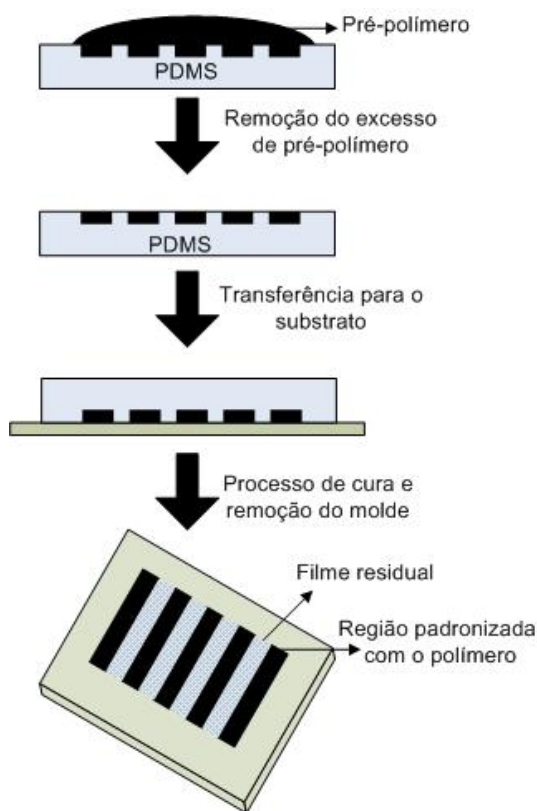


Figura 3.2.1 - Representação esquemática do processo de μ TM. Devido a deposição do filme residual, essa técnica possa necessitar de um passo adicional para a remoção desse filme.

Dentre as vantagens oferecidas pela técnica de μTM sobre as outras técnicas de microlitografia, a mais significativa é a facilidade na qual pode ser fabricadas microestruturas em superfícies não planas, uma característica que é essencial para a construção de microestruturas tridimensionais camadas por camadas ^[87]. A desvantagem dessa técnica é que ela pode produzir filmes finos poliméricos em regiões não desejadas da superfície do substrato. Esse filme residual pode necessitar de um passo adicional para removê-lo usando as técnicas de *plasma etching* ou *reactive ion etching*.

A técnica de μTM tem sido empregada em diversas áreas: *Whitesides* descreveu um processo de fabricação de diodos Schottky sobre substratos de silício do tipo *p* dopado com boro ^[88]. O diodo consistiu de fileiras alternadas de contatos ôhmicos e contatos retificadores Schottky produzido através da transferência de padrões em poliuretano para os contatos ôhmicos no substrato, seguidos de contatos Schottky; *Vieu* usou a técnica de μTM para depositar padrões nanoestruturados em multicamadas de dendrímeros de aldeídos G4 para substratos de silício ^[89], alcançando resoluções em escalas nanométricas.

3.3 Micromolding in Capillaries (MIMIC)

Micromolding in Capillaries (MIMIC) representa outra técnica não fotolitográfica capaz de formar microestruturas planares e não planares. No MIMIC, o molde é colocado na superfície do substrato em contato conformal com a superfície, fazendo com que o molde forme uma estrutura de redes de canais vazios. Quando o líquido de pré-polímero de baixa viscosidade é colocado nas partes abertas dos canais formado pelo molde, o líquido espontaneamente preenche os canais através da ação capilar. Após o preenchimento dos canais e a cura do pré-polímero em

sólido, o molde de PDMS é removido deixando o material polimérico na superfície do substrato, como demonstrado na Figura 3.3.1.

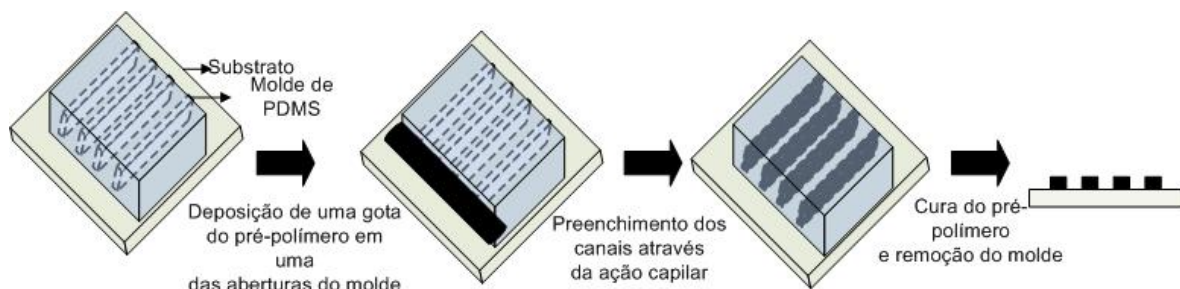


Figura 3.3.1 - Representação esquemática do processo de *MicroMolding in Capillaries* (MIMIC)

Apesar de que através dessa técnica ser possível à formação de estruturas padronizadas através de um único passo e ainda a padronização de estruturas em multicamadas (estruturas quase-tridimensionais) ela possui algumas limitações: *i*) ela necessita de uma rede de capilares conectadas; ela não pode, portanto, formar estruturas isoladas ou padrões em superfícies de contorno; *ii*) embora o preenchimento capilar sobre curtas distâncias (por exemplo, 1 cm) possa ser obtido rapidamente e eficientemente, a taxa de preenchimento sobre grandes distâncias diminui significativamente devido à viscosidade do fluido nos capilares; *iii*) desde que a taxa de preenchimento seja proporcional à dimensão da secção transversal do capilar, o preenchimento extremamente lenta de pequenos capilares pode limitar a utilidade da técnica em certos tipos de fabricação. Todavia, vários grupos demonstraram que líquidos apropriados podem molhar e preencher capilares nanométricos sobre curtas distâncias^[90,91] e; *iv*) o termino do capilar pode ser preenchida incompletamente se o arraste hidráulico for suficientemente alto.

MIMIC tem sido usado principalmente na fabricação de dispositivos orgânicos ópticos e eletrônicos e também na padronização de células e membranas para confecção de biosensores.

List, E.J.W utilizou essa técnica juntamente com μ TM na confecção de OFETS (*Organic Field*

Effect Transistors). Eletrodos fonte/dreno foram fabricados através da deposição de solução de nanopartículas de prata na abertura do canal do molde posto sobre contato conformal com o substrato de Si/SiO₂ [92]. Zhang, F., utilizou essa técnica para fabricação de nanofios de PEDOT-PSS com período de 278 nm e 25 nm de altura, utilizando um molde feito em PDMS através de uma grade de difração (3600 linhas/mm) [93]. W. H. Shim et al utilizou esse método para criar barreiras para prevenir ligações biomoleculares não específicas, modificando a superfície de tal modo que as ligações biomoleculares fossem seletivamente feitas nas regiões padronizadas.

3.4 Dip Pen Nanolithography

Dip Pen Nanolithography (DPN) foi introduzida em 1999 como uma nova ferramenta utilizada na fabricação de nanoestruturas sob superfícies sólidas [94]. Essa técnica utiliza o *tip* do microscópio de força atômica para a deposição de moléculas com determinadas funcionalidades químicas capazes de aderir ao substrato que está sendo utilizado, para a geração de padrões nanométricos, como demonstrado esquematicamente na Figura 3.4.1. O transporte capilar das moléculas do *tip* para o suporte sólido é usado para “escrever” diretamente os padrões consistindo de uma coleção relativamente pequena de moléculas, sendo o limite da deposição dos padrões limitados pela geometria da ponta de prova, as propriedades do menisco da água na ponta, a natureza química da “tinta” e o limite de resolução da técnica estando restringida na criação de padrões que possa ser visualizada através de imagens topográficas ou imagens de força lateral.

A inspiração para esse tipo de metodologia empregada na deposição direta de pequenas moléculas surgiu a partir de estudos do problema que se encontravam no AFM

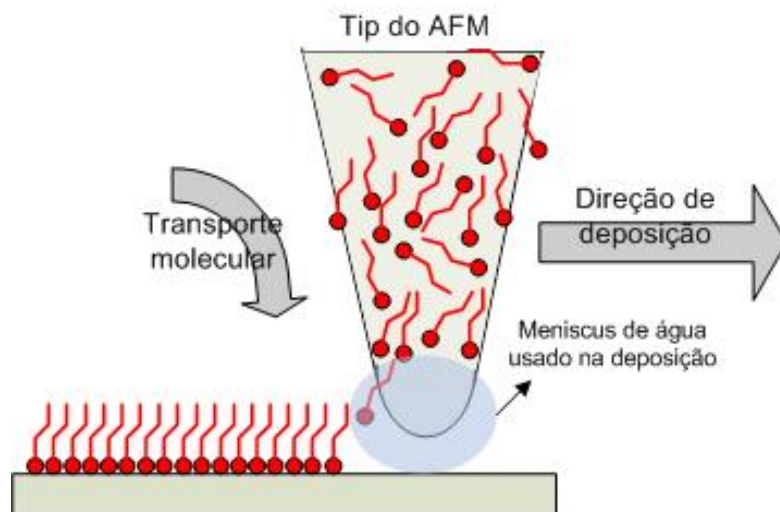


Figura 3.4.1 - Representação esquemática do processo de *Dip Pen Nanolithography* para impressão de padrões sob substratos sólidos.

desde sua invenção. Na estreita lacuna capilar formada entre o *tip* do AFM e a amostra quando um experimento é realizado em ar, a água do ambiente se condensa e substancialmente influencia na obtenção da imagem do experimento, especialmente aqueles que se desejam uma resolução na escala nanométrica. No trabalho de *R. D. Piner* e *C. A. Mirkin*, foi mostrado que isso é um problema dinâmico e que a água, dependendo da umidade e da propriedade de molhagem do substrato, será transportada do substrato para o *tip* ou vice versa ^[95]. Nesse caso, padrões nanométricos metaestáveis poderiam ser formados a partir de camadas muito finas de água depositadas a partir do *tip* do AFM. Assim, foi mostrado que quando moléculas transportadas pudessem ser ancoradas no substrato através da quimiosorção, estruturas superficiais estáveis são formadas, resultando em um novo método de nanolitografia, nominalmente *Dip Pen Nanolithography* (DPN).

Desde sua primeira aplicação, onde se foi utilizados moléculas de alcanotóis como tinta do *tip* e depositadas sobre substrato de ouro ^[94], foi desenvolvido uma grande variedade de

materiais que pode ser usada como “tinta” incluindo, pequenas moléculas orgânicas [96,97], polímeros [98-100], DNA [101,102], proteínas [103], nanopartículas coloidais [104], dentre outros [105,106]. Novos substratos para padronização também foi expandida incluindo muitos isolantes, semicondutores e substratos metálicos [107-109]. DPN tem sido utilizado em diversas áreas, tais como: fabricação de estruturas semicondutoras em escalas nanométricas utilizando como tinta polímeros condutores luminescente, como demonstrado por *J. J. DeYoreo*, onde foi fabricado nanofios de MEH-PPV sob substratos de vidro, sendo este processo limitado por três fatores: a faixa de varredura do scanner do AFM, a quantidade de material na ponta de prova e a capacidade do *tip* de deposição através de um fluxo contínuo do polímero [100]; *J. Liu*, utilizou uma solução aquosa salina de ouro como tinta para deposição de ouro sobre substrato de silício através do menisco de água que se forma entre o *tip* e o substrato, depositando assim camadas de ouro com altura entre 4-10 Å [110]. Dentre dos muitos trabalhos publicado com essa técnica, a grande maioria se concentra na área de biomoléculas, através da padronização de estruturas micro e nano-ordenadas, fabricação de superfícies quimicamente modificadas para estudo e controle de processos de reconhecimento a partir da molécula a nível celular e na geração de padrões químicos para montagem controlada de materiais sob superfícies.

Outros processos capazes de gerar estruturas sub-micrométricas não mencionados nos parágrafos acima também vem sendo muito utilizado para construção e arquitetura de dispositivos eletrônicos, biossensores e funcionalização de superfícies, como o caso da litografia por feixe de elétrons [111]. As técnicas acima mencionadas são de baixo custo de produção, com exceção da DPN e são enormemente bem compreendidas pela comunidade científica.

4. Resultado Experimental

Nesse capítulo será descrita toda a metodologia de obtenção dos sistemas copolímeros auto-organizados, desde a preparação das soluções, da deposição dos filmes de solução (filmes líquidos) sobre o substrato sólido, do processo de evaporação do solvente, da obtenção de imagens e caracterização das estruturas sub-micrométricas via *AFM*, e da técnica de obtenção de moldes sub-micrométrico e de sua replicação.

A partir das imagens de AFM foi possível um estudo teórico sobre as estruturas auto-organizadas ordenadas através de um processo de tratamento de imagem que foi capaz de qualificar o ordenamento das estruturas de SEBS e do molde de silicone.

4.1 Preparação das amostras

Estruturas do copolímero tribloco SEBS – Kraton G 1650 possuindo uma razão em massa dos blocos de 15:70:15 e peso molecular $M_w = 112.000 \text{ g.mol}^{-1}$ foram depositadas via processo de *dip-coating* sob substratos de silício, vidro e mica. Para isso foram preparadas soluções copoliméricas que variaram numa faixa entre $0,05 \text{ g.l}^{-1}$ a $0,2 \text{ g.l}^{-1}$, utilizando tolueno como solvente. Durante o processo de deposição, ilustrado na Figura 4.1.1, o substrato é deixado por aproximadamente 5 segundos imerso na solução e retirados em seguida, e deixados na vertical até que todo o solvente se evapore.

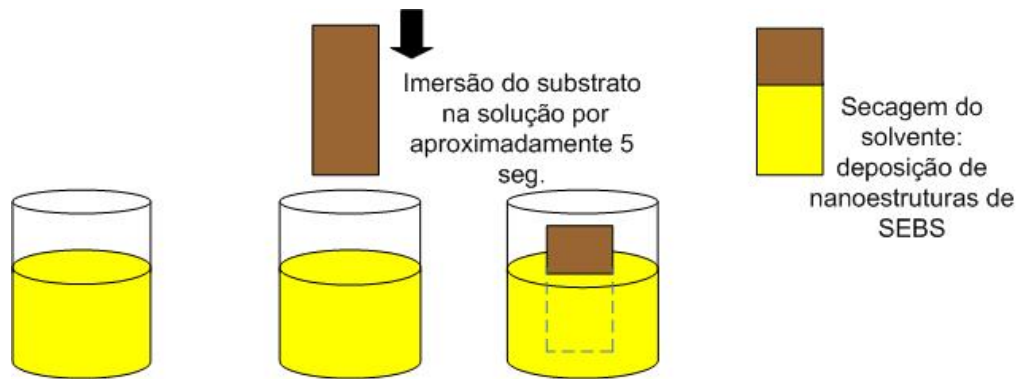


Figura 4.1.1 - Representação esquemática do processo de deposição do copolímero tribloco sobre substrato sólido.

Substratos de mica foram previamente clivadas antes do processo de deposição e para os substratos de silício e vidro, foi feita uma limpeza específica com a finalidade de mudar o caráter hidrofóbico/hidrofílico de sua superfície, utilizando solução piranha e limpeza RCA para uma superfície hidrofílica e, para uma superfície hidrofóbica foi depositado sobre a superfície hexadimetilsiloxano. A solução piranha consiste em uma solução de $7 \text{ H}_2\text{O}_2 : 3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ e o método RCA consiste em uma solução de $5 \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ H}_2\text{O}_2 : 1 \text{ NHOH}_4$ em volume e aquecida a 70° C e mantida a essa temperatura por 10 minutos seguida da lavagem do vidro com água deionizada. Em seguida, usou-se uma solução ácida consistindo de $6 \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ H}_2\text{O}_2 : 1 \text{ HCl}$ em volume e aquecida a 70° C e mantida por 10 minutos seguida de lavagem com água deionizada.

A replicagem das nanoestruturas de SEBS foi feito por meio da deposição do silicone via *casting* (PDMS *Sylgard 184*, Dow Corning) sobre o substrato contendo as nanoestruturas. A Figura 4.1.2 representa o esquema de todo o processo. A deposição do silicone sobre as estruturas é seguida pelo aquecimento do material a uma temperatura de 60° C por aproximadamente três horas, tempo necessário para que o silicone se enrijeça. Em seguida, o molde de silicone é solto do substrato, fazendo com que desta forma se crie uma copia negativa das nanoestruturas originais contidas no substrato.

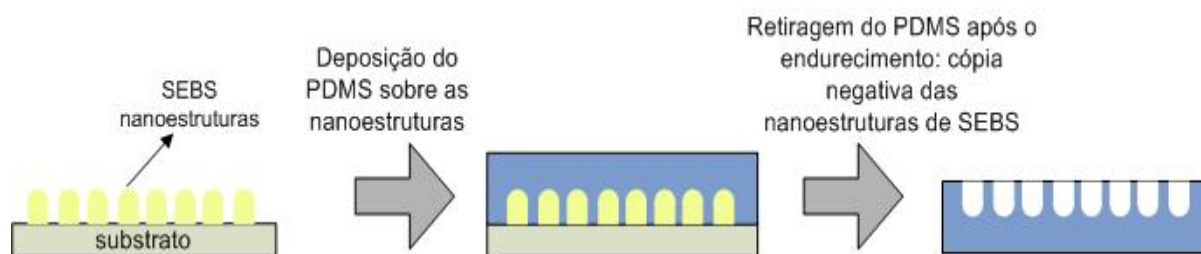


Figura 4.1.2 - Reprodução esquemática do processo utilizado na fabricação do molde em silicone.

O PDMS é um material muito utilizado nesse tipo de aplicação devido à: i) sua cadeia flexível permitir um acurado processo das estruturas padronizadas que serão utilizadas como molde; ii) seu baixo módulo de Young e sua baixa energia superficial ($21,6 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$) faz com que o PDMS se conforma com a superfície sem aplicação de pressão possuindo ainda uma soltura não destrutiva das estruturas padronizadas; iii) seu alto grau de tenacidade física e alongamento ($> 150\%$) conduz a robustas formas de elementos padronizados; e iv) sua disponibilidade comercial em grandes quantidades a baixos preços facilita o desenvolvimento do trabalho. Entretanto, o PDMS *Sylgard 184* da Dow Corning possui algumas desvantagens: i) sua tensão superficial ($\sim 25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) não é baixa o suficiente para alta fidelidade de replicagem e até mesmo em certos casos, uma fabricação não destrutiva dos elementos padronizados; ii) sua fraca resistência a solventes faz com que o PDMS inche quando exposto à maioria dos solventes orgânicos; iii) seu alto coeficiente de expansão térmica ($260 \mu\text{m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) pode conduzir a deformações e distorções durante a fabricação; e iv) não é muito fácil de padronizar estruturas por outras técnicas de deposição diferentes do *casting* e da cura do PDMS contra as estruturas

4.2 Caracterização por microscopia de força atômica

Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos através da imagem no AFM, onde se pôde observar a formação de estruturas sub-micrométricas auto organizadas devido a processos de instabilidades e desmolhagem (*dewetting*) e também a formação de estruturas desorganizadas obtidas quando foram variado parâmetros tais como, umidade relativa do ambiente do laboratório, concentração da solução e energia superficial (diferentes substratos). Serão apresentados ainda, resultados nanolitográficos desenvolvidos a partir das estruturas copoliméricas sobre mica, onde construímos um molde com estruturas na escala nano de silicone com o intuito de desenvolvermos um molde das respectivas estruturas. Para a análise e caracterização das estruturas foi utilizado o software *NanoScope III* desenvolvido pela *Digital Instruments Inc.*.

Estruturas auto-organizadas foram obtidas com soluções de concentração $0,1 \text{ g.l}^{-1}$ e $0,125 \text{ g.l}^{-1}$ sobre substrato de mica previamente clivadas. Chamaremos essas soluções de soluções ideais e, para as soluções com concentrações inferiores e superiores a esta nas quais não foi possível a obtenção de estruturas auto-organizadas, chamaremos de soluções mais bem diluídas e mais concentradas, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 4.2.1 as estruturas se auto-organizam quase periodicamente sobre o substrato em uma configuração hexagonalmente centrada (solução $0,1 \text{ g.l}^{-1}$) e também em uma periodicidade quadrática (solução $0,125 \text{ g.l}^{-1}$). Vale ressaltar que tal ordenamento não cobre toda a superfície do substrato, sendo esta apenas a maior parte dele. Diferentes estruturas são encontradas no substrato, tais como a formação de tiras, como será comentado e demonstrado mais a frente nesta tese.

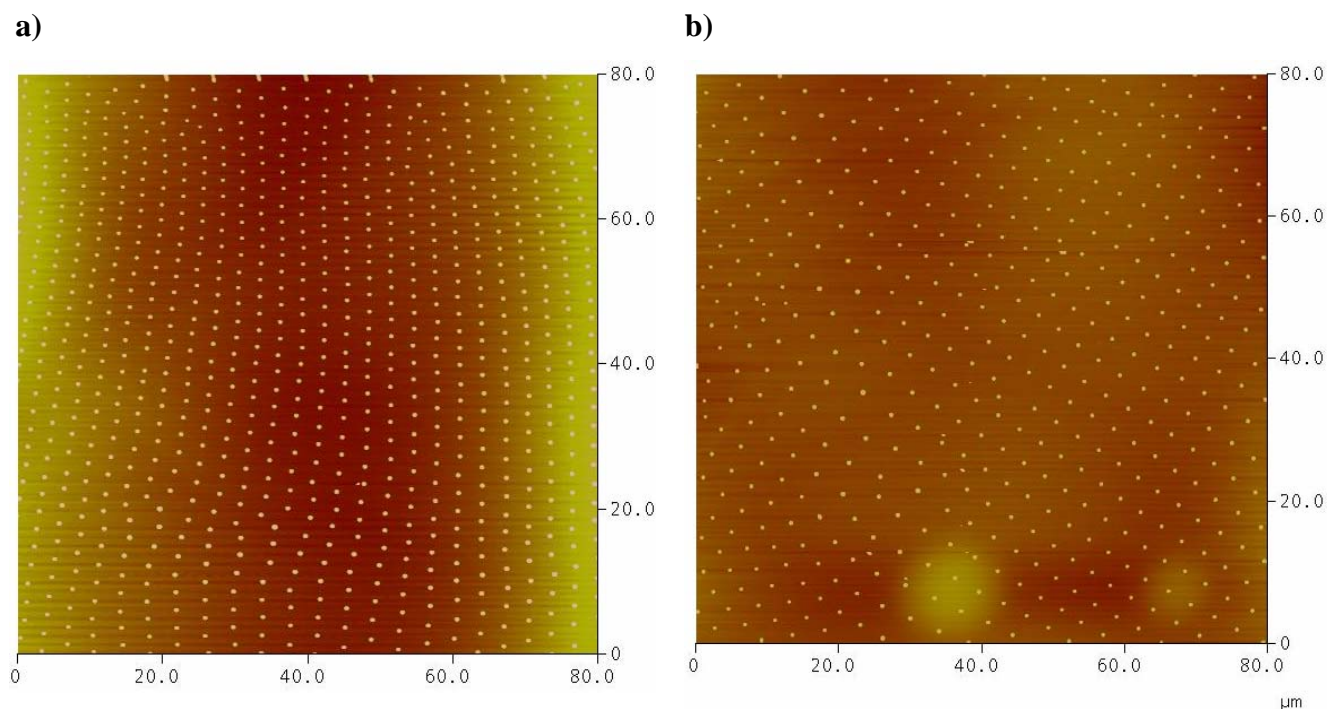


Figura 4.2.1 - Estruturas auto organizadas via processo de evaporação do solvente e *dewetting*, formando estruturas organizadas a) hexagonalmente e b) quadraticamente.

Nas imagens representadas pelas Figura 4.2.2 e Figura 4.2.3, são apresentados o perfil das nanoestruturas preparadas a partir de concentrações de $0,1 \text{ g.l}^{-1}$ e $0,125 \text{ g.l}^{-1}$, respectivamente. Como demonstrado na Figura 4.2.2 a), as nanoestruturas de SEBS para a concentração de $0,1 \text{ g.l}^{-1}$ possuem um diâmetro correspondente a $914,86 \text{ nm}$ e uma altura de $38,545 \text{ nm}$. Para a amostra de solução de $0,125 \text{ g.l}^{-1}$, através da análise do perfil das nanoestruturas, obtivemos um diâmetro de $701,52 \text{ nm}$ e uma altura de $46,789 \text{ nm}$, como demonstrado na Figura 4.2.3 b).

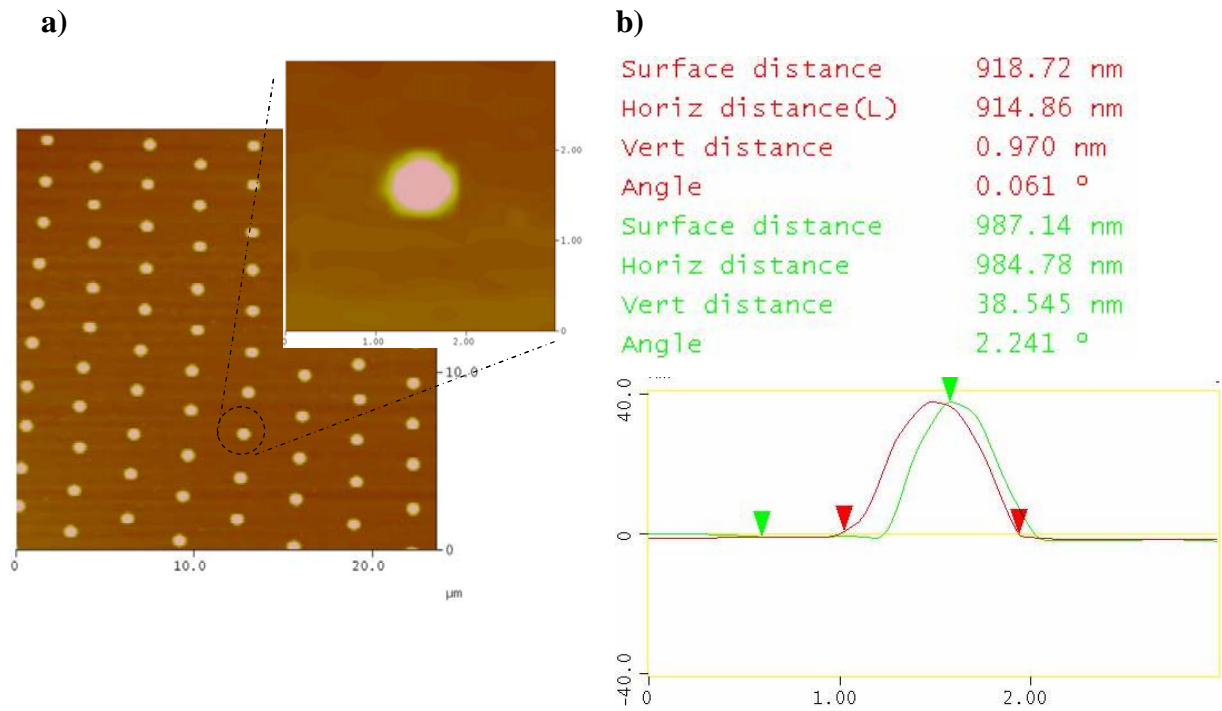


Figura 4.2.2 - a) Imagem 10x10 μm com uma nanoestrutura ampliada em destaque (solução 0,1 g.l^{-1}); b) Perfil traçado sob a nanoestrutura demonstrando seu diâmetro e altura.

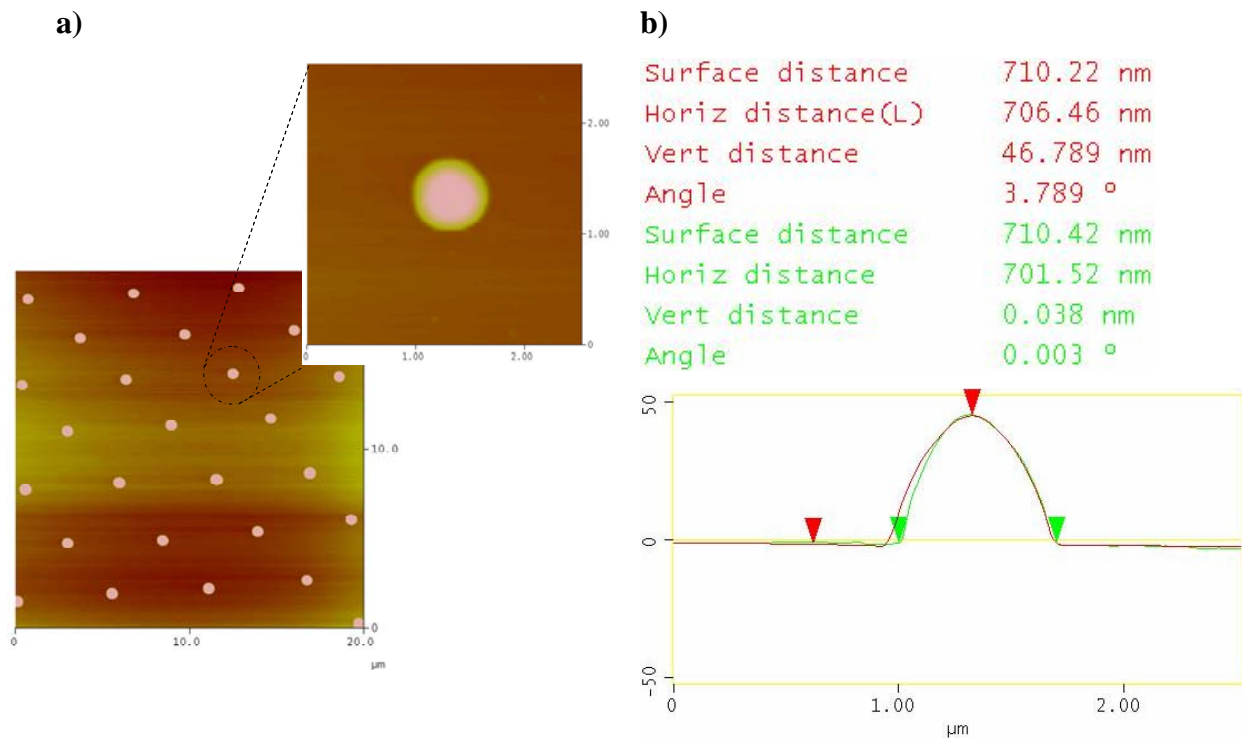


Figura 4.2.3 - a) Imagem 20x20 μm com uma nanoestrutura ampliada em destaque (solução 0,125 g.l^{-1}); b) Perfil traçado sob a nanoestrutura demonstrando seu diâmetro e altura.

Através do software WSxM 4.0 foi possível gerar uma rede quadrática periódica a partir de duas distâncias de uma estrutura a outra da amostra da Figura 4.2.1 b). A rede foi gerada com vetores de comprimentos 3,504 μm (vetor azul) e 3,813 μm (vetor vermelho). Como pode ser observado na Figura 4.2.4 há uma região da amostra que está perfeitamente orientada quadraticamente, formando uma rede 2D quase que totalmente periódica, evidenciando um processo de ordenamento das estruturas depositadas espontaneamente durante a evaporação do solvente, enquanto que em outras áreas as estruturas caem fora da rede, como evidenciadas no canto esquerdo inferior.

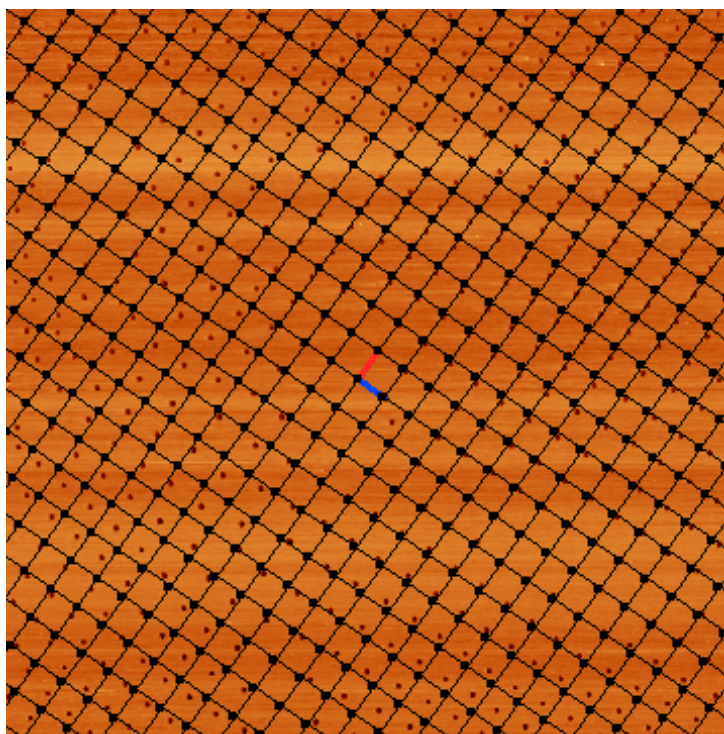


Figura 4.2.4 - Simulação de uma rede 2D periódica sobre as nanoestruturas de SEBS.

O processo de formação de tais estruturas pode ser descrito via processos de instabilidades de filmes finos líquidos juntamente com processos de *dewetting* e evaporação do

solvente. A formação de discos ordenados como mostrado nas figuras acima, geralmente é antecedido pela formação de tiras do copolímero, conforme ilustrado na Figura 4.2.5 a). Tais tiras, podem tornar-se instáveis enquanto ainda contém solvente e via instabilidade de Rayleigh, as tiras decaem em discos, conforme evidenciado na Figura 4.2.5 b).

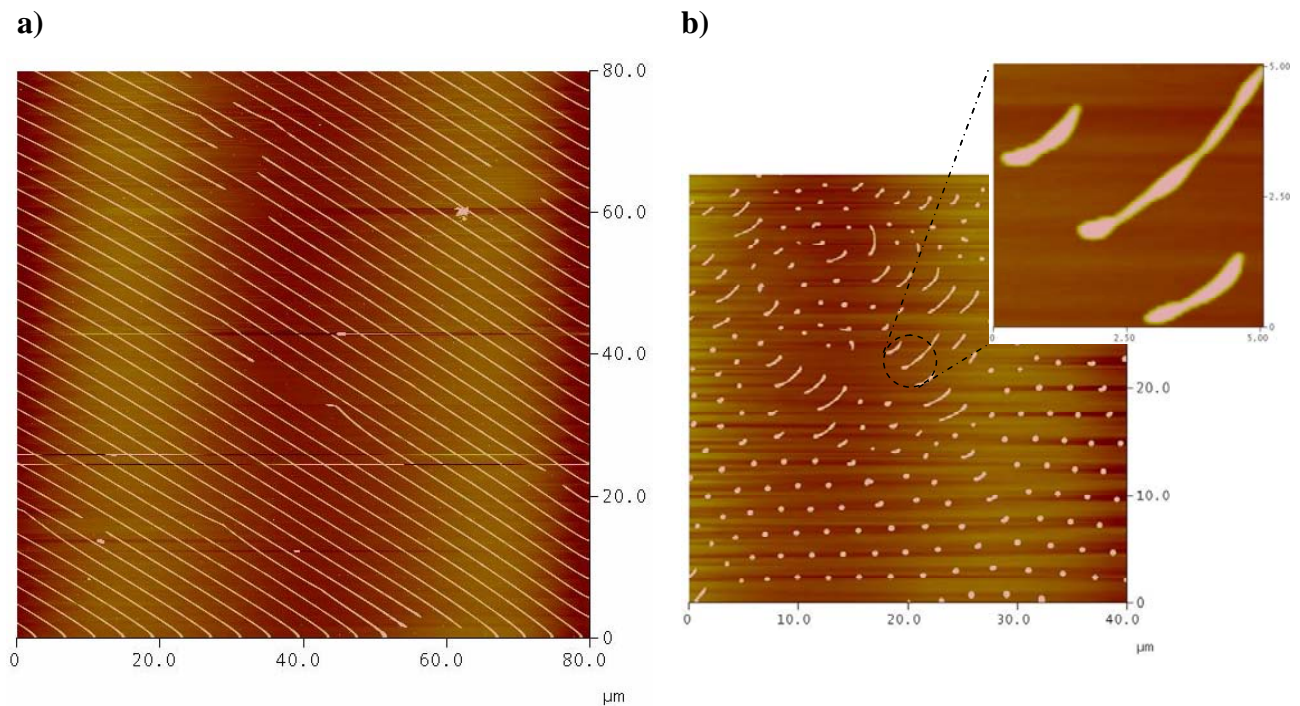
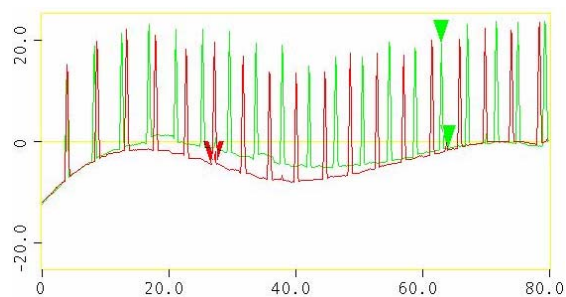
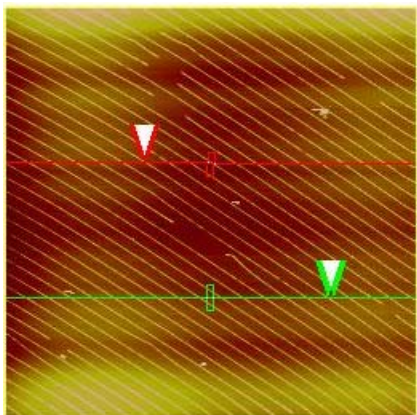


Figura 4.2.5 - a) Tiras uniformemente espaçadas sob substrato de mica; b) processo de formação de estruturas em forma de discos.

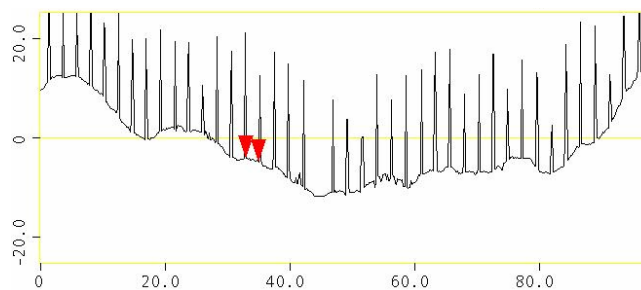
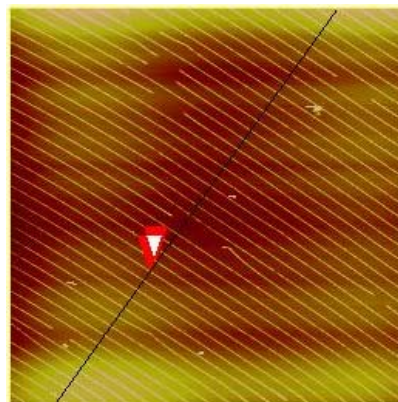
Para as soluções mais concentradas e mais diluídas, não houve formação de estruturas auto-organizadas. Nesse caso, encontramos a formação de tiras constantemente espaçadas entre elas sob o substrato de mica para a concentração de $0,2 \text{ g.l}^{-1}$ como demonstrado na Figura 4.2.6, com diâmetro correspondendo a $783,13 \text{ nm}$ e $20,671 \text{ nm}$ de altura, periodicamente espaçadas de $2,031 \text{ }\mu\text{m}$.

a)



| | |
|-------------------|-----------|
| Surface distance | 783.13 nm |
| Horiz distance(L) | 781.25 nm |
| Vert distance | 0.086 nm |
| Angle | 0.006 ° |
| Surface distance | 1.094 μm |
| Horiz distance | 1.094 μm |
| Vert distance | 20.671 nm |
| Angle | 1.083 ° |

b)



| | |
|-------------------|----------|
| Surface distance | 2.031 μm |
| Horiz distance(L) | 2.031 μm |
| Vert distance | 0.755 nm |
| Angle | 0.021 ° |

Figura 4.2.6 - Perfil das estruturas paralelamente orientadas em forma de tiras. Em a) o perfil do diâmetro e altura com 783,13 e 20,671 nm, respectivamente; b) a distância periódica entre cada tira correspondendo a 2,031 μm.

Para soluções de 0,15 g.l⁻¹, 0,05 g.l⁻¹ e 0,01 g.l⁻¹ não houve ordenamento, como mostrado na Figura 4.2.7. A partir da solução 0,15 g.l⁻¹ as estruturas apresentaram forma de discos possuindo aparentemente sempre o mesmo diâmetro; estruturas de diversos tamanhos desordenadamente espalhadas sobre o substrato foram obtidas a partir da solução de 0,05 g.l⁻¹;

enquanto que para solução $0,01 \text{ g.l}^{-1}$ houve a formação de estruturas dispersas sob o substrato, sendo os discos de diâmetro bem inferior aos das estruturas anteriores.

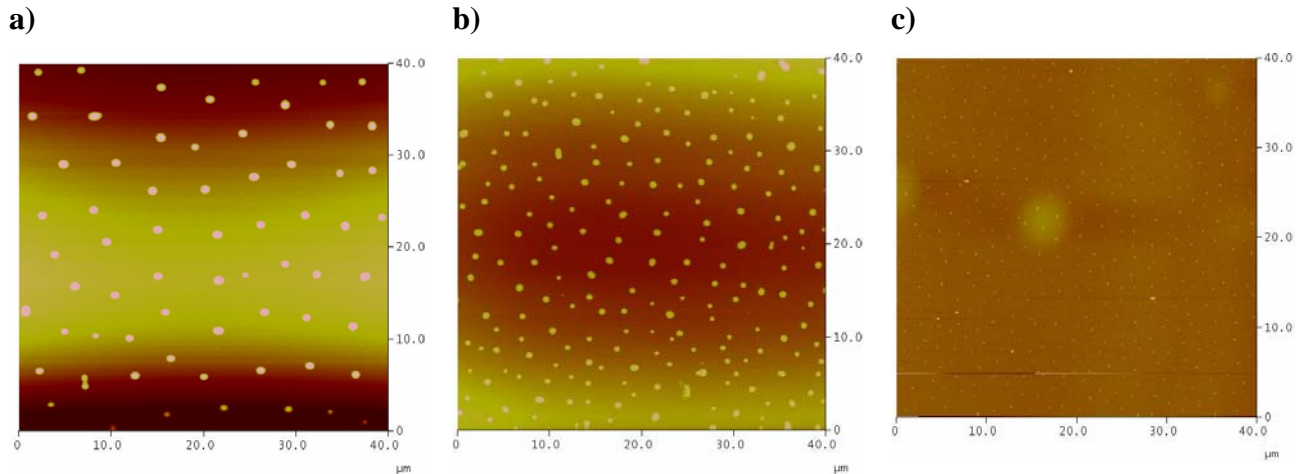


Figura 4.2.7 - Imagens de AFM $40 \times 40 \mu\text{m}$ de nanoestruturas de SEBS sobre mica obtidas a partir de soluções de a) $0,15 \text{ g.l}^{-1}$; b) $0,05 \text{ g.l}^{-1}$ e; c) $0,01 \text{ g.l}^{-1}$.

Como já descrito por diversos artigos na literatura ^[113,114], a formação de estruturas a partir de filmes finos líquidos sob substratos sólidos depende fortemente da polaridade da superfície do substrato, ou seja, da energia superficial. Seja o substrato polar ou apolar, o filme se comportará de diferentes maneiras devido à variação na energia livre por unidade de volume, podendo via processos de instabilidades, nuclear ou formar buracos. Assim, ao variarmos os substratos sob o qual o copolímero foi depositado via *dip-coating*, ou ainda, modificar quimicamente a superfície do substrato, estaremos variando a energia superficial sob a qual a nanoestrutura se forma.

Nas Figuras 4.2.8 e 4.2.9 são mostrados resultados para substratos de silício e vidro quimicamente tratados como descrito na seção 4.1 pelo método RCA de limpeza (caráter hidrofílico), respectivamente. Para soluções mais concentradas ($0,2 \text{ g.l}^{-1}$), percebe-se a formação de células formadas devido a processos de instabilidades e secagem do solvente (Figura 4.2.8 a)), enquanto que para soluções com concentração inferior ($0,1 \text{ g.l}^{-1}$) ocorre a formação de estruturas

em formas de discos, com diâmetro visualmente iguais entre as estruturas, como demonstrado respectivamente na Figura 4.2.8 b).

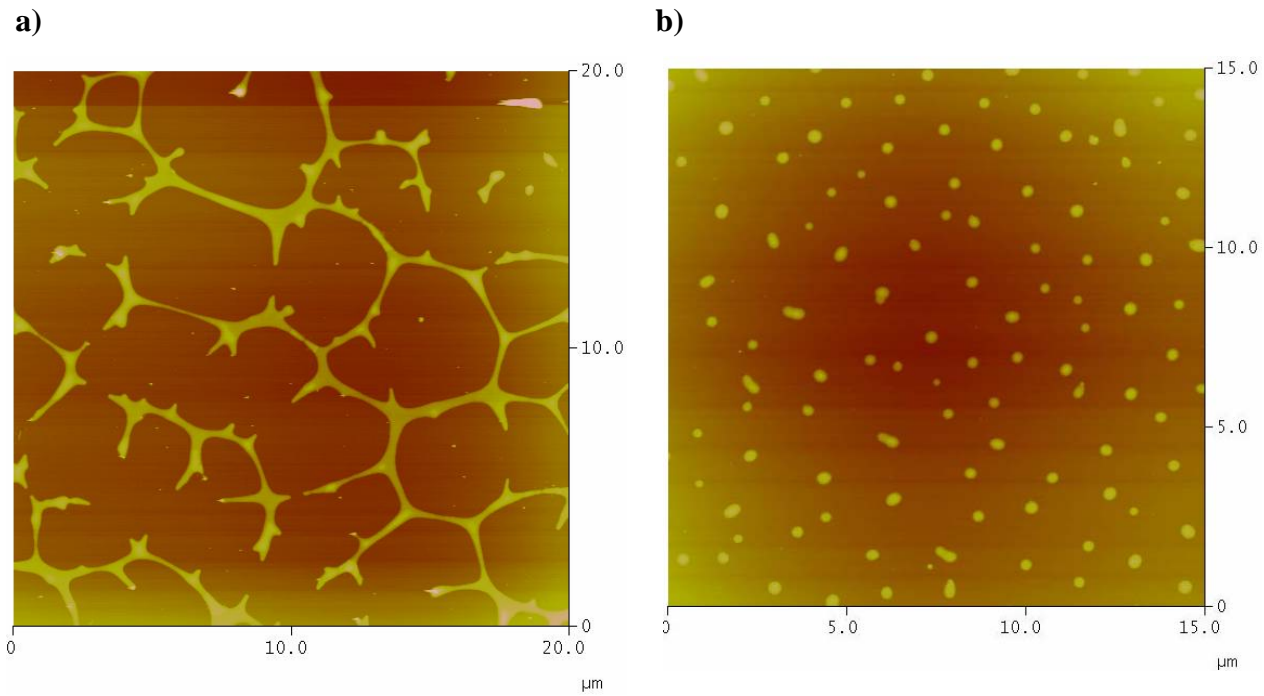


Figura 4.2.8 - Estruturas obtidas sob substrato de silício com soluções de a) $0,2 \text{ g.l}^{-1}$ e b) $0,1 \text{ g.l}^{-1}$.

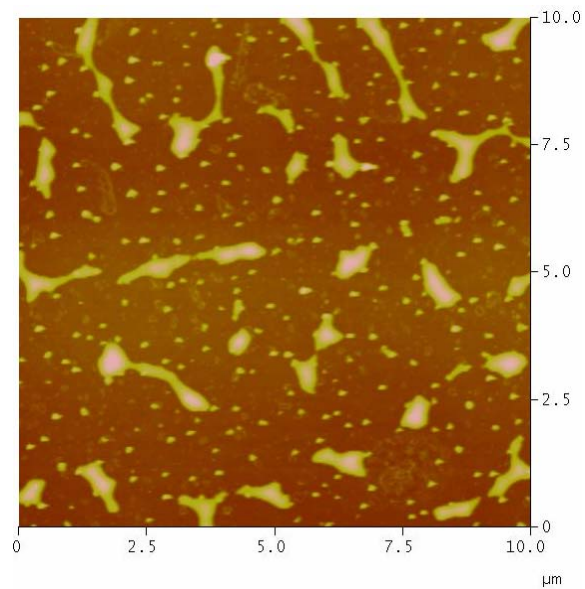


Figura 4.2.9 - Estruturas sob substrato de vidro limpo pelo método RCA, utilizando concentração $0,2 \text{ g.l}^{-1}$.

Estruturas depositadas sob vidro, como mostrado na Figura 4.2.9 se apresentaram sob duas formas: i) grandes aglomerados contendo grandes quantidades de SEBS e; ii) pequenas estruturas coexistentes aos aglomerados, não apresentando nenhum tipo de organização. Quando modificamos a superfície do vidro deixando-a com caráter hidrofóbico através da deposição de hexadimetilsiloxano, observamos a formação de discos completamente desordenados e disformes independente da concentração da solução utilizada, como demonstra a Figura 4.2.10.

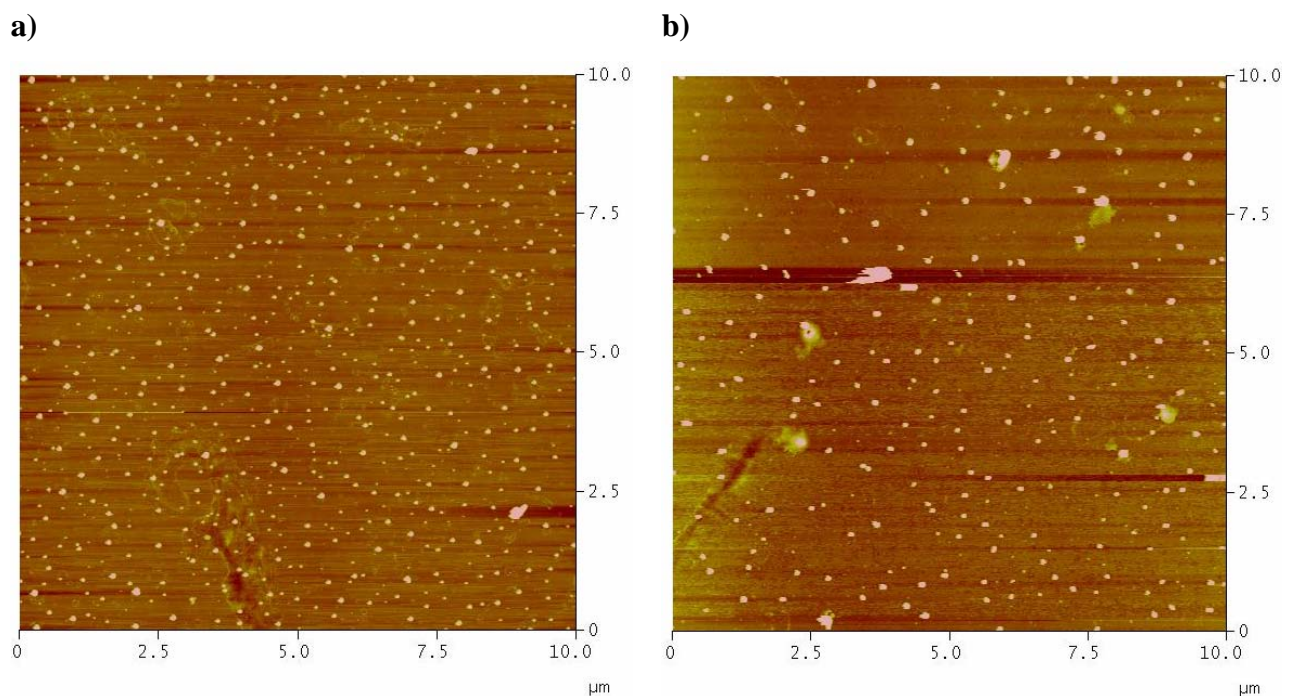


Figura 4.2.10 - Imagens de *AFM* 10x10 μm de estruturas de SEBS depositadas sob superfície de vidro hidrofóbica.

Em a) estruturas formadas a partir de solução de 0,2 g.l⁻¹ e b) 0,1 g.l⁻¹.

Outro importante fator que demonstrou afetar a formação das nanoestruturas sobre substratos sólidos foi a umidade relativa do meio. Deposição de SEBS sobre substratos de mica previamente clivadas no interior de cubas com a umidade controlada e sob fluxo contínuo de nitrogênio, demonstrou ordenamento/desordenamento das estruturas com o aumento da umidade. A umidade da cuba foi baixada até próximo de 0 (zero) através do uso de fluxo de nitrogênio e de sílica no interior da cuba e aumentada a partir de soluções de H₂O e H₂SO₄, como descrito na

literatura ^[115]. Inicialmente a deposição foi realizada com a umidade inferior a 5%, seguida de 35% e finalmente a 70% como demonstrado na Figura 4.2.11.

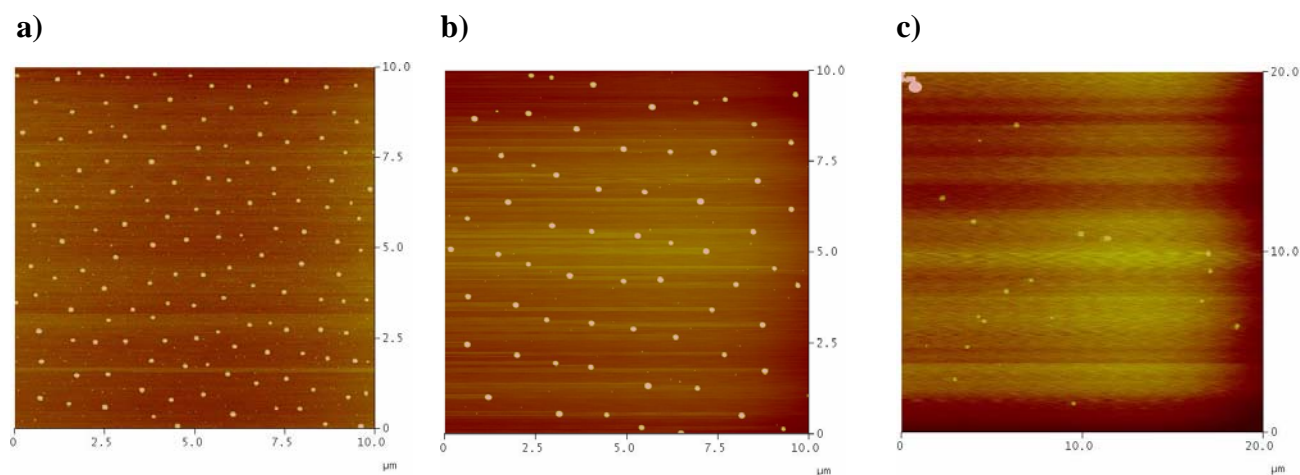


Figura 4.2.11 - Estruturas depositadas sobre mica previamente clivadas em meio com a umidade controlada. Em a) a umidade do meio encontrava-se próximo de zero; em b) a 35% de umidade e em c) a 70%

A influência da umidade do meio é percebida tanto no diâmetro das nanoestruturas depositadas quando em seu espaçamento entre elas. À medida que a umidade do meio cresce, as nanoestruturas tornam-se maiores e mais bem espaçadas e ordenadas (5% → 35%) até o ponto em que o excesso de umidade (70%) desfavorece a deposição do copolímero sobre a mica. Isso acontece devido à camada superficial de água que fica depositada sobre a mica em ambientes muito úmidos associado à insolubilidade do copolímero em meio aquoso.

O processo de nanolitografia utilizado para a fabricação do molde seguida da replicagem, já foi descrito na seção 4.1. Todos os resultados apresentados em seguida foram obtidos sobre substratos de mica com soluções de 0,1 g.l⁻¹ e 0,125 g.l⁻¹ e o perfil de suas estruturas já foi demonstrado pelas figuras 4.2.2 e 4.2.3. A Figura 4.2.12 abaixo demonstra um molde de silicone produzido a partir das estruturas apresentadas na Figura 4.2.2. A Figura 4.2.12 a) representa uma imagem 20 x 20 μm onde pode ser visto a perfeita moldagem das nanoestruturas de SEBS no

silicone produzindo uma cópia negativa da original, sendo confirmado na Figura 4.2.12 b) em uma imagem 3D do molde, e na Figura 4.2.13 a visualização do molde em uma escala maior (80 x 80 μm) mantendo a periodicidade e ordenamento no molde da amostra original.

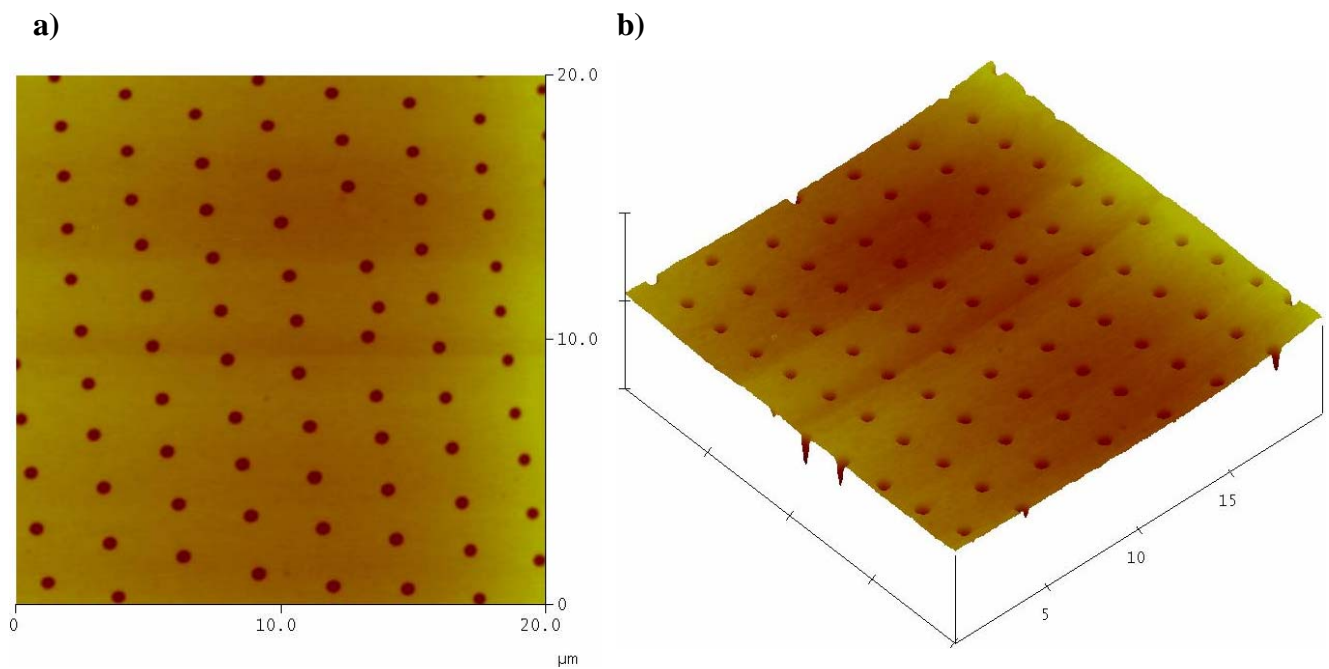


Figura 4.2.12 - molde de silicone produzido a partir das nanoestruturas de SEBS. Em a) imagem 20 x 20 μm e; em b) a mesma imagem em uma representação 3D

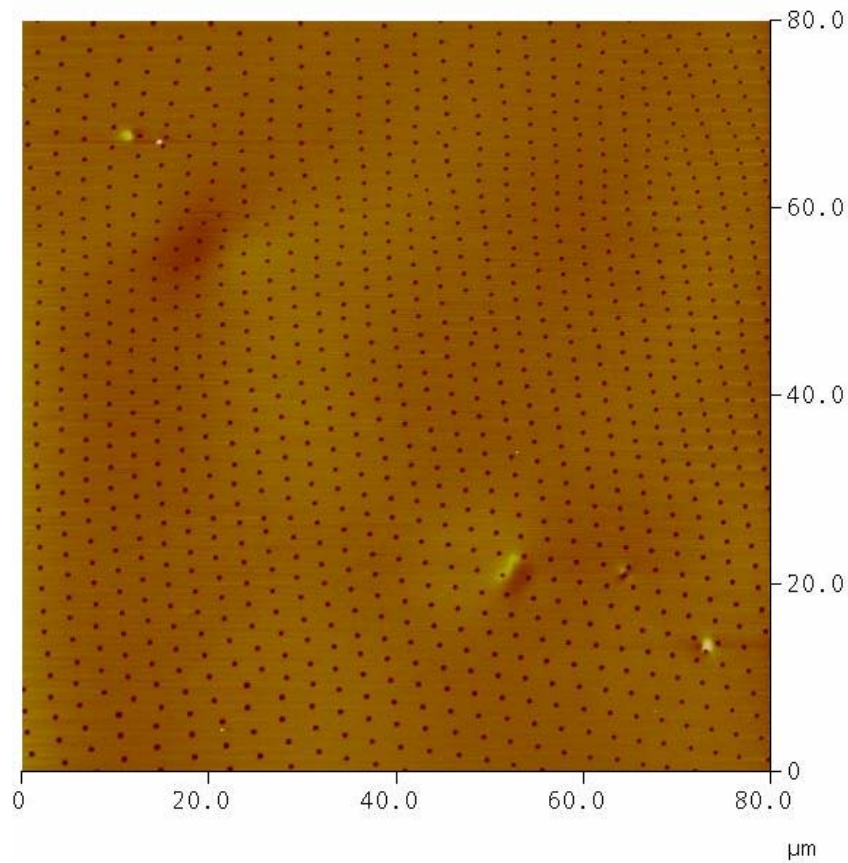


Figura 4.2.13 - Imagem 80 x 80 μm do molde, confirmando em uma escala maior o ordenamento e periodicidade da cópia das nanoestruturas.

Através da análise do perfil do molde, podemos determinar o diâmetro e a profundidade das estruturas moldadas em silicone. Com isso, obtivemos um diâmetro de 749,72 nm com profundidade de 29,778 nm inter espaçadas verticalmente em 1,378 μm e horizontalmente em 1,968 μm , como é demonstrado pela Figura 4.2.14.

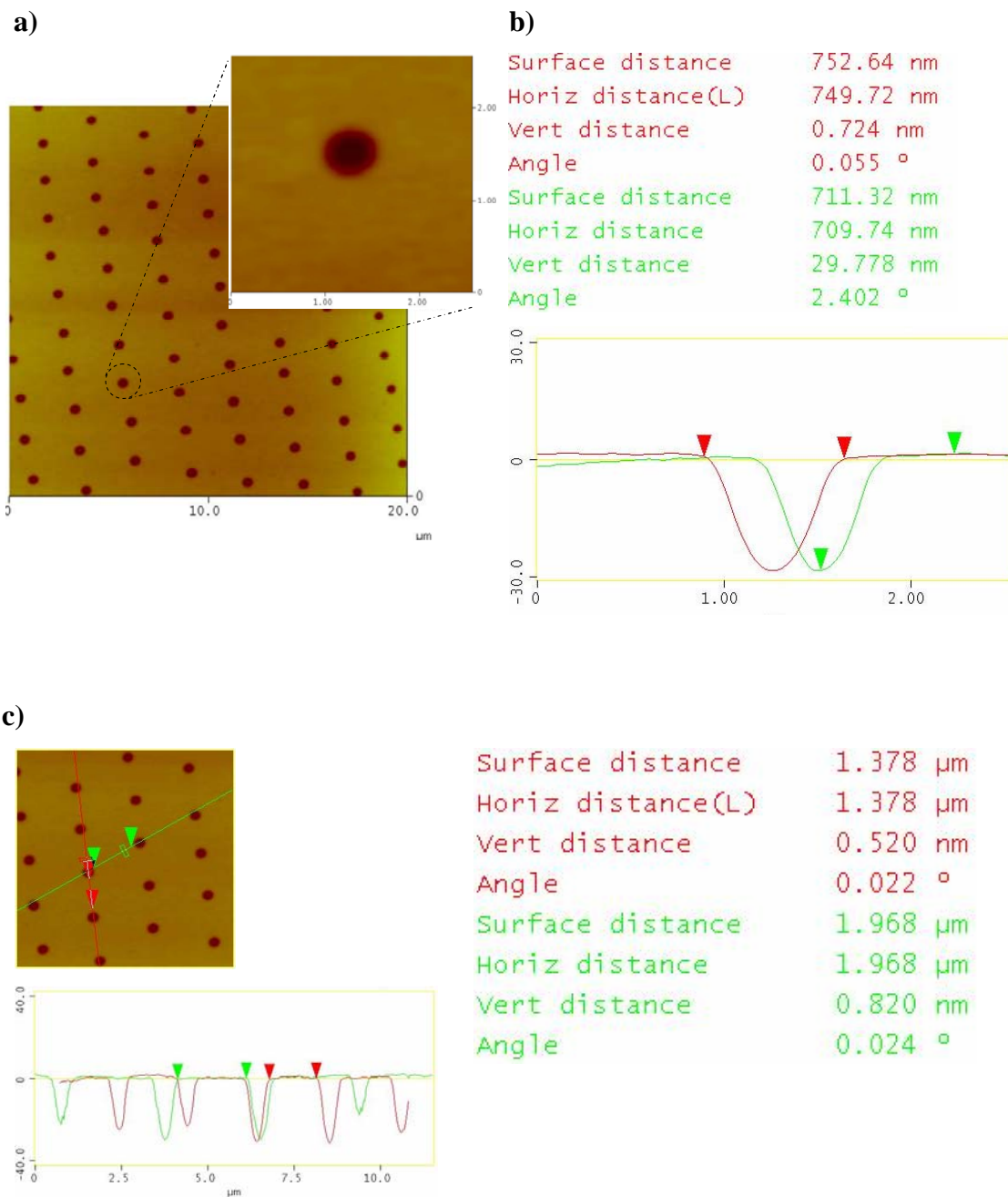


Figura 4.2.14 - Análise do perfil das nanoestruturas copiadas em molde de silicone. Em a) o zoom da nanoestrutura analisada; b) o perfil da estrutura copiada representando os valores do seu diâmetro e profundidade e; em c) o espaçamento entre as nanoestruturas copiadas.

A partir do molde de silicone, construímos uma réplica através da deposição de resina epóxi de secagem lenta (24 horas) sobre o silicone. A resina epóxi não adere a superfície do silicone, sendo assim um processo de fácil soltura e não destrutivo da amostra de silicone.

As nanoestruturas obtidas pelo processo de replicagem são demonstradas na Figura 4.2.15 e sua análise de perfil demonstrada na Figura 4.2.16.

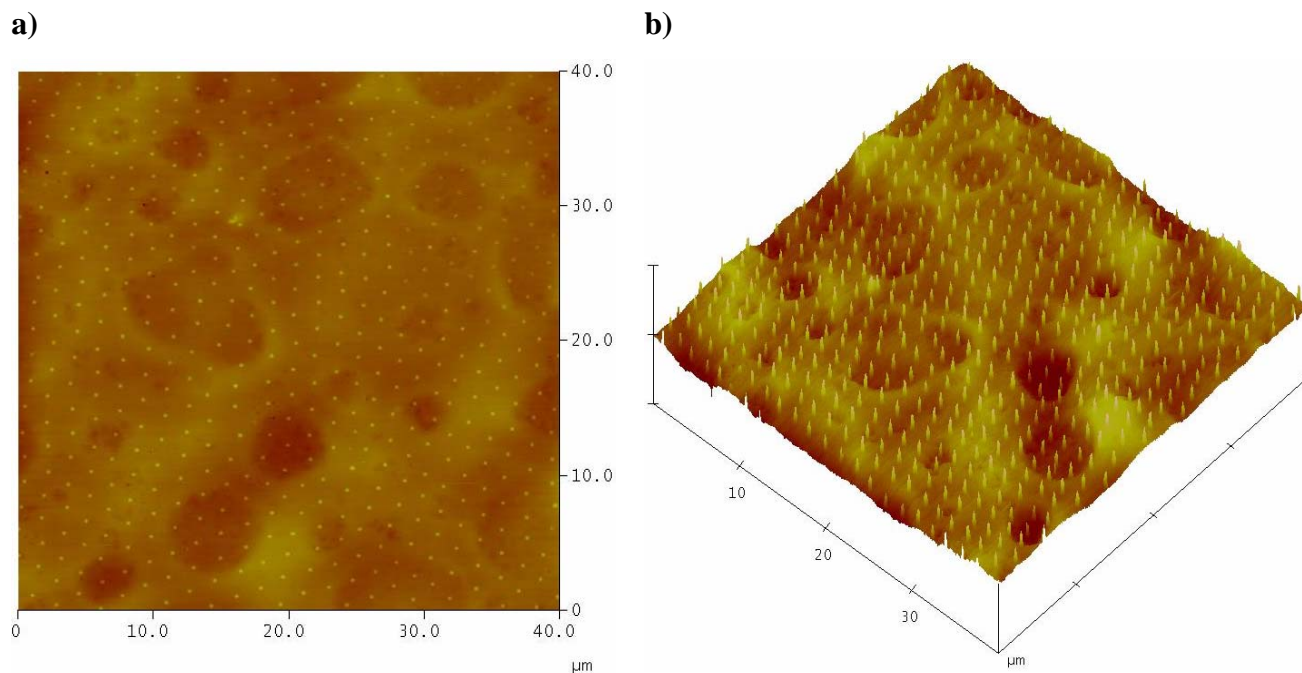
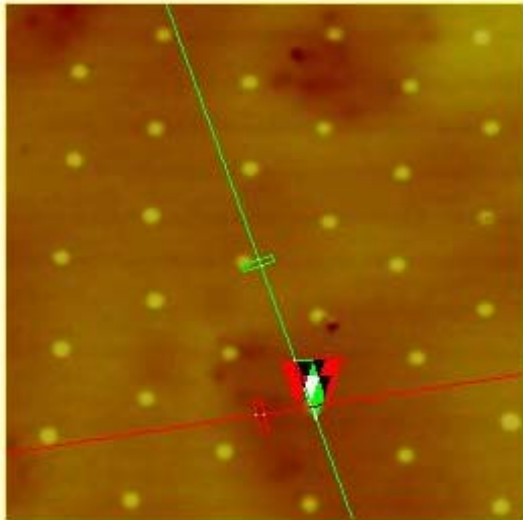


Figura 4.2.15 - Replica das nanoestruturas obtidas a partir de uma resina. Em a) imagem 40 x 40 μm e em b) imagem 3D da replica.

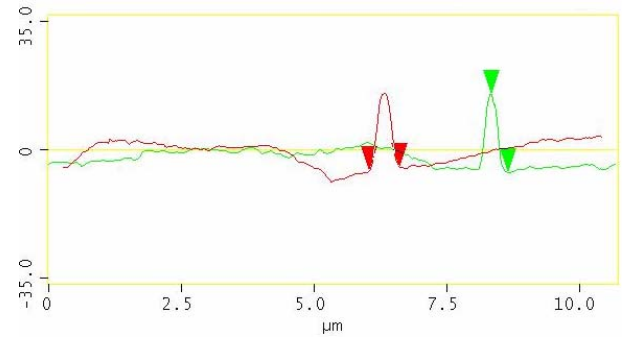
Pela Figura 4.2.16, podemos constatar que através do processo de replicagem com a resina epóxi, obtivemos estruturas com 570,84 nm de diâmetro e 21,314 nm de altura. Dentre as vantagens da resina não grudar no molde de silicone facilitando a soltura dela do molde sem degradar ou destruir o molde, ela apresenta um grande problema: como se é utilizado um agente de cura na mesma proporção da resina, durante o processo de mistura e posteriormente, secagem, áreas com grandes vales ou buracos são vistas como decorrente da não homogeneidade durante a secagem. As regiões mais planas na amostras são as regiões de secagem mais rápida, enquanto que os vales são decorrentes de uma secagem mais lenta (áreas escuras na Figura 4.2.15). Esse

fato, influencia enormemente no processo de replicagem alterando a fidelidade da estrutura replicada com a original.

a)



b)



| | |
|-------------------|-----------|
| Surface distance | 572.96 nm |
| Horiz distance(L) | 570.84 nm |
| Vert distance | 0.782 nm |
| Angle | 0.078 ° |
| Surface distance | 316.22 nm |
| Horiz distance | 314.95 nm |
| Vert distance | 21.314 nm |
| Angle | 3.872 ° |

Figura 4.2.16 - Análise do perfil das estruturas da replica com diâmetro de 570,84 nm e 21,314 nm de altura.

Na Tabela 4.2.1 podemos comparar os valores obtidos das estruturas durante todo o processo analisado até aqui, ou seja, a formação de estruturas de SEBS auto-organizadas, seguido do processo de fabricação do molde em silicone com o seqüente processo de formação da replica.

Tabela 4.2.1 - Comparação do tamanho das estruturas obtidas em cada processo

| Estrutura | Diâmetro (nm) | Altura (nm) |
|--------------------|---------------|-------------|
| SEBS | 914,86 | 38,545 |
| Molde em silicone | 749,72 | 29,778 |
| Replica com resina | 570,84 | 21,314 |

Através da tabela, podemos constatar que para cada processo temos uma fidelidade da cópia em torno de 80% com relação à estrutura original tanto na dimensão da altura quanto no diâmetro das nanoestruturas.

4.3 Análise da Hexagonalidade

Foi realizado um estudo do grau de ordenamento das estruturas a partir de sua hexagonalidade, com a finalidade de determinar o grau de ordenamento de cada estrutura. As seguintes imagens estão normalizadas para que se possa comparar o ordenamento entre cada uma delas.

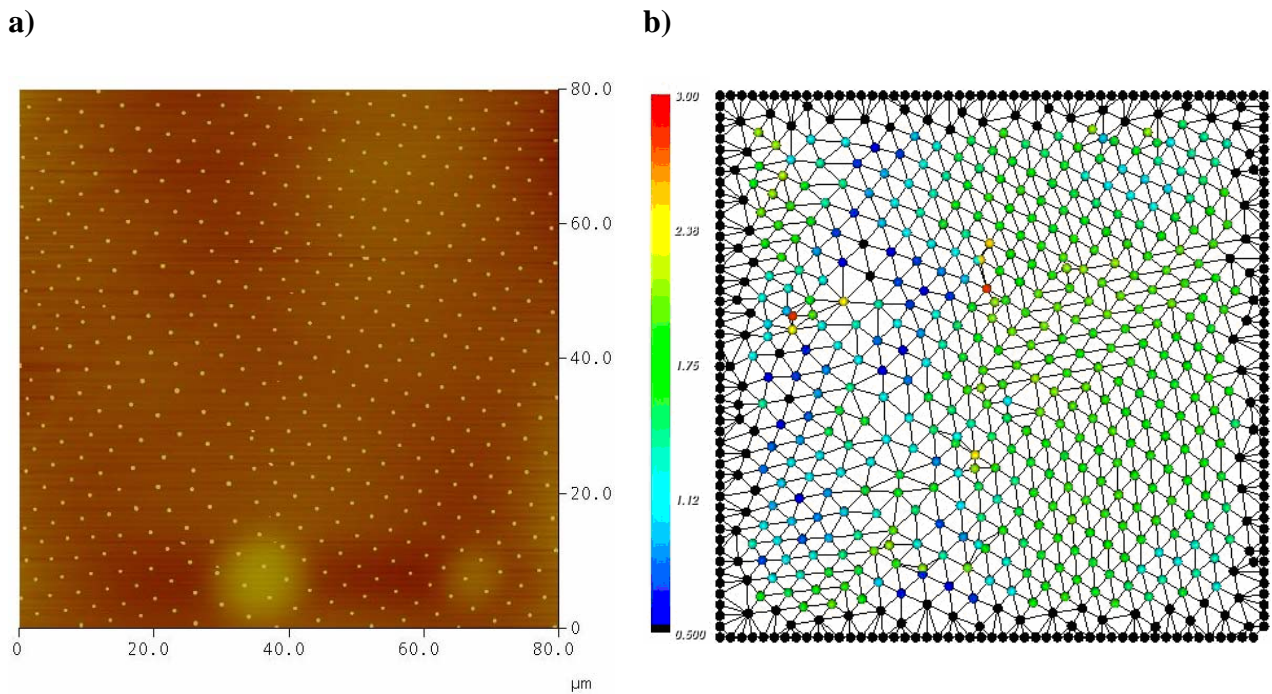


Figura 4.3.1 - Em a) amostra apresentada na Figura 2.1b) com seu respectivo grau de ordenamento baseado na conformação hexagonal, representado pela parte b).

A Figura 4.3.1 está representando o estudo do ordenamento da Figura 4.2.1 b), composta pela solução de $0,125 \text{ g.l}^{-1}$. A escala varia de 0,5 até 3,00, sendo que para os menores valores esta associado estruturas hexagonalmente mais ordenadas. Podemos constatar que a amostra apresenta-se com pouca hexagonalidade, sendo predominante na amostra um ordenamento quadrático. Na Figura 4.3.2, apresentamos a amostra apresentada pela Figura 4.2.1a) composta pela solução de $0,1 \text{ g.l}^{-1}$. Vemos claramente que nessa amostra as estruturas estão claramente mais hexagonalmente centradas, não apresentando pontos que estejam completamente fora do padrão de ordem (pontos vermelhos).

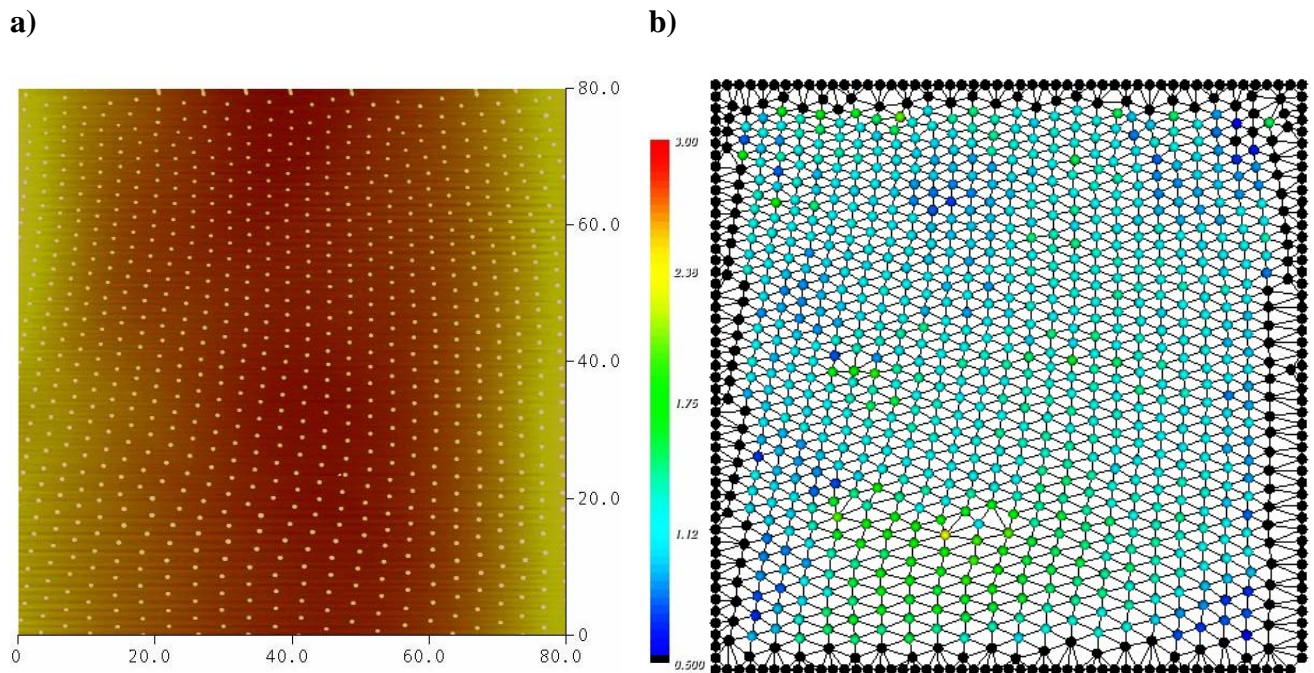


Figura 4.3.2 - Em a) amostra apresentada na Figura 2.1a) com seu respectivo grau de ordenamento baseado na conformação hexagonal, representado pela parte b).

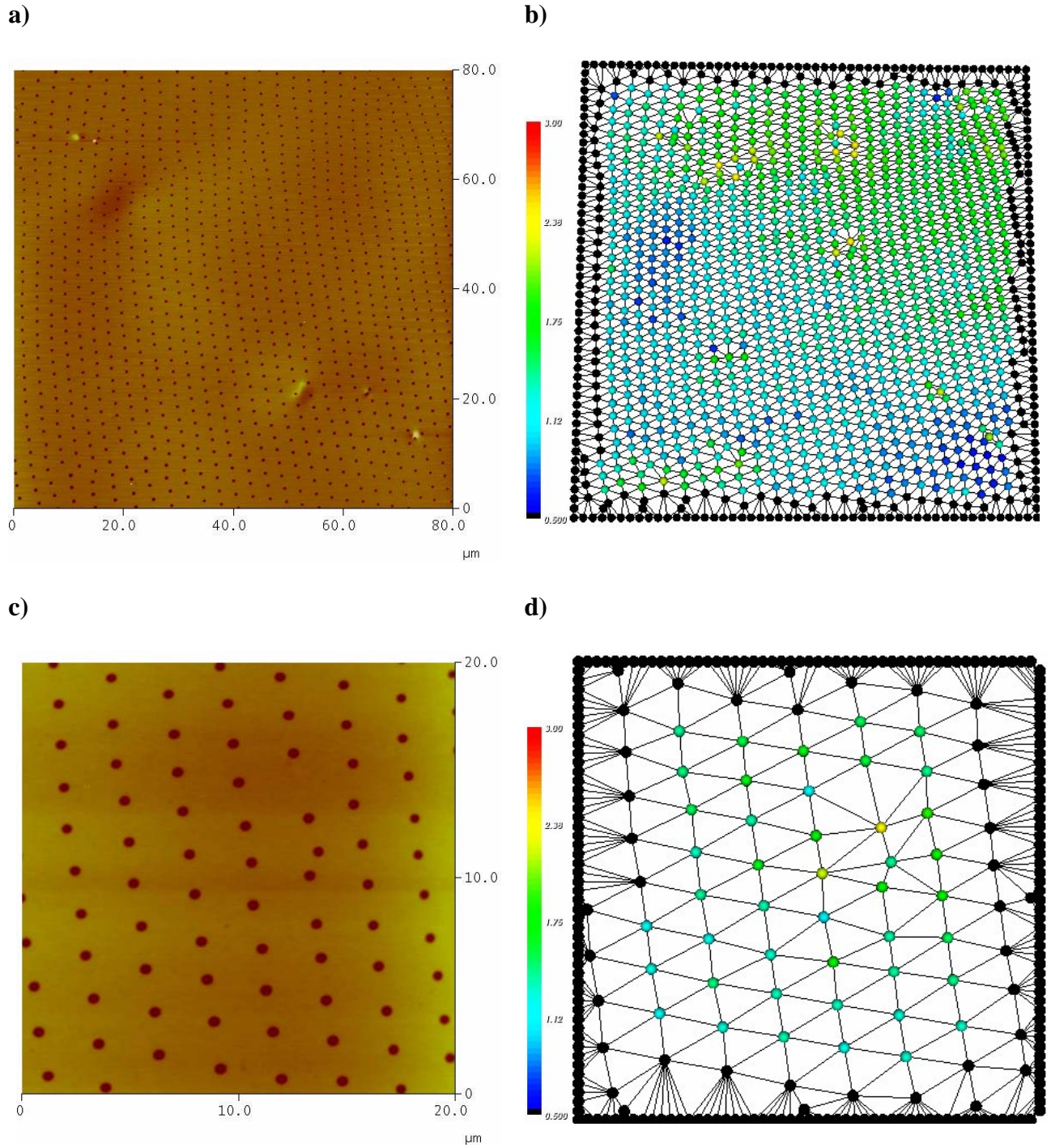


Figura 4.3.3 - Em a) amostra apresentada na Figura 2.13 com seu respectivo grau de ordenamento baseado na conformação hexagonal, representado pela parte b); em c) e d) imagem com zoom e sua respectiva análise.

Na Figura 4.3.3, mostra a análise do molde em silicone obtida através da Figura 4.2.13. Novamente, podemos constatar um alto índice de estruturas ordenadas contidas no molde, sendo representadas pelos pontos azuis na Figura 4.2.19 b).

Não foi possível fazer a análise da replica produzido a partir da resina epóxi, pois as imagens se apresentavam com uma grande diferença de cores. Devido a este fato, o software utilizado não é capaz de identificar com precisão cada estrutura podendo conduzir a uma simulação errada das estruturas hexagonalmente centradas.

5. Conclusão

Com o intuito de desenvolver um processo litográfico na escala nano, livre das limitações impostas pelas leis da difração óptica, foi realizado um estudo da obtenção de estruturas nanométricas utilizando como material copolímero tribloco que pudesse ser usado para fabricação de um molde de silicone com as respectivas nanoestruturas. Para tanto, a formação de estruturas auto-organizadas de copolímeros tribloco sobre substratos sólidos, mostrou-se ser fortemente dependente de alguns fatores: energia superficial sobre o qual o filme fino líquido é depositado, umidade relativa do meio e concentração da solução do copolímero. Esses parâmetros tiveram que ser bem compreendidos para a obtenção de tais nanoestruturas, enquanto que o processo de litografia a partir do silicone, demonstrou ser um processo de baixo custo, rápido e fácil de se obter experimentalmente.

Para a concentração da solução copolimérica, variamos a concentração numa faixa que compreendia desde solução que consideramos bem concentradas até as soluções bem diluídas. Porém, mesmo para as soluções mais concentradas, nenhum filme que recobrisse todo o substrato foi formado, pois o objetivo do trabalho foi obter nanoestruturas auto-organizadas que não fossem formadas no estado de *bulk* do copolímero. Assim, soluções ideais foram encontradas, 0,1 e 0,125 g.l⁻¹, fornecendo estruturas auto-organizadas na escala nanométrica caracterizada pela microscopia de força atômica, como demonstrado no capítulo anterior. Tais estruturas, apesar de bem ordenadas e homogêneas, não recobriam todo o substrato ordenadamente devido a processos de evaporação do solvente juntamente com fenômenos de instabilidade, explicando não só as

formações auto-organizadas, mas também o decaimento de tiras em pontos: enquanto ainda contém solvente, as estruturas em tiras podem se tornar instáveis e decaem em estruturas em formas de discos.

As interações de interface substrato/copolímero demonstraram ter um papel fundamental na obtenção das nanoestruturas ordenadas, como já mencionado na literatura. Para superfícies de caráter hidrofóbico (baixa energia superficial) não houve ordenamento para nenhuma concentração copolimérica, sendo testado para os sistemas em substratos de silício e vidro quimicamente tratados. Contrariamente, para superfície de caráter hidrofílico (alta energia superficial), houve ordenamento das estruturas para concentrações de 0,1 e 0,125 g.l⁻¹, como demonstrado no capítulo anterior com as imagens obtidas de estruturas sobre a superfície de mica previamente clivada.

A partir da compreensão do processo de formação de estruturas organizadas, desenvolvemos um processo de litografia em escala nanométrica a partir das estruturas do copolímero. Durante esse processo, foi possível a obtenção da cópia das estruturas com alto grau de fidelidade através de um processo simples e de baixo custo, produzindo um modelo padrão em silicone a ser utilizado através de um processo de replicagem.

Durante o processo de replicagem, alguns cuidados devem ser tomados na escolha do material. Esse material deve ser quimicamente inerte, para que ele possa ser arrancado da superfície do silicone sem que haja danos no molde para uma posterior reutilização do molde; o material deve secar homogeneamente, sendo capaz de formar uma superfície plana, aumentando a fidelidade das estruturas replicadas. No decorrer desse trabalho, dois diferentes tipos de resina foram testados no processo de replicagem. A primeira sendo a comercialmente conhecida resina epóxi de secagem lenta (24 horas) e a segunda, uma resina utilizada em materiais dentários da *Buehler*. A primeira demonstrou ser quimicamente inerte em relação à superfície do silicone,

sendo aplicada e retirada facilmente, porém, esta não apresentou boa qualidade de sua superfície após a secagem, sendo caracterizada por um relevo não plano. A segunda resina testada, aderiu fortemente ao molde de silicone, não sendo possível a retirada dela sem a destruição do molde. O processo de replicagem das estruturas se mostrou possível e com certo grau de fidelidade ao modelo original de silicone, podendo a réplica ser utilizada na padronização de superfícies ou filmes finos aplicados na área de dispositivos orgânicos.

Este trabalho serviu como base para o desenvolvimento de trabalhos futuros envolvendo a arquitetura de semicondutores orgânicos através de processos de litografia em escala nanométrica. O processo de litografia pode ser aplicado a filmes finos, podendo ser empregado, como por exemplo, na construção de transistores e diodos na escala submicrométrica e também na padronização de superfícies hidrofóbicas/hidrofílicas.

O primeiro trabalho sobre nanoestruturas auto-organizadas de SEBS realizado no Grupo de Polímeros Bernhard Gross procurou escrever a dinâmica de formação dessas estruturas, enquanto que esse trabalho mostrou, pela primeira vez, a possibilidade de se fabricar moldes dessas estruturas e de obter réplicas que possam ser aplicadas não só à micro e nanoeletrônica, mas também a outras áreas como, por exemplo, na liberação controlada de drogas. Esse trabalho, acreditamos, tem o mérito de abrir inúmeras perspectivas de aplicações em nanotecnologia.

6. Referências

- [1] MOORE, G.E., Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics*, 38, 1965.
- [2] DOLAND, A., CLIFT, R., GROBERT, N., Nanoscience and Nanotechnologies, *The Royal Society & The Royal Academy of Engineering*, 2004.
- [3] LAZZARI, M., LOPEZ-QUINTELA, M. A., Block copolymer as a tool for nanomaterial fabrication, *Adv. Mater.*, v. 15, p. 1583 - 1594, 2003.
- [4] ASAKAWA, K., et al, Nanopatterning for patterned media using block copolymer., *J. Photopolym, Sci. Technol.*, v. 15, p. 465-470, 2002.
- [5] SARATANPOULOU, E., et al, Micro/nano self-assembled 2D structures of block copolymer/Fe hybrids, *Phys. Stat. Sol. (a)*, v. 204, p. 1835–1842, 2007.
- [6] GORZOLNIK, B., MELA, P., MOELLER, M., Nanostructures micropatterns by combination of block copolymer self-assembly and UV lithography, *Nanotechnology*, v. 17, p. 5027-5032, 2006.
- [7] SIRRINGHAUS, H., et al, Polymer field effect transistor fabricated by dewetting, *Synthetic Metals*, v. 146, p. 287-290, 2004.
- [8] ALLEN, C., MAYSINGER, D., EISENBERG, A., Nano-engineering block copolymer aggregates for drug delivery, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 16, p. 3-27, 1999.
- [9] LAMBIN, P., et al., Structural and electronic properties of bent carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, v. 245, p. 85-89, 1995.
- [10] BENEDICT, L. X., et al, Pure carbon nanoscale devices:Nanotube heterojunctions, *Phys. Rev. Lett.*, v. 76, p. 971-974, 1996.

- [11] BALENTS, L., et al, Carbon nanotube intramolecular junctions, *Nature*, v. 402, p. 273-276, 1999.
- [12] TANS, S. J., VERSCHUEREN, A. R. M., DEKKER, C., Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, *Nature*, v. 393, p. 49-52, 1998.
- [13] MARTEL, R., et al., Single- and multi-wall carbon nanotube field effect transistor, *Appl. Phys. Lett.*, v. 73, p. 2447-2449, 1998.
- [14] DERYCKE, V., MARTEL, R., APPENZELLER, J., Carbon nanotube inter and intramolecular logic gates, *Nanolett.*, v. 1, p. 453-456, 2001.
- [15] PARK, C., et al, Further studies of the interactions of hydrogen with graphite nanofibers, *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 10572-10580, 1999.
- [16] AHN, C. C., et al, Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphite nanofibers, *Appl. Phys. Lett.*, v. 73, p. 3378-3380, 1998.
- [17] YE, Y., et al, Hydrogen adsorption and cohesive energy of single walled nanotube, *Appl. Phys. Lett.*, v. 74, p. 2307-2309, 1999.
- [18] NIKOLAEV, P., et al, Large-scale purification of single-carbon nanotube: process, product and characterization, *Chem. Phys. Lett.*, v. 260, p. 471-475, 1996.
- [19] LIEBER, C. M., Structural and imaging with carbon nanotube AFM probe, *Progr. Biophys. Molec. Biol.*, v. 77, p. 73-110, 2001.
- [20] WOODLEY, A. T., et al, Covalently functionalized nanotube as nanometer-sized probes in chemistry and biology, *Nature*, v. 394, p. 52-55, 1998.
- [21] CHEUNG, C. L., HAFNER, J. H., LIEBER, C. M., Carbon nanotube atomic force tips: Direct growth by chemical vapor deposition and application to high-resolution imaging, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, p. 973809-973813, 2000.
- [22] FRANKLIN, N. R., et al, Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science*, v. 287, p. 622-625, 2000.
- [23] ZETTL, A., Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes, *Science*, v. 287, p. 1801-1804, 2000.

- [24] VARGHESE, O. K., et al, Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes, *Sens. Actuators B*, v. 81, p. 32-41, 2001.
- [25] HRISTOVSKI, K., BAUMGARDNER, A., WESTERHOFF, P., Selecting metal oxide nanomaterials for arsenic removal in fixed bed columns: From nanopowders to aggregated nanoparticles media, *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 265-274, 2007.
- [26] O'BRIEN, S., BRUS, L., MURRAY, C. B., Syntheses of monodispersed nanoparticles of barium titanate: Toward a generalized strategy of oxide nanoparticle synthesis, *J.Amer. Chem. Soc.*, v. 123, p. 12085-12086, 2001.
- [27] WANG, D. W., et al., Efficient formation of iron nanoparticles catalysts on silicon oxide by hydrolamine for carbon nanotube synthesis and electronics, *Nanoletters*, v. 3, p. 157-161, 2003.
- [28] ZHANG, J. Y., et al, Growth of well aligned ZnO nanowires on Si substrates, *Nanotechnology*, v. 18, Art. No. 235604, 2007.
- [29] YOUNG, S. J., et al., Nanoscale mechanical characteristics of vertical ZnO nanowires grown on ZnO:Ga/glass templates, *Nanotechnology*, v. 18, Art. No. 225603, 2007.
- [30] SUN, Y., ASHFOLF, M. N. R., Photoluminescence from diameter-selected ZnO nanorod arrays, *Nanotechnology*, v. 18, Art. No.245701, 2007.
- [31] XU, K., MAO, C., GENG, J., The synthesis of PbF₂ nanorods in a microemulsion system, *Nanotechnology*, v. 18, Art. No.315604, 2007.
- [32] YAN, Y., et al., Tunable synthesis of In₂O₃ nanowires, nanoarrows and nanorods, *Nanotechnology*, v. 18, Art. No.175601, 2007.
- [33] ROUT, C. S., HEDGE, M., GOVINDARAJ, Ammonia sensors based on metal oxide nanostructures, *Nanotechnology*, v. 18, Art. No.205504, 2007.
- [34] ASURI, P., BALE, S. S., KARAJANAGI, S. S., The protein-nanomaterial interface, *Current Opinion in Biotechnology*, v. 17, p. 562-568, 2006.
- [35] VAN DER LINDEN, E., Innovations in protein nano-fibers, *Worlds Poultry Science Journal*, v. 62, p. 439-442, 2006.
- [36] PATOLSKY, F., LIEBER, C. M., Nanowire nanosensors, *Mater Today*, v. 8, p. 20-28, 2005.

- [37] CLARE, E. S., A Cellular Trojan Horse for Delivery of Therapeutic Nanoparticles into Tumors, et al, *NanoLett.*, v. 07, 2007.
- [38] WELDON, J., GARCIA, H., ZETTL, A., Nanotube radio, *NanoLett.*, v. 07, p. 3508-3511, 2007.
- [39] LEIBLER, L., Theory of Microphase Separation in Block Copolymers, *Macromolecules*, v. 13, p. 1602-1617, 1980.
- [40] MATSEN, M. W., Equilibrium behavior of asymmetric ABA triblock copolymer melts, *J Chem Phys*, v. 113, p. 5539-5544, 2000.
- [41] FASOLKA, M. J., et al, Morphology of ultrathin supported diblock copolymer films: Theory and experiment, *Macromolecules*, v. 33, p. 5702-5712, 2000.
- [42] FASOLKA, M. J., MAYES, A. M., Block copolymer thin films: physics and application, *Annu Rev Mater Res*, v. 31, p. 323-355, 2001.
- [43] GREEN, P. F., GANESAN, V., Dewetting of polymeric films: unresolved issues, *Eur. Phys. J. E*, v. 12, p. 449-454, 2003.
- [44] KARGUPTA, K., SHARMA, A., Creation of ordered patterns by dewetting of thin films on homogeneous and heterogeneous substrate, *J Col Inter Science*, v. 245, p. 99-115, 2002.
- [45] TSUI, O. K. C., WANG, Y. J., ZHAO, H., Some views about the controversial dewetting morphology of polystyrene film, *Eur. Phys. J. E*, v. 12, p. 417-425, 2003.
- [46] BOLLINNE, C., et al, Spinodal-like dewetting thermodynamically-stable thin polymer films, *Eur. Phys. J. E*, v. 12, p. 389-396, 2003.
- [47] JAMEEL, A. T., SHARMA, A., Non-linear stability, rupture, and morphological phase-separation of thin fluid films on apolar and polar substrates, *J Col Inter Science*, v. 161, p. 190-208, 1993.
- [48] CROSSLAND, E. J. W., LUDWIGS, S., HILLMYER, M. A., Freestanding nanowire arrays from soft etch block copolymer templates, *Soft Matter*, v. 3, p. 94-98, 2007.
- [49] QIANG, L., et al, Novel photo-crosslinkable light-emitting rod/coil copolymers: Underlying facile material for fabricating pixelated displays, *Macromol. Rapid Commun.*, v. 27, p. 1779-1786, 2006.

- [50] ABETZ, V., *Advances in Polymer Science – Block Copolymers II*, Springer, p. 190-192, 2005.
- [51] MORTENSEN, K., et al., Transformations to and from the gyroid phase in a diblock copolymer, *Macromolecules*, v. 31, p. 5702-5716, 1998.
- [52] KELLER, A., PEDEMONTE, E., WILLMOUTH, F. M., Macro-lattice from segregated amorphous phase of a triblock copolymer, *Nature*, v. 225, p. 538-539, 1970.
- [53] BODYCOMB, J., FUNAKI, Y., KIMISHIMA, K., Single-grain lamellar microdomain from a diblock copolymer, *Macromolecules*, v. 32, p. 2075-2077, 1999.
- [54] HEIER, J., KRAMER, E. J., WALHEIM, S., Thin diblock copolymer films on chemically heterogeneous surfaces, *Macromolecules*, v. 30, p. 6610-6614, 1997.
- [55] KIM, S. H., MISNER, M. J., RUSSEL, T. P., Solvent-induced ordering in thin film diblock copolymer/homopolymer mixtures, *Adv. Mater.*, v. 16, p. 2119-1223, 2004.
- [56] BINNIG, G., ROHRER, H., WEIBEL, E., Surface studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, v. 49, p. 57-61, 1982.
- [57] BINNIG, G., GERBER, CH., QUATE, C. F., Atomic Force Microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, v. 56, p. 930-934, 1986.
- [58] BHARAT BRUSHAN, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Cap. 11, p. 331, 2004.
- [59] BRAMBLEY, D., MARTIN, B., PREWETT, P.D., Microlithography: An overview, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, v. 4, p. 55 – 74. 1994.
- [60] PEASE, R. F. W., Nanolithography and its prospects as a manufacturing technology, *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 10, p. 278 – 285. 1992.
- [61] CERRINA, F., MARRIAN, C., A path to nanotechnology, *MRS Bull.*, v. 21, p. 56 – 62, 1996.
- [62] GATES, B. D., WHITESIDES, G. M., Replication of vertical features smaller than 2 nm by soft lithography, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 125, p. 14986-14987, 2003.

[63] SIEGEL, A. C., WEIBEL, D. B., WHITESIDES, G. M., Microsolidics: Fabrication of Three-Dimensional Metallic Microstructures in Poly(dimethylsiloxane), *Adv. Mater.*, v. 19, p. 727–733, 2007.

[64] TRUONG, T. T., et al, Soft Lithography Using Acryloxy Perfluoropolyether Composite Stamps, *Langmuir*, v. 23, p. 2898 – 2905, 2007.

[65] KUMAR, A., WHITESIDES, G. M., Features of gold having micrometer to centimeters dimensions can be formed through a combinations of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol ink followed by chemical etching, *Appl. Phys. Lett.*, v. 63, p. 2002 – 2004, 1993.

[66] ROGERS, J. A., PRENTISS, M., WHITESIDES, G. M., Complex Optical Surfaces Formed by Replica Molding Against Elastomeric Masters, *Science*, v. 273, p. 347 – 349, 1996.

[67] ZHAO, X. M., XIA, Y., WHITESIDES, G. M., Fabrication of three-dimensional microstructures: Microtransfer molding, *Adv. Mater.*, v. 8, p. 837 – 840, 1996.

[68] KIM, E., XIA, Y., WHITESIDES, G. M., Polymer microstructures formed by moulding in capillaries, *Nature*, v. 376, p. 581 – 584, 1995.

[69] KIM, E., ZHAO, X. –M., WHITESIDES, G. M., Solvent-assisted microcontact molding: A convenient method for fabricating three-dimensional structures on surfaces of polymers, *Adv. Mater.*, v. 9, p. 651 – 654, 1997.

[70] KÜNZLER, J. F., Silicone hydrogels for contact lens application, *Trends Polym. Sci.*, v. 4, p. 52 – 59, 1996.

[71] KUMAR, A., BIEBUYCK, H., WHITESIDES, G. M., Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science, *Langmuir* 1994, v. 10, p. 1498 - 1511.

[72] WILBUR, J. L., KUMAR, A., WHITESIDES, G. M., Microfabrication by microcontact printing of self-assembled monolayers, *Adv. Mater.*, v. 6, p. 600 – 604, 1994.

[73] KUMAR, A., BIEBUYCK, H. A., KIM, E., WHITESIDES, G. M., Microcontact printing of self-assembled monolayers: Applications in microfabrication, *Nanotechnology*, v. 7, p. 452 – 457, 1996.

[74] BIEBUYCK, H. A., LARSEN, N. B., DELAMARCHE, E., Lithography beyond light: Microcontact printing with monolayer resists, *IBM J. Res. Dev.*, v. 41, p. 159 – 170, 1997.

- [75] LOVE, J. C., et al., Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.*, v. 105, p. 1103 – 1169, 2005.
- [76] ULMAN, A., Self-assembled monolayers of alkyltrichlorosilanes: Building blocks for future organic materials, *Adv. Mater.*, v. 2, p. 573 – 582, 1990.
- [77] HARTER, R., et al, Fabrication and imaging of 2-dimensional patterns of proteins adsorbed on self-assembled monolayers by scanning electron microscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 115, p. 10774 - 10781, 1993.
- [78] BIEBUYCK, H. A., WHITESIDES, G. M., Self-organization of organic liquids on patterned self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold, *Langmuir*, v. 10, p. 2790 – 2793, 1994.
- [79] MRKSICH, M., WHITESIDES, G. M., Patterning self-assembled monolayers using microcontact printing: A new technology for biosensors, *Trends Biotechnol.*, v. 13, p. 228 – 235, 1995.
- [80] GROSS, G. W., RHOADES, B. K., AZZAZY, H. M. E., The use of neuronal networks on multielectrode arrays as biosensors, *Biosens. Bioelectron.*, v. 10, p. 553 – 567, 1995.
- [81] HUANG, S., et al, Geometric control of cell life and death, *Science*, v. 276, p. 1425 – 1428, 1997.
- [82] BAIN, C. D., EVALL, J., WHITESIDES, G. M., Formation of monolayers of the coadsorption of thiols on gold: Variation in the head group, tail group and solvent, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 111, p. 7155 – 7164, 1989.
- [83] PRIME, K. L., WHITESIDES, G. M., Self-assembled organic monolayers: Model system for studying adsorption of proteins at surface, *Science*, v. 252, p. 1164 – 1167, 1991.
- [84] DELAMARCHE, E., SCHMID, H., MICHEL, B., Stability of molded polydimethylsiloxane microstructures, *Adv. Mater.*, v. 9, p. 741 – 746, 1997.
- [85] LIN, Y. Y., et al, Constraints on microcontact printing imposed by stamp deformation, *Langmuir*, v. 18, p. 1394 – 1407, 2002.
- [86] BIETSCH, A., MICHEL, B., Conformal contact and pattern stability of stamps used for soft lithography, *J. Appl. Phys.*, v. 88, p. 4310 – 4318, 2000.
- [87] HO, K. M., et al, Two-polymer microtransfer molding for highly layered microstructures, *Adv. Mater.*, v. 17, p. 2481–2485, 2005.

- [88] BECK, R. G., et al, Fabrication of arrays of Schottky diodes using microtransfer molding, *Sensors and Actuators*, v. 75, p. 65–69, 1999.
- [89] TREVISIOL, E., et al, Microtransfer molding of hydrophobic dendrimer, *Microelectronic Engineering*, v. 83, p. 1513–1516, 2006.
- [90] MARTIN, C. R., NANOMATERIALS: A membrane-based synthetic approach, *Science*, v. 266, p. 1961 – 1966, 1994.
- [91] AJAYAN, P. M., IIJIMA, S., Capillarity induced filling carbon nanotubes, *Nature*, v. 361, p. 333 – 334, 1993.
- [92] BLÜMEL, A, et al, Micromolding in capillaries and microtransfer printing of silver nanoparticles as soft-lithographic approach for the fabrication of source/drain electrodes in organic field-effect transistors, *Organic Electronics*, v. 8, p. 389–395, 2007.
- [93] ZHANG, F., NYBERG, T., IGANÄS, O., Conducting Polymer Nanowires and Nanodots Made with Soft Lithography, *NanoLetters*, v. 2, p. 1373-1377, 2002.
- [94] PINER, R. D., et al, Dip-pen nanolithography, *Science*, v. 283, p. 661-663, 1999.
- [95] PINER, R. D., MIRKIN, C. A., Effect of water on lateral force microscopy in air, *Langmir*, v. 13, p. 6864-6868, 1997.
- [96] HONG, S. H., ZHU, J., MIRKIN, C. A., Multiple ink nanolithography: Toward a multiple-pen nano-plotter, *Science*, v. 286, p. 523–525, 1999.
- [97] SALAITA, K., et al, A massively parallel electrochemical approach to the miniaturization of organic micro- and nanostructures on surfaces, *Langmuir*, v. 20, p. 962–968, 2004.
- [98] WU, N. Q., et al, Dip-pen nanopatterning of photosensitive conducting polymer using a monomer ink, *Appl. Phys. Lett.*, v. 84, p. 4200–4202, 2004.
- [99] LIM, J. H., MIRKIN, C. A., Electrostatically driven dip-pen nanolithography of conducting polymers, *Adv. Mater.*, v. 14, p. 1474–1477, 2002.
- [100] NOY, A., et al., Fabrication of luminescent nanostructures and polymer nanowires using dip-pen nanolithography, *Nano Lett.*, v. 2, p. 109–112, 2002.

- [101] PARK, S. J., et al, Direct patterning of modified oligonucleotides on metals and insulators by dip-pen nanolithography, *Science*, v. 296, p. 1836–1838, 2002.
- [102] CHUNG, S. W., et al., Top-down meets bottom-up: Dip-pen nanolithography and DNA-directed assembly of nanoscale electrical circuits, *Small*, v. 1, p. 64–69, 2005.
- [103] LIM, J. H., et al., Direct-write dip-pen nanolithography of proteins on modified silicon oxide surfaces, *Angew. Chem. Int. Edn*, v. 42, p. 2309–2312, 2003.
- [104] GUNDIAH, G., et al., Dip-pen nanolithography with magnetic Fe₂O₃ nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, v. 84, p. 5341–5343, 2004.
- [105] DING, L., LI, Y., CHU, H. B., et al, Creation of cadmium sulfide nanostructures using AFM dip-pen nanolithography, *J. Phys. Chem. B*, v. 109, p. 22337–22340, 2005.
- [106] ZHANG, Y., et al, Nanopatterning of "hard" magnetic nanostructures via dip-pen nanolithography and a sol-based ink, *Nano Lett.*, v. 3, p. 757–760, 2003.
- [107] BRUININK, C. M., et al., Supramolecular microcontact printing and dip-pen nanolithography on molecular printboards, *Chem. Eur. J.*, v. 11, p. 3988–3996, 2005.
- [108] KOOI, S. E., BAKER, L. A., WHITMAN, L. J., Dip-pen nanolithography of chemical templates on silicon oxide, *Adv. Mater.*, v. 16, p. 1013–1016, 2004.
- [109] AGARWAL, G., NAIK, R. R., STONE, M. O., Immobilization of histidine-tagged proteins on nickel by electrochemical dip pen nanolithography, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 125, p. 7408–7412, 2003.
- [110] MAYNOR, B. W., LI, Y., LIU, J., Au "ink" for AFM "dip-pen" nanolithography, *Langmir*, v. 17, p. 2575-2578, 2001.
- [111] MATSUZAKA, T., SODA, Y., *Hitachi Review*, v. 48, p. 340-343, 1999.
- [112] JEON, S., et al., Soft Lithography Using Acryloxy Perfluoropolyether Composite Stamps, *Langmuir*, v. 23, p. 2898-2905, 2007.
- [113] SHARMA, A., JAMEEL, A. T., Non-linear stability, rupture and morphological phase separation of thin fluids films on apolar and polar substrates, *J Coll Int Science*, v. 161, p. 190-208, 1993.

[114] SHARMA, A., REITER, G., Instability of thin polymer films on coated substrates: Rupture, dewetting, and drop formation, *J Coll Int Science*, v. 178, p. 383-399, 1996.

[115] STOKES, R. H., ROBINSON, R. A., Standart solutions for humidity control at 25 degrees, *Ind. Eng. Chemistry*, v. 41, p. 2013-2013, 1949.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)