UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

DAVI HENRIQUE STARNINI DE CAMARGO

FABRICAÇÃO DE PLATAFORMAS BASEADAS EM NANOMEMBRANAS AUTO-ENROLADAS PARA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOFS).

SOROCABA – SP
2019

DAVI HENRIQUE STARNINI DE CAMARGO

FABRICAÇÃO DE PLATAFORMAS BASEADAS EM NANOMEMBRANAS AUTO-ENROLADAS PARA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOFS).

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".
Área de concentração: Ciência e tecnologia de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos César Bof Bufon

SOROCABA - SP
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

C172f

Camargo, Davi Henrique Starnini de
Fabricação de plataformas baseadas em nanomembranas auto-enroladas para caracterização elétrica de metal-organic frameworks (MOFs)s / Davi Henrique Starnini de Camargo. -- Sorocaba, 2019
74 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientador: Carlos César Bof Bufon

1. Microfabricação. 2. Nanomembranas. 3. Metal-organic frameworks (MOFs). I. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

Faculdade de Ciências

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DAVI HENRIQUE STARNINI DE CAMARGO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS , DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 08 dias do mês de novembro do ano de 2019, às 08:30 horas, no(a) Unesp - Campus de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON - Orientador(a) do(a) Laboratório Nacional de Nanotecnologia / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Prof. Dr. ANTONIO RIUL JUNIOR do(a) Departamento de Física Aplicada / Universidade Estadual de Campinas, Profª Drª ELIDIANE CIPRIANO RANGEL do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia - UNESP/Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de DAVI HENRIQUE STARNINI DE CAMARGO, intitulada **Fabricação de Plataformas Baseadas em Nanomembranas Auto-Enroladas para Caracterização Elétrica de Metal-orgânic Frameworks (MOFs)**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final:____ APROVADO ___. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON

Prof. Dr. ANTONIO RIUL JUNIOR

Profª Drª ELIDIANE CIPRIANO RANGEL

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Antonio Sérgio e Clara Camargo, por todo esforço e empenho dedicado a mim para que eu pudesse trilhar os caminhos do conhecimento. À minha esposa que tanto amo, Jhennyfer Camargo, por todo apoio e compreensão nos momentos de ausência para que este trabalho pudesse ser desenvolvido com sucesso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter estado ao meu lado em cada momento deste trabalho, me animando, fortalecendo e iluminando meus caminhos.

Ao meu orientador, o Dr. Carlos Cesar Bof Bufon, pela oportunidade de desenvolver este projeto e por todo apoio no qual foi de enorme valor para ampliar meus conhecimentos em áreas multidisciplinares, essenciais para o progresso do trabalho. Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), pela infraestrutura cedida. Às pessoas da divisão de dispositivos, pela contribuição direta ou indireta, em especial, Tatiana Parra Vello, Catia Crispilho Correa, Luiz Gustavo Simão Albano e Leirson Daniel Palermo. Também quero expressar meus agradecimentos à equipe do Laboratório de Ciências de Superfície (LCS), em especial Carlos Alberto Rodrigues Costa e Cleyton Alexandre Biffe e à equipe do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), em especial Fabiano Emmanuel Montoro e João Marcos da Silva.

“Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser descoberta”.

Carl Edward Sagan

RESUMO

Após mais de duas décadas de intensa investigação em pontos quânticos, nanopartículas e nanofios, as nanomembranas têm representado uma terceira onda de pesquisa em nanomateriais. Além do ponto de vista de pesquisa básica, esse novo tipo de nanoestrutura tem possibilitado o desenvolvimento de uma geração de dispositivos com novas funcionalidades e aplicação em diversas áreas do conhecimento como: energia, biotecnologia, microeletrônica e eletrônica molecular. Em nanomembranas, tanto o esforço de compressão como o de tração podem ser precisamente controlados de modo a gerar padrões e formas distintas como micro-tubos por exemplo. Além disso, pelo fato de serem finas, elas podem ser integradas em outros sistemas, como é o caso dos circuitos eletrônicos, por meio de combinações de técnicas de micro- e nano-fabricação. As estruturas e os padrões gerados podem ser funcionalizados com camadas orgânicas trazendo para o sistema inorgânico seletividade química e bioquímica, bem como a possibilidade de integração em sistemas biológicos. Foi desenvolvido neste trabalho uma plataforma baseada nas nanomembranas auto-enroladas que possibilitou a incorporação de filmes ultrafinos (< 20 nm) de Metal-organic frameworks (MOF) para estudo de transporte e injeção de cargas, que até o momento não foi reportado pela literatura. Como resultado, foi possível observar efeitos de resistência diferencial negativa (NDR), de modo inédito, neste tipo de material (SURMOF HKUST-1). Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas técnicas de fotolitografia, deposição de filmes finos, corrosão seca durante as etapas de fabricação. Para caracterizar os dispositivos fabricados, as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia confocal a laser (CLSM), microscopia de força atômica (AFM) e Difratometria de Raios-X foram empregadas. Uma estação de 4 pontas foi utilizada em conjunto com um analisador de parâmetros para extrair curvas corrente-tensão (IxV) em temperatura ambiente.

Palavras chaves: Nanomembranas. Microfabricação. Metal-organic framework.

ABSTRACT

After many years of investigation in quantum dots, nanoparticles, and nanowires, nanomembranes has been considered a new research area in nanomaterials. Besides fundamental aspects, this nanostructure has allowed the development of a new generation of devices with new functionalities and applications in several areas such as energy, biotechnology, microelectronics and molecular electronics. In nanomembranes, the tensile and compressive forces can be precisely controlled to create different patterns and geometries as micro-tubes, for instance. Besides that, the low thickness allows them to be integrated onto another system (electronic circuits, for instance) through the combination of micro and nano-fabrication techniques. The structures and patterns can be functionalized with organic layers adding chemical and bio-chemical selectivity to the inorganic system, as well the possibility to integrate them in biological systems. Was developed at this work a system based on self-rolled up nanomembranes where was possible to study the electrical transport trough Metal-organic-frameworks thin films (< 20 nm), that has not been reported by the literature yet. As a result, was observed the negative differential resistance effect (NDR), for the first time in the SURMOF HKUST-1. To develop this present work, were used several techniques as photolithography, thin film deposition and dry etching to fabricate the devices. To characterize the fabricated devices, scanning electron microscopy (SEM), confocal laser scanning microscopy (CLSM) and atomic force microscopy (AFM) were used. To characterize electronically, a four-probe station combined with a semiconductor parameter analyzer was used.

Key words: Nanomembranes. Microfabrication. Metal-organic framework.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-1 – Ilustração de uma junção formada pelo crescimento de uma camada molecular conectada por um contato superior evaporado termicamente (BOF BUFON et al., 2011a)..... 2

Figura 1-2 – Ilustração da transferência de contato elétrico por impressão (HAICK; CAHEN, 2008). 3

Figura 1-3 – Ilustração de contato através de metal líquido (HAICK; CAHEN, 2008). 4

Figura 1-4 – Ilustração do contato de camadas moleculares ultrafinas por solução (HAICK; CAHEN, 2008)..... 5

Figura 1-5 – a) Ilustração do processo de relaxamento das nanomembranas ao ser removida a camada de sacrifício (Ge) para a formação dos microtubos. Imagem adaptada da referência(CHO, 2006). **b)** Processo inicial para a formação dos microtubos. Imagem adaptada da referência (NASTAUSHEV; PRINZ; SVITASHEVA, 2005)..... 6

Figura 1-6 - Ilustração da arquitetura do dispositivo fabricado. Fonte do autor. 8

Figura 1-7 – Possibilidades de aplicações do MOF. Imagem adaptada da referência (STASSEN et al., 2017)..... 9

Figura 1-8 – Ilustração do crescimento do SURMOF por meio da orientação epitaxial da SAM. Fonte do autor. 11

Figura 1-9 – (a) Roupa sala limpa. Fonte do autor. (b) Pessoa falando a letra "f" (esquerda) e espirrando (direita). (c) Contaminação de um circuito integrado por um fio de cabelo humano (STEPHEN A. CAMPBELL, 1996). 12

Figura 1-10 – Processo de limpeza orgânica. Cada etapa pode ser feita em banho ultrassônico por 40 min. O tempo de cada etapa pode depender do nível de contaminação inicial do substrato (CHRISTIAN KOCH, 2017). 15

Figura 1-11 – Diferença de perfil de fotorresiste encontrado após a revelação. a) Undercut. Perfil acentuado com formação de sombra. b) Overcut. Melhor controle sobre a largura W, contudo, não existe descontinuidade no filme de fotorresiste. Fonte do autor. 17

Figura 1-12 – Reação do fotoresiste positivo a base de DNQ quando exposto à radiação UV (CHRISTIAN KOCH, 2017). 18

Figura 1-13– Relação entre espessura desejada e velocidade de giro. Informação técnica extraída da ficha técnica do fabricante (CHRISTIAN KOCH, 2017). 19

Figura 1-14 – Atuação das forças de espalhamento. A tensão superficial na interface resiste-ar resulta em um acúmulo de resiste nas bordas, pois o espalhamento torna-se mais lento. Adaptado da referência (CHRISTIAN KOCH, 2017)..... 20

Figura 1-15 – Primeira gravura reproduzida por meio de fotolitografia. Cardeal Francês Georges d'Ambroise. (MARC J. MADOU, 2002)..... 22
Figura 1-16 – Etapas do processo de litografia óptica e seus respectivos meios de realização. Fonte do autor. 23
Figura 1-17– Métodos de exposição em litografia ótica. Fonte do autor..... 23
Figura 1-18 – Configuração de um sistema de deposição por filamento resistivo. Fonte do autor. 27
Figura 1-19 – Configuração de um sistema de deposição por feixe de elétrons. Fonte do autor.28
Figura 1-20 – Tipo de processos de corrosão por plasma para diferentes regimes de pressão de trabalho (torr). 29
Figura 1-21 – Ilustração da relação entre corrosão lateral e vertical para efeitos de cálculo de taxa de anisotropia. Fonte do autor. 30
Figura 1-22 – Esquema de um **s**istema de corrosão por íons reativos por meio de plasma capacitivo. Fonte do autor. 31
Figura 1-23 – Mecanismos de reação para processos de corrosão de SiO_2 por RIE utilizando o gás CF_4. Adaptada da referência (MARC J. MADOU, 2002)..... 32
Figura 2-1 – Processo de fabricação para obtenção de uma heterojunção a partir de nanomebranas auto-enroladas. **a)** Definição da mesa em substrato de Si/SiO_2. **b)** Adição dos contatos elétricos inferiores sobre a mesa. **c)** Definição da camada de sacrifício através da deposição de 20 nm de Ge. **d)** Preparo da camada tensionada de Au/Ti/Cr sobre a camada de Ge. **e)** Definição dos contatos elétricos superiores para a camada tensionada. **f)** Dispositivo pronto para enrolar, com o SURMOF HKUST-1. Fonte do autor. 36
Figura 2-2 – Ilustração da região do finger onde será crescida a camada de MOF. Fonte do autor. 37
Figura 2-3 – Fluxo de crescimento do SURMOF HKUST-1. Fonte do autor. 38
Figura 2-4 – Níveis de tensão de ruído em função da resistência da fonte (KEITHLEY, [s.d.]). 40
Figura 2-5 – Estação de medidas elétricas. Foram utilizadas 2 pontas para a caracterização dos dispositivos. Fonte do autor. 41
Figura 3-1 – Imagem de Microscopia Confocal a Laser (CLSM). A região hachurada representa a área corroída pelo plasma de CF_4. Fonte do autor. 43
Figura 3-2 – Sequência do processo de fabricação do dispositivo a partir da etapa de corrosão por íons reativos (RIE), mostrado pela imagem adquirida por meio da técnica de microscopia confocal

a laser (LSCM). **1)** Deposição do contato elétrico inferior referente à estrutura finger. **2)**| Deposição da camada de sacrifício, composta pelo elemento Ge. **3)** Deposição da camada tensionada, composta pela combinação de Au, Ti e Cr. **4)** Deposição dos contatos elétricos do microtubo, responsável por conectar a junção ultra-fina de HKUST-1. Fonte do autor. 44

Figura 3-3 – Região de interesse com SURMOF crescido. Imagem de dark field após o plasma de limpeza e remoção da máscara de fotoresiste. Fonte do autor. 45

Figura 3-4 – Imagem de MEV da região do finger após o crescimento do SURMOF HKUST-1. Fonte do autor. 46

Figura 3-5 – Difratograma de raios-X sobre um filme de HKUST-1antes e depois do processo de fotolitografia, indicando que o filme não foi modificado após adição e remoção de uma camada de fotoresiste em sua superfície. 46

Figura 3-6 – Micrografia de elétrons secundários da junção com 15 ciclos de HKUST-1. Inset: Imagem de MEV colorida artificialmente. Fonte do autor. 47

Figura 3-7 – Chip após a finalização dos processos de microfabricação. A reprodutibilidade alcançada foi de aproximadamente 93%. Imagem adquirida pela técnica de microscopia confocal a laser (LSCM). Fonte do autor..... 48

Figura 3-8 – Ilustração da área de contato entre o microtubo e o finger. A área de contato estimada é menor do que o diâmetro do tubo. Fonte do autor. 49

Figura 3-9 – Imagens de microscopia de força atômica (AFM). a) região do HKUST-1 com rugosidade RMS de 3,8 nm, referente a 10 ciclos de crescimento. b) Imagem de AFM do tubo (acima) e imagem com remoção de ruído de fundo para extrair valores de rugosidade RMS. A rugosidade no tubo é de 3,6 nm. Fonte do autor. 50

Figura 3-10 – Curvas de corrente-tensão para amostra de 15 ciclos de HKUST-1. Medida realizada em atmosfera com umidade abaixo de 5%. 52

Figura 3-11 – Curvas de corrente-tensão para amostra de 15 ciclos de HKUST-1. a) Sequência de criação do pico no lado positivo. b) Após o condicionamento elétrico e a manifestação do pico após aplicação de alto potencial negativo. 53

Figura 3-12 – Curvas de corrente-tensão para amostra de 15 ciclos de HKUST-1, após 10 ciclos de medidas elétricas. O efeito se demonstra estável em umidade relativa de 80%. 54

Figura 3-13 – Curvas de corrente-tensão para amostra de 15 ciclos de HKUST-1, com variação da umidade relativa. Abaixo de 70% o efeito de NDR desaparece. 54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MEMS: *Microelectromechanical Systems*

MOF: *Metal-organic framework*

PDMS: Polidimetilsiloxano

LOFO: *Lift-off Float On*

SURMOF: *Surface Metal-Organic Framework*

LPE: *Liquid-phase Epitaxy*

CVD: *Chemical Vapor Deposition*

ALD: *Atomic Layer Deposition*

SSH: *Substrate-seeded Heteroepitaxy*

BMA: *Bottom-up Modular Assembly*

SCT: *Spin-coating Techniques*

ECF: *Electrochemical fabrication*

LbL: *Layer-by-Layer*

SAM: *Self-assembly Monolayer*

HMDS: *Hexamethyl disilizane*

DNQ: *DiazoNaphtoQuinone*

UV: *Ultra-Violet*

PVD: *Physical Vapor Deposition*

RIE: *Reactive Ion Etching*

IC: *Integrated Circuit*

CLSM: *Confocal Laser Scanning Microscopy*

AFM: *Atomic Force Microscopy*

DMSO: *Dimetyl Sulfoxide*

MHA: Ácido Mercapto Hexanoico

BTC: Ácido 1,3,5- benzeno tricarboxílico

SMU: *Source-Measure Unit*

DF: *Dark Field*

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

FAPESP: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

RMS: *Root Mean Square*

UR: Umidade relativa

NDR: *Negative Diferential Resistence*

Sumário

INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 9

1.1 METAL-ORGANIC FRAMEWORKS 9

1.1.1 METODOLOGIA DE CRESCIMENTO 10

1.2 SALA LIMPA 11

1.3 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO 14

1.4 PREPARO DA CAMADA DE FOTORESISTE 16

1.4.1 APLICAÇÃO DO FOTORESISTE 18

1.5 LITOGRAFIA 21

1.5.1 LITOGRAFIA ÓPTICA 22

1.6 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE FILMES FINOS 24

1.6.1 EVAPORAÇÃO TÉRMICA 25

1.7 CORROSÃO POR PLASMA REATIVO 28

CAPÍTULO 2: DESENVOLVIMENTO 33

2.1 MICROFABRICAÇÃO 34

2.2 CRESCIMENTO DO SURMOF HKUST-1 37

2.3 ENROLAMENTO DOS MICROTUBOS 39

2.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA 39

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÕES 43

3.1 MICROFABRICAÇÃO 43

3.2 CRESCIMENTO DO HKUST-1 45

3.3 ENROLAMENTO 47

3.4 CARCATERIZAÇÃO ELÉTRICA 51

CONCLUSÃO 55

REFERÊNCIAS 57

INTRODUÇÃO

A incorporação de sistemas moleculares orgânicos em plataformas inorgânicas é uma das rotas atuais na engenharia de dispositivos híbridos. Nos últimos anos, trabalhos relacionados ao estudo de junções moleculares orgânicas têm demonstrado um grande potencial para aplicações em eletrônica orgânica. Por meio da nanotecnologia é possível ampliar o horizonte tecnológico devido ao grande número de moléculas distintas que podem ser sintetizadas. O entendimento da dinâmica de transporte é fundamental para a criação de novos dispositivos como: sensores, células solares, MEMS, displays, entre outros sistemas que fazem parte do cotidiano. Uma variedade de mecanismos de transporte de cargas podem ser acessados manipulando a estrutura da molécula, a geometria dos dispositivos ou até mesmo utilizando agentes externos como temperatura e campo elétrico (BOF BUFON et al., 2014). Dentro do processo de microfabricação de dispositivos híbridos, a forma com que as moléculas estão conectadas ao mundo exterior é um fator determinante na performance e propriedade dos dispositivos. Os contatos elétricos são fundamentais para a injeção de cargas em qualquer dispositivo eletrônico. Da mesma forma, dentro da eletrônica molecular, os contatos são extremamente relevantes e podem modificar substancialmente as propriedades elétricas do dispositivo (AYELET VILAN; ABRAHAM SHANZER; DAVID CAHEN, 2000; HEATH; RATNER, 2003).

Dentro da eletrônica orgânica uma classe de materiais conhecida como *metal-organic frameworks* (MOFs) tem sido muito explorada. Os MOFs possuem uma grande área superficial, alta porosidade e dispersão espacial uniforme. O MOF-5 desenvolvido por Yaghi (LI et al., 1999), por exemplo, possui uma área superficial de 2.300 metros

quadrados por grama. Estas características o transforma em um material com grande potencial para aplicações em energia como fotocatálise, células solares, baterias, supercapitores e eletrólise da água (WANG et al., 2017).

Para a formação dos contatos elétricos é necessário considerar a fragilidade e descontinuidade dos filmes orgânicos, ou seja, a presença de vacâncias ao longo do filme pode causar defeitos na heterojunção quando o contato superior é adicionado por técnicas convencionais de deposição de filmes finos (por exemplo, evaporação térmica), como ilustrado na **Figura 1-1**, onde a alta energia dos átomos do material evaporado podem degradar as moléculas do filme orgânico e/ou difundirem causando um curto-circuito, diferente dos materiais inorgânicos.

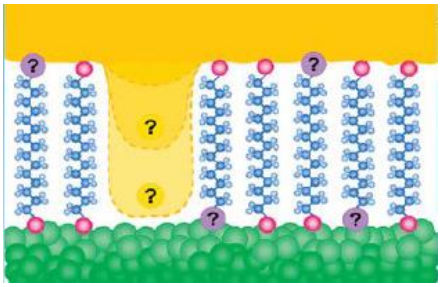

Figura 1-1 – Ilustração de uma junção formada pelo crescimento de uma camada molecular conectada por um contato superior evaporado termicamente (BOF BUFON et al., 2011a).

A formação dos contatos elétricos superiores de junções moleculares do tipo filme fino é ainda um desafio a ser superado na investigação e uso destes materiais em sua escala nanométrica. Existem atualmente algumas rotas de fabricação para que o contato superior seja adicionado no topo da junção molecular, de modo que não sofram algum dano, ou que este dano seja mínimo o suficiente para ser desprezível durante a caracterização do filme. Entre eles, além da evaporação térmica já mencionada acima, estão as técnicas de

transferência de padrão por impressão (HSU, 2005), contato por metal líquido (RAMPI; WHITESIDES, 2002) e contato por solução, também conhecido como *lift-off float-on* (LOFO) (VILAN; CAHEN, 2002).

Para conectar junções moleculares por impressão, o contato superior é formado por evaporação térmica convencional sobre o polímero polidimetilsiloxano (PDMS). Após a deposição das estruturas do contato, o padrão é transferido para o substrato com a molécula já ligada ao contato inferior. A transferência é feita em condições ambientes e livre de qualquer solução química. É necessário que uma força adicional seja feita (por exemplo, pressão mecânica), para que o metal dos contato se ligue na molécula, **Figura 1-2** (HAICK; CAHEN, 2008). O problema deste método é que, além de ser necessário pressionar o contato contra a junção ultrafina, o contato superior precisa ter afinidade com a molécula que irá se ligar. Se a energia de ligação for maior no filme de PDMS, o metal do eletrodo não vai se ligar na molécula e, consequentemente, não haverá transferência do metal, limitando seu uso.

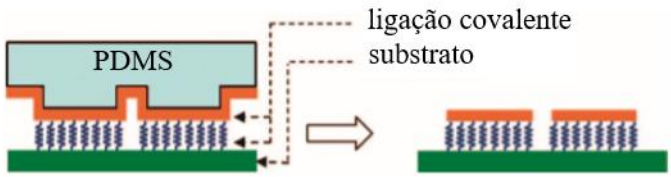

Figura 1-2 – Ilustração da transferência de contato elétrico por impressão (HAICK; CAHEN, 2008).

No método de contato por metal líquido, o contato superior é formado por meio de uma gota de metal líquido, **Figura 1-3**, adaptada da referência (HAICK; CAHEN, 2008). Existem algumas vantagens com relação ao uso deste método de contato, sendo a primeira

delas que o metal na sua fase líquida está livre para se conformar à topografia do substrato, impedindo a formação de áreas com defeitos de adsorção. Por outro lado, não é possível fazer medidas em temperaturas abaixo do ponto de congelamento do metal. No caso do mercúrio, a temperatura mínima de trabalho é de 234 Kelvin (-38.8ºC). Esta limitação impede o estudo dos mecanismos de transporte carga através do material em baixas temperaturas.

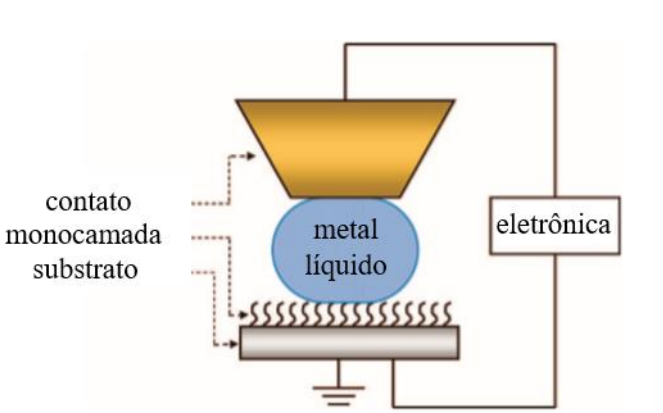

Figura 1-3 – Ilustração de contato através de metal líquido (HAICK; CAHEN, 2008).

Outra possibilidade é o método de contato por solução, também conhecido como LOFO (do inglês, *lift-off float on*), onde o contato é feito por meio da captura do metal que está disperso na interfase ar/líquido, **Figura 1-4** adaptada da referência (HAICK; CAHEN, 2008). O contato com o substrato é feito em imersão e por meio da suspensão da amostra fazendo com que o metal que está em solução seja posicionado na superfície do substrato. Após a remoção da solução, a mesma é evaporada fazendo com que o metal fique em contato direto com a camada molecular. Um dos problemas desta técnica é a capacidade de efetuar o posicionamento das estruturas e definir sua área de contato.

Figura 1-4 – Ilustração do contato de camadas moleculares ultrafinas por solução (HAICK; CAHEN, 2008).

O material de interesse para estudo de transporte eletrônico, neste trabalho, é o SURMOF HKUST-1, que nada mais é do que o material MOF do tipo HKUST-1 crescido sobre uma superfície funcionalizada com uma monocamada orgânica (*Surface Metal-organic framework*). Uma vez que as técnicas apresentadas não se adequaram para efetuar os contatos superior nesta junção, a plataforma baseada em nanomembranas auto-enroladas se apresenta como uma solução adequada. Nanomembranas são estruturas onde as dimensões laterais têm pelo menos duas ordens de grandeza maior do que a espessura que, em geral, é menor ou igual a dezenas de nanômetros. A diferença com relação aos filmes finos é que as nanomembranas existem na forma autossustentada (*free-standing)*, ou seja, sem interação com o substrato suporte. As nanomembranas apresentam características que não são facilmente reproduzidas, entre elas destaca-se a flexibilidade, que permite a criação de estruturas tridimensionais que dão origem a dispositivos como supercapacitores ultracompactos (BOF BUFON et al., 2011b; GRIMM et al., 2013; THURMER et al., 2010). No caso específico das nanomembranas, as configurações de tensão mecânica nos filmes podem ser controladas de forma a gerar uma série de padrões tridimensionais (CENDULA et al., [s.d.]). Uma das variedades de nanomembranas que

estão tornando-se relevante nos últimos anos são aquelas autoenroladas (BOF BUFON et al., 2011b; BUFON et al., 2010; GRIMM et al., 2013), como ilustrado na **Figura 1-5**.

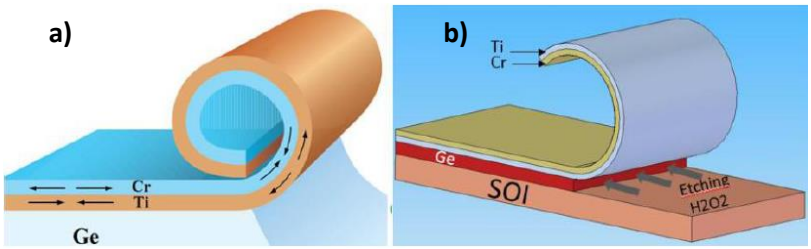

Figura 1-5 – a) Ilustração do processo de relaxamento das nanomembranas ao ser removida a camada de sacrifício (Ge) para a formação dos microtubos. Imagem adaptada da referência(CHO, 2006). **b)** Processo inicial para a formação dos microtubos. Imagem adaptada da referência (NASTAUSHEV; PRINZ; SVITASHEVA, 2005).

Uma das vantagens deste tipo de nanomembrana é a capacidade de posicioná-las precisamente no substrato por meio de métodos de microfabricação. Torna-se possível processar, em um único chip, vários dispositivos simultaneamente e posicionados de forma determinística.

Este tipo de plataforma já foi explorada em outras situações para estudar junções ultrafinas de materiais orgânicos (BOF BUFON et al., 2011b, 2014; DE OLIVEIRA et al., 2018; MERCES et al., 2017). Um exemplo destas plataformas está na referência (DE OLIVEIRA et al., 2018) que refere-se ao estudo de junção ultrafina (< 10 nm) de Ftalocianina de Cobre (CuPc) e que foi possível observar efeitos de bloqueio de *Coulomb*, normalmente visto em junções de moléculas únicas. Estes resultados foram alcançados devido ao campo elétrico elevado possibilitar a difusão de metais de um dos eletrodos para dentro da junção. No presente trabalho, a plataforma baseada em nanomembranas foi amplamente adaptada para que fosse possível a incorporação do SURMOF HKUST-1 à junção. A diferença entre a plataforma desenvolvida neste trabalho e as plataformas já

utilizadas (DE OLIVEIRA et al., 2018) é a capacidade de integrar na junção um material que é sensível o suficiente para degradar-se nos processos de enrolamento já utilizados, além de possuir uma propriedade mecânica capaz de impedir o enrolamento e/ou não permitir que o microtubo entre em contato com a junção.

Para acessar os mecanismos de injeção e transporte de cargas é necessário conectar a molécula, em escala nanométrica, ao mundo exterior. Esta ligação é feita por meio da adição de contatos elétricos capazes de injetar e transportar cargas entre os contatos metálicos feitos na parte superior e inferior da estrutura do SURMOF. Neste trabalho é proposto a fabricação de heterojunções moleculares do tipo metal/SURMOF/metal, onde um dos contatos é formado a partir de uma nanomembrana autoenrolada. Esta plataforma com nanomembranas já foi explorada para estudar propriedades de materiais orgânicos com espessuras menores que 50 nm (DE OLIVEIRA et al., 2018; MERCES et al., 2017). O intuito é desenvolver uma plataforma capaz de acessar os mecanismos de transporte de carga através de filmes ultrafinos (5 a 30 nm) de SURMOF. Os dois contatos que formam a junção foram fabricados de maneiras distintas. O contato inferior foi feito pela técnica de evaporação térmica por feixe de elétrons (e-beam), enquanto que o contato superior para a camada molecular foi realizado por meio de um contato mecânico e suave de uma nanomembrana em formato tubular, como ilustrado na **Figura 1-6**. Esta configuração de enrolamento permite que seja efetuado um contato suave sobre o material de interesse, evitando os problemas decorrentes das outras técnicas como posicionamento e difusão de átomos metálicos. A difusão não acontece, neste caso, devido ao contato superior ser puramente mecânico e sólido.

O MOF incorporado na plataforma é o HKUST-1, que possui aplicações muito interessantes do ponto de vista de dispositivos e até o momento, não foi reportado pela literatura um estudo exploratório acerca de suas propriedades eletrônicas no caráter de filme ultrafino.

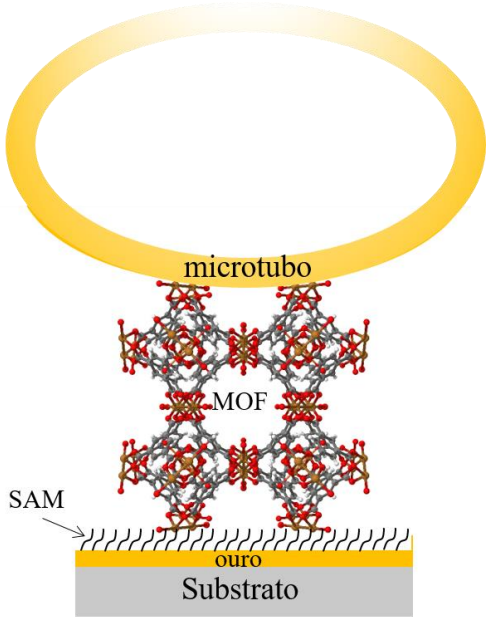

Figura 1-6 - Ilustração da arquitetura do dispositivo fabricado. Fonte do autor.

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

Materiais do tipo MOF são construídos por meio da combinação de íons metálicos e ligantes orgânicos. Originalmente, foram fabricados para aplicações de armazenamento e separação de gás e catálise devido a sua alta porosidade. Eles pertencem a uma classe de materiais com propriedades ópticas e elétricas específicas ligadas à sua composição orgânico/inorgânico. A parcela orgânica do MOF age como um ligante para os íons metálicos, criando um sistema cristalino altamente poroso (LIU; WÖLL, 2017).

Nos últimos anos, suas aplicações têm se estendido para outros campos devido variedade de MOFs que podem sintetizados, cada um com uma propriedade e aplicação específica (LIU; WÖLL, 2017) como fotovoltaica (VINOGRADOV et al., 2014), redução de CO_2 [15,16], Memristor (WANG et al., 2016), transistores de efeito de campo (FET) (WU et al., 2016), super-capacitores (SHEBERLA et al., 2017), entre outras aplicações como ilustrado na **Figura 1-7** adaptada da referência (STASSEN et al., 2017).

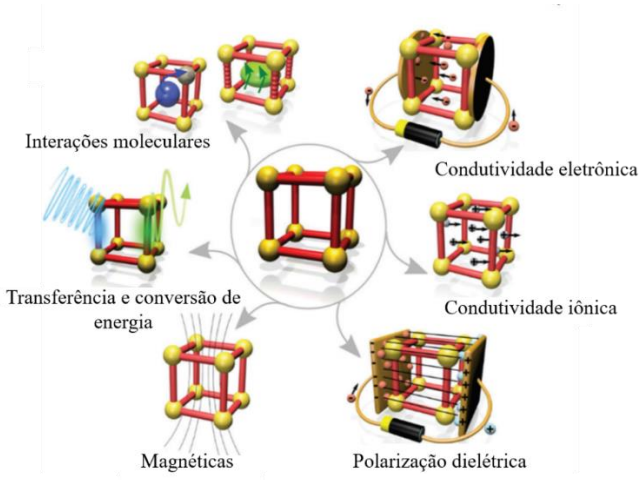

Figura 1-7 – Possibilidades de aplicações do MOF. Imagem adaptada da referência (STASSEN et al., 2017).

Além disso, a maioria das aplicações relacionadas ao material são volumétricas, ou seja, espessuras maiores que 100 nm, sendo que muitas propriedades eletrônicas são acessadas em filmes com espessuras menores que 50 nm e que têm sido pouco exploradas devido à problemas de micro/nano-fabricação, dentre eles a complexidade de conectar a junção ultra-fina aos contatos elétricos.

Entre os inúmeros tipos de MOFs existentes, o HKUST-1 foi escolhido para este projeto por ter sido amplamente estudado em diversos contextos, permitindo assim, o acesso a inúmeras informações acerca de suas propriedades. Por outro lado, as propriedades eletrônicas do HKUST-1 fora pouco explorada e muito do que se obtém atualmente é baseado em dados teóricos (GU et al., 2015).

1.1.1 METODOLOGIA DE CRESCIMENTO

Existem atualmente diversos métodos de crescimento de filmes finos de MOF como: epitaxia de fase líquida (LPE), deposição química por vapor (CVD), deposição por camada atômica (ALD), heteroeptaxia orientada pelo substrato (SSH), técnicas de espalhamento (SCT) e fabricação eletroquímica (ECF) (LIU; WÖLL, 2017). As diferentes técnicas desenvolvidas até agora são capazes de efetuar o crescimento em substratos diversificados como planares, flexíveis (plásticos) e não planares como polímeros e óxidos metálicos (LIU; WÖLL, 2017).

A técnica LbL, também conhecida como *layer by layer*, é a mais utilizada para o crescimento de *surface metal-organic framework (SURMOF)*. A diferença entre MOF e SURMOF é que no primeiro caso o material é crescido diretamente no substrato. No SURMOF um passo de funcionalização de uma monocamada orgânica automontada (do

inglês, *self-assembled monolayer*, também conhecida como SAM) é necessário antes de iniciar o crescimento, para que o MOF seja ancorado na superfície. Para que a ligação entre o íon metálico da solução de crescimento seja efetuada, grupos funcionais com terminações seletivas devem ser ancorados na superfície, como terminações com: -COOH, -OH e -NH_2, formando uma ligação entre estes grupos funcionais e o MOF. A SAM, por estar covalentemente ligada ao substrato, pode orientar o crescimento posterior do MOF, como ilustrado na **Figura 1-8**.

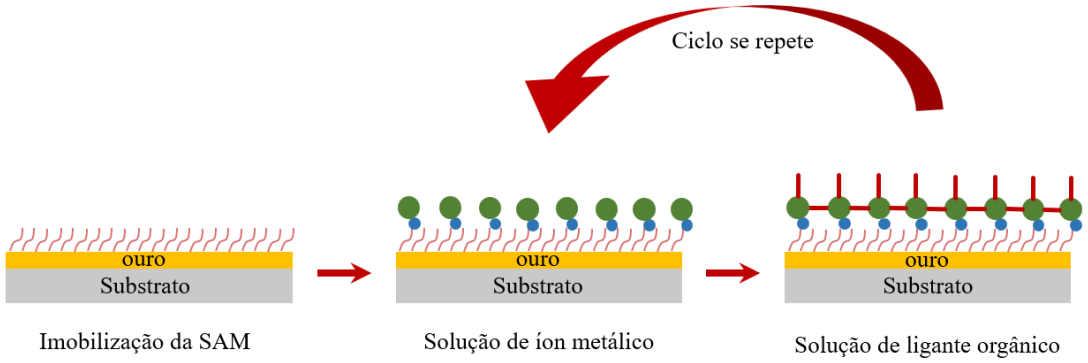

Figura 1-8 – Ilustração do crescimento do SURMOF por meio da orientação epitaxial da SAM. Fonte do autor.

1.2 SALA LIMPA

Todos os processos de micro/nano-fabricação foram executados em ambientes controlados conhecidos como sala limpa. A sala limpa é um termo empregado para definir um ambiente onde se tem o controle de alguns parâmetros como: temperatura, umidade, nível de partículas inorgânicas, orgânicas e biológicas. É possível encontrar ambientes como este nos setores alimentícios, de fabricação de fármacos, setor espacial, indústria de microeletrônica e em laboratórios de pesquisas. Cada um destes setores possui um

protocolo interno, baseado nos processos e/ou tipos de dispositivos fabricados, para definir quais parâmetros serão controlados. O acesso a este tipo de ambiente é limitado e possui algumas condições, entre elas está o tipo de vestimenta para os operadores, como mostrado na **Figura 1-9(a)** onde a função é proteger o ambiente interno contra particulados que são arrastados para dentro, ou até mesmo emitidos pelos operadores. Mesmo durante uma simples conversa, partículas de saliva são expelidas, **Figura 1-9(b)**, e podem contaminar os dispositivos que são fabricados, como é possível observar na **Figura 1-9(c)**, onde um chip de circuito integrado apresenta um fio de cabelo depositado sobre os transistores.

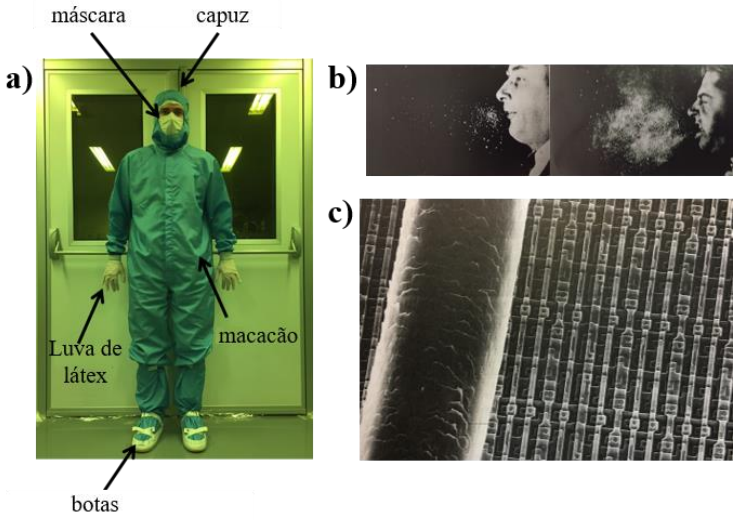

Figura 1-9 – (a) Roupa sala limpa. Fonte do autor. (b) Pessoa falando a letra "f" (esquerda) e espirrando (direita). (c) Contaminação de um circuito integrado por um fio de cabelo humano (STEPHEN A. CAMPBELL, 1996).

Além das roupas adequadas existe uma série de protocolos internos que são utilizados como conduta para evitar o aumento do número de particulados dentro da sala. Na Tabela 1-1 é possível observar o número de contaminantes gerados por cada tipo de fonte, seja por meio de movimentos como caminhar, sentar e levantar, ou até mesmo nos cosméticos utilizados no dia a dia como maquiagens em geral e perfumes.

Tabela 1-1 – Fontes de contaminação para sala limpa.

Movimento de Pessoas

Tipos de movimento	**Particulas / min. (> 0,5 µm)**
Sentado sem se mover	100.000
Movimentando as mãos, braços e cabeça	500.000
Movimento ativo da mão e do braço Movimentos rápidos com a cabeça	1.000.000
Sentando ou levantando	2.500.000
Movimentos rápidos, subindo escadas	110.000.000
Fonte: Cleanroom Primer, 1985, J.J Nappi Jr. Liberty Industries Inc. USA.	

Higiene Pessoal

Tipos de cosméticos	**Número de partículas por aplicação**
Batom	1.100.000.000
Blush	600.000.000
Pó facial	270.000.000
Sombra de olhos	82.000.000
Rímel	3.000.000.000

As salas limpas são certificadas por meio da norma internacional ISO 14644-1 e qualificadas de acordo com o número de partículas em suspensão e seu tamanho, conforme apresentado na Tabela 1-2. A sala limpa utilizada neste trabalho possui quatro ambientes que são classificados como ISO 5, 6 e 7. A área dedicada ao processo de fotolitografia é classificada como ISO 5 e 6, e as áreas onde foram realizados os processos de caracterização, corrosão e deposição de filmes finos como ISO 7.

Tabela 1-2 – Tabela de classificação para ambientes controlados de acordo com a norma internacional.

Norma ISO 14644-1 para sala limpa

www.portafab.com/cleanrooms.html

Classe	Número de máximo de partículas/m^3						Equivalência FED STD 209E
	≥0.1 µm	≥0.2 µm	≥0.3 µm	≥0.5 µm	≥1 µm	≥5 µm	
ISO 1	10	2.37	1.02	0.35	0.083	0.0029	
ISO 2	100	23.7	10.2	3.5	0.83	0.029	
ISO 3	1,000	237	102	35	8.3	0.29	Classe 1
ISO 4	10,000	2,370	1,020	352	83	2.9	Classe 10
ISO 5	100,000	23,700	10,200	3,520	832	29	Classe 100
ISO 6	1.0×10^6	237,000	102,000	35,200	8,320	293	Classe 1,000
ISO 7	1.0×10^7	2.37×10^6	1,020,000	352,000	83,200	2,930	Classe 10,000
ISO 8	1.0×10^8	2.37×10^7	1.02×10^7	3,520,000	832,000	29,300	Classe 100,000
ISO 9	1.0×10^9	2.37×10^8	1.02×10^8	35,200,000	8,320,000	293,000	sala com ar filtrado

1.3 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

A preparação do substrato é uma etapa muito importante e que pode definir o sucesso do processo como um todo. A intenção, neste caso, é melhorar a adesão da resina fotossensível utilizada no processo de fotolitografia, também conhecida como fotorresiste, com o substrato utilizado. As partículas de contaminação podem ser tanto orgânicas quanto inorgânicas, mas o impacto gerado é uma adesão pobre do fotorresiste acarretando em um descontrole nos principais parâmetros do processo. A contaminação pode se dar por partículas carregadas pelo ar ou líquidos no qual o substrato entrou em contato. Materiais orgânicos, em geral, podem ser removidos por meio de processos químicos e por plasma de oxigênio (O_2). Materiais inorgânicos podem ser removidos também por meio dos processos químicos e por plasma gerado a partir de um gás inerte como o argônio (Ar). O Ar é uma molécula que, dependendo das condições de plasma, pode transferir momento suficiente para quebrar a ligação das partículas da superfície do substrato e ejetá-las. Um tipo de contaminação muito comum é a adsorção de água na superfície do substrato. Para este tipo de situação, um aquecimento entre 200 e 400°C por 60 min pode ser aplicado. O problema é que para substratos de sílica (silício, dióxido de silício e nitrato

de silício) nem todas as moléculas de água podem ser removidas por aquecimento. Os átomos de Si se ligam fortemente com as moléculas de água criando grupos silanóis (SiOH), e temperaturas mais elevadas, como 600°C, seriam requeridas para quebrar a ligação. Mas em um ambiente não muito seco (umidade relativamente alta) ao resfriar o substrato novamente a ligação é refeita (Fundamental Principles of Optical Lithography, 2007). Para remover os grupos silanóis da superfície, um processo padrão consiste da passivação química da superfície.

Existem algumas etapas de limpeza que podem ser empregadas. A **Figura 1-10** ilustra as etapas de limpeza orgânica por meio de um processo conhecido como cascata de acetona.

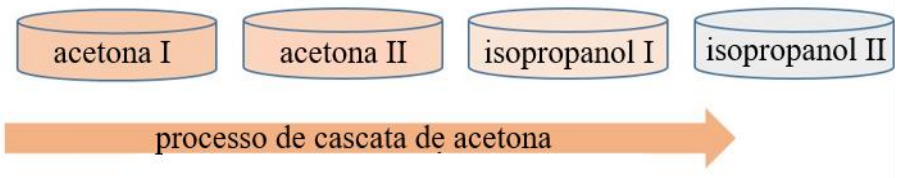

Figura 1-10 – Processo de limpeza orgânica. Cada etapa pode ser feita em banho ultrassônico por 40 min. O tempo de cada etapa pode depender do nível de contaminação inicial do substrato (CHRISTIAN KOCH, 2017).

Promotores de aderência podem ser empregados para substituir os grupos –OH por grupos funcionais orgânicos que promovem uma melhor adesão do fotorresiste. O mais utilizado atualmente é o *hexamethyl disilizane* (HMDS). A maneira mais efetiva de aplicar o HMDS é por vapor em temperaturas elevadas e baixa pressão, pois aumenta o número de grupos silanóis substituídos por grupos funcionais orgânicos. Após uma aplicação efetiva do HMDS o substrato poderia ficar, por diversos dias, sem adsorver água em uma quantidade significante para o processo. Um método simples de verificar se a superfície

foi passivada é por meio da técnica de ângulo de contato. Uma gota de água é adicionada na superfície e o ângulo entre ela e o substrato é medido por um goniômetro. Para uma boa adesão do fotorresiste o ângulo deve estar entre 50-70° (“Principles of lithography, 2d ed.”, 2005).

1.4 PREPARO DA CAMADA DE FOTORESISTE

Os principais componentes do fotorresiste são: polímero (resina base), sensibilizador e o solvente. Após a exposição à radiação com comprimento de onda específico, o polímero altera o tamanho da cadeia estrutural por meio de novas ligações ou quebra de moléculas. A função do solvente é permitir que a solução seja espalhada no substrato de modo a formar uma camada fina, da ordem de alguns micrômetros de maneira uniforme. O sensibilizador age na composição apenas para controlar a reação fotoquímica. Dependendo do composto fotoativo é possível controlar a tonalidade do resiste. Pode-se encontrar comercialmente três tipos de fotorresiste: positivo, negativo e de imagem reversa (MADOU, [s.d.]). A escolha da tonalidade depende do processo de micro/nano-fabricação que será empregado. Um fator importante e que deve ser levado em conta é a condição final do perfil da parede revelada. Para casos de *lift-off* o perfil ideal é conhecido como *undercut* devido a formação de sombra durante a deposição de filmes finos. Em casos de corrosão o perfil mais indicado é de *overcut*. Ambos os perfis estão ilustrados na **Figura 1-11**, onde W é a largura do padrão transferido.

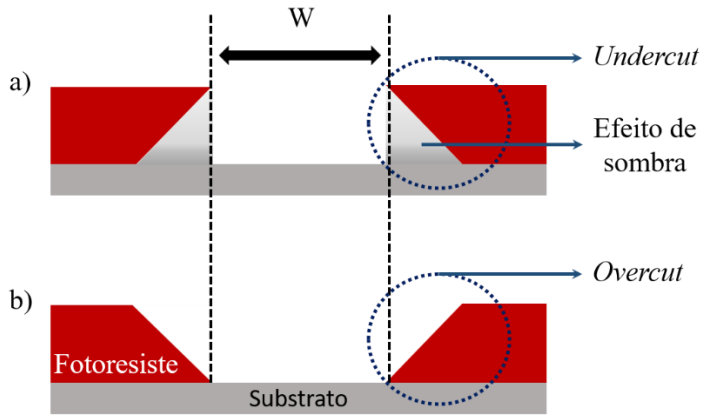

Figura 1-11 – Diferença de perfil de fotorresiste encontrado após a revelação. a) *Undercut*. Perfil acentuado com formação de sombra. b) *Overcut*. Melhor controle sobre a largura W, contudo, não existe descontinuidade no filme de fotorresiste. Fonte do autor.

- Fotoresiste positivo

Durante a exposição de um fotoresiste positivo, as áreas expostas quebram as ligações poliméricas reduzindo o tamanho da cadeia e alterando o peso molecular. Esta mudança na estrutura faz com que as áreas sensibilizadas sejam dissolvidas mais rapidamente durante o processo de revelação (solução básica forte) do que as áreas sombreadas. Duas famílias muito conhecidas desta categoria são o *poly(methylmetacrilat)* que também é utilizado em litografia por feixe de elétrons, íons e raios-X, e resistes com composto fotoativo DNQ (*Diazoquinone ester (DQ) e resina fenólica novolak (N)*), utilizados em fotolitografia. Na **Figura 1-12** é possível observar os efeitos da radiação UV no fotoresiste positivo. Com exposição de um comprimento de onda adequado para o polímero, a radiação é absorvida pelo composto foto-ativo D*iazoN*a*phtoQ*u*inone (DNQ) sulphonate* (à esquerda) quebrando a ligação das moléculas de nitrogênio. Moléculas de água são absorvidas convertendo o composto fotoativo em ácido carboxílico (à direita). O composto fotoativo, exposto à radiação UV, apresenta uma diferença na taxa de revelação em solução alcalina em comparação com a parte não exposta à luz.

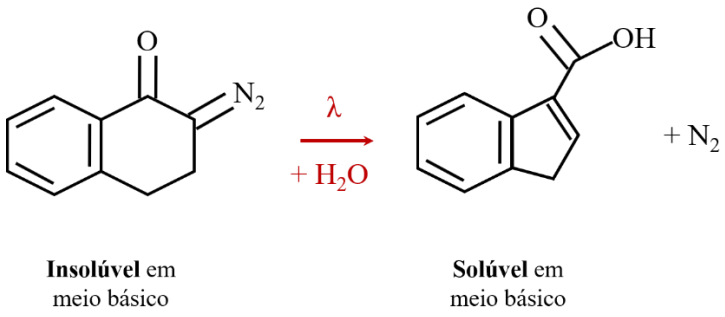

Figura 1-12 – Reação do fotoresiste positivo a base de DNQ quando exposto à radiação UV (CHRISTIAN KOCH, 2017).

- Fotoresiste Negativo

Os fotoresistes negativos também são baseados em resinas fenólicas, mas com um adicional de um *cross-linker* (melamina). Essa modificação na composição química faz com que o ácido carboxílico gerado durante a exposição UV efetue um *cross-linking* após um passo adicional de temperatura. O tamanho da cadeia polimérica aumenta invertendo a taxa de solubilidade em meio alcalino. As áreas onde foram expostas à luz serão removidas de forma mais lenta do que as áreas sombreadas.

Existem também alguns compostos à base de resina acrílica, que não necessitam de temperaturas elevadas após a exposição para efetuar o *cross-linking*.

1.4.1 APLICAÇÃO DO FOTORESISTE

O espalhamento do fotoresite sobre a superfície do substrato pode ser feito por *spinning*, *dip cating* ou *spray coating*. Independentemente do método de aplicação é importante garantir a formação de um filme uniforme sobre toda área aplicada. Esta etapa do processo é sucedida por um aquecimento conhecido como *softbake*.

- *Spinning*

O processo de espalhamento por *spinning* é resultado da atuação de uma força centrífuga que arrasta o fotoresiste na fase líquida até a borda do substrato onde o excesso é removido. A espessura final do fotoresiste (t) varia inversamente com a raiz quadrada da velocidade (ω) e proporcionalmente com a viscosidade (ν), como na equação 1.1 (Fundamental Principles of Optical Lithography, 2007).

$$t = \frac{\nu^{0.4}}{\omega^{0.5}} \qquad \textbf{Eq. 1.1}$$

A viscosidade de cada fotorresiste utilizado na litografia é obtida experimentalmente e baseado em seus resultados é possível criar uma curva de espessura em função da velocidade. Este gráfico é uma excelente ferramenta para obter o filme com a espessura desejada, como está ilustrado pela curva do fotoresiste AZ 5214-E da empresa MicroChemicals, na **Figura 1-13**.

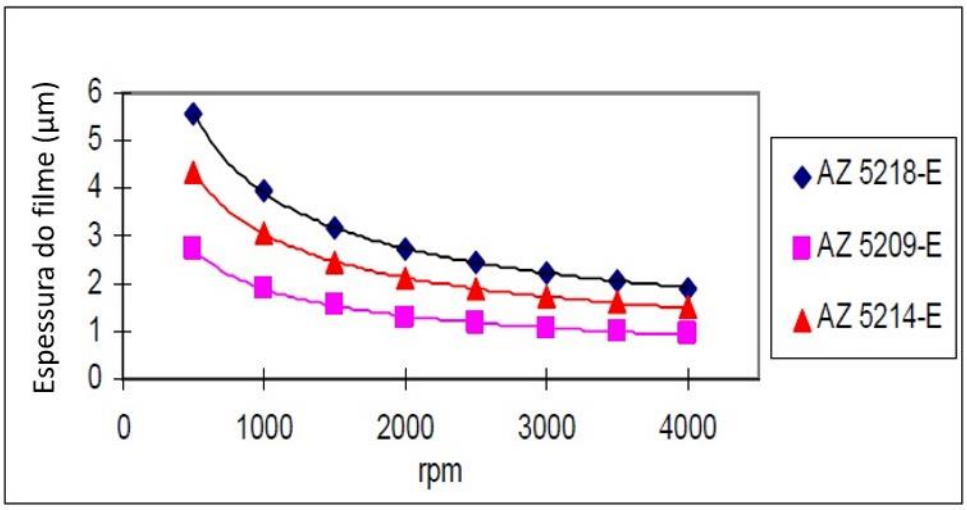

Figura 1-13– Relação entre espessura desejada e velocidade de giro. Informação técnica extraída da ficha técnica do fabricante (CHRISTIAN KOCH, 2017).

Existe, porém, um limite aceitável de velocidade de espalhamento. Com velocidades de espalhamento abaixo de 1000 rpm torna-se difícil o controle da espessura, por outro lado, com velocidades elevadas é possível induzir um fluxo de ar turbulento nas bordas do substrato, limitando também, a uniformidade. Considerando a rotação de um disco, a turbulência em número de Reynolds (Re) pode ser calculada por meio da equação 1.2 (Fundamental Principles of Optical Lithography, 2007).

$$Re = \frac{\omega r^2}{\nu\, ar} \qquad \textbf{Eq. 1.2}$$

Onde r é o raio do wafer, ν_{ar} é a viscosidade cinética do ar ($\sim 1.56\, x\, 10^{-5}\, m^2/s$). Instabilidades no fluxo na forma de vórtices se inicia com um número de Re acima de 300.000.

Infelizmente, além das forças centrifugas e de fricção existe uma terceira força que atua no sistema de forma a gerar efeitos indesejados conhecidos como efeitos de borda. Esta terceira força age de modo perpendicular à superfície do resiste causando um acúmulo de resiste na borda do wafer, como ilustrado na **Figura 1-14**. O acúmulo acontece devido à tensão superficial na interface fotoresiste-ar ser muito elevada. Bordas espessas podem interferir na resolução do processo de fotolitografia, pois modificam a separação entre máscara e substrato durante a etapa de transferência de imagem.

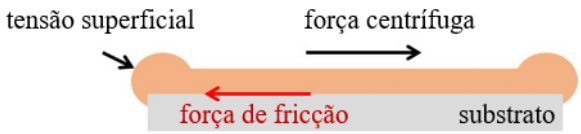

Figura 1-14 – Atuação das forças de espalhamento. A tensão superficial na interface resiste-ar resulta em um acúmulo de resiste nas bordas, pois o espalhamento torna-se mais lento. Adaptado da referência (CHRISTIAN KOCH, 2017).

1.5 LITOGRAFIA

A palavra litografia vem do Grego "*lithos*" e "*graphia*", que significam respectivamente "pedra" e "escrita". Fazendo analogia aos semicondutores, as pedras são os wafers de silício e a escrita é feita por meio da radiação ultra-violeta (UV) no fotorresiste. Para a fabricação de uma estrutura complexa são necessários milhões de transistores conectados um ao outro (Fundamental Principles of Optical Lithography, 2007). Para a fabricação de um circuito simples são necessários entre 25 e 40 passos de litografia que envolvem a transferência de padrão, corrosão, deposição de filmes finos e/ou dopagem.

Em 1822 o inventor Francês Joseph Nicéphore Niépce executou diversos experimentos na tentativa de transferir um padrão de uma placa de vidro recoberta com betume (asfalto) dissolvido em óleo de lavanda. Após 2 a 3 horas de exposição à luz solar, ele observou que as áreas não recobertas pela mistura de betume levaram mais tempo para ser removida usando uma solução de terebintina e óleo de lavanda. Este experimento deu origem ao que corresponde atualmente ao fotoresiste negativo. Após cinco anos, em 1827, um gravador Parisiense conhecido como Lemaître fez a primeira gravura utilizando a técnica de Niépce (MADOU, [s.d.]). Com uma resolução de 0,5 a 1,0 mm, realizou a gravura do Cardial Francês Georges d'Ambroise, representado na **Figura 1-15**.

Figura 1-15 – Primeira gravura reproduzida por meio de fotolitografia. Cardeal Francês Georges d'Ambroise. (MARC J. MADOU, 2002)

1.5.1 LITOGRAFIA ÓPTICA

A técnica de litografia óptica ou fotolitografia, utiliza a radiação ultravioleta (UV) para sensibilizar o fotoresiste. As áreas sensibilizadas mudam a taxa de dissolução em comparação com as áreas sombreadas pela máscara no processo de revelação. Ao final da revelação obtém-se regiões com e sem fotoresiste. Na **Figura 1-16** é ilustrada as etapas do processo de litografia óptica.

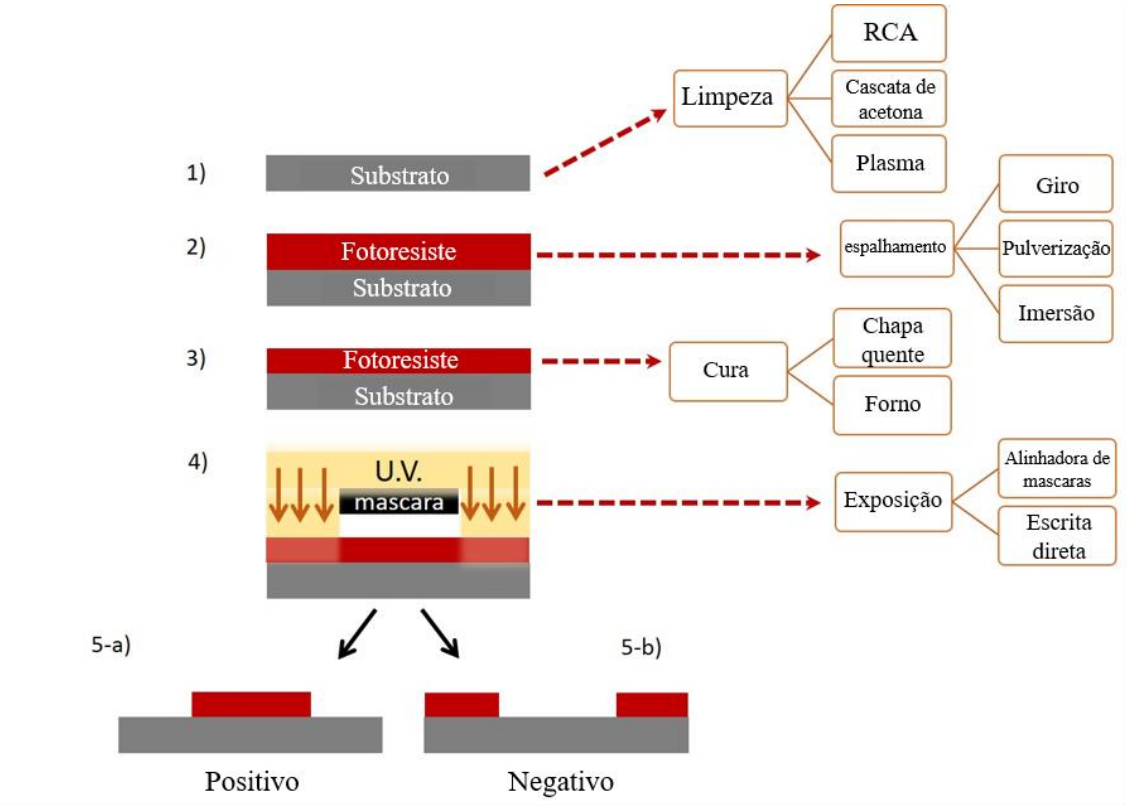

Figura 1-16 – Etapas do processo de litografia óptica e seus respectivos meios de realização. Fonte do autor.

Existem três modos de exposição para esta técnica: contato, proximidade e projeção. No primeiro caso, a máscara entra em contato direto com o fotorresiste, já espalhado e curado, **Figura 1-17(a)**. Esse modo de exposição permite reduzir, ao máximo, a separação entre a máscara e o substrato, aumentando a resolução R de acordo com a equação 1.3, onde *g* é a distância entre a máscara e o substrato e λ é o comprimento de onda utilizado (Fundamental Principles of Optical Lithography, 2007).

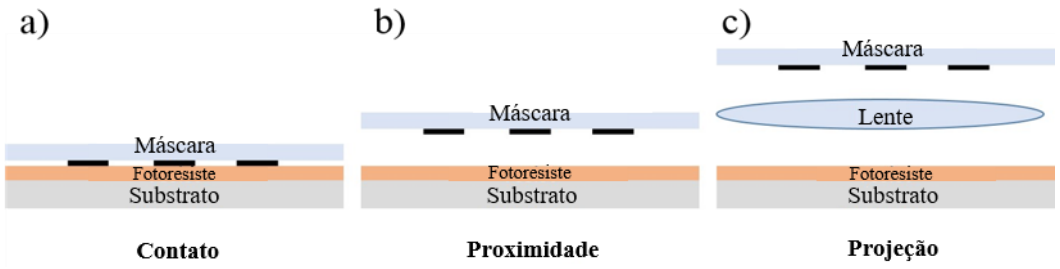

Figura 1-17– Métodos de exposição em litografia ótica. Fonte do autor.

$$R = \sim\sqrt{g.\lambda}$$ **Eq.1.3**

A desvantagem deste método é que ele pode contaminar a máscara ao separá-la do substrato e um defeito na geometria exposta pode ser propagado para os substratos que serão expostos sequencialmente. O segundo modo de exposição é o de proximidade, **Figura 1-17(b)**. Neste caso, a máscara fica separada a uma distância ajustada de modo a não ter contato com o fotoresiste, impossibilitando a contaminação. Já no terceiro caso, entre a máscara e o substrato existe uma lente de projeção, que tem por finalidade reduzir a escala da imagem e focalizá-la no substrato, **Figura 1-17(c)**. Este método de exposição é mais utilizado em sistemas de escrita direta, onde não se utilizam máscaras físicas. A desvantagem deste método é que a exposição é mais demorada em comparação aos outros dois casos.

1.6 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE FILMES FINOS

Muitos filmes finos utilizados em circuitos integrados (IC, do inglês *integrated circuit*)) e micro mecanismos são depositados por meio da técnica de deposição física por vapor, conhecida como PVD. A qualidade do filme depositado depende do modo com que a molécula condensa no substrato. Em baixas pressões (10^1 Torr) o material, em estado gasoso, se choca com moléculas de gás dispersas dentro do reator e sofre mudança de trajetória até chegar no substrato, causando defeitos que podem comprometer o resultado esperado no dispositivo. A qualidade do vácuo define o livre caminho médio das

moléculas que migram da fonte para o substrato e sua dependência com a pressão pode ser notada na Tabela 1-3, extraída da referência (MARC J. MADOU, 2002).

Tabela 1-3 – Dependência do livre caminho médio com à pressão do sistema de deposição.

Pressão (Torr)	Livre caminho médio (cm)
10^{1}	0.5
10^{-4}	51
10^{-5}	510
10^{-7}	$5.1x10^{4}$
10^{-9}	$5.1x10^{6}$

Para evitar problemas com o filme depositado, recomenda-se que a distância entre o substrato e a fonte seja menor que o livre caminho médio calculado por meio da pressão de evaporação utilizada.

1.6.1 EVAPORAÇÃO TÉRMICA

A evaporação térmica representa uma das mais antigas técnicas de deposição de filmes finos sendo baseada no derretimento, evaporação ou sublimação do material desejado em condições de vácuo. O número de moléculas que saem da fonte pode ser calculado por meio de considerações termodinâmicas pela equação 1.4**,** válida para técnicas de vaporização:

$$F = N_0 \,.\, e^{(-\frac{\phi_e}{kT})} \qquad \textbf{Eq. 1.4}$$

N_0 é uma função que varia lentamente com a temperatura T, ϕ_e é a energia de ativação necessária para remover uma molécula do material.

Uma das técnicas mais comuns de deposição térmica é conhecida como deposição por filamento resistivo. Neste caso, uma alta corrente elétrica passa através de um material condutor (barcas metálicas, por exemplo) contendo em seu interior o material a ser evaporado **Figura 1-18**. Ao aquecer a barca por efeito Joule, o material interno aquece e evapora ou sublima. Todo o processo é realizado em condições de alto vácuo, tanto para proteger a barca contra oxidação quanto para obter filmes com maior qualidade. Por outro lado, como a fonte precursora de calor aquece junto com o material, existe um alto índice de contaminação proveniente da barca metálica. Em aplicações industriais, esta técnica de deposição foi ultrapassada por uma outra técnica conhecida como deposição por feixe de elétrons ou *e-beam*.

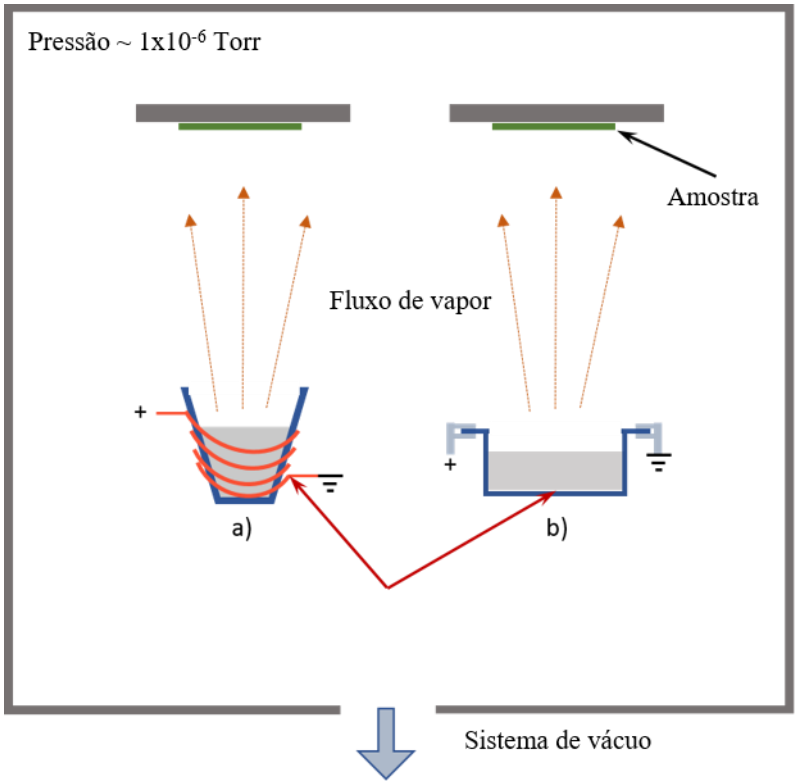

Figura 1-18 – Configuração de um sistema de deposição por filamento resistivo. Fonte do autor.

No modo de deposição por *e-beam*, um feixe de elétrons de 3 a 20 keV é focalizado na superfície do material a ser evaporado. O alvo, fica posicionado sobre um suporte de cobre e refrigerado com água gelada, **Figura 1-19**. A colisão constante destes elétrons faz com que o alvo aqueça localmente alterando a sua fase. Devido ao fato de que a fonte de material é constantemente refrigerada, faz com que ligações químicas entre o alvo e o suporte sejam minimizadas ao ponto de ser uma fonte de contaminação muito menor do que a deposição por filamento resistivo. Além de produzir filmes com maior qualidade, este modo de deposição é capaz de atingir altas taxas de deposição (50-500 nm/min). Porém, existem duas desvantagens relacionadas a esta técnica:

1. Podem possivelmente danificar alguns substratos quando depositados com tensões maiores que 10 kV devido a indução de raios-X.
2. Os sistemas são mais complexos quando comparados à técnica de filamento resistivo.

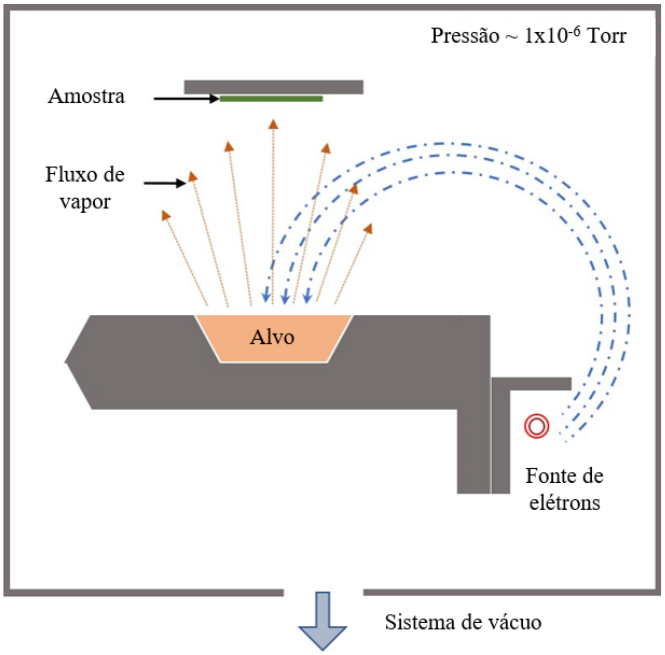

Figura 1-19 – Configuração de um sistema de deposição por feixe de elétrons. Fonte do autor.

1.7 CORROSÃO POR PLASMA REATIVO

O processo de corrosão consiste na remoção de material de um substrato. Esta técnica é muito utilizada na fabricação de dispositivos eletromecânicos, ópticos, processadores, memórias, etc. Existem dois tipos de processos que são conhecidos como *wet etching*, ou corrosão por via úmida, e *dry etching*, ou corrosão por via seca. Estes dois tipos produzem efeitos de anisotropia totalmente diferentes na maioria dos casos.

O processo de corrosão seca pode ser conduzido por remoção física, também conhecido como *sputtering*, pela remoção química, também conhecido como *etching* ou pela combinação dos dois. É possível controlar a taxa de corrosão (A) por meio dos parâmetros como pressão (torr), temperatura (ºC) e potência (W), sendo que altas taxas destes parâmetros podem dificultar o controle do processo. Geralmente, centenas de Angstrons por minuto representa um ajuste ideal de corrosão. A **Figura 1-20** (STEPHEN A. CAMPBELL, 1996) apresenta os diferentes métodos de corrosão que são exclusivamente baseados na pressão de trabalho. No caso do *ion milling*, a taxa de corrosão é independente da seletividade química, uma vez que o processo de remoção se baseia na transferência de momento (remoção física) entre um íon inerte e o substrato, sendo possível atingir altas taxas de corrosão e com uma alta taxa de anisotropia (A~1), expressa pela equação 2.5.

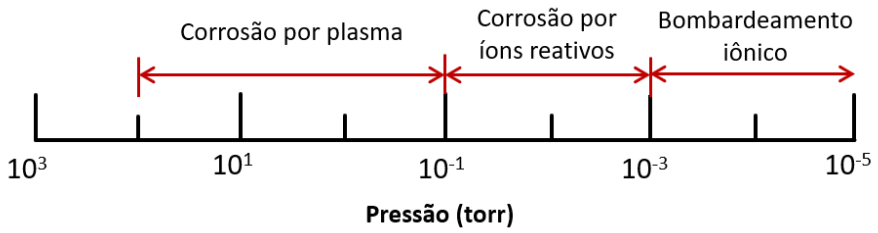

Figura 1-20 – Tipo de processos de corrosão por plasma para diferentes regimes de pressão de trabalho (torr).

Outro aspecto importante no controle do processo é a seletividade, que nada mais é que a taxa de remoção do material a ser corroído em relação à sua máscara, como fotorresistes, metais e óxidos, por exemplo. Para o caso de corrosão de dióxido de silício (SiO_2) utilizando como máscara o fotorresiste, a relação é de 2:1, ou seja, a remoção de SiO_2 é duas vezes maior que o fotorresiste. Caso a máscara utilizada seja Cromo (Cr), a seletividade pode aumentar para 20:1. Estas razões de seletividade podem sofrer alterações mediante mudanças nas condições de processos.

O perfil da área corroída, ilustrada na **Figura 1-21,** também pode influenciar na funcionalidade dos dispositivos fabricados, por isto, a taxa de anisotropia (A), que é a relação entre corrosão lateral e vertical é um fator importante a ser considerado, é calculada por meio da equação 2.5. Para A=1, a taxa de anisotropia é considerada perfeita, enquanto para A=0, a corrosão lateral (área protegida pela máscara) foi igual a corrosão da área desprotegida, indicando um processo isotópico.

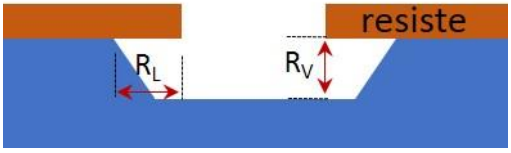

Figura 1-21 – Ilustração da relação entre corrosão lateral e vertical para efeitos de cálculo de taxa de anisotropia. Fonte do autor.

$$A = 1 - \frac{RL}{RV} \qquad \textbf{Eq. 1.5}$$

O método de corrosão por íons reativos baseia-se na geração de plasma de alta pressão rico em espécies químicas reativas como cloro e flúor. Estas espécies reativas são aceleradas através de um campo elétrico e se difundem na direção do substrato formando produtos voláteis e efetuando a remoção de material. Todo subproduto gerado no reator é evacuado através de um sistema de bombeamento. Existem diversos sistemas de câmara de processos, sendo os do tipo barril, diodo e *downstream* os mais comuns. O sistema de corrosão utilizado neste projeto está ilustrado na **Figura 1-22** e representa um sistema de câmara do tipo diodo.

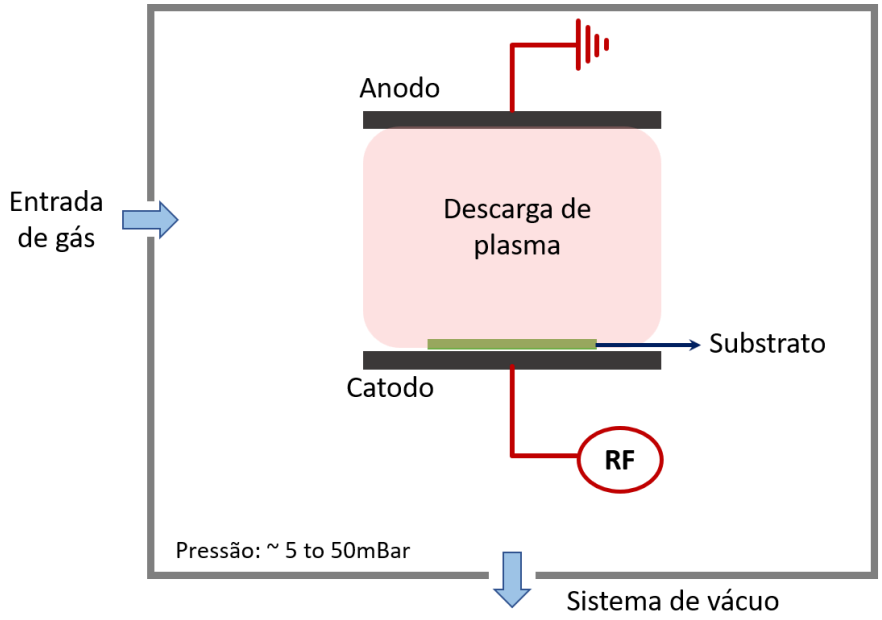

Figura 1-22 – Esquema de um sistema de corrosão por íons reativos por meio de plasma capacitivo. Fonte do autor.

O processo de corrosão por plasma pode ser divido em 6 etapas iniciais e que estão ilustradas na **Figura 1-23**, adaptada da referência (MARC J. MADOU, 2002). A descarga do plasma pode dissociar (1) as moléculas do gás de processo, como o tetrafluoreto de carbono (CF_4), por exemplo, por meio do impacto de elétrons livres acelerados pelo potencial de plasma. Com a dissociação, espécies reativas são criadas como CF_3^+, CF_3 e F. Na sequência, as espécies difundem no substrato (2) e são adsorvidas por ele (3). Em seguida, difundem-se novamente através da superfície até que a reação química seja feita (4). Os produtos gerados pela reação anterior (SiF_4 no exemplo considerado) são removidos da superfície (5) e difundidas novamente na nuvem de plasma (6). Estas moléculas removidas da superfície são evacuadas da câmara de processos através de um conjunto de bombas de vácuo.

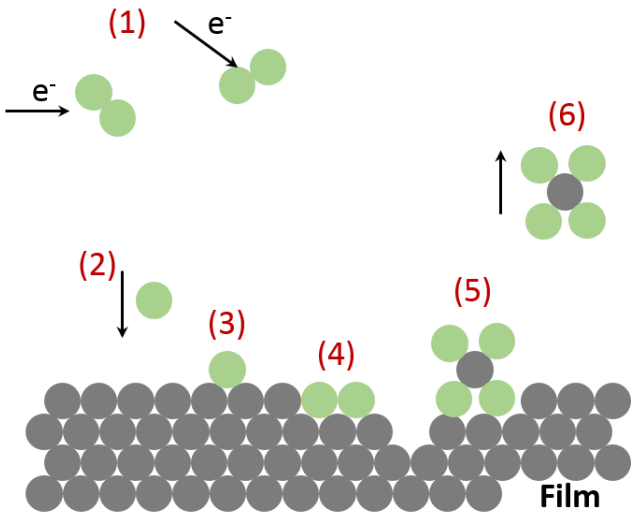

Figura 1-23 – Mecanismos de reação para processos de corrosão de SiO_2 por RIE utilizando o gás CF_4. Adaptada da referência (MARC J. MADOU, 2002)

CAPÍTULO 2: DESENVOLVIMENTO

As amostras foram processadas em substratos de silício, fabricados pela empresa Siegert com orientação <100>, tipo P (dopado com Boro) e contendo 2 µm de SiO_2 crescido termicamente, de acordo com os processos industriais de fabricação. O fotorresiste que foi utilizado neste projeto é o AZ5214-E de imagem reversa, ou seja, pode ser utilizado tanto no modo positivo quanto no modo negativo. Este fotorresiste é fabricado pela empresa MicroChemicals e pode ser sensibilizado pela radiação com comprimento de onda entre 310-420 nm. Após depositado sobre a superfície da amostra, sua espessura final é de aproximadamente 1,6 µm. Com exceção da etapa de corrosão, o polímero fotossensível foi trabalhado no modo negativo. Este tipo de fotorresiste foi escolhido devido à possibilidade de criação do perfil de *undercut*, ideal para processos de *lift-off* dos filmes finos depositados por evaporação térmica.

A alinhadora de máscaras utilizada nos processos de fotolitografia convencional foi fabricada pela empresa EV Group, modelo EVG620, com lâmpada de mercúrio de alta pressão de 500 W de potência. Este sistema tem capacidade para processar wafers de até 4 polegadas.

Para as deposições de filmes finos, o sistema utilizado foi do tipo feixe de elétrons (e-beam), fabricado pela empresa AJA International, com capacidade de até 6 alvos para deposições sequenciais. A pressão de trabalho utilizada foi da ordem de 10^{-7} Torr. O sistema conta com medidor de espessura com resolução de Angstrons, permitindo um controle mais preciso das taxas de deposição.

Ao final da fabricação da estrutura utilizada para caracterizar os MOFs, o substrato foi protegido com fotorresiste para corte com disco de diamante. O corte foi feito com um equipamento de corte a disco modelo DAD322, fabricado pela empresa Disco. O disco utilizado foi de 0,54 µm de aresta de corte. O corte foi realizado por meio desta ferramenta específica devido a necessidade de precisão, uma vez que inúmeros *chips* com dispositivos foram processados diretamente em um wafer de 4 polegadas.

Após o corte, os dispositivos foram limpos separadamente com acetona e isopropanol de grau eletrônico. Um plasma de oxigênio com potência de 100 W foi realizado com temperatura de 100°C por 3 min e a uma pressão de 0,22 Torr (~30 Pa), com o objetivo de remover quaisquer resquícios de fotorresiste utilizado na etapa de proteção para o corte.

2.1 MICROFABRICAÇÃO

A primeira etapa do processo consiste na criação da estrutura conhecida como *mesa*. Sua função é criar um baixo relevo na camada de SiO_2 do substrato para que seja possível o contato do microtubo com a região ativa do dispositivo. Para isto, foi feito uma litografia no modo positivo no wafer para criar uma proteção de fotoresiste para corrosão. Na sequência, um *hardbake* a 100°C por 10 minutos foi realizado para promover um aumento da resistência fotorresiste durante o processo de corrosão seca. O sistema utilizado para corrosão foi fabricado pela empresa Oxford Instruments, de modelo Plasma Pro NGP-80. O gás utilizado durante a corrosão foi o CF_4 com um fluxo de 15 sccm que garante um plasma capacitivo com potência de 200 W. A corrosão durou certa de 320 segundos. A pressão de trabalho foi de 50 mTorr (~6,66 Pa) e a temperatura ajustada da amostra para 10°C. Esta receita foi preparada para corroer aproximadamente 190 nm de SiO_2 do

substrato, **Figura 2-1 (a)**. Tais parâmetros garantem uma rugosidade (RMS) na região atacada de ~ 1 nm.

Após a corrosão, a máscara de fotorresiste foi removida por meio da imersão do wafer em solução de DMSO (Dimetilsulfóxido), que é o removedor adequado para este tipo de fotorresiste. Para garantir a remoção completa do fotorresiste, a amostra passa por um plasma de oxigênio com potência de 150 W, por 3 minutos e com pressão de 0,22 Torr (~30 Pa).

Na sequência, uma etapa de litografia reversa foi utilizada para adicionar à mesa os metais para o contato elétrico, **Figura 2-1 (b).** Esta camada metálica faz o papel do contato inferior da heterojunção e é formada por uma deposição sequencial de cromo e ouro, com espessuras de 5 e 10 nm, respectivamente. Controlando a taxa de deposição é possível manter a rugosidade na superfície do substrato em ~2 nm.

Na próxima etapa, uma camada de sacrifício foi adicionada ao conjunto. A camada de sacrifício tem a função de manter os esforços de tração e compressão da camada tensionada enquanto o processo de fabricação não é concluído. Após sua remoção, a energia mecânica da camada tensionada relaxa promovendo seu enrolamento. Como camada de sacrifício, 20 nm de germânio (Ge) foi evaporado termicamente por *e-beam* e posicionada de modo a direcionar o enrolamento das nanomembranas, **Figura 2-1 (c)**. Uma vez definida a camada de sacrifício, uma sequência de filmes finos (ouro, titânio e cromo, Au/Ti/Cr) foi depositada para criar a camada tensionada, **Figura 2-1 (d)**. Após enrolada, o primeiro metal (Au) da camada tensionada será responsável pelo contato elétrico superior do SURMOF. Enquanto a camada de Ti apresenta uma tensão de compressão, a de Cr apresenta uma tensão de tração. Durante o enrolamento, a camada

em compressão tende a expandir-se enquanto a camada tracionada é comprimida. Após o contato com o SURMOF, os contatos elétricos (*Pads*) permitem a injeção de cargas através da camada tensionada, **Figura 2-1 (e)**. Os *Pads* são formados a partir da deposição sequencial de Cr e Au, e servem permitem o contato elétrico aos microtubos.

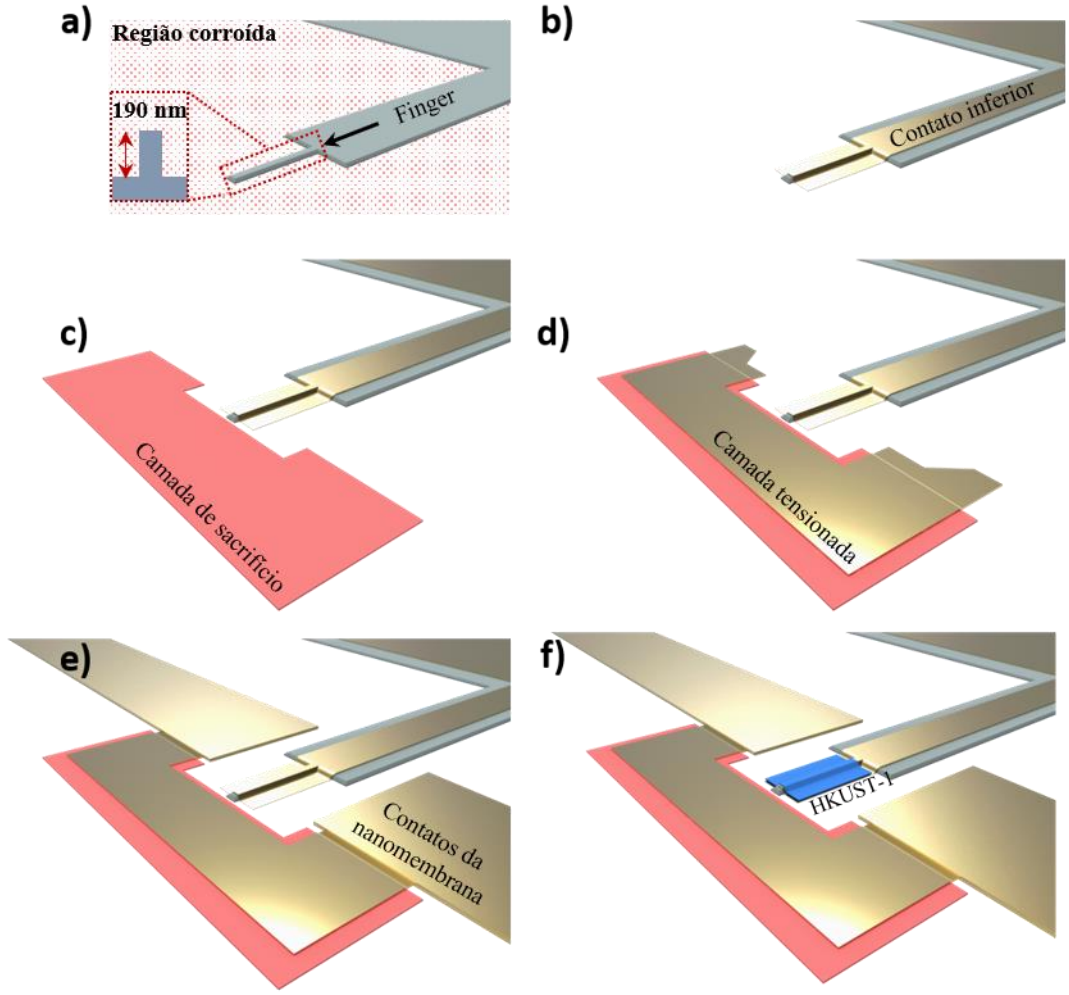

Figura 2-1 – Processo de fabricação para obtenção de uma heterojunção a partir de nanomebranas auto-enroladas. **a)** Definição da mesa em substrato de Si/SiO_2. **b)** Adição dos contatos elétricos inferiores sobre a mesa. **c)** Definição da camada de sacrifício através da deposição de 20 nm de Ge. **d)** Preparo da camada tensionada de Au/Ti/Cr sobre a camada de Ge. **e)** Definição dos contatos elétricos superiores para a camada tensionada. **f)** Dispositivo pronto para enrolar, com o SURMOF HKUST-1. Fonte do autor.

2.2 CRESCIMENTO DO SURMOF HKUST-1

Uma vez que os contatos elétricos superiores foram formados, as amostras foram condicionadas a uma etapa de funcionalização com a SAM (ácido mercapto hexanoico, MHA) com cadeia de 6 carbonos, seguida do crescimento do SURMOF (HKUST-1), com 15 ciclos. A região de interesse para a caraterização do SURMOF é na superfície do *finger*, conforme ilustra a **Figura 2-2**.

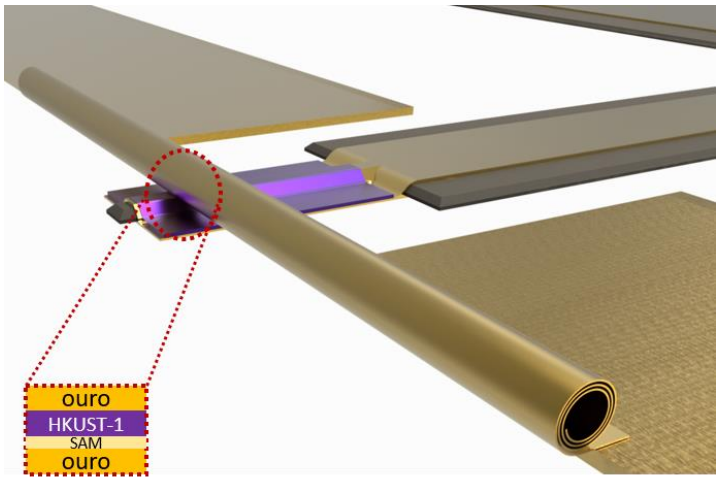

Figura 2-2 – Ilustração da região do finger onde será crescida a camada de MOF. Fonte do autor.

Após a incorporação do SURMOF no dispositivo, mais duas etapas de fotolitografia são feitas de modo a remover o HKUST-1 das regiões externas ao *finger*.

A imobilização da SAM ocorreu em uma solução de 0,5 mM de MHA em etanol contendo 10% de ácido acético (v/v). O tempo de imersão foi de 1 h a 50°C, seguido de 19 h à temperatura ambiente. Após o crescimento da SAM as amostras foram lavadas em etanol e secas com fluxo de N_2.

O crescimento do HKUST-1 foi feito por meio da ciclagem das amostras imergindo-as em soluções de acetato de cobre ($Cu_2(OA_{C4})$ em etanol (1 mM) e ácido 1,3,5- benzeno tricarboxílico (BTC) (1 mM) também em etanol. A **Figura 2-3** ilustra o fluxo de

crescimento do HKUST-1. O processo se inicia com a imersão em solução de acetato de cobre por 2 minutos. Na sequência as amostras são lavadas em etanol por 5 minutos. Após a lavagem, as amostras são imersas na solução do ligante orgânico BTC por 4 minutos, com mais uma lavagem em etanol para remover o excesso do ligante. Estes 4 passos resumem 1 ciclo, que foi repetido por 15 vezes. Todas as etapas de lavagem são realizadas por imersão com agitação.

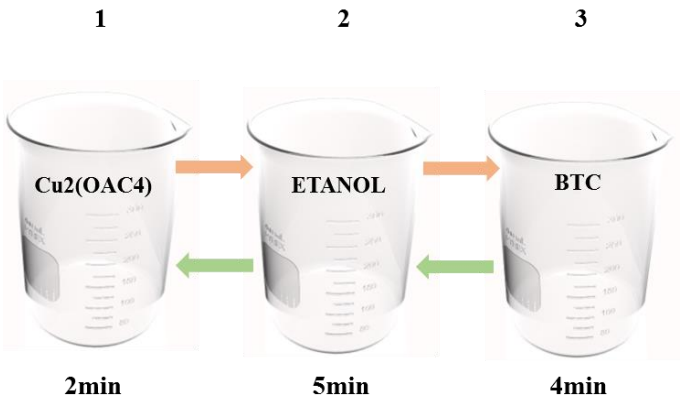

Figura 2-3 – Fluxo de crescimento do SURMOF HKUST-1. Fonte do autor.

O processo de incorporação do SURMOF não permite a limitação da área de crescimento, por isso, após esta etapa é necessário a realização de outros dois processos de fotolitografia. Um para remover o HKUST-1 que foi crescido sobre a nanomembrana não enrolada e outro para iniciar o enrolamento. Para a remoção, uma máscara de fotorresiste foi criada sobre o finger para proteger a região de contato durante o plasma de oxigênio com os parâmetros de 0,3 Torr (30 Pa) de pressão, 10 minutos com temperatura de 100°C e potência de 100 W.

2.3 ENROLAMENTO DOS MICROTUBOS

Para o processo de enrolamento, uma nova fotolitografia foi realizada para criar uma proteção que tem como objetivos aumentar a reprodutibilidade dos micro-tubos e proteger a região com SURMOF da solução utilizada para o enrolamento. A solução de enrolamento consiste de uma mistura de água deionizada com 0.25% (v/v) de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) aquecidos em 60°C. A função do H_2O_2 é oxidar a camada de sacrifício composta de Ge e a função da água é dissolver o GeO_x gerado. Conforme a camada de sacrifício é dissolvida, a nanomembrana relaxa iniciando o enrolamento. Quando toda a camada de sacrifício é dissolvida a amostra é imersa em acetona para remover a proteção do SURMOF e fazer com que os microtubos terminem o enrolamento, atingindo a região do *finger* e realizando assim o contato superior da junção. Após a finalização do enrolamento, as amostras foram lavadas em etanol puro (grau eletrônico) e secas em chapa quente a 60°C. As amostras foram condicionadas, por pelo menos 24 h, em vácuo com pressão da ordem de 10^{-1} Torr antes de quaisquer medidas elétricas.

2.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Todo dispositivo eletrônico após ser fabricado é submetido a uma série de testes de caracterização elétrica para garantir a sua funcionalidade. Em dispositivos ainda em fase de desenvolvimento estes testes são feitos para entender o mecanismo de operação por meio da resposta elétrica. O instrumento mais utilizado para testes é o multímetro digital capaz de aplicar e medir baixas tensões (~1μV) em sistemas de alta impedância (~1GΩ). Para baixos níveis de sinais, instrumentos mais sensíveis são necessários, como eletrômetros, nano-voltímetros, e pico-amperímetros (KEITHLEY, [s.d.]).

A sensibilidade de qualquer medida é determinada pelo ruído gerado através da resistência interna da fonte no circuito. A tensão de ruído é proporcional à raiz quadrada da resistência, sendo assim, a resistência interna da fonte é um fator limitante para a sensibilidade. Na **Figura 2-4** é possível observar a tensão que pode ser medida em função da resistência interna da fonte (KEITHLEY, [s.d.]).

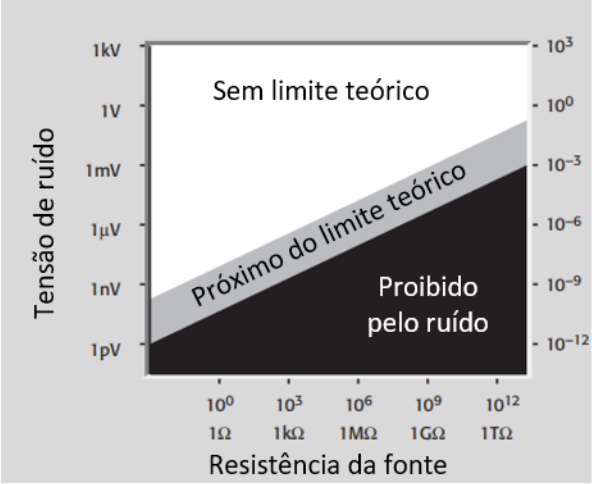

Figura 2-4 – Níveis de tensão de ruído em função da resistência da fonte (KEITHLEY, [s.d.]).

As unidades de fonte de medida, também conhecidas como *source-measure unit (SMU)* são sistemas capazes de aplicar tanto tensão quanto corrente no dispositivo. Uma das funções mais convenientes destes sistemas são as curvas I-V. Por meio de seu circuito interno é possível aplicar tensão e medir a corrente ou vice-versa. As SMUs são muito utilizadas para caracterização de dispositivos semicondutores e sua sensibilidade pode chegar a 1pA.

Para a caracterização destes dispositivos foi utilizado uma estação de medida elétricas na configuração de duas pontas. Para efetuar a conexão elétrica aos Pads foi utilizado micro-manipuladores com agulhas de CuBe, **Figura 2-5**. O equipamento utilizado para

medir as curvas corrente-tensão foi um analisador de parâmetros do tipo SMU da empresa Keithley, de modelo SCS-4200.

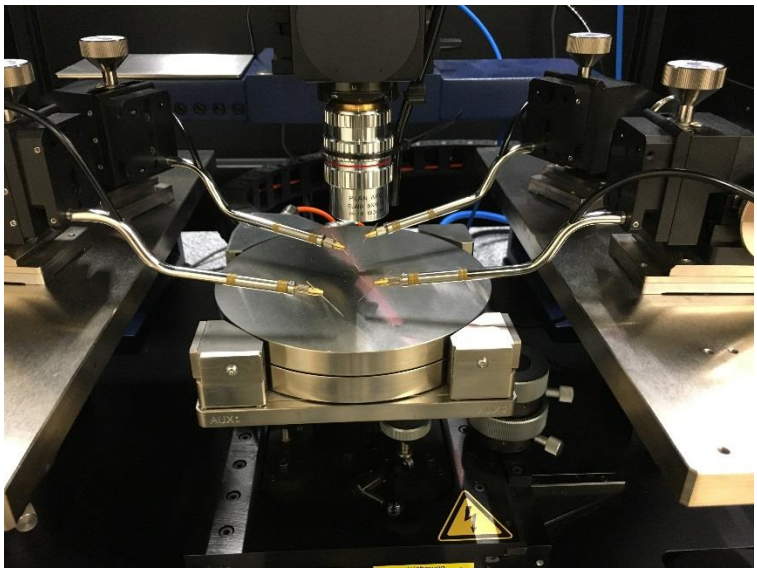

Figura 2-5 – Estação de medidas elétricas. Foram utilizadas 2 pontas para a caracterização dos dispositivos. Fonte do autor.

Os cabos que ligam o analisador de parâmetros até os micro-manipuladores são do tipo tri-axial, deste modo, o ruído gerado pelo sistema está na faixa de $5x10^{-15}$ A.

Para condicionar a atmosfera de medida, foi utilizado uma caixa de acrílico preparada especialmente para este tipo de análise, **Figura 2-6**. Com esta adaptação do sistema é possível variar a umidade interna da caixa entre 5 e 90%. O controle é feito por meio de válvulas reguladoras de fluxo para controlar as linhas de N_2 e $N_2 + H_2O_{vapor}$ conectadas à caixa.

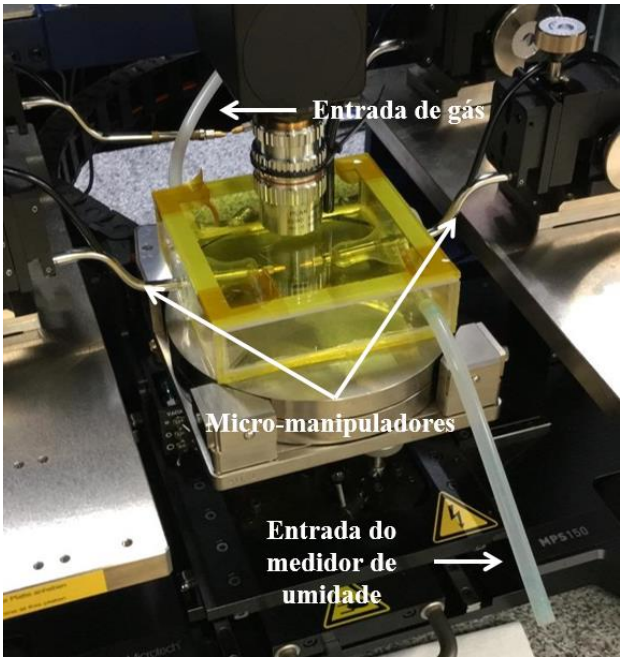

Figura 2-6 – Caixa de controle de atmosfera. A umidade interna pode variar de 5% a 90%. Fonte do autor.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 MICROFABRICAÇÃO

A primeira etapa de processamento foi a de corrosão para a definição do *finger*, que é a estrutura em alto relevo capaz de efetuar o contato o microtubo após o relaxamento da nano-membrana. Na **Figura 3-1**, resultado do processo de corrosão por íons reativos (RIE), onde a área hachurada representa a região em que foi corroído por meio do plasma de CF_4, enquanto que a região não hachurada estava protegida com uma máscara de fotorresiste durante o processo.

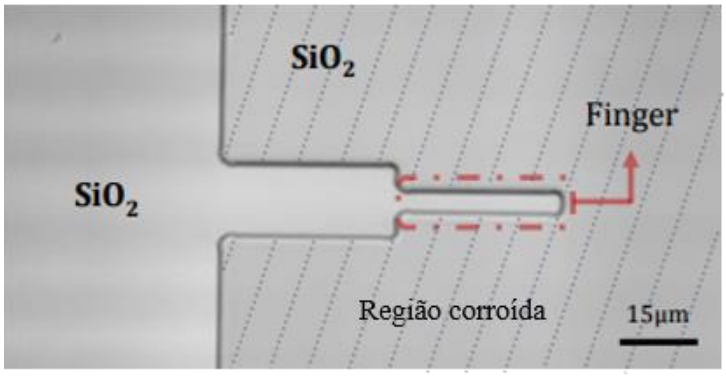

Figura 3-1 – Imagem de Microscopia Confocal a Laser (CLSM). A região hachurada representa a área corroída pelo plasma de CF_4. Fonte do autor.

Na sequência, os contatos de ouro do eletrodo inferior foram fabricados. Para isto, uma etapa de fotolitografia de imagem reversa foi utilizada para a transferência dos padrões. Os metais cromo e ouro foram evaporados sequencialmente com as espessuras de 5 e 10 nm, respectivamente, conforme mostrado na **Figura 3-2, etapa 1**. Com o eletrodo inferior preparado, a camada de sacrifício composta por 20 nm de Ge foi adicionada ao substrato, **etapa 2**. Para promover a tensão necessária para o enrolamento, na **etapa 3** foi depositada uma sequência de Au, Ti e Cr, com espessuras de 5 nm, 15 nm e 20 nm, respectivamente. A taxa de deposição foi ajustada de modo a intensificar a tensão

de tração e compressão promovida pela bicamada metálica de Ti e Cr. Na sequência, os contatos elétricos que permitem acessar a junção por meio do µ-tubo são preparados pela deposição de 20 nm de Cr e 60 nm de Au, **etapa 4**.

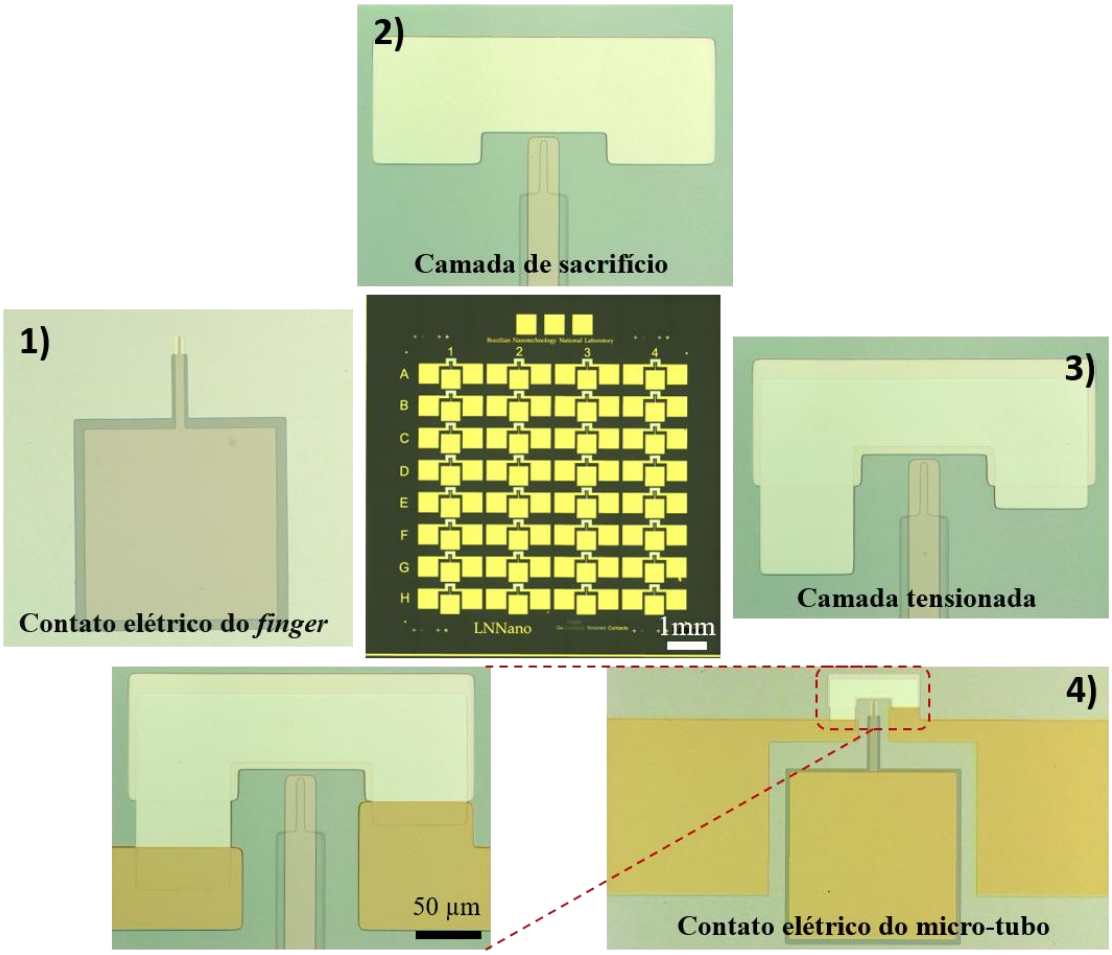

Figura 3-2 – Sequência do processo de fabricação do dispositivo a partir da etapa de corrosão por íons reativos (RIE), mostrado pela imagem adquirida por meio da técnica de microscopia confocal a laser (LSCM). **1)** Deposição do contato elétrico inferior referente à estrutura *finger*. **2)|** Deposição da camada de sacrifício, composta pelo elemento Ge. **3)** Deposição da camada tensionada, composta pela combinação de Au, Ti e Cr. **4)** Deposição dos contatos elétricos do microtubo, responsável por conectar a junção ultra-fina de HKUST-1. Fonte do autor.

3.2 CRESCIMENTO DO HKUST-1

Como apresentado acima, após o crescimento do SURMOF, as amostras foram submetidas a mais duas etapas de fotolitografia. Na primeira delas, uma proteção de fotoresiste foi feita na região de interesse (sobre o *finger*) para que fosse removido o HKUST-1 das demais regiões. A principal área de remoção do filme crescido está sobre região da camada tensionada. Se não for removido, o HKUST-1 bloqueia o enrolamento do microtubo impedindo que o mesmo estabeleça o contato superior da junção. Na **Figura 3-3**, é possível observar por meio da imagem de *dark field* (DF) de microscopia ótica, o SURMOF sobre o *finger* após a remoção seletiva por plasma de oxigênio. A imagem de DF ajuda a dar contraste `as bordas, sendo muito útil para a verificação da presença do SURMOF na superfície do substrato.

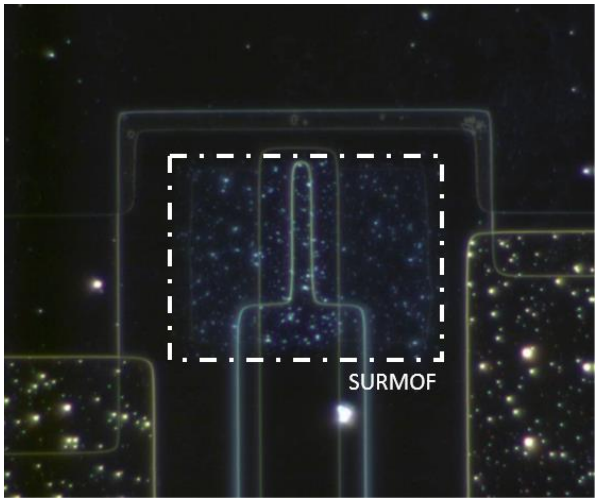

Figura 3-3 – Região de interesse com SURMOF crescido. Imagem de *dark field* após o plasma de limpeza e remoção da máscara de fotoresiste. Fonte do autor.

Por meio da imagem de MEV, **Figura 3-4**, é possível observar que a camada de HKUST-1 cresceu sobre a da região do *finger*. A imagem foi adquirida com um ângulo

de incidência de elétrons no qual não é possível observar o contato elétrico tubular sobre o *finger*.

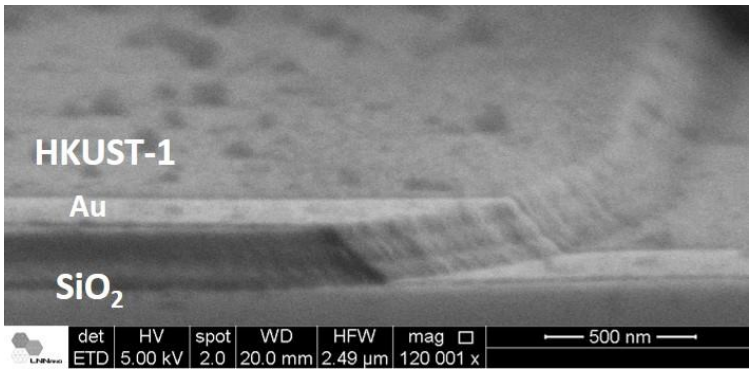

Figura 3-4 – Imagem de MEV da região do *finger* após o crescimento do SURMOF HKUST-1. Fonte do autor.

Os espectros de difração de raios-X (**Figura 3-5**) mostram que apesar de ter sido feito um processo de fotolitografia após o crescimento do filme, o HKUST-1 não apresentou mudança em sua estrutura. O estudo dos filmes de HKUST-1 por meio de difração de raios-X fazem parte de um trabalho de doutorado em andamento junto a esta dissertação de mestrado.

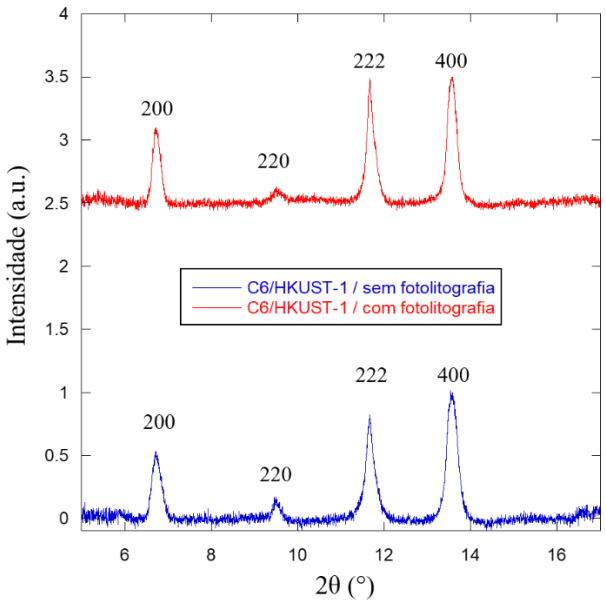

Figura 3-5 – Difratograma de raios-X sobre um filme de HKUST-1antes e depois do processo de fotolitografia, indicando que o filme não foi modificado após adição e remoção de uma camada de fotoresiste em sua superfície.

3.3 ENROLAMENTO

Após o crescimento dos filmes e as etapas sequenciais de fotolitografia, as amostras foram enroladas. Com a proteção de fotorresiste, a solução de enrolamento não degrada o HKUST-1 durante a formação do contato elétrico, uma vez que não permite o contato da solução com a área ativa sobre o finger. Com a imagem de MEV de uma junção metal/HKUST-1/metal formada, é possível observar o contato efetivo do microtubo com o *finger*, **Figura 3-6**.

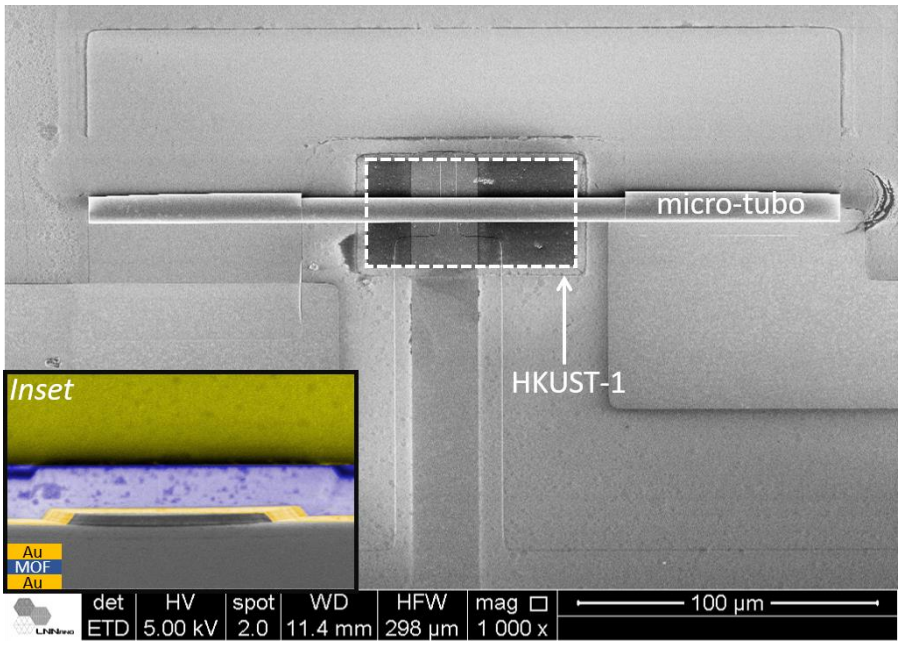

Figura 3-6 – Micrografia de elétrons secundários da junção com 15 ciclos de HKUST-1. *Inset:* Imagem de MEV colorida artificialmente. Fonte do autor.

Em um único *chip* é possível fabricar até 32 dispositivos. Com este processo de microfabricação é possível atingir uma reprodutibilidade de enrolamento maior que 93%, como mostrado na **Figura 3-7** adquirida por LSCM.

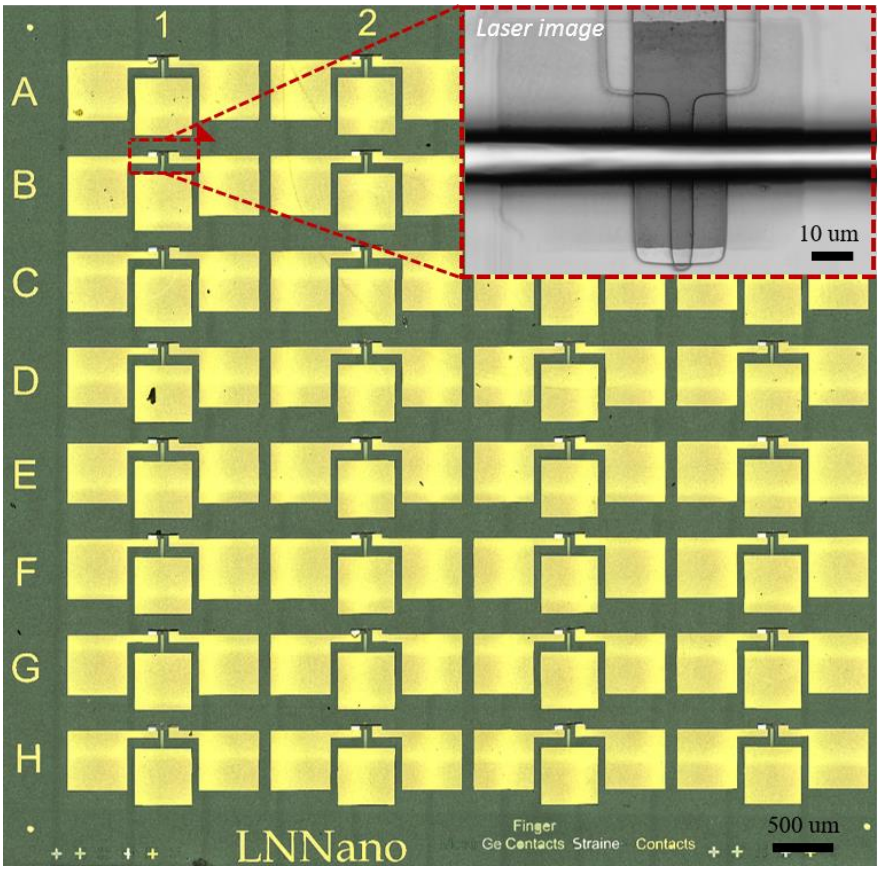

Figura 3-7 – Chip após a finalização dos processos de microfabricação. A reprodutibilidade alcançada foi de aproximadamente 93%. Imagem adquirida pela técnica de microscopia confocal a laser (LSCM). Fonte do autor.

A definição da área de contato elétrica real em junções cujo o eletrodo superior seja uma estrutura tubular é sempre complexa e difícil de extrair diretamente. Uma alternativa indireta de se obter a área aproximada de contato real é removendo o tubo de cima do *finger* e através de MEV, tentar encontrar uma "impressão digital", na superfície da camada de HKUST-1 que indique a região em que estava sendo pressionada pelo tubo. Um outro modo é criar duas junções compostas de metal/óxido/metal, formando um capacitor. Na primeira junção, é feito uma arquitetura planar, onde se conhece a área de contato. No segundo caso, uma junção cujo o contato superior é formado por um tubo. Assim, comparando as capacitâncias entre os dois sistemas, é possível estimar a área de contato.

O tubo possui um diâmetro de ~10 µm, porém, a área efetiva de contato não pode ser considerada como o diâmetro do tubo vezes a largura do *finger*, conforme ilustrado na **Figura 3-8,** o que impossibilita extrair o valor de área geométrica por meio da microscopia ótica. Além de não saber de fato quanto do arco de circunferência do microtubo toca na superfície do *finger*, existe o problema da rugosidade tanto do HKUST-1 quanto do tubo. O valor da raiz quadrada da média de rugosidade (RMS) medida no filme de HKUST-1 crescido sobre a superfície metálica (Au) do *finger* é de 3,8 nm, (**Figura 3-9a,** referente a 10 ciclos de crescimento). No tubo, a rugosidade RMS medida foi de 3,6 nm, **Figura 3-9b**. Os valores de rugosidades alcançados pelo processo são satisfatórios, levando em conta a dificuldade de se obter rugosidades menores para sistemas complexos como este que envolve o crescimento de filmes ultrafinos e altas taxas de deposição por e-beam (BOF BUFON et al., 2011b).

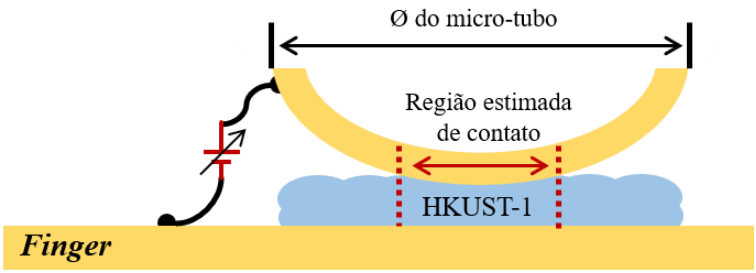

Figura 3-8 – Ilustração da área de contato entre o microtubo e o finger. A área de contato estimada é menor do que o diâmetro do tubo. Fonte do autor.

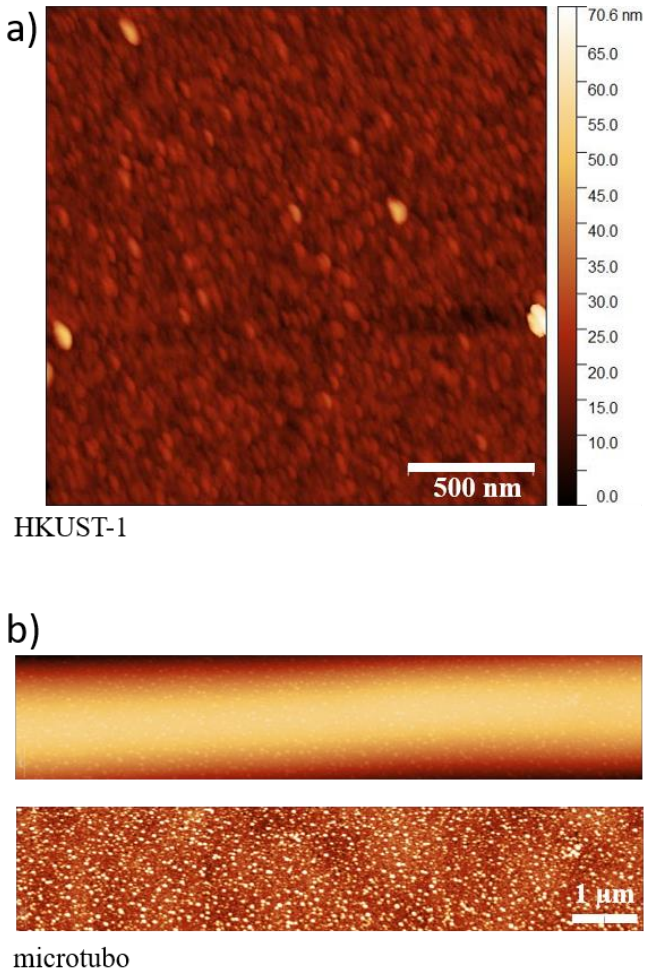

Figura 3-9 – Imagens de microscopia de força atômica (AFM). a) região do HKUST-1 com rugosidade RMS de 3,8 nm, referente a 10 ciclos de crescimento. b) Imagem de AFM do tubo (acima) e imagem com remoção de ruído de fundo para extrair valores de rugosidade RMS. A rugosidade no tubo é de 3,6 nm. Fonte do autor.

3.4 CARCATERIZAÇÃO ELÉTRICA

Após a fabricação dos dispositivos por meio desta nova estratégia de processamento neste tipo de material, foi realizada a caracterização elétrica da junção Au/SAM/HKUST- 1/Au, com 15 ciclos de crescimento de HKUST-1, para validar a funcionalidade da plataforma como meio de estudo de camadas ultrafinas em MOFs e SURMOFs. Para padronizar o processo de caracterização, foi adotado por conveniência, aplicar primeiro o potencial positivo. Antes de efetuar as medidas em potencial negativo, a junção foi mantida a 0 V por cerca de 70 segundos. O mesmo procedimento e repetido após a varredura em potenciais negativos e antes de aplicar o potencial positivo novamente. Este procedimento foi adotado uma vez que o HKUST-1 é tipicamente um material isolante sendo possível o acúmulo de cargas nas interfaces Au/HKUST-1.

Por meio de curvas de corrente-tensão (IxV), foi observado um comportamento isolante, mesmo com altos campos elétricos aplicados, e quando a atmosfera é condicionada em baixa umidade (UR < 5%), como mostra a **Figura 3-10**. A intensidade de corrente medida está abaixo do nível de ruído do equipamento (1×10^{-13} A), por isso, não é possível obter quaisquer conclusões em relação ao comportamento observado na curva I x V.

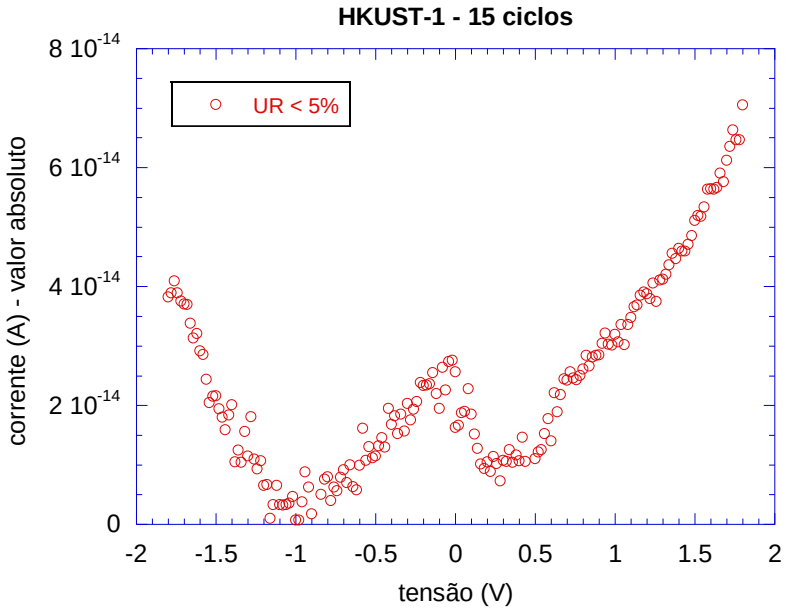

Figura 3-10 – Curvas de corrente-tensão para amostra de 15 ciclos de HKUST-1. Medida realizada em atmosfera com umidade abaixo de 5%.

Ao elevar a umidade da atmosfera (UR > 70%) e com potenciais elevados (V > -2.5V) ocorre uma modificação nos mecanismos de transporte que permitem a condução de corrente elétrica através da junção, como mostra a **Figura 3-11 (a)**. Após esta alteração, a forma das curvas IxV obtidas na sequência apresentam uma modificação substancial em relação à primeira (antes de submetidas a altos campos elétricos). A criação de um "pico" ao aplicar tensões positivas cria uma região na curva IxV caracterizada por uma resistência negativa diferencial, também conhecido como NDR (ALEXANDROV et al., 2011). Este fenômeno está presente em diversos dispositivos como diodos osciladores, amplificadores e dispositivos com baixo consumo de energia. Até o momento, este efeito foi reportado por meio de sistemas compostos por óxidos, materiais ferroelétricos, poços quânticos e materiais 2D (LEIJNSE et al., 2011), mas não foi observado em materiais do tipo MOFs.

A combinação de fatores como o campo elétrico elevado e a presença de moléculas de água, provenientes do excesso de umidade, pode permitir a criação ou organização de

níveis de energia fazendo com que a corrente elétrica diminua enquanto os novos níveis começam a ser preenchidos, voltando a aumentar quando não há mais estados vazios, **Figura 3-11b**.

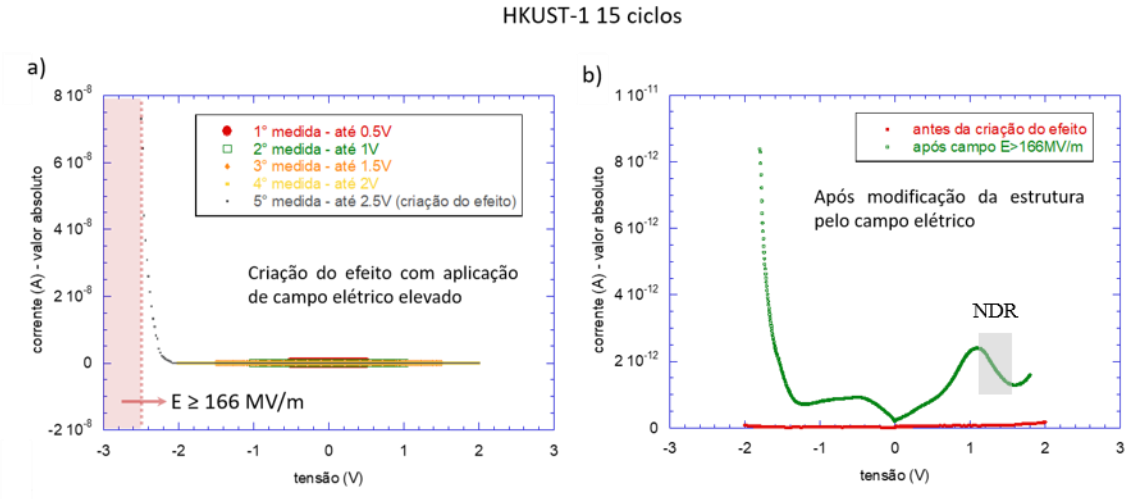

Figura 3-11 – Curvas de corrente-tensão para amostra de 15 ciclos de HKUST-1. a) Sequência de criação do pico no lado positivo. b) Após o condicionamento elétrico e a manifestação do pico após aplicação de alto potencial negativo.

Após a modificação nos mecanismos de transporte foi avaliado a estabilidade do efeito de resistência diferencial negativa por meio de uma sequência de 10 ciclos de medidas de curvas IxV com umidade relativa de 80%, como mostra a **Figura 3-12**.

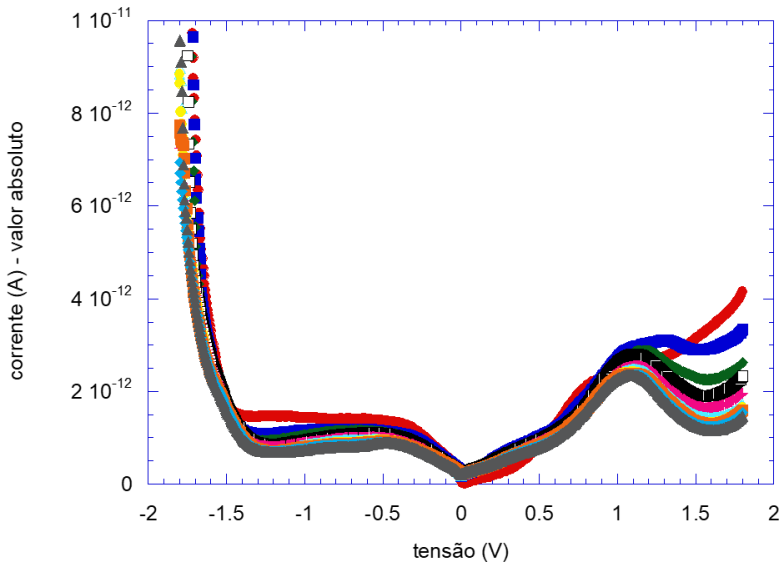

Figura 3-12 – Curvas de corrente-tensão para amostra de 15 ciclos de HKUST-1, após 10 ciclos de medidas elétricas. O efeito se demonstra estável em umidade relativa de 80%.

Como foi observado que a criação do NDR neste sistema tem uma forte dependência com a umidade relativa, foi realizado um estudo com a variação da umidade dentro da câmara para observar o comportamento do dispositivo. Conforme mostrado na **Figura 3-13**, abaixo de 70% de umidade relativa, o efeito de NDR desaparece.

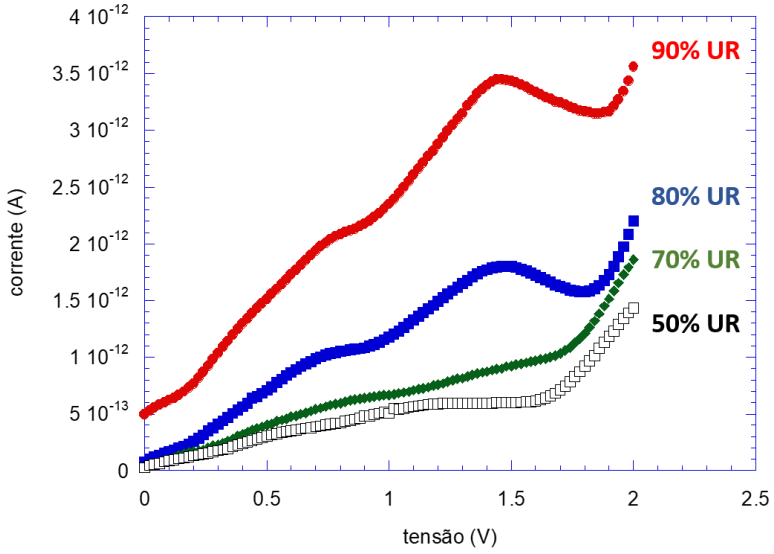

Figura 3-13 – Curvas de corrente-tensão para amostra de 15 ciclos de HKUST-1, com variação da umidade relativa. Abaixo de 70% o efeito de NDR desaparece.

A criação do efeito de NDR pode estar relacionado à criação de sub-bandas após o aumento da umidade dentro do sistema e a aplicação do campo elétrico elevado, bem como de defeitos intrínsecos do material. Ao criar estes novos níveis de energia, os elétrons ao migrarem do HOMO para o LUMO ficam aprisionados, fazendo com que a densidade de corrente caia até que todos os níveis fiquem preenchidos. Após o preenchimento destes níveis, a corrente aumenta novamente, dai o surgimento do pico durante a curva IxV.

CONCLUSÃO

O processo de micro-fabricação desenvolvido neste trabalho apresentou resultados satisfatórios para integração de filmes finos do SURMOF HKUST-1 crescido através da técnica LbL em um dispositivo de estado-sólido.

A plataforma desenvolvida para estudar junções ultrafinas baseadas em nanomembranas foi muito utilizada em outros trabalhos similares, porém, vários processos tiveram que ser adaptados e/ou criados para que fosse possível incorporar à junção um material relativamente difícil de estudar nas características de filmes ultra-finos. Etapas adicionais para a remoção do HKUST-1 das regiões onde afetaria o relaxamento das nanomembranas foram criadas, permitindo assim, que um plasma de limpeza fosse feito e a área de interesse (*finger*) fosse preservada. O processo de enrolamento também foi diferente das demais técnicas já reportadas baseadas nesta arquitetura de nanomembranas devido a sensibilidade do HKUST-1 à água. Por isso, foi incorporado processos que permitissem o enrolamento dos microtubos em solução de peróxido de hidrogênio com concentração de 0,5%(v/v) sem a degradação do filme. Para

a realização do contato entre o micro tubo e o *finger*, o processo foi adaptado para que o enrolamento termine durante o banho em solução de acetona, o que também foi inovador em relação às outras aplicações das nanomembranas. Todas as etapas adicionais de fotolitografia sobre o HKUST-1 não interferiram em suas propriedades, o que foi demonstrado pela difração de raios-X.

Esta plataforma pode ser utilizada para estudar outros tipos de MOF/SURMOFs, com a condição de que o material de interesse seja resistente as etapas de fotolitografia, como acetona e fotoresiste, por exemplo.

A definição dos regimes e mecanismos que governam os transportes após o condicionamento do dispositivo ainda são alvos de estudo devido a sua complexidade de modelagem, porém, a combinação desta técnica experimental com a física teórica tem um grande potencial para avançar na compreensão deste efeito inédito que ocorre no filme fino SURMOF HKUST-1.

REFERÊNCIAS

ALEXANDROV, A. S. et al. Current-controlled negative differential resistance due to Joule heating in TiO2. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 20, p. 202104, 14 nov. 2011.

AYELET VILAN; ABRAHAM SHANZER; DAVID CAHEN. Molecular control over Au/GaAs diodes. **Nature**, v. 404, n. 6774, p. 166, 2000.

BOF BUFON, C. C. et al. Hybrid organic/inorganic molecular heterojunctions based on strained nanomembranes. **Nano letters**, v. 11, n. 9, p. 3727–33, 2011a.

BOF BUFON, C. C. et al. Hybrid organic/inorganic molecular heterojunctions based on strained nanomembranes. **Nano letters**, v. 11, n. 9, p. 3727–33, 2011b.

BOF BUFON, C. C. et al. Determination of the charge transport mechanisms in ultrathin copper phthalocyanine vertical heterojunctions. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 14, p. 7272–7279, 2014.

BUFON, C. C. B. et al. Self-assembled ultra-compact energy storage elements based on hybrid nanomembranes. **Nano letters**, v. 10, n. 7, p. 2506–10, 2010.

CENDULA, P. et al. Bending and wrinkling as competing relaxation pathways for strained free-hanging films. [s.d.].

CHO, A. Pretty as you please, curling films turn themselves into nanodevices: nanometer-thick films that roll themselves into tubes and fold up into elegant shapes promise a highly controllable way to make tiny gadgets.(NANOTECHNOLOGY). **Science**, v. 313, n. 5784, p. 164, 2006.

CHRISTIAN KOCH, T. J. R. **Photolithography - Basics of Microstructuring**. 1. ed. [s.l: s.n.].

DE OLIVEIRA, R. F. et al. Single-Electron Charging Effects in Hybrid Organic/Inorganic Nanomembrane-Based Junctions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 23, p. 12131–12139, 14 jun. 2018.

Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication. [s.l.] Wiley, 2007.

GRIMM, D. et al. Rolled-up nanomembranes as compact 3D architectures for field effect transistors and fluidic sensing applications. **Nano letters**, v. 13, n. 1, p. 213–8, 2013.

GU, Z.-G. et al. Experimental and theoretical investigations of the electronic band structure of metal-organic frameworks of HKUST-1 type. **Applied Physics Letters**, v. 107, n. 18, 2015.

HAICK, H.; CAHEN, D. **Contacting organic molecules by soft methods: Towards molecule-based electronic devices**, 2008.

HE, H. et al. Metal-Organic Frameworks for CO2 Chemical Transformations. **Small**, v. 12, n. 46, p. 6309–6324, 1 dez. 2016.

HEATH, J. R.; RATNER, M. A. Molecular electronics. **Physics Today**, v. 56, n. 5, p. 43–49, 1 maio 2003.

HSU, J. W. P. Soft lithography contacts to organics. **Materials Today**, v. 8, n. 7, p. 42–54, 2005.

KEITHLEY. **Low Level Measurements Handbook**. [s.l: s.n.].

LEIJNSE, M. et al. Interaction-induced negative differential resistance in asymmetric molecular junctions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 134, n. 10, p. 104107, 14 mar. 2011.

LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, n. 6759, p. 276–279, nov. 1999.

LIU, J.; WÖLL, C. Surface-supported metal–organic framework thin films: fabrication methods, applications, and challenges. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 19, p. 5730–5770, 2 out. 2017.

MADOU, M. **Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology**. [s.l: s.n.].

MAINA, J. W. et al. Metal organic framework based catalysts for CO2 conversion. **Materials Horizons**, v. 4, n. 3, p. 345–361, 9 maio 2017.

MARC J. MADOU. **Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization.** 2. ed. [s.l.] CRC Press, 2002.

MERCES, L. et al. Long-Range Coherent Tunneling in Physisorbed Molecular Ensembles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 31, p. 16673–16681, 10 ago. 2017.

NASTAUSHEV, Y. V.; PRINZ, V. Y.; SVITASHEVA, S. N. Atechnique for fabricating au/ti micro- and nanotubes. **Nanotechnology**, v. 16, n. 6, p. 908–912, 2005.

Principles of lithography, 2d ed. **Scitech Book News**, v. 29, n. 2, p. n/a, 1 jun. 2005.

RAMPI, M. A.; WHITESIDES, G. M. A versatile experimental approach for understanding electron transport through organic materials. **Chemical Physics**, v. 281, n. 2, p. 373–391, 1 ago. 2002.

SHEBERLA, D. et al. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. **Nature Materials**, v. 16, n. 2, p. 220–224, fev. 2017.

STASSEN, I. et al. An updated roadmap for the integration of metal–organic frameworks with electronic devices and chemical sensors. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 11, p. 3185–3241, 6 jun. 2017.

STEPHEN A. CAMPBELL. **The Science and Engineering of Microelectronic Fabircation**. [s.l.] Oxford University Press, Inc., 1996.

THURMER, D. J. et al. Nanomembrane-based mesoscopic superconducting hybrid junctions. **Nano letters**, v. 10, n. 9, p. 3704–9, 2010.

VILAN, A.; CAHEN, D. Soft Contact Deposition onto Molecularly Modified GaAs. Thin Metal Film Flotation: Principles and Electrical Effects. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 11–12, p. 795–807, 2002.

VINOGRADOV, A. V. et al. The first depleted heterojunction TiO 2 MOF-based solar cell. **Chemical Communications**, v. 50, n. 71, p. 10210–10213, 2014.

WANG, H. et al. Metal-Organic Frameworks for Energy Applications. **Chem**, v. 2, n. 1, p. 52–80, 12 jan. 2017.

WANG, Z. et al. Resistive Switching Nanodevices Based on Metal–Organic Frameworks. **ChemNanoMat**, v. 2, n. 1, p. 67–73, 2016.

WU, G. et al. **Porous Field-Effect Transistors Based on a Semiconductive Metal–Organic Framework**. rapid-communication. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.6b08511>. Acesso em: 2 fev. 2019.