

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
(EPUSP)

Nome: Leandro Augusto Silveira Artese

NºUSP: 5180025

E-mail: leandro.artese@poli.usp.br

**PROCESSOS DE IMPRESSÃO EM
MICROELETRÔNICA PARA
TRANSISTORES ORGÂNICOS**

São Paulo, 05 de julho de 2010

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
(EPUSP)

PSI2594

Projeto de Formatura II

**PROCESSOS DE IMPRESSÃO EM
MICROELETRÔNICA PARA
TRANSISTORES ORGÂNICOS**

Website: otft.coolpage.biz

Nome: **Leandro Augusto Silveira Artese**

NUSP: 5180025 **E-mail:** leandro.artese@poli.usp.br

Orientador: Fernando Josepetti Fonseca

Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, sala C2-65, 3091-5256 r 218,

E-mail: fernando.fonseca@poli.usp.br

Resumo

O presente projeto visa o desenvolvimento de processos de impressão para fabricação de transistores orgânicos no Brasil. Apesar de algumas técnicas já terem sido testadas e bem sucedidas no exterior, nada parecido foi desenvolvido em âmbito nacional. A microeletrônica orgânica permite que uma gama de novas aplicações seja concebida, pois confere características aos dispositivos finais que são simplesmente impossíveis via microeletrônica de silício (flexibilidade mecânica, por exemplo).

O trabalho foi realizado a partir da técnica de *Room-Temperature Nanoimprint Lithography*, onde o substrato é coberto com um filme termoplástico e pressionado pelo molde (por uma prensa por exemplo) a fim de deformar a solução. Assim as protuberâncias do molde deverão ser transferidas como vales ao substrato.

Além disso, o trabalho também testou a técnica de *soft lithography* utilizando *PDMS*.

Aqui estão apresentados os resultados obtidos, seus problemas associados e possíveis soluções.

Palavras chaves: litografia, transistor orgânico de filme fino, microeletrônica orgânica

Abstract

The present project intends to develop printing processes, so organic transistor could be made in Brazil. Although some techniques have been tested and succeed on foreign countries, there is nothing like it in national scope. The organic microelectronic allow the creation of new applications, therefore the final device have interesting characteristics that are simple impossible to get by silicon microelectronic (mechanic flexibility for instance).

The project is being done by using the *Room- Temperature Nanoimprint Lithography* technique, which the substrate is covered with a thermoplastic film and pressed by the mold (by a clamp for example) in order to deform the solution. Hence the protuberances should be transferred as valleys on the substrate.

Moreover, the soft lithography technique was also tested in this project.

Here are exposed the results, associated problems and possible solutions.

Key words: lithography, Organic thin film transistor, organic microelectronics

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura modelo para fabricação do OTFT	7
Figura 2: <i>Hot Embossing x RT-NIL</i> – Extraída da referência [vii].....	13
Figura 3: Esquema do processo sequencial de <i>RT-NIL</i> – Extraída da referência [vii]	14
Figura 4: <i>Hot Embossing x UV-NIL</i> – Extraída da referência [1].....	15
Figura 5: Tipos de <i>soft lithography</i> – Extraída da referência [viii]	16
Figura 6: Não houve transferência de PEDOT:PSS para o substrato	19
Figura 7: Cacos do molde quebrado.	19
Figura 8: Formação de um filme de baixa qualidade. Marca em forma de cometa.....	20
Figura 9: Substrato 1 - 50x - Tranferência do padrão – <i>RT-NIL</i> (10kg).....	23
Figura 10: Transferência do padrão	25
Figura 11: Não tranferencia de PEDOT:PSS.....	30
Figura 12: Falha no substrato.....	30
Figura 13: Retângulos variados.....	30
Figura 14: Geogetrias básicas.....	30
Figura 15: Estruturas de transistores de filme fino	31
Figura 16: Substrato 1 – 20x	32
Figura 17: Substrato 1 - 20x	32
Figura 18: Substrato 1 – 20x	33
Figura 19: Substrato 2 – 20x	33
Figura 20: Substrato 2 – 20x	33
Figura 21: Substrato 2 – 20x	34
Figura 22: Cruz de Van Der Pow – 10x	35
Figura 23: Cruz de Van Der Pow – 10x	36
Figura 24: Cruz de Van Der Pow – 10x	36
Figura 25: Bancada da sala limpa do LME-EPUSP	37
Figura 26: <i>Hot Plate</i>	37
Figura 27: <i>Spinner</i>	38
Figura 28: Estufa para <i>post-baking</i>	38
Figura 29: Microscópio óptico com aumento de até 50x.....	39
Figura 30: Estruturas para controle do processo litográfico.....	40
Figura 31: Contatos de fonte e dreno para transistores.....	41
Figura 32: Comparação entre o molde de Si e o Molde de PDMS	42
Figura 33: Comparação entre o molde de Si e o Molde de PDMS	43

Sumário

1.	Introdução	7
2.	Objetivo	10
3.	Justificativa.....	10
4.	Desenvolvimento.....	11
4.1.	NIL	12
4.2.	Soft Lithografy	15
4.3.	Caracterização das máscaras.....	17
4.4.	Resultados e Discussão Parciais	17
4.4.1.	PEDOT:PSS (CLEVIOS P, H.C.Starck)	17
4.4.2.	AZ1518 – Sem pressão	21
4.4.3.	AZ1518 – 10Kgf/cm ²	22
4.4.4.	AZ1518 – 1000 Kgf/cm ²	24
4.4.5.	PDMS	26
5.	Conclusões	29
6.	Apêndice	30
7.1.	Apêndice A.....	30
7.2.	Apêndice B.....	32
7.3.	Apêndice C	35
7.4.	Apêndice D	37
7.5.	Apêndice E.....	40
7.6.	Apêndice F	44
8.	Referências	45

1. Introdução

Praticamente toda a microeletrônica atual está estruturada em materiais inorgânicos como, por exemplo, o silício e o arseneto de gálio. Mas nos últimos anos surgiu o interesse em componentes feitos a partir materiais orgânicos. Tal idéia já é conhecida desde 1983, data em que foi concebido o primeiro transistor de filme orgânico fino (OTFT)¹.

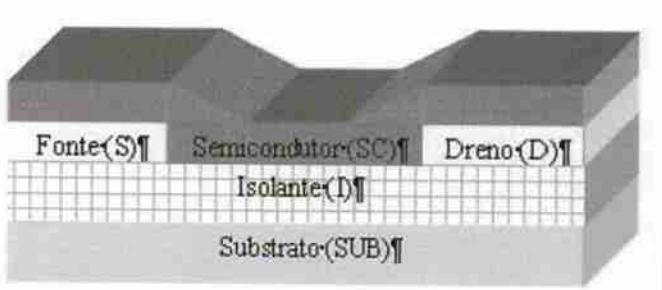


Figura 1: Estrutura modelo para fabricação do OTFT

Desde então um grande esforço em pesquisas tem sido feito tanto para melhoria das características dos materiais orgânicos quanto no desenvolvimento de técnicas eficientes de deposição e fabricação. O premio Nobel de química do ano de 2000, por exemplo, foi destinado a um trabalho nessa área, no qual Shirakawa, MacDiarmid e Heeger^{1,2} demonstram um meio de dopar polímeros completamente. Isso é, alterar as características elétricas do material inicialmente isolante para metálicas.

As características buscadas nos materiais orgânicos são principalmente valores razoáveis de portadores de carga, estabilidade ao meio ambiente, flexibilidade mecânica, leveza, facilidade de fabricação a baixo custo e, no presente caso, solubilidade (condição necessária ao processo adotado). Atualmente os valores de mobilidade conseguidos já estão próximos ao do silício amorfo, porém apenas para

materiais como o pentaceno. Este produto é um dos materiais orgânicos mais promissores para a fabricação de transistores; uma vez que ele apresenta altos valores de mobilidade, melhor relação on-off e boa estabilidade ao meio. Contudo se mostra altamente insolúvel e, portanto imprestável aos processos baseados em solução, e consequentemente para o presente projeto.

A vantagem apresentada pelas técnicas de impressão utilizando-se materiais orgânicos, é o baixo custo associado em relação aos envolvidos na microeletrônica inorgânica (silício). A desvantagem são as características elétricas pífias dos componentes quando comparadas com as obtidas pelos processos mais tradicionais (silício).

Os processos baseados em impressão (*nanoimprint lithography* (NIL) e *soft lithography* (SL))¹ já suportam dimensões de dezenas de nanômetros sem os altos custos normalmente associados à litografia convencional. Isso combinado às técnicas de deposição de baixo custo como *spin-coating* e *inkjet printing*, são atualmente adotados para implementação de estruturas multicamadas de materiais orgânicos processáveis por solução.

O fator chave para o desenvolvimento de uma tecnologia orgânica é à disposição de uma gama de materiais orgânicos (semicondutores, condutores e dielétricos) com boas características tanto elétricas quanto químicas e que sejam sensíveis a solventes compatíveis.

Condutores orgânicos com valores elevados de condutividade são necessários para implementação dos contatos de fonte e dreno. Semicondutores orgânicos com altos valores de mobilidade de portadores de carga e alta razão I_{on}/I_{off} são necessários

para garantir valores de corrente razoáveis e baixas perdas respectivamente. Dielétricos orgânicos com alta constante dielétrica são necessários para implementação da porta (*gate*); e outros com valores baixos para servir como material isolante entre dispositivos evitando curtos, interferência e correntes de fuga.

Os semicondutores orgânicos podem ser classificados como 'n' ou 'p' de acordo com seus portadores de carga, elétrons ou lacunas, respectivamente. Por enquanto não foi possível conceber um transistor tipo n com desempenho semelhante ou superior ao tipo p, ou por problemas com os baixos valores da mobilidade dos portadores de carga ou por instabilidade ao meio. Isso, consequentemente, impossibilitou a criação de uma tecnologia CMOS orgânica. Assim sendo, apenas materiais tipo 'p' serão adotados, bem como esquemas lógicos que se utilizam de lógica do tipo 'p'.

Tais materiais também podem ser classificados entre moléculas pequenas ou polímeros. O primeiro grupo, cujos representantes poderiam ser *oligothiophenes*, *phthalocyanines*, *acenes* (*pentacene and tetracene*), apresenta, de modo geral, boas características elétricas devido a sua configuração molecular altamente ordenada. Entretanto, esses compostos são em geral insolúveis e consequentemente os processos de fabricação a partir de soluções tornam-se não factíveis. Portanto para esses produtos técnicas de evaporação e deposição à vácuo por mascaramento são necessárias, o que torna o processo oneroso, uma vez que tanto os custo quanto o gasto energético envolvidos superam razoavelmente àqueles associados a processos de fabricação por soluções.

Já no grupo dos polímeros, dentro da classe dos polímeros conjugados, encontra-se materiais solúveis e, portanto, aptos a serem processados por técnicas de baixo custo como *spin-coating*, *dip-coating* e *inkjet printing*, apresentam estruturas desordenadas, as quais se refletem em características elétricas pífias. Mas a possibilidade de se utilizar processos tão baratos e utilizá-los em aplicações inovativas torna esses materiais altamente atraentes.

2. Objetivo

O presente projeto tem como objetivo o desenvolvimento de metodologias aplicadas à fabricação de OTFTs (*Organic Thin Film Transistors*). Isso está sendo feito a partir de técnicas de impressão, as quais visam redução dos custos associados à produção. Possibilitando assim uma microeletrônica de baixo custo.

3. Justificativa

O interesse em dispositivos orgânicos é fomentado tanto pelas características peculiares que podem conferir a um produto ou aplicação final (flexibilidade mecânica, leveza) quanto pelo desejo de gerir uma microeletrônica de baixo custo. A adoção dos processos baseados em solução permite um baixo custo não só na parte operacional, mas também no investimento inicial que é a implantação da fábrica. O custo inicial envolvido é consideravelmente pequeno comparado à microeletrônica do silício. (com o custo de um *stepper* (equipamento necessário na indústria tradicional) monta-se por completo uma fabrica voltada para a tecnologia orgânica).

Nos últimos anos muitos materiais orgânicos têm sido utilizados como semicondutores, apresentando valores de mobilidade próximos ou até excedendo $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, mas todos os dispositivos concebidos foram fabricados ou com substratos de silício com crescimento de óxido via temperatura ou com sublimação a vácuo, o que faz o processo não ser nem tão simples nem tão barato.

Para atingir o requisito baixo custo deve-se adotar as técnicas de impressão descartando os métodos utilizados nos últimos anos como citado acima. Até agora a performance dos dispositivos obtidos com o processo de impressão é bastante baixa apresentando valores de mobilidade inferiores à $0,01\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Os quais são insuficientes para a maior parte das aplicações.

4. Desenvolvimento

A litografia representa a base tecnológica para a concepção de dispositivos tanto para aplicações eletrônicas quanto ópticas. Apesar da atual litografia óptica ainda ser dominante no campo da micro e opto eletrônica, muito esforço vem sendo feito para o desenvolvimento de técnicas que eliminem as desvantagens dessa fotolitografia. Por exemplo, a difração óptica a qual limita a resolução do processo; os altos custos associados e a pouca flexibilidade quanto aos materiais empregáveis nessa técnica.

Para o desenvolvimento de dispositivos orgânicos é preciso definir uma plataforma tecnológica na qual o dispositivo será feito. No presente caso serão tratadas apenas as técnicas de impressão; dentre as quais se destacam duas: *nanoimprint lithography (NIL)* e *soft lithography*. A escolha entre os dois processos depende estritamente do material utilizado e das dimensões ostentadas.

4.1. NIL

Os processos de *NIL* disponibilizam dimensões abaixo da escala de 10nm. O princípio de funcionamento dessa técnica é a deformação da morfologia da superfície de um filme termoplástico a partir da aplicação de pressão e temperatura. Não há qualquer modificação na estrutura química do material por irradiação de feixes energéticos como na foto/eletro-litografia. Conseqüentemente, esse procedimento não apresenta problemas de difração de raios eletromagnéticos, o que limitaria a resolução. Esse fato aliado ao custo relativamente pequeno dos arranjos experimentais são as principais vantagens do *NIL* sobre a litografia convencional. Acrescento ainda que essa técnica pode ser aplicada tanto aos polímeros inertes quanto a compostos ativos.

No método convencional de impressão, a morfologia de um mestre inicial é transferida para uma camada polimérica por aplicação de pressão externa e aquecimento do sistema acima da temperatura de transição vítreia do polímero (*hot embossing*). Por causa dos altos valores de temperatura envolvidos durante o processo de impressão (superiores a 200 °C), a aplicação do *Hot Embossing* para padronização de moléculas orgânicas ativas necessita de meios inertes como o vácuo ou nitrogênio. De fato, a incorporação do oxigênio e substituições na estrutura molecular do composto, as quais ocorrem nas altas temperaturas, podem significar uma degradação irreversível das propriedades tanto ópticas quanto elétricas dos materiais ativos.

Entretanto a utilização de câmaras com atmosfera controlada, por sua vez, leva a uma redução da simplicidade do processo além de gerar um custo adicional a esse como um todo. Num esforço para evitar-se tal revés foi desenvolvida a técnica do *Room- Temperature Nanoimprint Lithography (RT-NIL)* que é uma alternativa ao *NIL*.

convencional, sendo todo o processo feito à temperatura ambiente. A figura. 2 mostra uma comparação entre o processo de *hot embossing* e o *RT-NIL*.

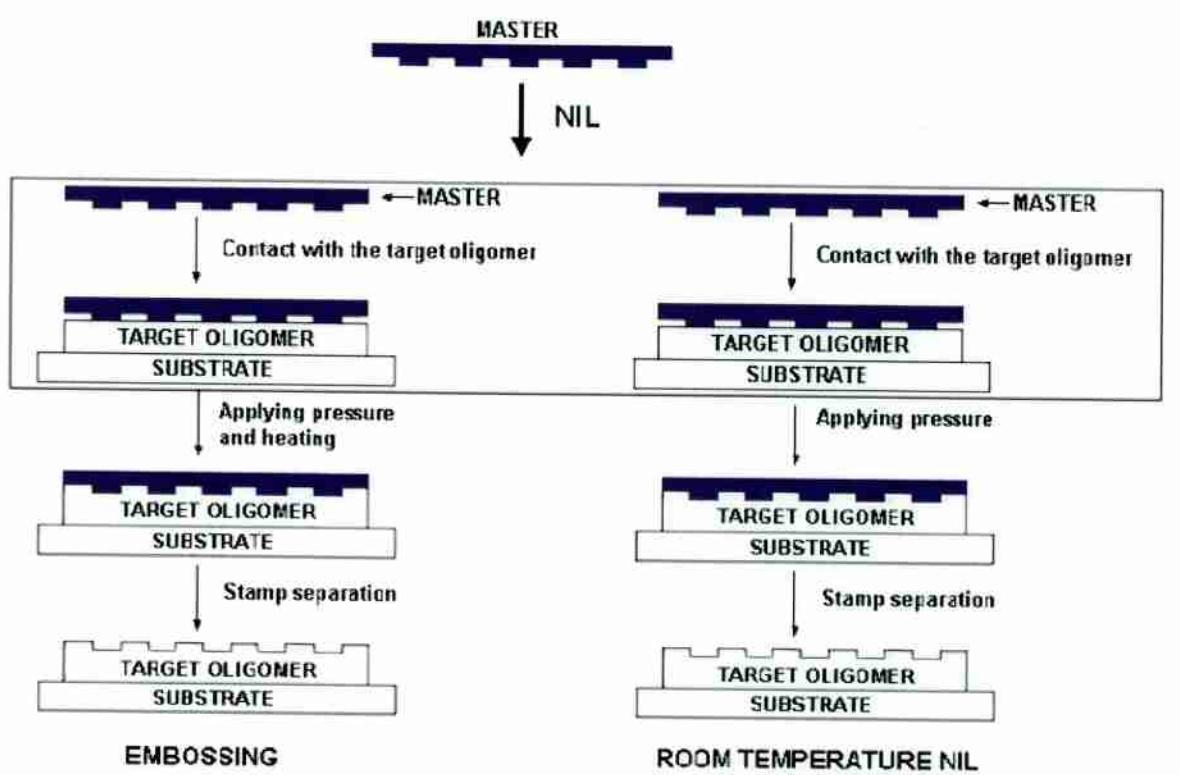


Figura 2: *Hot Embossing x RT-NIL* – Extraída da referência [vii]

O *RT-NIL* permite que o molde seja retirado mais facilmente evitando distorções nas estruturas impressas, as quais são associadas a alta temperatura. Além disso, é possível repetir seqüencialmente a impressão no mesmo filme a fim de se obter padrões mais complexos, imprimindo na mesma região do substrato varias vezes.

Ao realizar o *hot embossing* duas vezes, por exemplo, o padrão impressão na primeira sessão poderia ser destruído devido à redistribuição da camada polimérica como consequência do aquecimento acima da temperatura vítreia durante a segunda sessão. Portanto a *RT-NIL* possibilita a obtenção de nanoestruturas bidimensionais (2D)

através de impressão seqüencial, o que não é possível a partir do *NIL* convencional. A figura 3 apresenta um esquema de processo seqüencial *RT-NIL*.

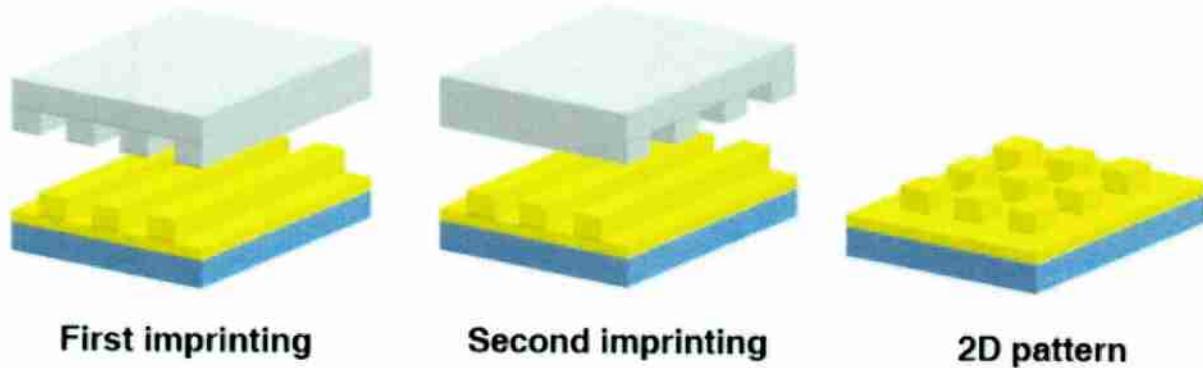


Figura 3: Esquema do processo sequencial de *RT-NIL* – Extraída da referência [vii]

O processo de *NIL* também pode ter o mestre inicial (molde) feito de quartzo transparente a UV. Nesse caso apenas os materiais curáveis por radiação UV podem ser adotados. A figura 4 ilustra as diferenças entre o *hot embossing* e o *UV-Based NIL*. As dimensões envolvidas nesse processo são da ordem de dezenas de nanômetros.

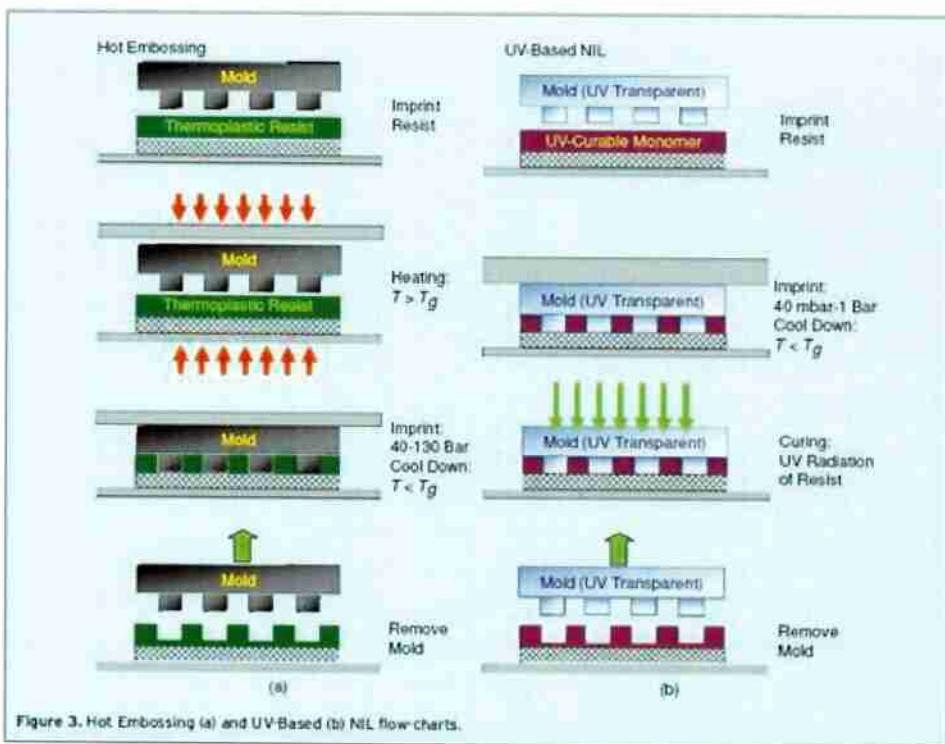


Figura 4: *Hot Embossing x UV-NIL – Extraída da referência [1]*

4.2. Soft Lithography

Os processos de *soft lithography* apresentam baixos custos associados, não utiliza técnicas de fotolitografia e é aplicável a toda uma gama de materiais orgânicos e biológicos. A figura 5 apresenta alguns métodos. Apesar de em todos os casos ainda ser necessária uma etapa de fabricação com a técnica convencional de fabricação (*photo- or electron beam lithography* dependendo da resolução desejada) para obtenção de uma estrutura mestre rígida padrão, após a realização da primeira, muitas cópias do padrão podem ser produzidas.

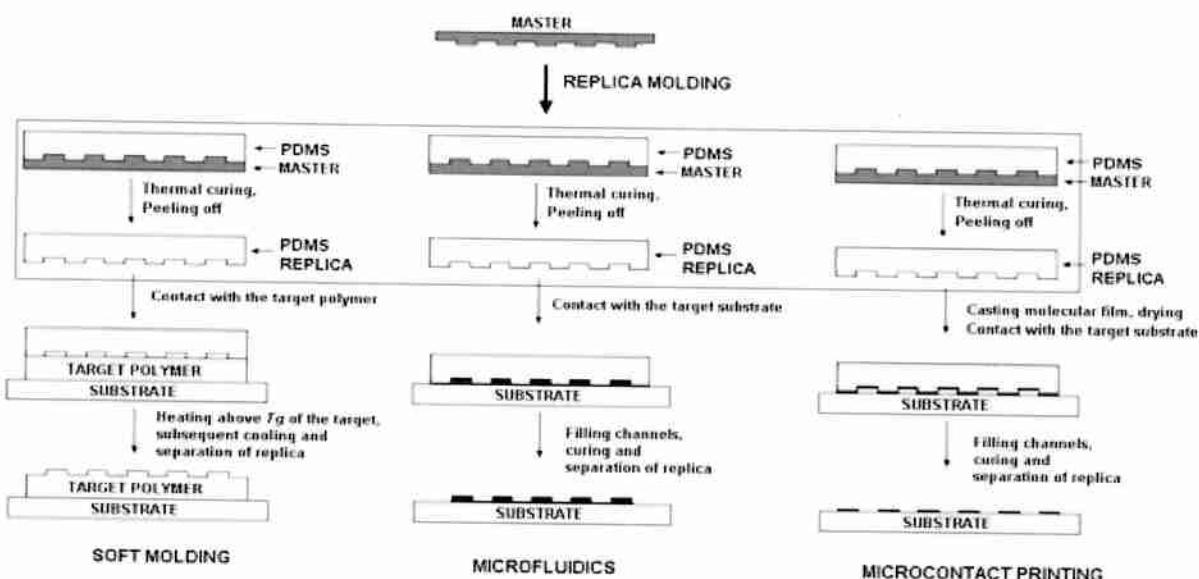


Figura 5: Tipos de *soft lithography* – Extraída da referência [viii]

O processo de *soft lithography* é baseado no uso de um *elastomeric mold* (réplica), obtido a partir de um líquido precursor que é colocado contra o molde mestre. Tipicamente as réplicas são produzidas em *poly(dimethylsiloxane)*(PDMS) que exibem baixo modulo de Young, estabilidade química, biocompatibilidade e transparência óptica tanto na faixa de luz visível quanto UV. Depois de curada termicamente a réplica é destacada do molde mestre.

Em todos os métodos de *soft lithography* um aspecto chave é o contato entre o molde e o substrato. Uma vez estabelecido o contato o processo final pode ser feito por métodos de *capillary forces* (*soft molding*), *microfluidic methods* ou por reações físico-químicas que caracteriza o método de *microcontact printing*.

Por sua simplicidade e baixo custo, um dos método adotado para esse projeto é o *microcontact printing*, que não lida com altas temperaturas nem pressões. O princípio de funcionamento desse método é a transferência de moléculas de um carimbo para

uma superfície. O carimbo é molhado com a solução contendo as moléculas, então depois de seco é pressionado contra a superfície a ser padronizada. Desse modo, as moléculas são transferidas diretamente do carimbo a superfície nas áreas em que houve o contato físico entre as partes.

Os moldes (mestres) com relevos padrões foram fabricados por processos convencionais como *optical lithography*, *e-beam lithography*, *dry* e *wet etching*, etc pelo professor Antônio Carlos Seabra (LSI- EPUSP) e sua equipe.

4.3. Caracterização das máscaras

Com as máscaras em mãos iniciou-se o estudo de caracterização dos erros associados a elas. Para isso utilizou-se geometrias básicas como um uma série de retângulos com sua largura sendo progressivamente diminuída, geometrias de eletrodos para transistores de filmes finos e algumas estruturas complexas como cruz do tipo Van Der Pow a fim de se observar os erros que ocorrem ao se reproduzir essas geometrias do molde para o substrato e a influência do tamanho e da complexidade das estruturas nesses erros. Além disso, foram formuladas algumas hipóteses a cerca da origem de tais erros de reprodução. (pressão, tempo de contato, destacamento do molde e etc).

4.4. Resultados e Discussão Parciais

4.4.1. PEDOT:PSS (CLEVIOS P, H.C.Starck)

Para o primeiro teste foram utilizados substratos (Si (100), dimensões 1 x1cm²), tratados com plasma de O₂, e dois moldes (Si (100), dimensões 1,5 x 1,5 cm²). O

tratamento por plasma de O₂ torna o substrato hidrofílico, o que ajuda a fixar o PEDOT:PSS que é hidrofílico. Em ambos os casos foi utilizado o PEDOS:PSS como material termoplástico, o qual foi depositado nos moldes por *spin coating* (figura 26 – apêndice D) a 3000 rpm durante 30 segundos.

Após o *spin coating* foi feita a secagem sobre *hot plate* (82°C) (Figura 27 - apêndice D) por dois minutos. Para o primeiro molde isso foi feito dez minutos após o plasma. E para o segundo após 13 minutos e meio.

Finalmente a impressão foi realizada colocando o molde em contato com o substrato. Para o primeiro par molde/substrato o contato foi mantido durante cinco minutos, sem aplicação de pressão, e para o segundo durante seis minutos, sendo que, nesse último, nos dois minutos finais foi aplicada uma leve pressão sobre o sistema por meio de uma fina placa metálica plana de 100 gramas.

Como resultados pôde-se observar que no primeiro molde não houve transferência de PEDOT:PSS (Figura 6) enquanto que, no segundo, há transferência parcial apesar de ser impossível reconhecer qualquer desenho. Além disso, há cacos do molde que se rompe durante a impressão na superfície do substrato (Figura 7).

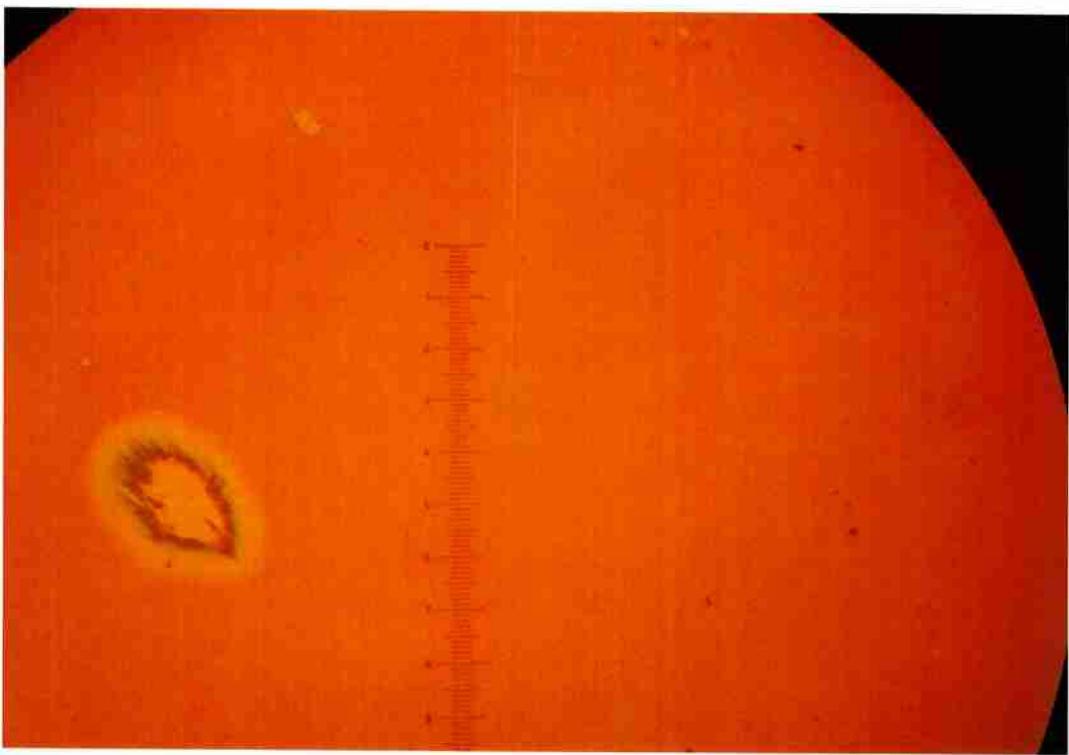


Figura 6: Não houve transferência de PEDOT:PSS para o substrato

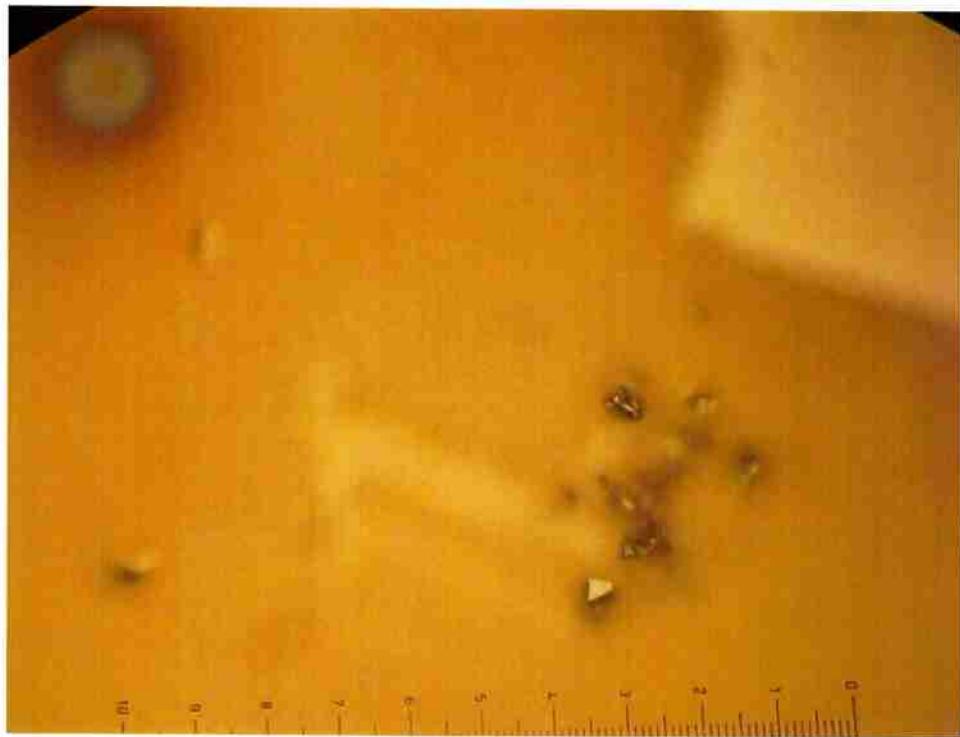


Figura 7: Cacos do molde quebrado.

Assim, constatou-se que após a secagem e sem aplicação de pressão, o PEDOT:PSS adere ao molde e não descola. Observamos também um filme de pouca qualidade sobre o molde, o que é retratado por marcas com formato de cometas (figura 8), mas que também indica que há formação de um filme fino e continuo sobre toda a superfície do molde.

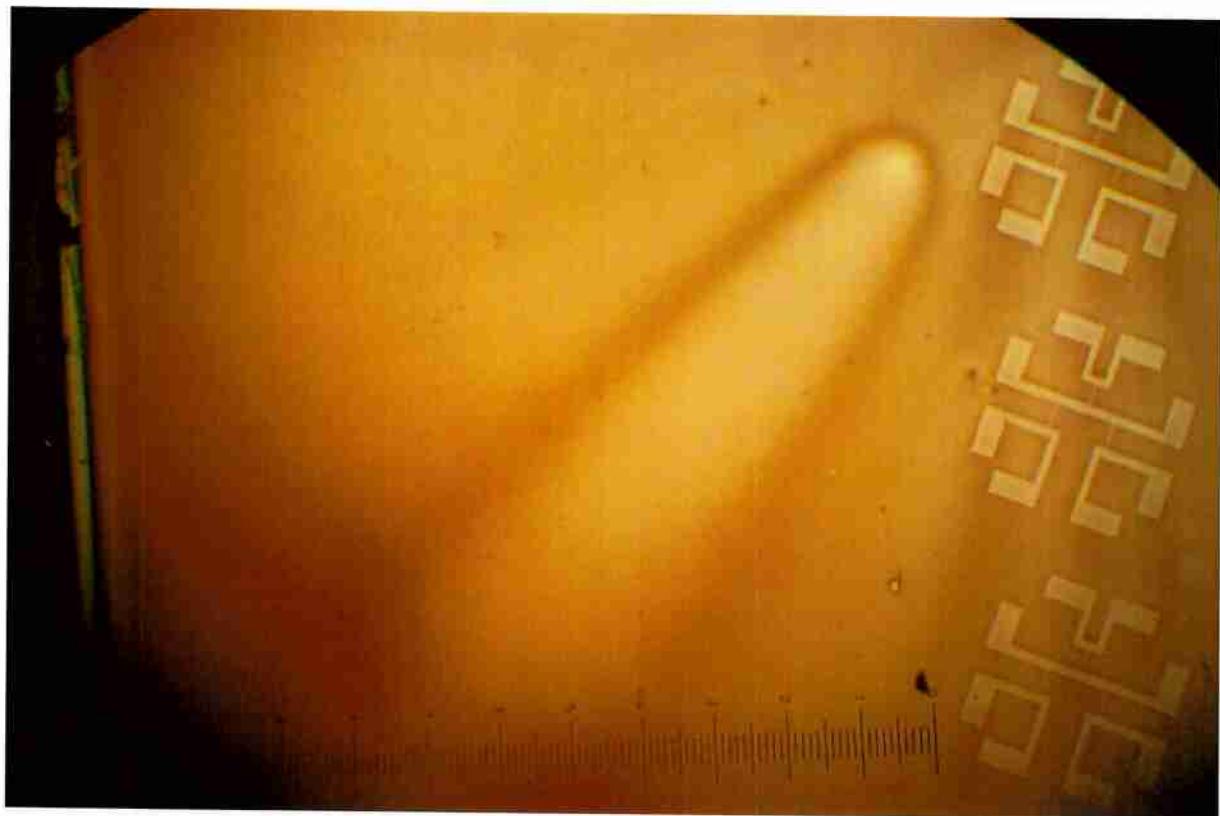


Figura 8: Formação de um filme de baixa qualidade. Marca em forma de cometa.

Como solução poderia ser diminuído a temperatura e/ou o tempo de secagem do filme depositado por *spin coating*. Poder-se-ia adicionar glicerol ao PEDOT:PSS a fim de retardar sua secagem e aumentar sua aderência ao substrato [5].

Além do tratamento do substrato por O₂, poderia ser feito o tratamento do molde por HF, o que o tornaria hidrofóbico facilitando a descolagem do PEDOT:PSS.

4.4.2. AZ1518 – Sem pressão

Por facilidade de trabalho o PEDOT:PSS foi substituído pelo fotoresiste AZ1518 o qual não necessita de aditivos, é mais barato e encontra-se em abundância na sala limpa do LME-EPUSP.

Nesse teste não foi realizada a secagem após a deposição do filme de fotoresiste na esperança de que um material menos viscoso pudesse ser gravado/transferido mais facilmente. Para o teste foram utilizados dois moldes. O primeiro com estruturas do tipo transistor e o segundo com estruturas do tipo linhas de medida de quatro pontas, ambos com dimensões de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$. O substrato utilizado em ambos os casos foi Si(100) coberto por 250nm de SiO_2 por oxidação seca com dimensões de $1 \times 1 \text{ cm}^2$.

Assim como no primeiro teste, os substratos foram tratados com plasma de O_2 . Foram realizadas duas deposição do HMDS, uma em cada substrato, cada uma feita por *spin coating* a 6000 rpm por 5 segundos com tempo de espera de 30 segundos. Para o primeiro substrato isso foi feito após três minutos e meio após o plasma e para o segundo após 10 minutos e meio.

Então foi realizada a deposição de fotoresiste AZ1518 diluído 4:1 em thinner por *spin coating* a 6000 rpm por 30 segundos, a espessura estimada é de $1.022 \mu\text{m}$. A impressão foi feita a temperatura ambiente (33°C). Em ambos os casos a pressão aplicada adveio de uma lâmina metálica plana de aproximadamente 100g que foi colocada sobre o sistema.

Em nenhuma das duas amostras foi possível visualizar a marcação do filme de fotoresiste. O resultado é comparável ao obtido com PEDOT:PSS sem aplicação de pressão.

4.4.3. AZ1518 – 10Kgf/cm²

O fomento deste teste foi a vontade de se ver os resultados que obter-se-ia ao aplicar pressão ao sistema. Para isso utilizou-se dois moldes se Si(100), de dimensões 1,5x1,5 cm²; dois substratos Si(100) coberto por 250 nm de SiO₂ por oxidação seca de dimensões 1x1 cm² e tratados com plasma de O₂.

Foram realizadas duas deposições de HMDS por *spin coating* nos substratos, ambas a 6000 rpm durante 5 segundos e com 30 segundos de espera. Após isso foi feita a deposição de fotoresiste AZ1518 diluído 4:1 em thinner a 6000 rpm por 30 segundos. A espessura estimada é de 1.022 µm.

Na oficina mecânica do LME obteve-se um conjunto de peças metálicas, as quais totalizam dez kilos e foram utilizados como agente de pressão sendo empilhadas sobre o sistema.

A impressão foi realizada a temperatura ambiente (33°C), sendo que a pressão ao primeiro sistema foi mantida durante 1 minuto e no segundo por 3 minutos. Tal pressão foi obtida pelo conjunto de peças metálicas que foram colocadas manualmente sobre o par molde/substrato.

Após a impressão foi realizado *post-baking* (figura 28 – apêndice D) a 100°C por 10 minutos em ambos substratos.

Os substratos foram processados separadamente com um intervalo de 10 minutos entre cada um. Pôde-se constatar que o AZ1518 tende a colar o molde no substrato se esse último estiver coberto por fotoresiste e for aplicada pressão.

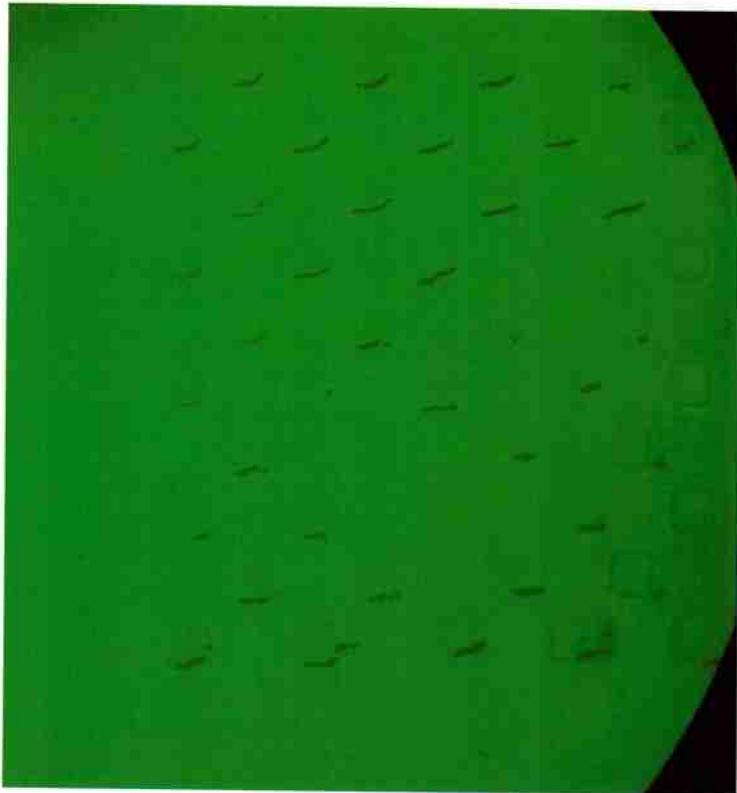


Figura 9: Substrato 1 - 50x - Transferência do padrão – RT-NIL (10kg)

Desta vez, com aplicação de pressão, foi possível visualizar a “marcação” do filme de fotoresiste sobre o substrato pelo molde em ambos os testes (figura 9). As estruturas transferidas são semelhantes, porém a algumas que ocorrem somente em um substrato e não no outro e vice-versa. Apesar da segunda amostra apresentar mais desenhos visíveis, há danos na amostra tais como pequenas quebras do molde/substrato e descolagem do fotoresiste. Houve transferência parcial de fotoresiste para o molde em algumas regiões de alto-relevo.

Um dos fatores que contribuiu para a diferença nas impressões entre os substratos e nos danos causados ao par molde/substrato foi a dificuldade de se equilibrar e centrar o conjunto de pesos. Esse fato também deu origem à concentração de desenhos em regiões específicas do substrato (tendendo a um único lado), já que a pressão não foi uniforme sobre todo o sistema.

Em ambos substratos observou-se alguns desenhos de difícil visualização pois a marcação foi bem suave. Ficou claro que a profundidade de marcação não foi uniforme. Vale lembrar que o aumento de pressão de 0 a 10kg não foi continua mas sim em passos discretos. (blocos de massa)

Mais fotos podem ser vistas no apêndice B.

4.4.4. AZ1518 – 1000 Kgf/cm²

Com o resultado positivo obtido no último teste em relação aos anteriores, decidiu-se que um novo teste com uma maior pressão fazia-se necessário. Para obter-se uma pressão bem maior (1000 kgf/cm²), utilizou-se a prensa da oficina mecânica do LSI.

Como molde utilizou-se Si(100) de dimensões 1,5x1,5cm² e como substrato Si(100) de dimensões 1x1 cm² coberto por 250 nm de SiO₂ por oxidação seca.

Novamente o processo se inicia com duas deposições de HMDS por *spin coating* a 6000 rpm por cinco segundos com 30 segundos de espera. Após isso é feita a deposição de fotoresiste AZ1518 diluído em thinner também por *spin coating* a 6000 rpm por 30 segundos. A espessura estimada é de 1.022 µm.

Após esses processos realizou-se a impressão a temperatura ambiente (33°C) na oficina mecânica do LSI utilizando uma prensa para obter 1000kgf/cm².

Após a impressão realizou-se *post-baking* em estufa a 100°C por 10 minutos em ambos substratos. As impressões foram realizadas separadamente por um intervalo de cinco minutos porém de 20 a 30 minutos após o *spin coating* do fotoresite.

O fotoresiste AZ1518 não colou o molde ao substrato para um tempo de impressão igual ou menor a um minuto.

Foi possível visualizar a “marcação” do filme de fotoresiste sobre o substrato sobre o molde em ambos os testes. É possível identificar a transferência, inclusive, a olho nu.



Figura 10: Transferência do padrão

Houve danos significativos as amostras tais como pequenas quebras do molde/substrato e descolagem do fotoresiste do substrato no molde e aderência no molde. As melhores impressões podem ser vistas nas bordas da lâmina.

O aumento de pressão, apesar de ser continuo, não foi automatizado.

Mais fotos podem ser vistas no apêndice C.

4.4.5.PDMS

Para se obter um molde rígido para fabricação de PDMS deve-se seguir os seguintes passos:

1-)Limpeza do substrato (Si(100))

Cinco minutos em água DI(deionizada (água sem íons);

Dez minutos numa solução de 4 H₂O; 1 H₂O₂; 1 NH₄OH à 80°C;

Cinco minutos em água DI;

Secagem em N₂

2-)Aquecimento de desidratação

O molde deve ser colocado sobre o *hot plate* a 150°C (posição 3.5 do *hot plate*) durante 10 minutos

3-)Cobertura com resist

O resist do tipo AZ3312 deve ser depositado sobre o molde por meio de *spin coating* a 7000rpm durante 30 segundos

4-)Softbake

O molde deve ser colocado sobre o *hot plate* a 110°C durante um minuto

5-)Exposição por litografia óptica

Em geral a receita padrão é de 30 segundos, porém o último demonstrou necessitar de mais tempo

Aparelho: Alinhadora do LSI

Tempo de exposição: 35 minutos

6-)Revelação e rinse

A revelação deve ser realizada utilizando-se MIF 300 concentrado durante 20 segundos a 25°C agitando-se moderadamente. Deve-se realizar rinse em água e a secagem com N₂.

7-)Corrosão por plasma *etching*

A corrosão por plasma deve ser feita durante 80 segundos com o gás SF6, com a potência de 48W, fluxo de 25sccm e pressão de 35mTorr.

8-)Remoção do resiste residual

A fim de se remover o resiste residual deve-se passar acetona seguido de álcool no molde. Sua secagem deve ser feita em N₂

Com o molde feito devemos obter o substrato (PDMS) através da mistura de Sylgard 184 com solvente. Devem ser bem misturados até que se possa visualizar muitas bolhas, as quais deveram ser sugadas em vácuo por uma hora.

Esse material deve ser depositado sobre o molde por meio de *spin coating* a 500rpm durante 50 segundos. Não é possível depositar o PDMS através de um pipetador, pois formam-se bolhas, e após 1 dia de sua fabricação já se torna muito viscoso. Assim sendo, o PDMS foi derramado lentamente sobre a amostra posicionada sobre o *spinner*. A espessura estimada é de 300 micrômetros.

Após isso deve ser realizado o *baking* sobre *hot plate* a 100°C durante dois minutos.

O par molde substrato obtido pode ser facilmente separado utilizando-se um objeto pontiagudo para criar uma pequena abertura para eu a pinça possa puxar o restante. Uma pinça de plástico evita que o molde se silício seja danificado.

Algumas figuras podem ser vistas no apêndice E, para mais detalhes há um documento específico no site otft.coolpage.biz na aba relatórios com o nome *Nanoimprint - PDMS* disponível para download. (É necessário o cadastramento pelo administrador do site para se obter acesso).

5. Conclusões

A partir dos dois primeiros testes, cada um realizado com um material, pode-se concluir que há a necessidade de se aplicar alguma pressão ao par molde/substrato para que os padrões sejam reproduzidos/transferidos.

Já nos testes realizados com pressão pode-se concluir que aplicar uma pressão uniforme ao sistema não é trivial já que partículas na superfície tendem a anular a pressão ao seu redor, o que, por sua vez, impede uma boa transferência dos desenhos. De fato, possuem efeito semelhante ao de inclinar a lâmina.

Os testes realizados com PDMS constataram algumas vantagens desse processo em relação aos anteriores. A transferência foi muito maior e as geometrias mais fiéis ao molde. Não há necessidade de se aplicar grandes pressões ao sistema. O par molde substrato tende a descolar facilmente (O que era um problema nos processos passados). O substrato final é levemente flexível.

Esses resultados deveram ser utilizados e continuados pelo mestrandinho Vinícius Zanchin Ramos do grupo do GEM, sendo orientado também pelo prof. Fernando Fonseca.

6. Apêndice

7.1. Apêndice A

Fotos referentes aos testes descritos no item 4.4.1



Figura 11: Não transferência de PEDOT:PSS

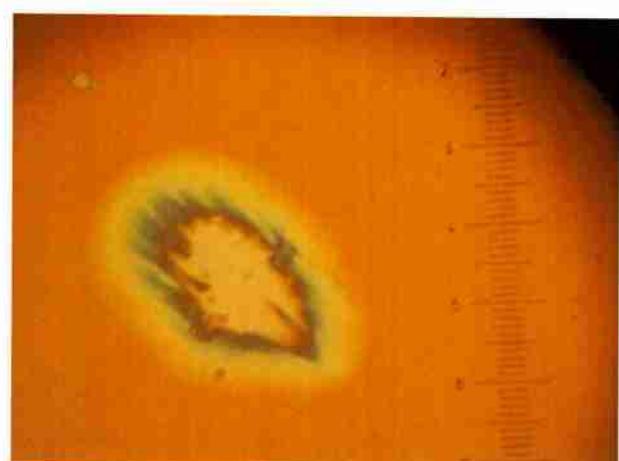


Figura 12: Falha no substrato

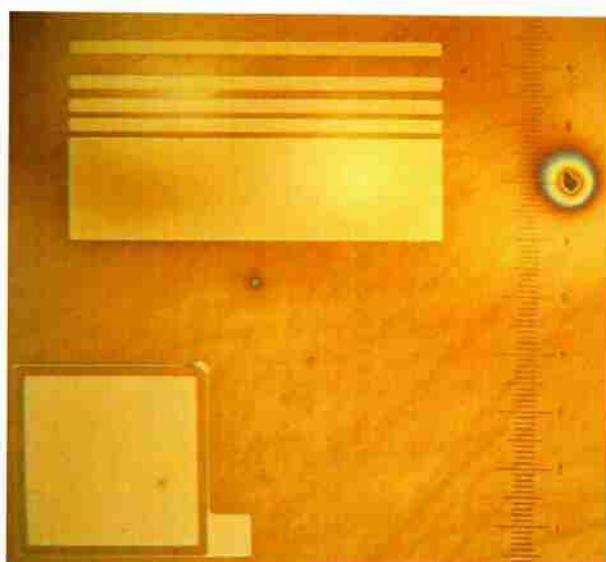


Figura 13: Retângulos variados

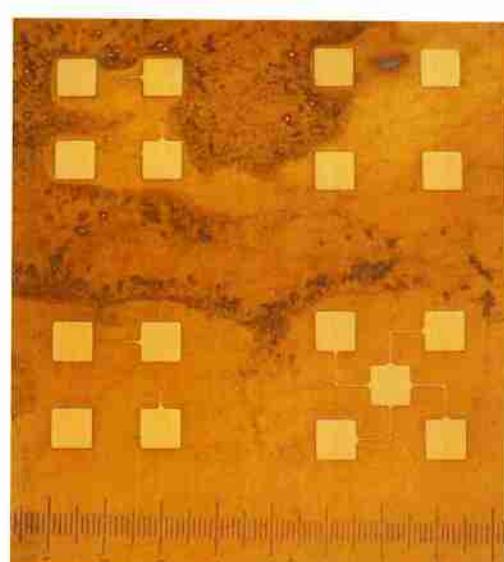


Figura 14: Geometrias básicas

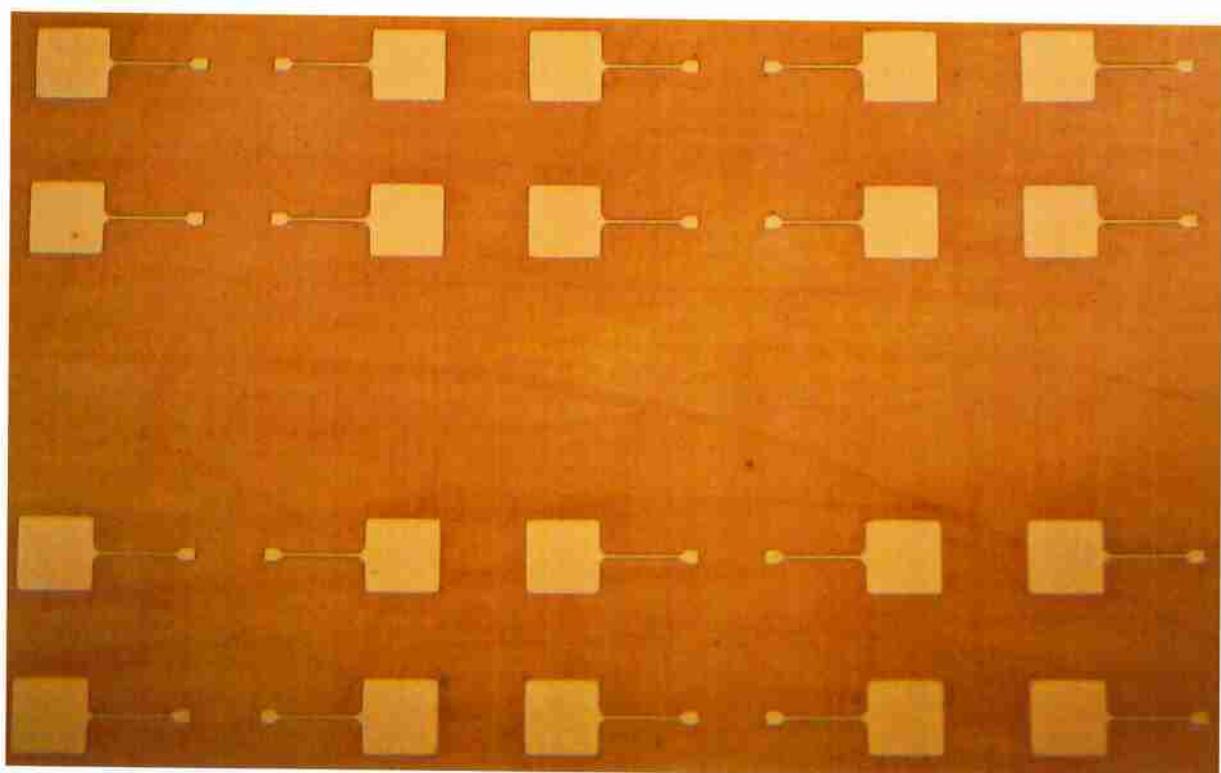


Figura 15: Estruturas de transistores de filme fino

7.2. Apêndice B

Fotos referentes aos testes descritos no item 4.4.3

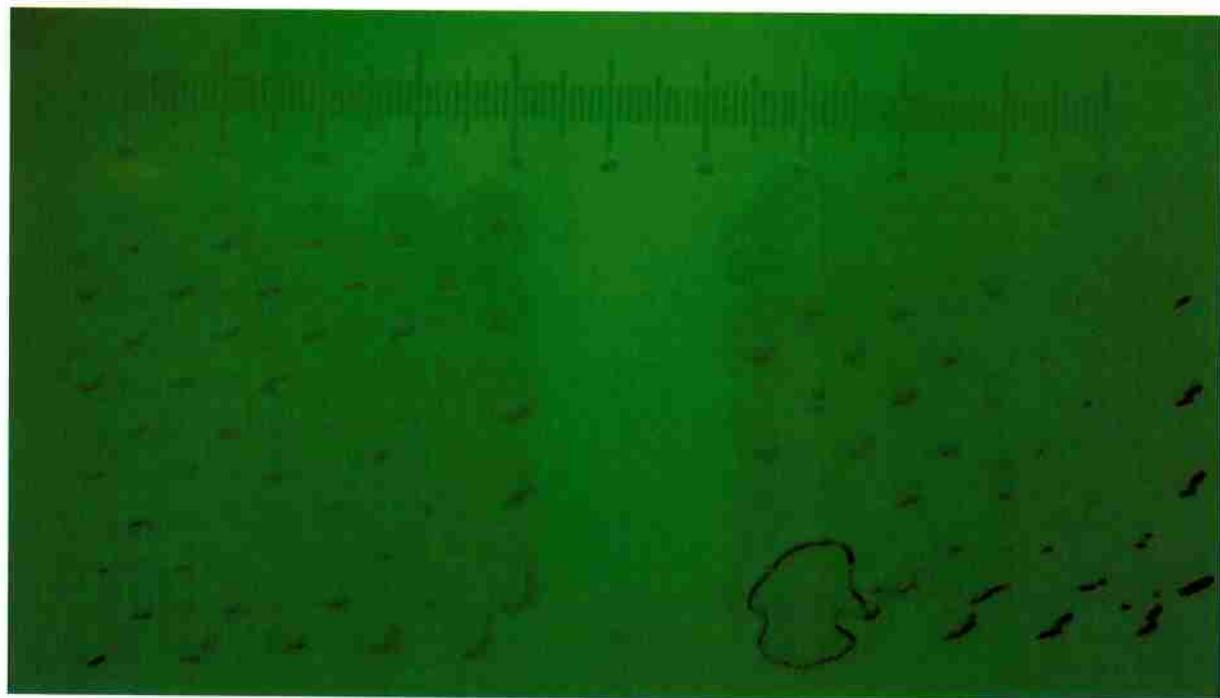


Figura 16: Substrato 1 – 20x

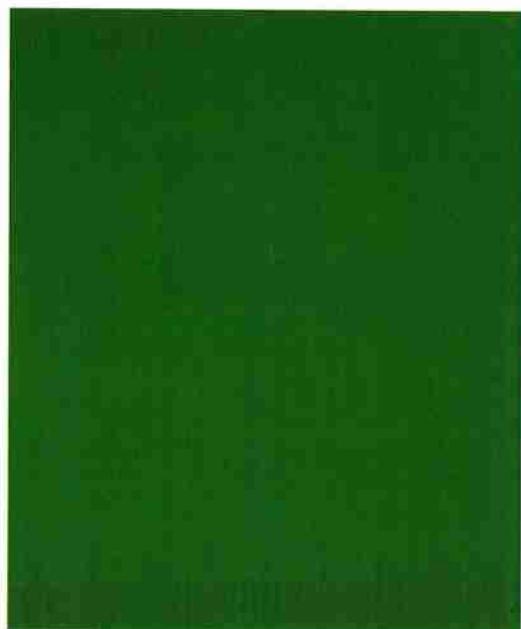


Figura 17: Substrato 1 - 20x



Figura 18: Substrato 1 – 20x



Figura 19: Substrato 2 – 20x

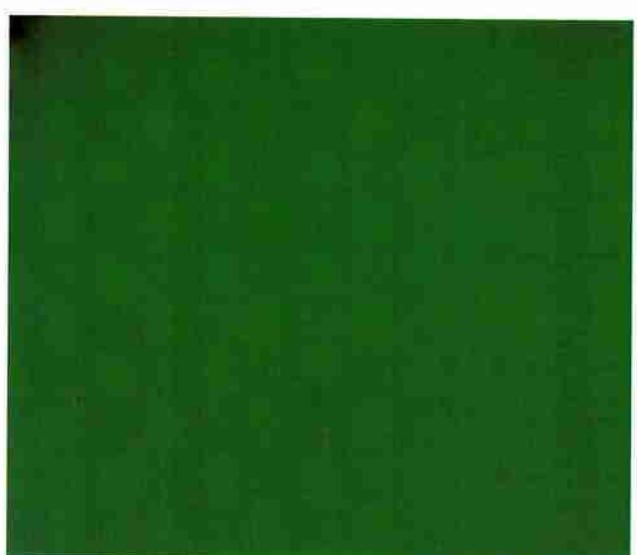


Figura 20: Substrato 2 – 20x



Figura 21: Substrato 2 – 20x

7.3. Apêndice C

Fotos referentes aos testes descritos no item 4.4.4

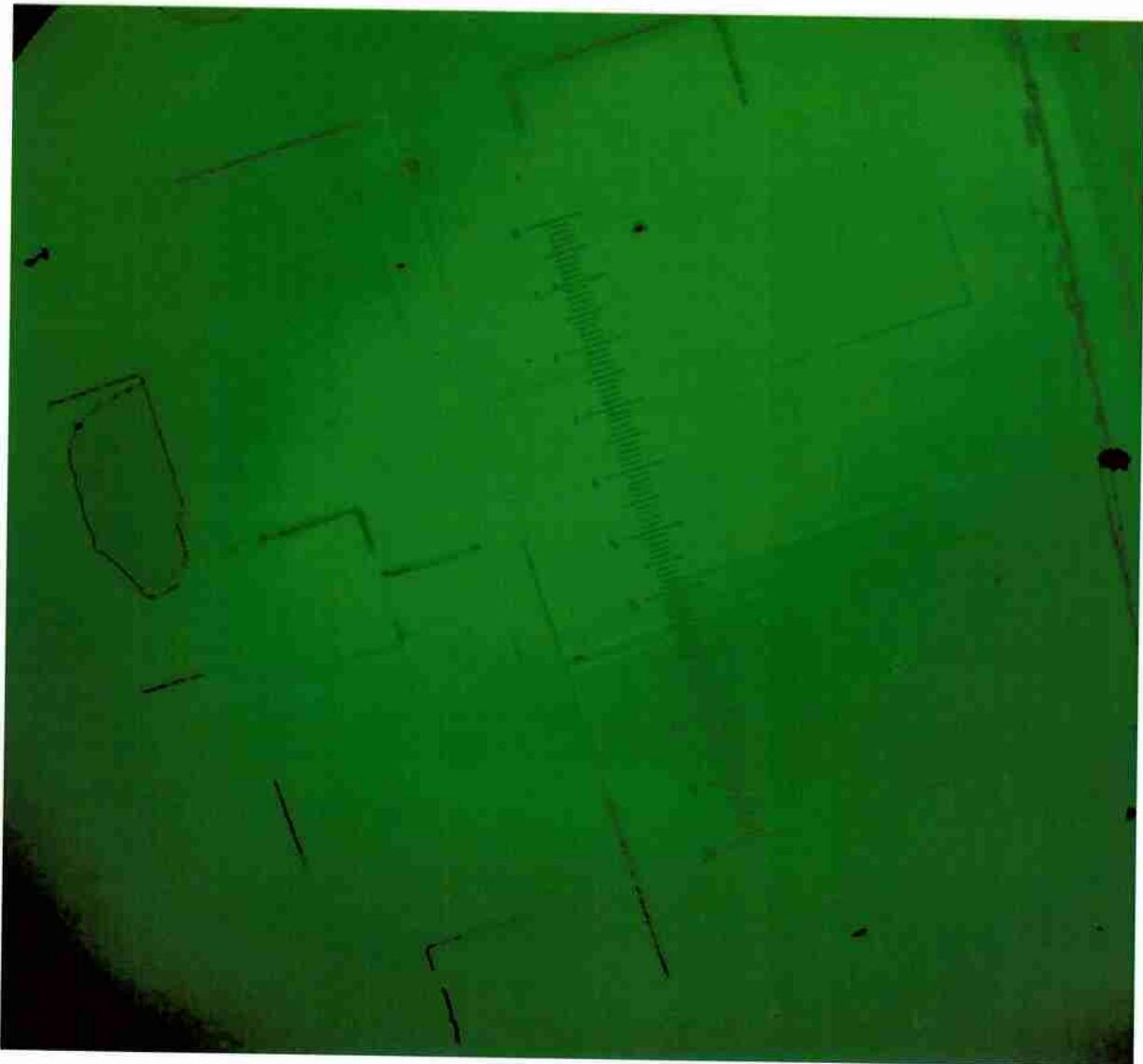


Figura 22: Cruz de Van Der Pow – 10x



Figura 23: Cruz de Van Der Pow – 10x



Figura 24: Cruz de Van Der Pow – 10x

7.4. Apêndice D

Infraestrutura utilizada para realização das atividades



Figura 25: Bancada da sala limpa do LME-EPUSP



Figura 26: Hot Plate



Figura 27: *Spinner*



Figura 28: *Estufa para post-baking*

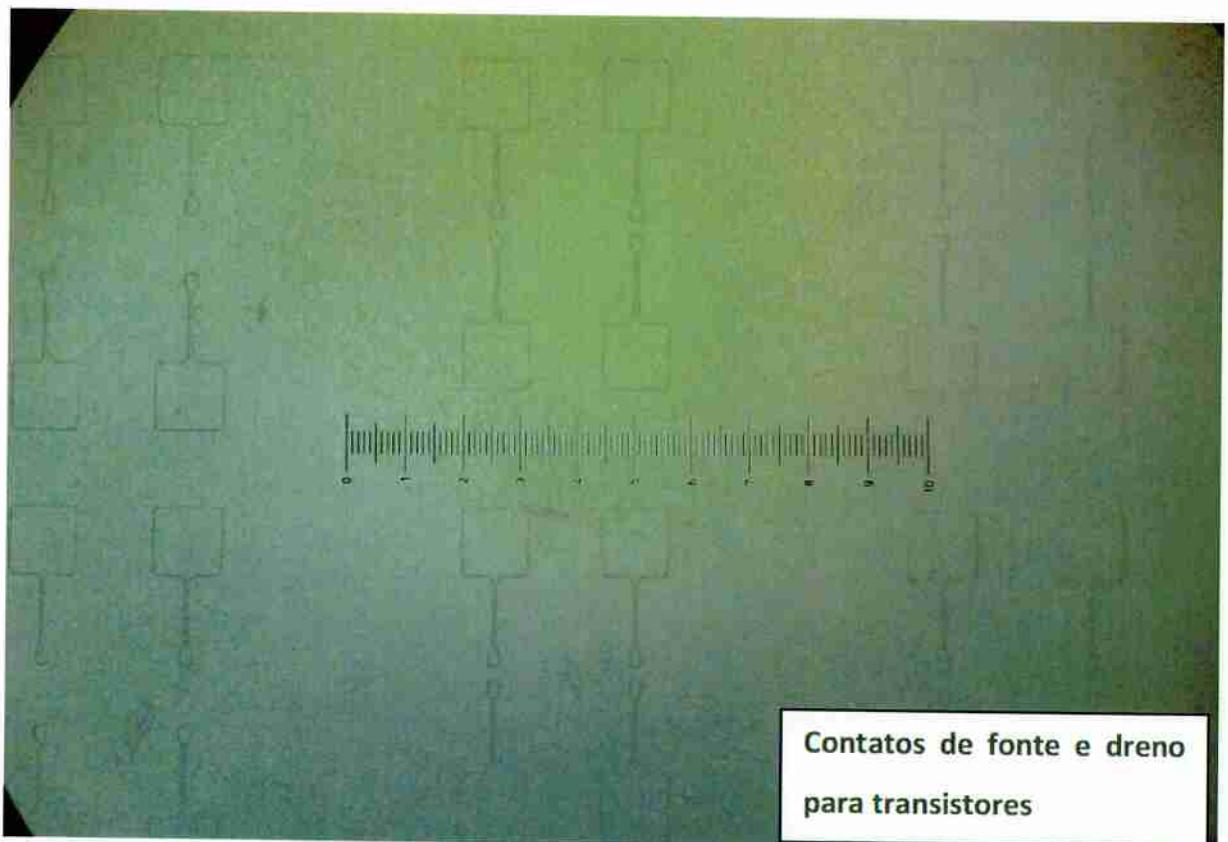


Figura 29: Microscópio óptico com aumento de até 50x

7.5. Apêndice E



Figura 30: Estruturas para controle do processo litográfico



Contatos de fonte e dreno
para transistores

Figura 31: Contatos de fonte e dreno para transistores

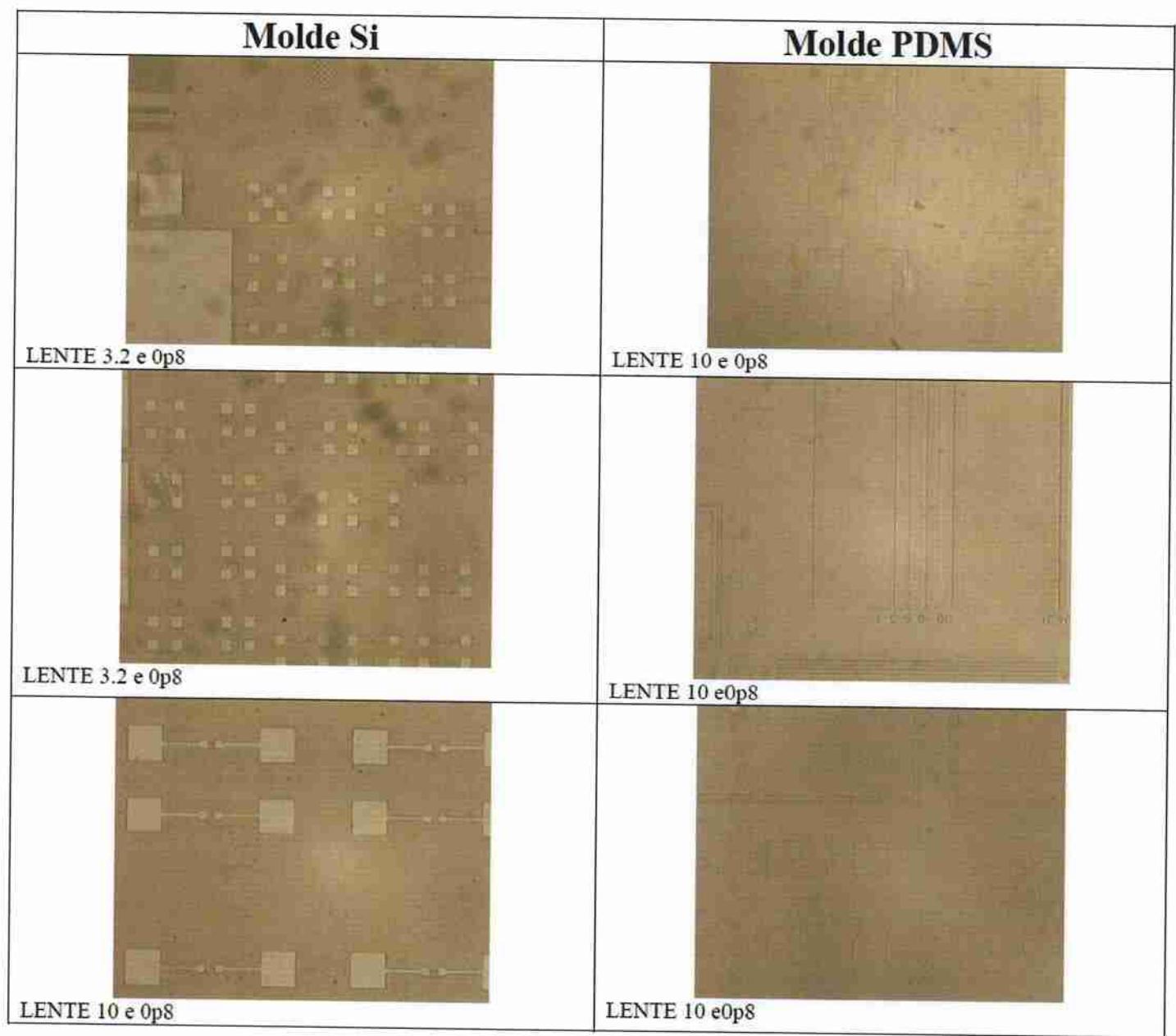


Figura 32: Comparação entre o molde de Si e o Molde de PDMS

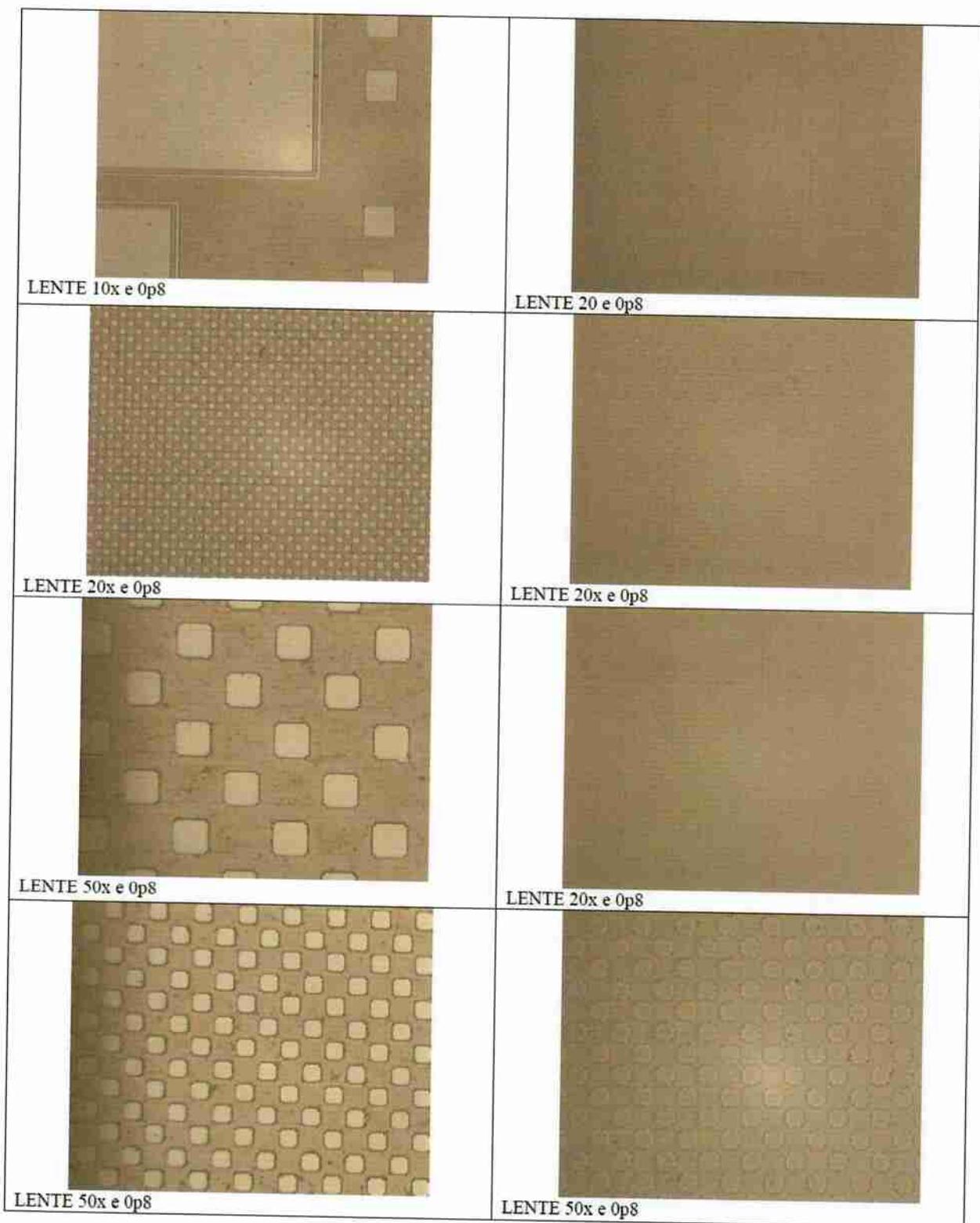


Figura 33: Comparação entre o molde de Si e o Molde de PDMS

7.6. Apêndice F

O website otft.coolpage.biz será doado ao grupo e deverá ser administrado por Roberto Cavallari, doutorando do prof. Fernando Fonseca que se interessou pela idéia. Num primeiro momento darei todo suporte técnico necessário para que isso aconteça com sucesso. Posteriormente o site poderá ser incorporado aos servidores oficiais do grupo e eventualmente sofrer alteração em seu endereço eletrônico (*URL*).

Este relatório pode ser baixado na aba relatório na página inicial do site.
(É necessário que o administrador do site forneça um usuário e senha para que se tenha acesso ao conteúdo)

8. Referências

- [1] L. Fortuna, et al. - On the way to plastic computation, IEEE Circ and Syst Mag (2008) 6-18;
- [2] R. J. Hamers - Flexible electronics future, Nature, 412 (2001) 489-490.
- [3] H. E. Katz - Recent Advances in Semiconductor Performance and Printing Processes for Organic Transistor-Based Electronics, Chem. Mater., 2004, 16 (23), 4748-4756
- [4] S. E. Molesa - A high-performance all-inkjetted organic transistor technology, IEEE Proceedings
- [5] L. Tan; Y. P. Kong; S.W. Pang; A. F. Yee – Imprinting of polymer at low temperature and pressure, J. Vac Sci. Technol. B, Vol 22, No. 5, Sep/Oct 2004

-
- [i] FRANKLIN, K. **Estudo de camadas dielétricas para aplicação em capacitores MOS**. São Paulo, 2007. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2007.
- [ii] LODHA, A.; SINGH, R. Prospects of Manufacturing Organic Semiconductor-Based Integrated Circuits IEEE Trans. on Semic. Manuf., 14: 281-296, 2001.
- [iii] CHABINYC M.L.; SALLEO, A. Materials Requirements and Fabrication of Active Matrix Arrays of Organic Thin-Film Transistors for Displays A, Chem. Mater. 16: 4509-4521, 2004.
- [iv] SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**, second ed. New York: John Wiley & Sons, 1981. 880p.
- [v] MARTINO, J. A.; PAVANELLO, M. A. & VERDONCK, P. B. Transistor MOS. In: **Caracterização elétrica de tecnologia e dispositivos MOS**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003. p. 75-106
- [vi] CHIACCHIO, R.S. **Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor**. Campinas, 2004. C43e. Tese (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- [vii] PISIGNANO, D. **Grupo: soft matter nanotechnology group of the National Nanotechnology Laboratory of INFM-CNR** Título : Nanoimprint Lithography Disponível em: <http://www.softmatter-nnl.it/index.php/Nanoimprint-Lithography.html>
- [viii] PISIGNANO, D. **Grupo: soft matter nanotechnology group of the National Nanotechnology Laboratory of INFM-CNR** Título : Nanoimprint Lithography Disponível em: <http://www.softmatter-nnl.it/index.php/Soft-lithography.html>