

1.05.99 – Física.

MICROFABRICAÇÃO DE ANTENAS PIRAMIDAIAS PARA TERS (*TIP ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY*)

Fabiano C. Santana^{1*}, Wellington Avelino², Thiago L. Vasconcelos³, Ado Jorio⁴, Wagner N. Rodrigues⁵

1. Estudante do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais (ICEX - UFMG)
2. Pesquisador no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais (ICEX - UFMG)
3. Pesquisador da Divisão de Metrologia de Materiais do Inmetro
4. Professor do ICEX-UFMG – Departamento de Física
5. Professor do ICEX-UFMG – Departamento de Física/Orientador

Resumo

O objeto deste trabalho é a aplicação de técnicas de microfabricação para a obtenção de antenas ópticas piramidais recobertas de ouro, a serem utilizadas como sondas na técnica de espectroscopia Raman amplificada por pontas – TERS. TERS permite caracterização química com resolução espacial nanométrica.

O processo de microfabricação visa a produção de fôrmas para as antenas, e é feito em um substrato de silício (100). A primeira etapa consiste de litografia óptica para definição da máscara, seguida de corrosão úmida em KOH para abrir cavidades piramidais no silício. Essas cavidades recebem a deposição de um filme de ouro. Após a deposição do ouro, a sonda de TERS é montada extraindo-se a pirâmide oca de ouro da cavidade molde por meio da utilização de resina epóxi. Neste trabalho estudamos as etapas do processamento, visando o controle dos parâmetros físicos e reprodutibilidade dos objetos fabricados, com o intuito de uma possível fabricação em escala industrial dessas antenas.

Palavras-chave: corrosão; Si, fotolitografia.

Apoio financeiro: FAPEMIG, Sibratec Nano MCTI, PRPq-UFMG.

Trabalho selecionado para a JNIC: UFMG.

Introdução

A microscopia/espectroscopia óptica de campo próximo, ou simplesmente nanoespectroscopia óptica, é uma nova técnica que permite a caracterização óptica com alta resolução espacial, seja pela análise de espalhamento Raman (TERS, *Tip-enhanced Raman Spectroscopy*), ou fotoluminescência (TEPL, *Tip-enhanced Photoluminescence*) [1,2]. A inovação em resolução espacial se deve à possibilidade de resolver, opticamente, estruturas menores do que o comprimento de onda da luz (λ), algo impraticável em um sistema óptico convencional devido ao limite imposto pela difração ($\sim \lambda/2$). Já a inovação em resolução espectral reside na amplificação da intensidade do sinal do espectro vibracional dos arranjos de átomos como impressão digital molecular e estrutural. Para isso, posiciona-se uma nanoantena na região do foco do laser do sistema óptico por meio de um sistema de microscopia de varredura por sonda. Essa alta resolução espacial, tipicamente da ordem de 10 nm, possibilita a caracterização de toda classe de nanomateriais [3,4].

Neste trabalho procuramos fabricar fôrmas para a produção de nanoantenas microfabricadas, necessárias para a técnica de TERS. Essa técnica consiste na ampliação do sinal óptico através do uso da informação de campo próximo, ondas ópticas evanescentes, pelo uso de uma antena óptica (estrutura que apresenta ressonância de plasmon de superfície localizado), permitindo a obtenção de informação química e estrutural de uma amostra com resolução nanométrica [5,10]. Atualmente essas antenas são fabricadas artesanalmente, o que tem impedido a disseminação da técnica [6]. A utilização de técnicas de microfabricação e processamento pode tornar a fabricação dessas antenas um processo industrial [7,9]. Espera-se também uma melhora no desempenho do sistema, com um incremento no sinal captado pelo microscópio TERS, ao se utilizar as antenas piramidais como as fabricadas neste trabalho, em comparação aos outros formatos de antenas utilizados presentemente [9].

Este trabalho se insere em esforço realizado na UFMG e Inmetro para desenvolver um espectrômetro TERS robusto e de alto desempenho. Não há ainda um sistema com essas características disponível comercialmente.

Metodologia

A primeira etapa do trabalho consiste em depositar um filme fotossensível (fotoresiste positivo) sobre um substrato de silício (100) coberto com um filme de nitreto de silício - SiN_x. É utilizada litografia ótica para sensibilizar um padrão de círculos com 65 micrometros de diâmetro sobre o fotoresiste. É feita a remoção do material nas regiões sensibilizadas, abrindo janelas que expõem o SiN_x como é mostrado na Figura 1a). O substrato é então submetido ao processo de plasma reativo (RIE), com uma mistura 50/50 de argônio e hexafluoreto de enxofre, e fluxo de 8 sccm. Essa etapa remove apenas o SiN_x exposto nas janelas. Em seguida é removido o fotoresiste remanescente. O resultado é uma máscara com padrão de círculos abertos no SiN_x expondo o silício, como visto na Figura 1b).

O substrato com a máscara é imerso em uma solução aquosa de KOH (concentração 40%) mantida à temperatura de 70°C. Essa solução corrói anisotropicamente o silício exposto pela máscara de nitreto de silício, formando uma cavidade piramidal de base quadrada, cujas laterais formam um ângulo de 54,7° com o plano da amostra [8]. Inicialmente forma-se um platô no fundo da cavidade de silício, que é continuamente corroído até resultar em uma pirâmide no final do processo, como mostrado Figura 2.

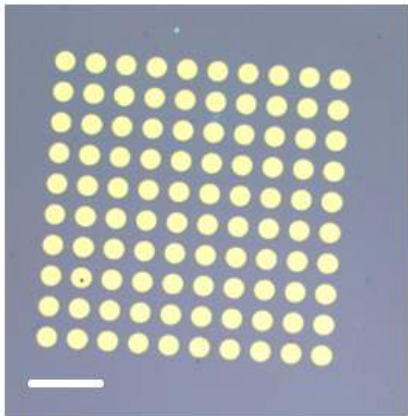
150 μm

Figura 1a): janelas abertas no filme fotossensível expondo o filme de nitreto de silício

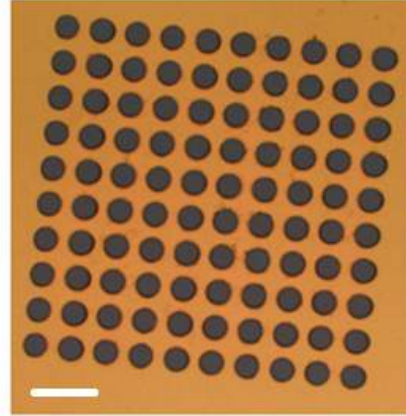
180 μm

Figura 1b): máscara de padrão de círculos no filme de nitreto de silício, após a corrosão por plasma, expondo o substrato de silício.

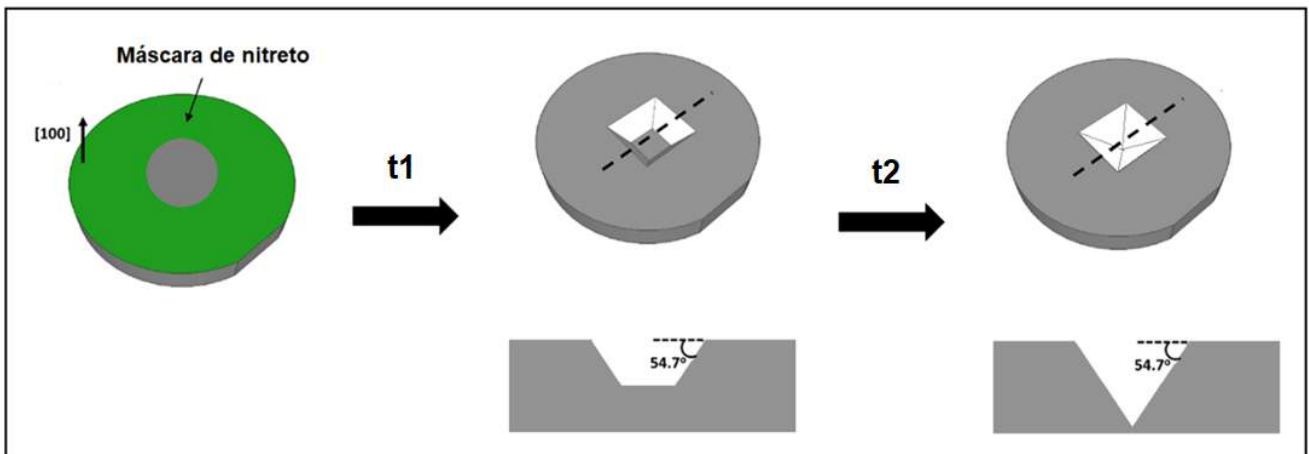


Figura 2 – Perfil formado no silício após a corrosão por KOH

Após o término da corrosão, o substrato com as cavidades piramidais é submetido ao plasma de Ar/SF₆, nas mesmas condições mencionadas acima, para remover a máscara de SiN_x. Em seguida é feita a deposição de 200 nm de ouro por evaporação térmica, formando um filme uniforme que recobrirá as cavidades piramidais. As cavidades recobertas com ouro são então preenchidas com resina epóxi. Um fio de tungstênio é então fixado também com resina epóxi à pirâmide ainda no molde. Após a cura, é feita a extração da pirâmide de resina cujas paredes estão recobertas de ouro. As pontas piramidais obtidas são utilizadas como antenas amplificadoras de sinal TERS [9].

Resultados e Discussão

Foi acompanhada a corrosão do Si (100) para uma solução aquosa de KOH 40% m/m em 70°C com o objetivo de obter a taxa de corrosão. Essas condições de concentração e temperatura foram as que resultaram em melhor anisotropia e qualidade da superfície interna da cavidade. A Figura 3 mostra o resultado desse procedimento, tendo sido obtida uma taxa de $(35,0 \pm 0,7) \mu\text{m/h}$ de redução do fundo da cavidade. Mantidas as condições de corrosão o tempo necessário para obtenção da cavidade dependerá da abertura inicial na máscara de SiN_x.

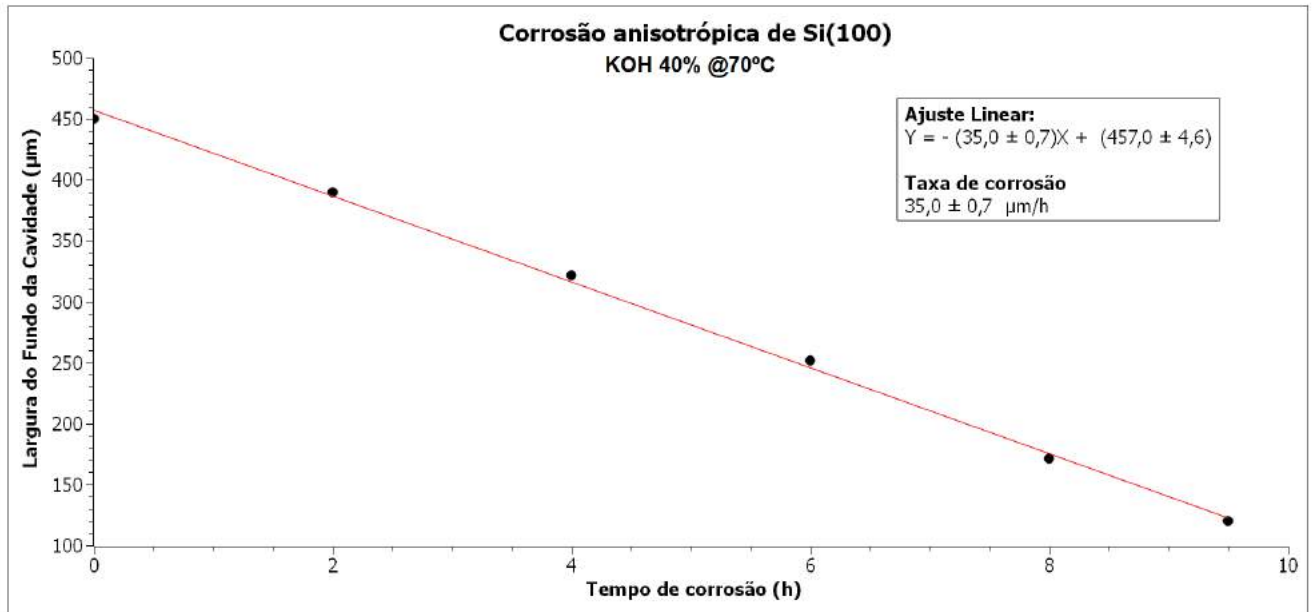


Figura 3: Corrosão anisotrópica de Si(100), em solução de KOH 40% m/m a 70°C.

Após o processo de corrosão do substrato de silício é feita a verificação das cavidades formadas utilizando microscopia eletrônica de varredura, como é mostrado nas Figuras 4a) e 4b). Deve-se verificar se houve a formação de um molde piramidal perfeito antes do processo de deposição de ouro.

Tendo sido inspecionadas, as cavidades receberam a deposição do filme de ouro, após a remoção da máscara de SiN_x por plasma reativo. As cavidades metalizadas foram então preenchidas com epóxi de cura UV.

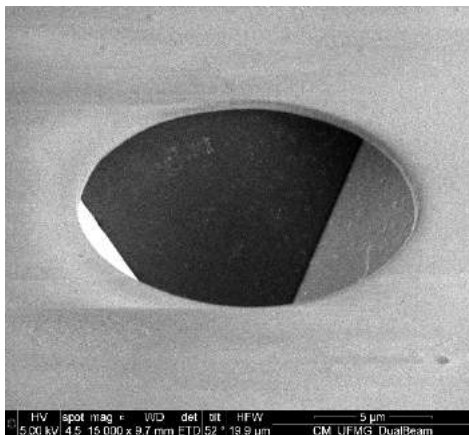


Figura 4a) Cavidade em vista rasante

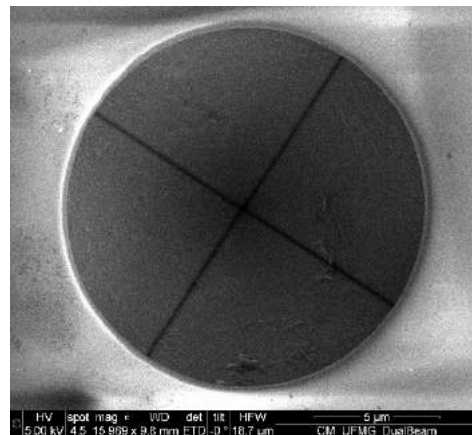


Figura 4b) Cavidade vista de topo, revelando o vértice da cavidade piramidal.

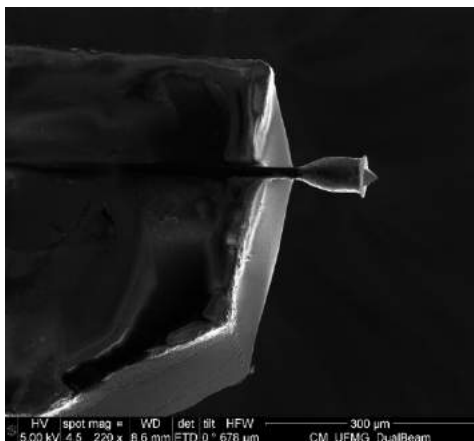


Figura 5a) Fio de tungstênio com pirâmide metalizada em sua extremidade, já montada como antena para TERS.

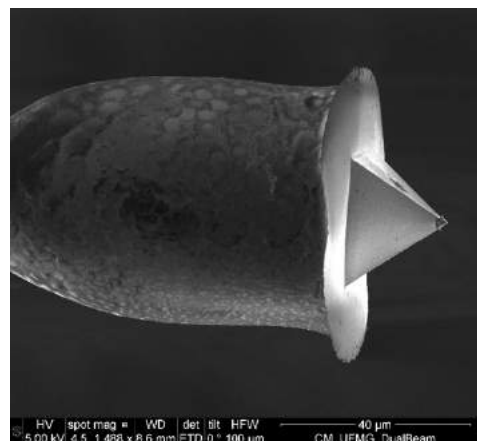


Figura 5b) Detalhe da antena microfabricada para TERS.

Após a cura foram feitas as extrações das pirâmides de epóxi e estas observadas também por microscopia eletrônica. As Figuras 5a) e 5b) mostram uma pirâmide apta a ser utilizada como antena no sistema de TERS.

Foram observados fatores que interferem na fabricação das cavidades piramidais no silício. A temperatura durante a corrosão deve ser controlada com variação máxima de 0,1 °C para que se mantenha a taxa de corrosão. Durante a reação de KOH com o silício ocorre a liberação de bolhas de gás hidrogênio [6]. A presença dessas bolhas impede o contato da solução com o silício, acarretando na formação de irregularidades nas paredes das cavidades. As bolhas de gás devem ser eliminadas com agitação da solução durante a corrosão. O tempo de imersão do substrato na solução deve ser controlado. Uma vez formada a cavidade piramidal, o tempo excedente de imersão fará com que as faces da cavidade fiquem abauladas. Isso deforma o perfil piramidal e pode levar à danificação da máscara, resultando em pirâmides com ápices indesejavelmente maiores.

Durante o processo de extração da pirâmide, a cola epóxi deve preencher toda a cavidade. Caso isso não aconteça o filme de ouro não fará contato com a cola e não será extraído. Isso origina uma pirâmide incompleta com defeitos nas faces como é mostrado nas Figuras 6a) e 6b). A cola epóxi deve apresentar baixa contração após se solidificar. Sem isto a pirâmide irá se deformar, o que a desqualifica para seu uso em TERS.

Os fatores citados acima são impactantes para obtenção de pirâmides adequadas a sua utilização como antenas.

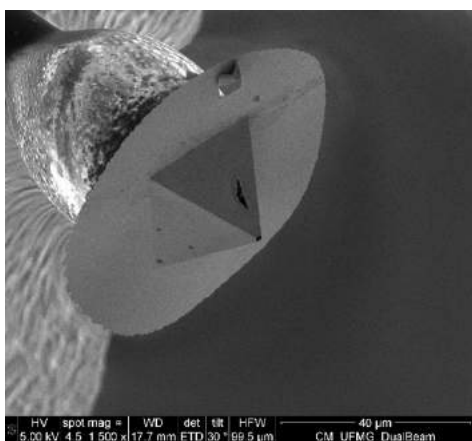


Figura 6a): Pirâmide com defeito na face e sem ouro no ápice.

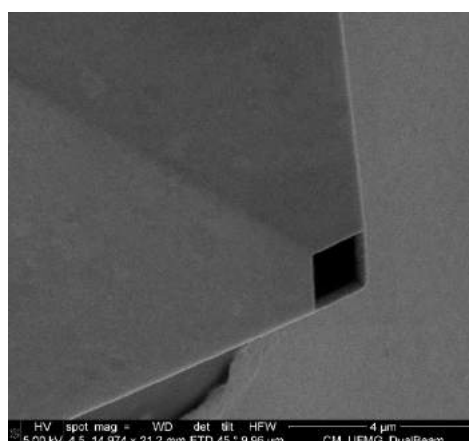


Figura 6b) Detalhe do ápice da pirâmide, revelando o resultado da falta do filme de ouro no vértice da cavidade piramidal.

Conclusões

O trabalho de microfabricação das cavidades e extração das pirâmides está em processo de otimização. Fatores como concentração da solução de KOH, tempo de corrosão e material da máscara foram estudados e variados para que moldes de qualidade sejam obtidos. Este trabalho se concentrou na obtenção de moldes para extração de antenas ópticas. Há ainda a etapa de produção das pirâmides propriamente, onde o tipo de cola epóxi e outros detalhes quanto ao filme de ouro são importantes e serão atacados proximamente. A tecnologia como se apresenta hoje resulta em 83% de pirâmides aptas para o uso em TERS [9].

Agradecimentos

Agradecemos ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de microscopia eletrônica, e à DIMAT-Inmetro pelo apoio nos processos de corrosão e montagem de sondas de TERS.

Referências bibliográficas

- [1] L. Novotny, B. Hecht; Principles of Nano-Optics, Cambridge University Press, 2012.
- [2] M. A. Paesler, P. J. Moyer; Near-Field Optics: Theory, Instrumentation, and Applications; Wiley, 1996.
- [3] Hecht, B.; Sick, B.; Wild, U. P.; Deckert, V.; Zenobi, R.; Martin, O. J. F.; Pohl, D. W. J.; Chem. Phys. 2000, 112, 7761.
- [4] Indhira O. Maciel, et al; Nature Materials 7 (2008) 878.
- [5] L. G. Cançado, A. Jorio, A. Ismach, E. Joselevich, A. Hartschuh, and L. Novotny; Phys. Rev. Lett. 103, 186101, 2009.
- [6] C. Williams, D. Roy; Journal of Vacuum Science & Technology B 26, 1761 (2008).
- [7] T. W. Johnson, Z. J. Lapin, R. Beams, N. C. Lindquist, S. G. Rodrigo, L. Novotny, and S-H Oh; ACS Nano, 6 (2012) 9168.
- [8] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgärtel; J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 3612.
- [9] T. L. Vasconcelos, et. al, Adv. Optical Mater. 2018, 6, 1800528.
- [10] T. L. Vasconcelos, et. al, ACS Nano. 2015, 9, 6297– 6304.