



PMR 3301
COMPLEMENTOS DE
FABRICAÇÃO MECÂNICA

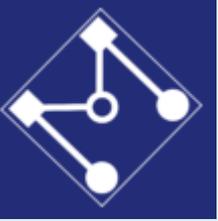
Aula 21: Processos de Micro e
Nano fabricação



Importância:

A miniaturização de componentes e sistemas incorporados nas mais diversas áreas como a biomedicina, farmacêutica, fibras ópticas, microeletrônica, telecomunicações, informática, indústria automotiva, entre outras, vêm se constituindo numa realidade desde a virada do milênio.

A massificação do uso de microcomponentes, bem como de sua crescente exigência técnica, concorrem para o desenvolvimento contínuo de técnicas de produção, podendo ser elas de baixa replicação, para fabricação de moldes e protótipos ou produção em série, de forma a dar resposta a um mercado em crescimento acelerado.

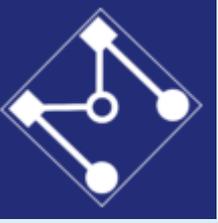


Classificação:

Um dos maiores problemas enfrentados no processo de miniaturização é que a tecnologia conhecida e estabelecida para macrocomponentes não pode ser proporcionalmente escalonada e aplicada a micropeças.

Há, certamente, muitos processos diferentes de microfabricação e novos processos surgem a cada dia pela fusão de diferentes técnicas e descoberta de novas tecnologias.

De modo geral, os processos de microfabricação estão classificados da seguinte forma: aditivos e corrosivos, litografia, eletrofísicos e químicos, mecânicos, moldagem e processos por feixe de energia.



Os Processos:

Alguns processos produzem geometrias simples, enquanto outros fornecem geometrias mais complexas. A Tab. (1) mostra uma comparação entre os processos de microfabricação (Rajurkar, 2006).

Tabela 1. Comparação entre os processos de microfabricação.

(+) Bom, (o) Neutro e (-) Ruim

Processos	Complexidade Geométrica	Diversidade de Materiais	Prototipagem	Produção em Massa	Qualidade Superficial	Acessibilidade Econômica
Aditivos e Corrosivos	+	-	+	o	o	+
Litográficos	-	-	-	+	+	-
Eletrofísicos e químicos	o	+	+	-	o	o
Mecânicos	+	o	+	o	+	+
Moldagem	o	o	-	+	o	o
Feixe de Energia	o	+	+	-	o	o



Os Processos:

ler o artigo: MICROFABRICAÇÃO - ESTUDO DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE MICROCOMPONENTES.pdf

1. Processos Aditivos e Subtrativos:

1.1. Processos de Deposição:

1.1.1. Oxidação Térmica

1.1.2. Deposição Química

1.1.3. Deposição Física: Evaporação Térmica; Evaporação Térmica por Feixe de Elétrons; Deposição Sputter.

1.2. Processos de Corrosão:

1.2.1. Corrosão Úmida

1.2.2. Corrosão Sêca

2. Processos Litográficos:

2.1. Fotolitografia

2.2. Litografia por UV Extremo

2.3. Litografia por Feixe de Partículas: Feixes de Elétrons (EBL); Feixe de Íons.

2.4. Litografia por Raio-X

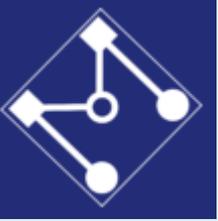
2.5. Microestereolitografia

2.6. Polimerização Multifotônica

3. Processos Eletro-Físicos e Químicos:

3.1. Microeletroerosão (EDM)

3.2. Microfabricação Ultrassônica



Os Processos:

4. Processos Mecânicos:

4.1. Microfresamento

4.2. Microtorneamento

4.3. Microfuração

5. Processos de Moldagem:

5.1. Moldagem por Transferência de Resina

5.2. Microinjeção

5.3. Microestampagem

6. Processo por Feixes de Energia:

6.1. Ablação Laser

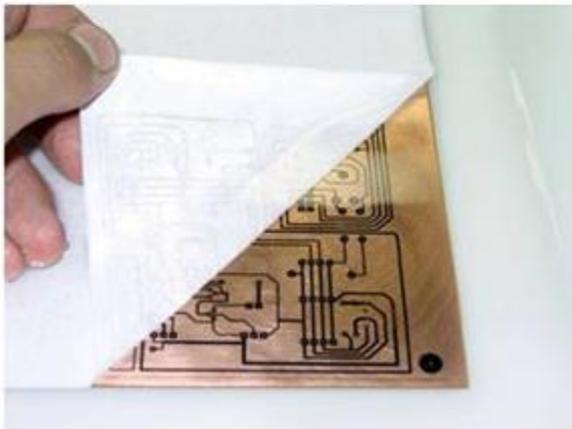
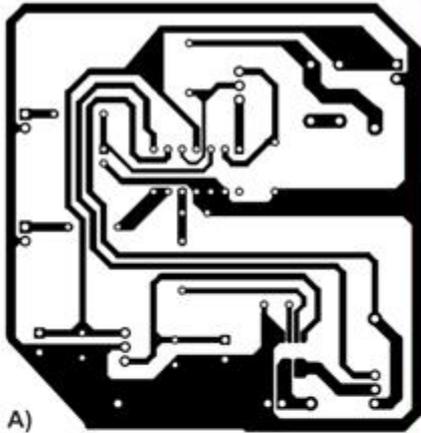
7. Aplicações de Técnicas Conjuntas:

7.1. **LIGA**: litografia por raio X (x-ray Litographie), galvanização (Galvanoformung), e moldagem (Abformtechnik)

7.2. **Microfabricação de Superfície e de Volume**

7.3. **Processo UPSAMS**: Fabricação Ultraprecisa para Microsistemas Auto-montados

Placa de Circuito Impresso:

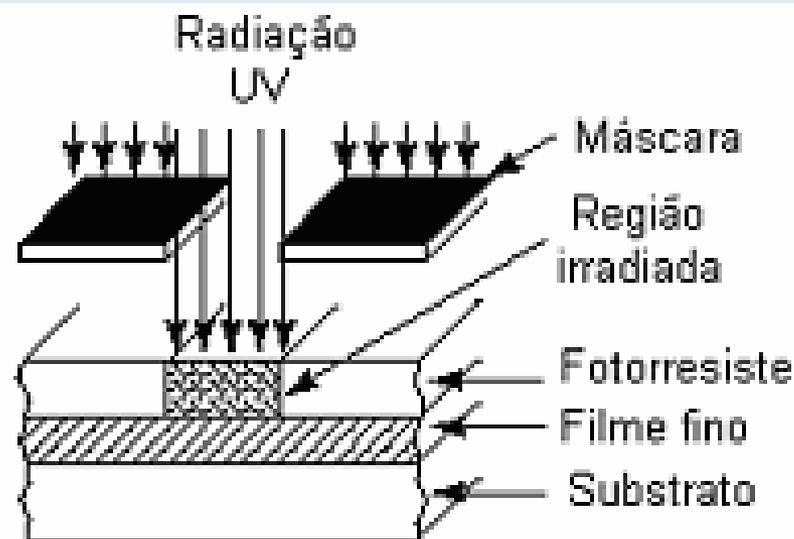


Transferência de padrão



Corrosão

Técnica do Fotorresiste:





Tipos de Litografia:

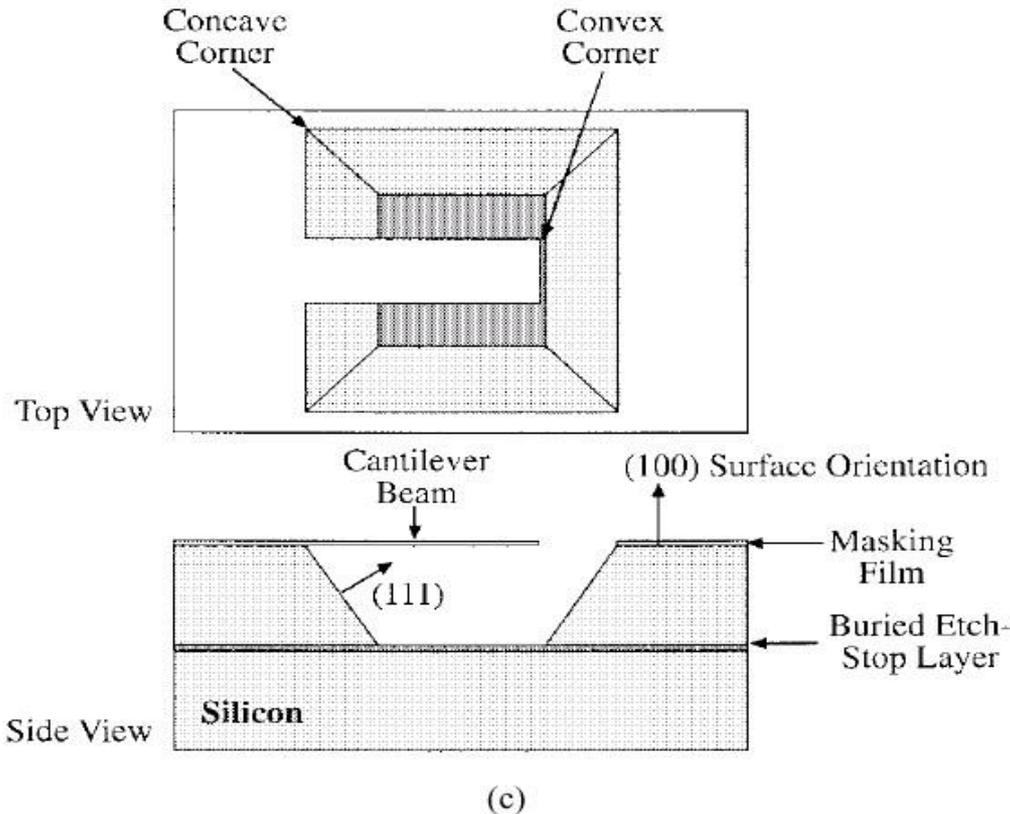
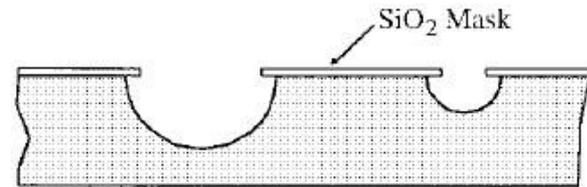
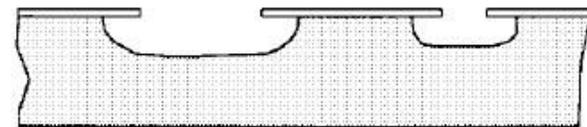


Fig. 1. Illustration of possible bulk-micromachined structures. (a) Rounded, isotropically etched pits in a silicon substrate. (b) Pyramidal pits etched into (100) and (110) silicon using anisotropic wet etchants, bounded by (111) crystal planes. (c) A pyramidal pit etched down to a buried etch-stop layer in (100) silicon, with an undercut cantilever beam.

ISOTROPIC WET ETCHING: AGITATION

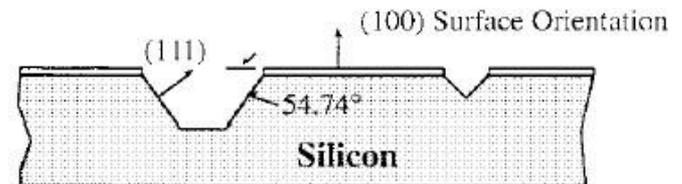


ISOTROPIC WET ETCHING: NO AGITATION

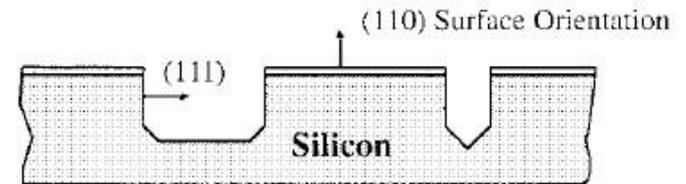


(a)

ANISOTROPIC WET ETCHING: (100) SURFACE



ANISOTROPIC WET ETCHING: (110) SURFACE



(b)

Tipos de Litografia:

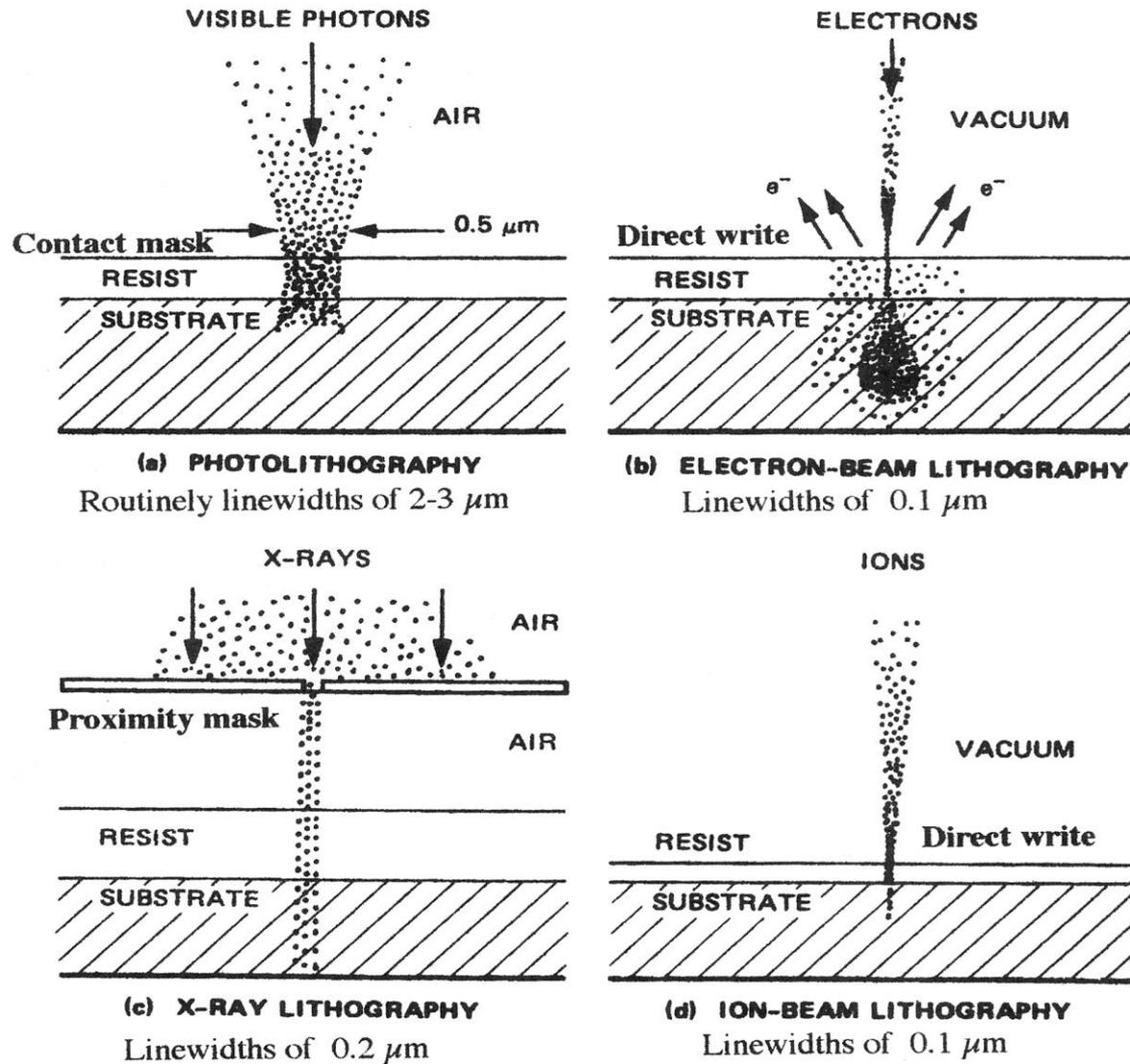
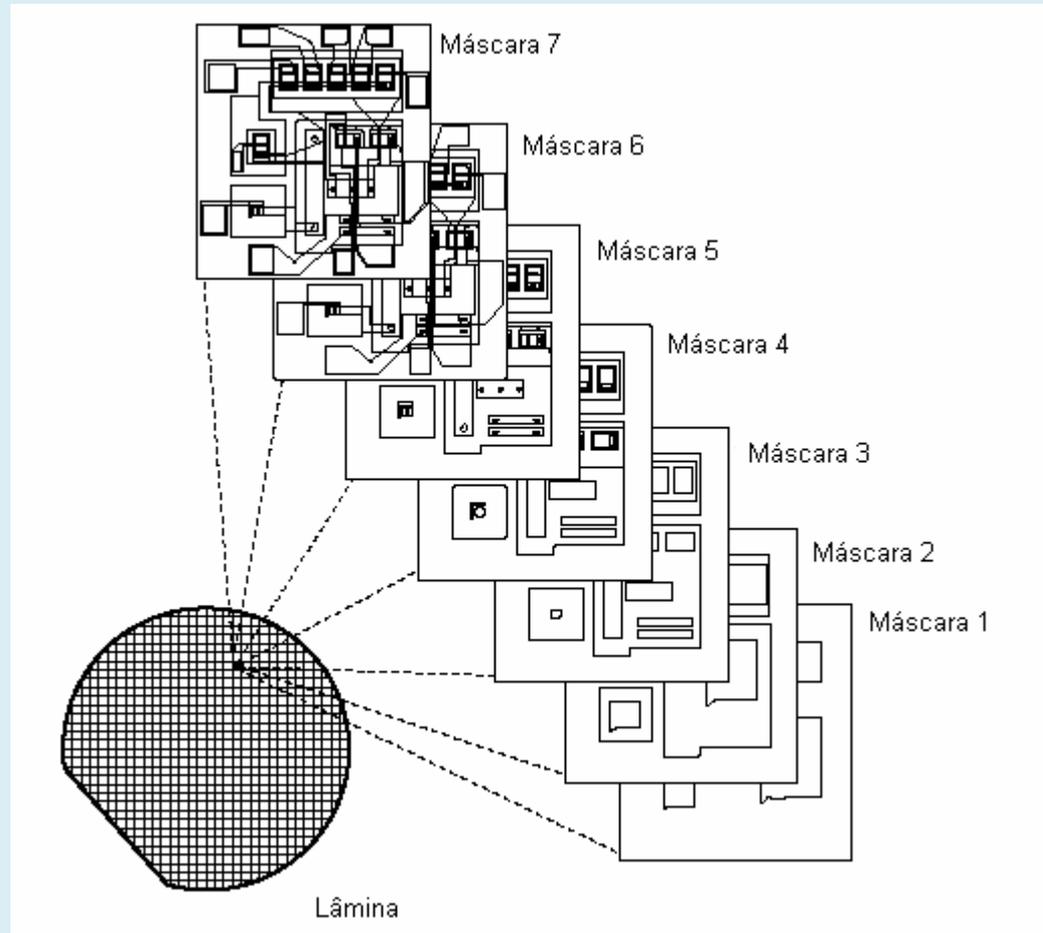
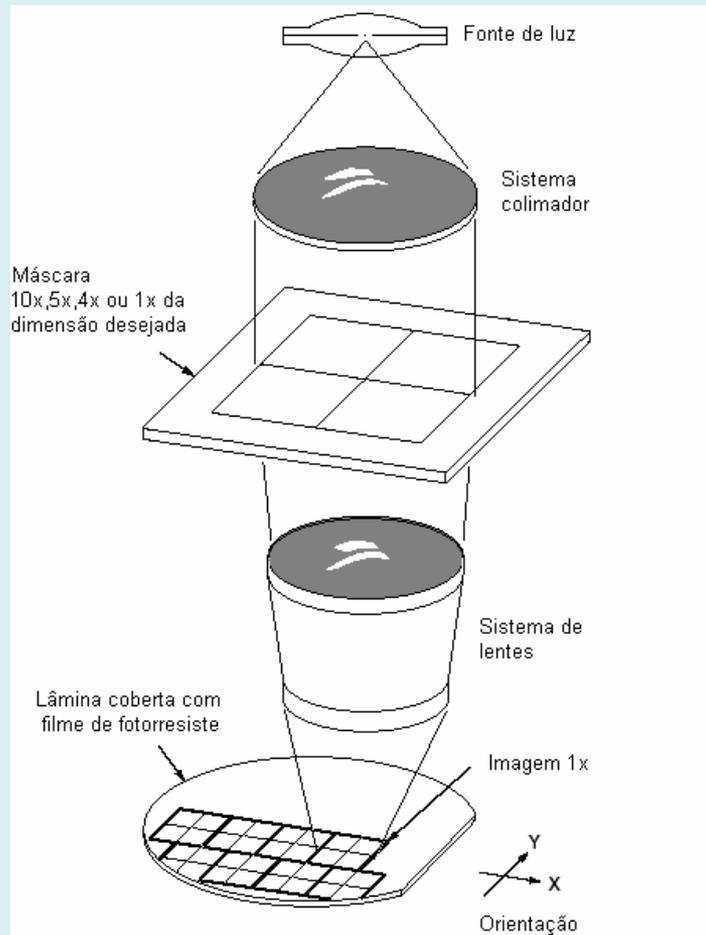


Figure 1.27 A comparison of photolithography, electron-beam, ion-beam, and X-ray lithography. (From Brodie, I. and J. J. Muray, *The Physics of Microfabrication*, Plenum Press, New York, 1982. With permission.)

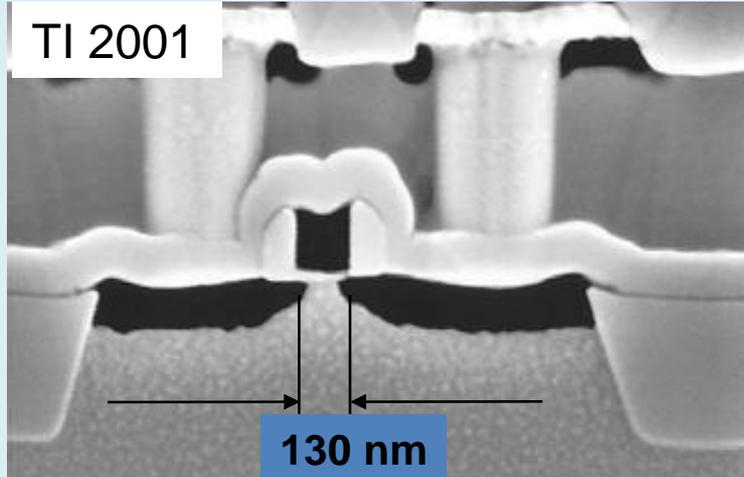
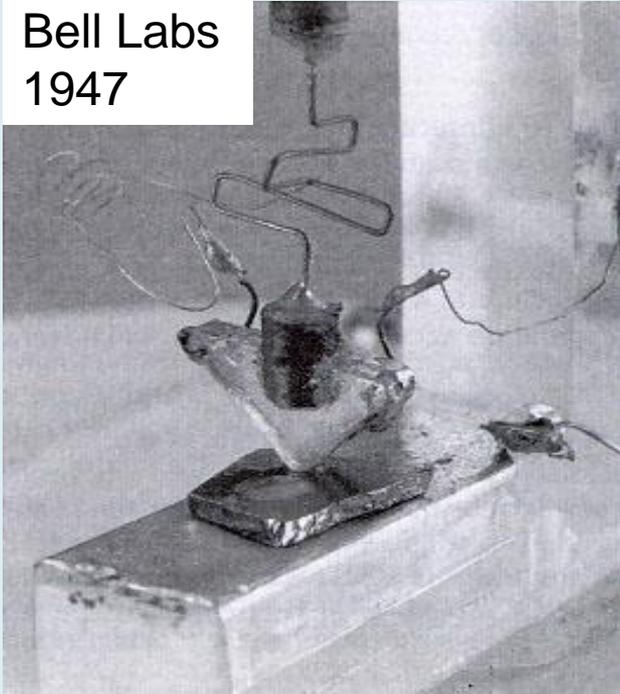
Técnica do Fotorresiste:



Evolução Tecnológica na Eletrônica:



Bell Labs
1947



90 nm 2004

65 nm 2006

45 nm 2008

32 nm 2010

22 nm 2014

14 nm 2016

7 nm 2018

Eletrônica & Computação

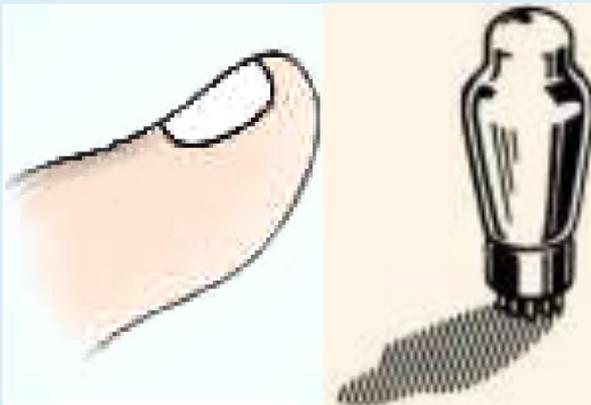
Chip eletrônico

Pentium IV ~ 42 Milhões

Core 2 Duo ~ 300 Milhões

i7 Octa-Core ~ 2,6 Bilhões

Xeon E5-2600 ~ 7,2 Bilhões





Exemplos de Sistemas MicroEletroMecânicos - MEMs:

Sensors Trends for Handsets





O que é Nanociência & Nanotecnologia?

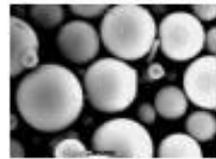
- **Nanômetro (nm):** é uma unidade de medida que corresponde à bilionésima (10^{-9}) parte do metro.
- **Nanociência:** estudo de materiais e fenômenos que ocorrem na escala entre 0,1 e 200 nm.
- **Nanotecnologia:** refere-se aos meios que permitem a fabricação, manipulação e usos de materiais e fenômenos que ocorrem na escala entre 0,1 a 200 nm

The Scale of Things – Nanometers and More

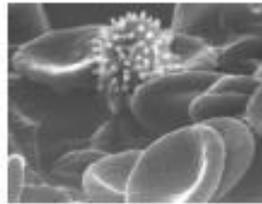
Things Natural



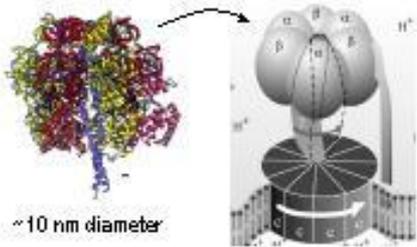
Ant
~ 5 mm



Fly ash
~ 10-20 μm

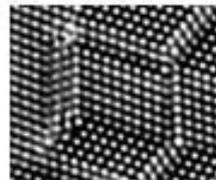


Red blood cells with white cell
~ 2-5 μm



~ 10 nm diameter

ATP synthase



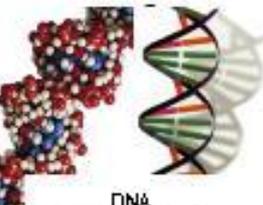
Atoms of silicon
spacing ~ tenths of nm



Dust mite
~ 200 μm

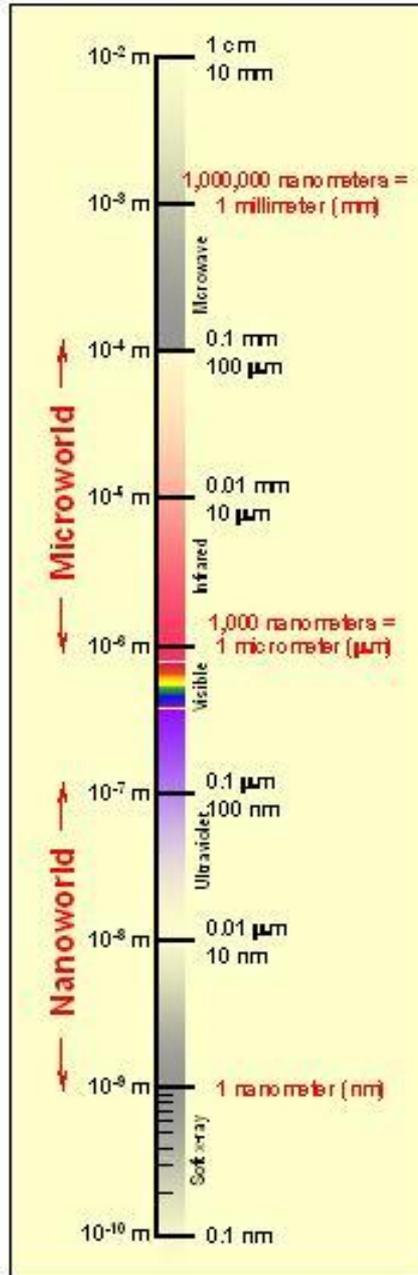


Human hair
~ 60-120 μm wide



DNA

~ 2-12 nm diameter



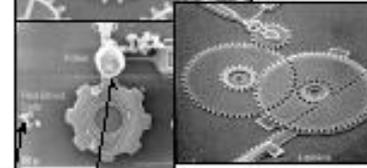
Things Manmade



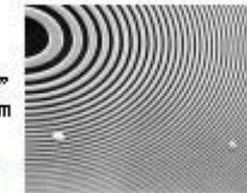
Head of a pin
1-2 mm



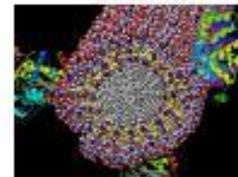
Micro Electro Mechanical (MEMS) devices
10 - 100 μm wide



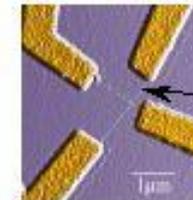
Pollen grain
Red blood cells



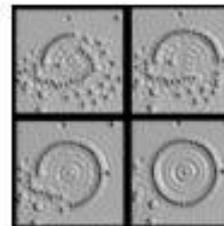
Zone plate x-ray "lens"
Outer ring spacing ~ 35 nm



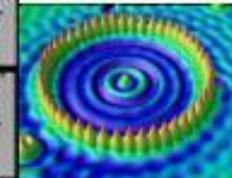
Self-assembled,
Nature-inspired structure
Many 10s of nm



Nanotube electrode

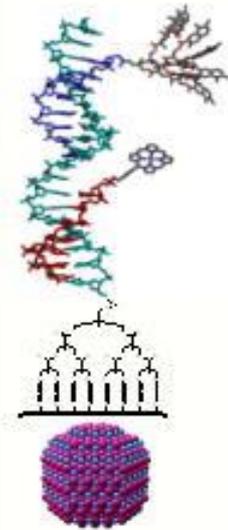


Quantum corral of 48 iron atoms on copper surface
positioned one at a time with an STM tip
Corral diameter 14 nm



Carbon nanotube
~ 1.3 nm diameter

The Challenge



Fabricate and combine nanoscale building blocks to make useful devices, e.g., a photosynthetic reaction center with integral semiconductor storage.



Campos de Aplicações Hoje:

- **Indústria automobilística e aeronáutica:** Materiais mais leves, pneus mais duráveis, plásticos não inflamáveis e mais baratos, etc.
- **Indústria eletrônica e de comunicações:** Armazenamento de dados, telas planas, aumento na velocidade de processamento, etc.
- **Indústria química e de materiais:** Catalisadores mais eficientes, ferramentas de corte mais duras, fluidos magnéticos inteligentes, etc.
- **Indústria farmacêutica, biotecnológica e biomédica:** Novos medicamentos baseados em nanoestruturas, kits de auto-diagnóstico, materiais para regeneração de ossos e tecidos, etc.
- **Setor de fabricação:** Novos microscópios e instrumentos de medida, ferramentas para manipular a matéria a nível atômico, bioestruturas, etc.
- **Setor energético:** Novos tipos de bateria, fotossíntese artificial, economia de energia ao utilizar materiais mais leves e circuitos menores, etc.
- **Meio-ambiente:** Membranas seletivas, para remover contaminantes ou sal da água, novas possibilidades de reciclagem, etc.
- **Defesa:** Detetores de agentes químicos e orgânicos, circuitos eletrônicos mais eficientes, sistemas de observação miniaturizados, tecidos mais leves, etc.



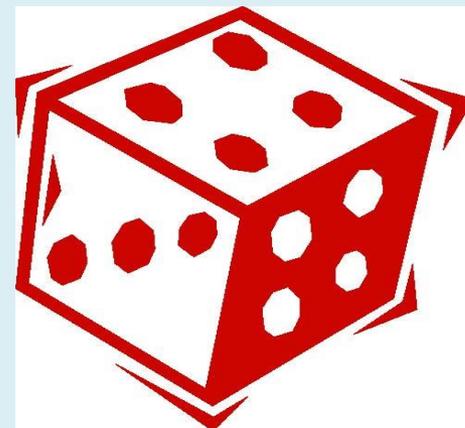
Estima-se que em 2019 o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados em nanotecnologia superou 4 trilhões de dólares.



Porque a Nanotecnologia é tão importante?

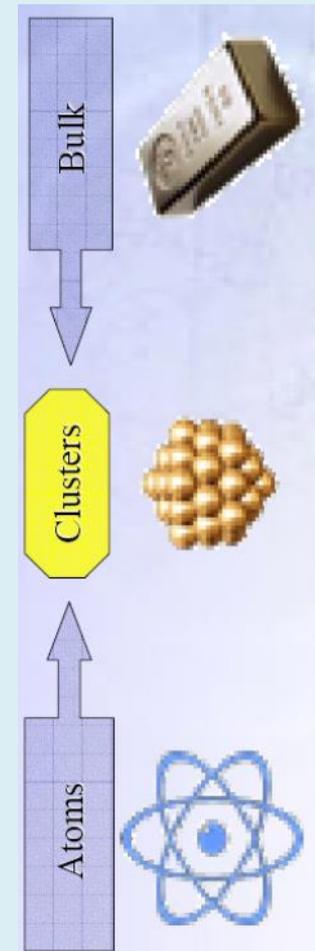
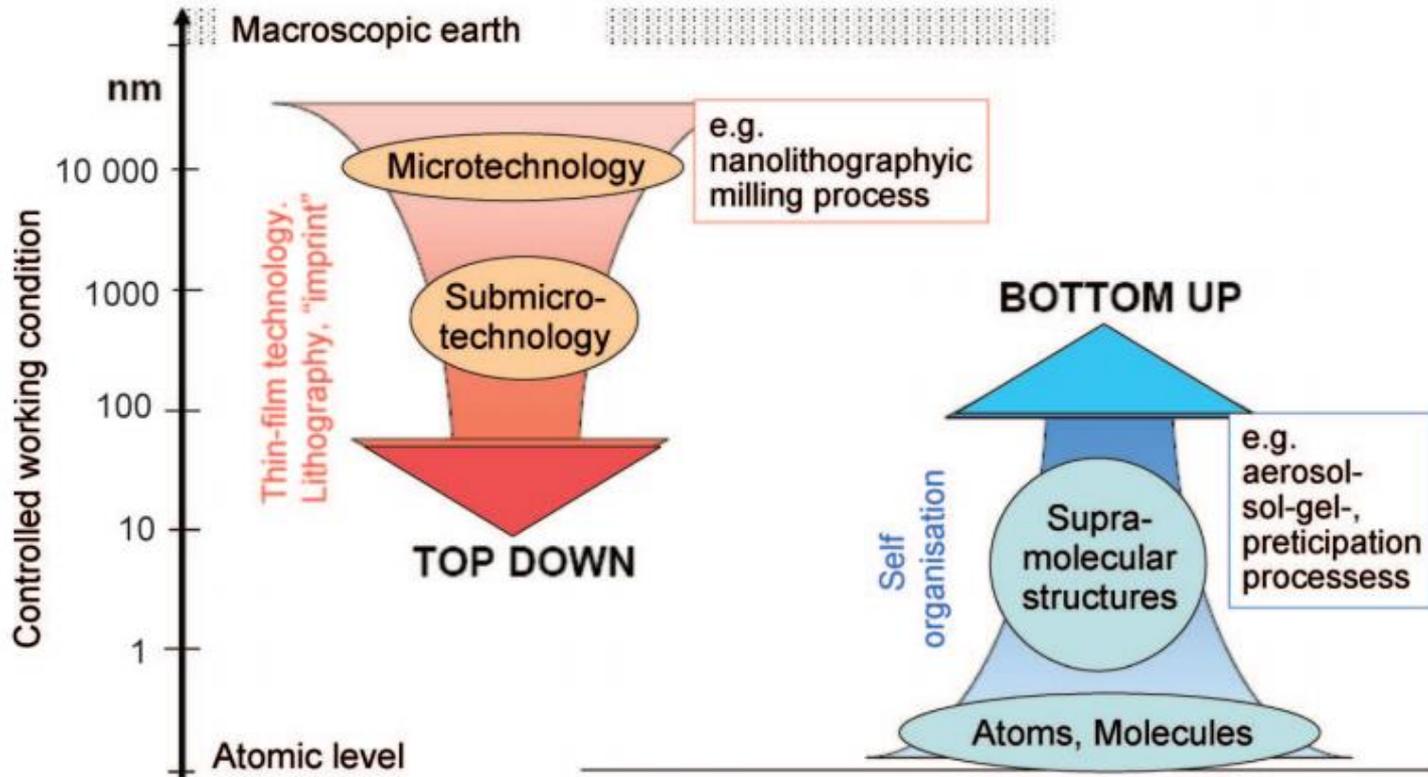
Tentem este

eXercício:



- Quantas faces tem um cubo?
- Se um lado tiver 1 m, qual é a superfície total do cubo?
- Se cortarem o cubo três vezes (vertical, horizontal e transversalmente), qual é a superfície total de todos os cubos?
- Para um mesmo objeto (massa), subdividido em pequenas partículas, **menor dimensão significa maior área superficial** → **maior reatividade**, é por isso que o açúcar e o sal refinado dissolve mais rápido na água que o cristalizado.

Paradigmas da Nano Fabricação: Top-down & Botton-up



- Técnicas de miniaturização utilizadas na micro/nano fabricação:
- Auto-montagem
 - Auto-duplicação
- *Litografia: lasers, luz sincrotron, raios-X, feixe de elétrons



Barreiras a vencer

- Um problema prático da nanotecnologia resulta do próprio tamanho dos átomos. Se conseguirmos manipular os átomos, um a um, a fabricação de um objeto em nossa escala não nos tomaria muito tempo?
- Ex. Quanto tempo levaria para construir uma moeda de 10 centavos, juntando um milhão de átomos por segundo?

Considerando que uma moeda contém aproximadamente quatrocentos mil bilhões de bilhões de átomos (4×10^{23} , ou seja: 4 seguido de 23 zeros!). → R. **Mais de 13 bilhões de anos!**

Enfim, mesmo que esses problemas sejam ultrapassados, é preciso estabelecer um programa de pesquisa que permita aceder a essa tecnologia.



Solução está na natureza?

- Não obstante todos esses problemas, os campos de aplicação dos equipamentos para nanotecnologia estão em grande desenvolvimento. Diversas empresas foram fundadas para fabricar e vender tais equipamentos
- Enfim, para terminar com a questão da viabilidade da nanotecnologia, pode-se observar que nós somos a **prova** de que a nanotecnologia é possível!
- De fato, os seres vivos são constituídos de verdadeiras máquinas moleculares (DNA, RNA, ribossomos, etc.), que funcionam em escala atômica e coordenam, de maneira extremamente precisa, os átomos e as moléculas que constituem os seres vivos... e, diga-se de passagem, com muito mais sucesso!



Imitando a vida

- evolução natural igualmente resolveu o problema da criação de seres com o nosso tamanho, átomo por átomo, em um tempo bastante razoável! Isto feito de uma maneira que será fácil reproduzir em nossas nanomáquinas, ou seja: o crescimento geométrico. No momento em que a primeira célula do futuro embrião for criada, ela se duplica; em seguida, as duas células então formadas, também se duplicam e, assim por diante.
- A fabricação da moeda que levaria 13 bilhões de anos para se formar átomo por átomo, se fosse fabricada dessa nova maneira, ou seja: através de uma nanomáquina se duplicando, seriam necessários menos de dois minutos para se criar uma moeda inteira!
- **Um dos pontos fundamentais do domínio da nanotecnologia é, portanto, a criação de uma máquina, de tamanho molecular, capaz de duplicar-se a si mesma.**



Evolução dos Processos e Métodos Aplicados a Nanotecnologia

Os processamentos utilizados na área de nanotecnologia se beneficiam de uma formação interdisciplinar, cujos tópicos essenciais envolvem:

- Natureza das ligações químicas;
- Forças intermoleculares: Van der Waals, ponte de hidrogênio, etc.
- Condução, semicondução, estrutura eletrônica de sólidos, magnetismo;
- Macromoléculas: síntese, estatística, entrelaçamento, dinâmica;
- Volume livre e correspondência temperatura-tempo;
- Obtenção de partículas e crescimento de cristais: controle de tamanho e morfologia;
- Estabilidade coloidal, interações entre superfícies;
- Adesão e coesão;
- Viscoelasticidade, Fratura de sólidos e defeitos de superfície.



Para Cada Aplicação, uma Nanotecnologia Especifica

Campo dos Materiais:

- Nanopós, nanofios e nanofilmes

Nano-Eletrônica

- Eletro-Ópticos
- Fotografia
- Conexões Eletrônicas
- Maquinas Moleculares
- Filtros Ópticos

Área Química:

- Catalises
- Sensores Químicos
- Nano-Reatores
- Suspensão, colóides, sol-gel

Área Biológica:

- Bio-Sensores
- "Drug Delivery"
- Medicamentos
- Microscopia analítica



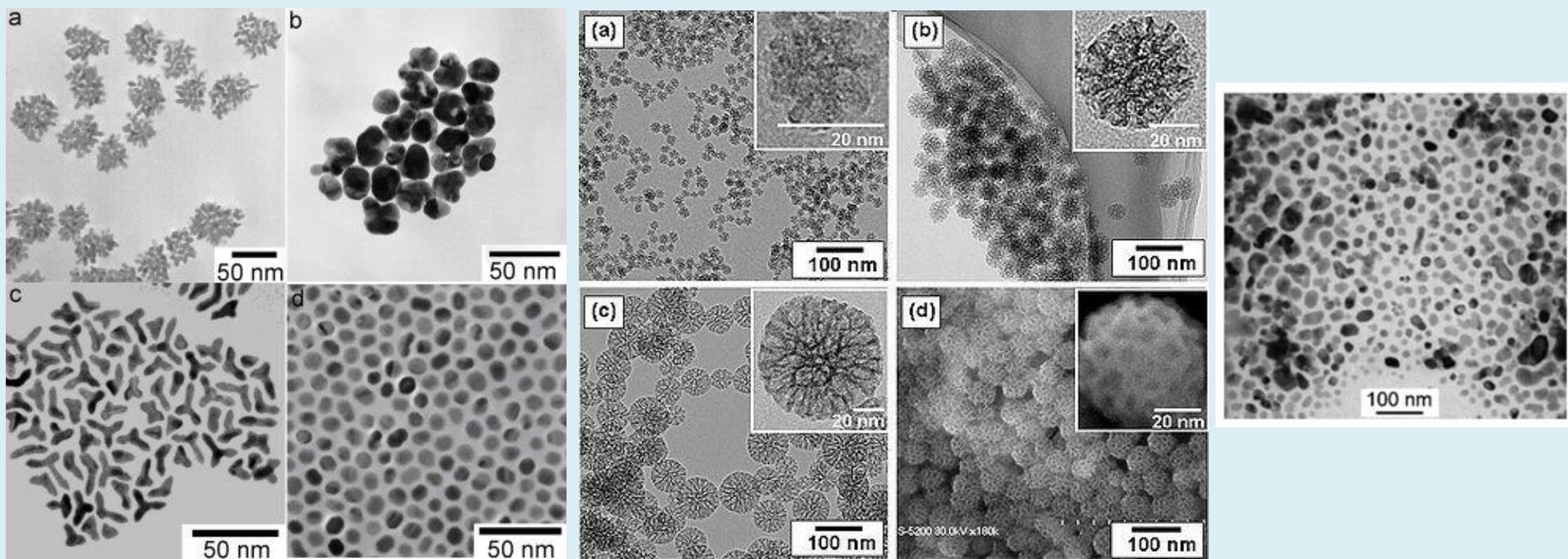
Classificação dos Nanomateriais

Classificação	Exemplos
<p>Dimensões:</p> <ul style="list-style-type: none"># 3 dimensões < 100nm# 2 dimensões < 100nm# 1 dimensão < 100nm	<p>Partículas, pontos quânticos, nanorobôs, etc.</p> <p>Tubos, fibras, fitas, etc.</p> <p>Filmes, “coatings”, multicamadas, flocos, etc.</p>
<p>Composição de Fases:</p> <ul style="list-style-type: none"># sólidos de fase simples# sólidos multifásicos# sistemas multifásicos	<p>Cristalitos, partículas amorfas, camadas, etc.</p> <p>Compósitos, partículas recobertas, etc.</p> <p>Colóides, aerogels, ferrofluidos, etc</p>
<p>Processo de Fabricação:</p> <ul style="list-style-type: none"># reação na fase vapor# reação na fase líquida# processamento mecânico	<p>Síntese em chama, condensação, CVD, etc.</p> <p>Sol-gel, precipitação, proc. Hidrotérmico, etc.</p> <p>Moagem, deformação plástica, etc.</p>



Obtenção de Nanopartículas

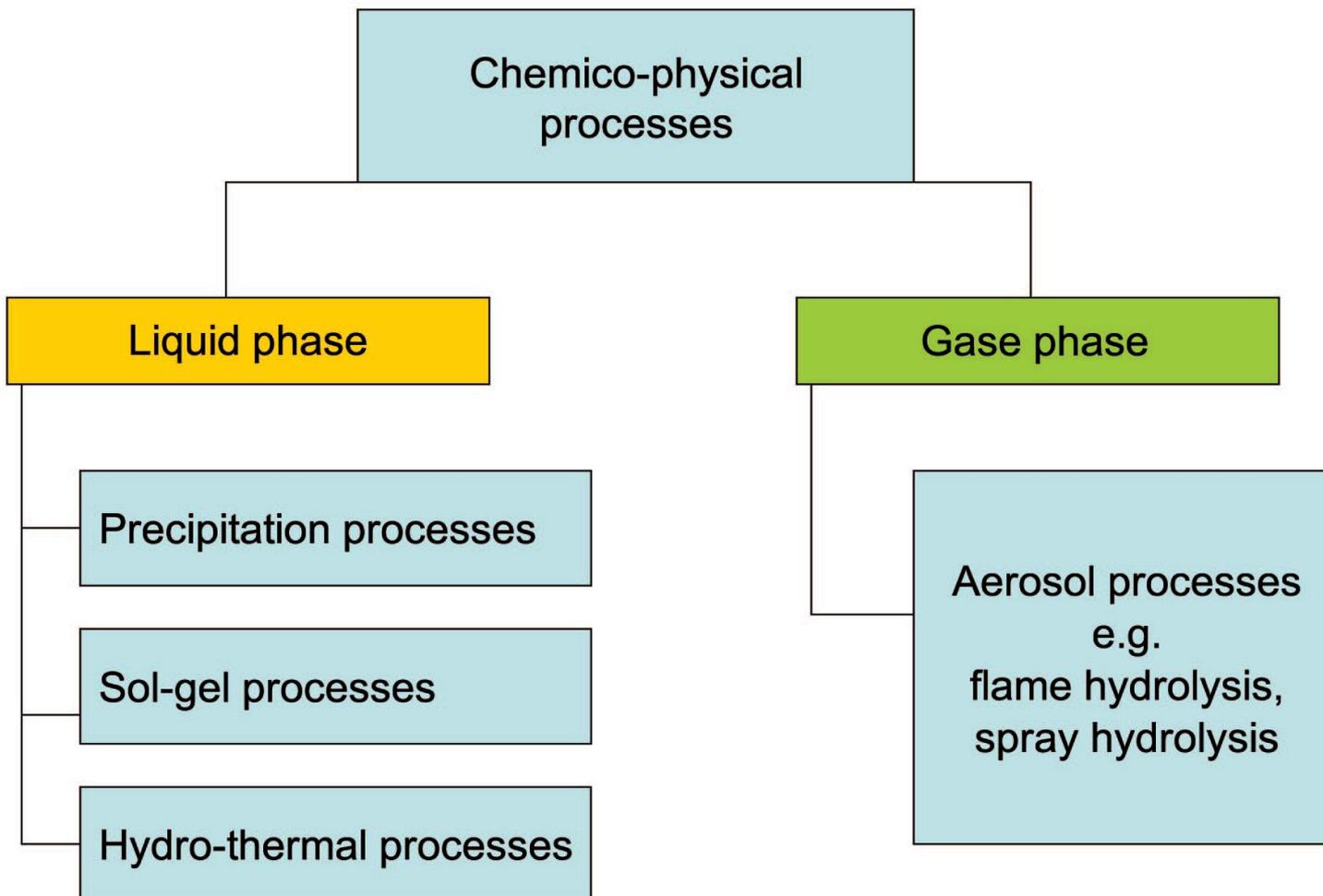
- Processamento mecânico (moagem a seco e a úmido).
- Sínteses químicas a partir de soluções (secagem por sprays para obtenção de nanopartículas, maresia, etc.);
- Processamento Sol-gel (ex. dendrimeros);





Obtenção de Nanopartículas

- Sínteses químicas a partir de soluções





Obtenção de Nanopartículas

Agglomerates, crystals



µm

Germes, nanoparticles



nm

Atoms, molecules



Å



Fundamental Research on Ceramic Nanoparticles Nanoparticle Production

Wendelin J. Stark (✉), Frank O. Ernst (✉), Jan-Dierck Grunwaldt (✉), Stefan Hannemann (✉), Cornelis Schreuders (✉), Reto Strobel (✉), Karsten Wegner (✉), Alfons Bäker (✉), Marc Leparoux (✉), Sotiris E. Pratsinis (✉)

✉Laboratory of Technical Chemistry, ETH Zürich, CH-8093 Zürich, Switzerland

✉Thermal Spraying Laboratory, EMPA Thun, CH-3602 Thun, Switzerland

✉Particle Technology Laboratory, ETH Zürich, CH-8092 Zürich, Switzerland

Further information: Karsten Wegner (✉) (Project Manager) karsten.wegner@ethz.ch

Objective

This study on "Nanoparticle Production" is part of the CTI-funded research project "Fundamental Research on Ceramic Nanoparticles". This interdisciplinary cluster involves the groups of Profs. Bäker, Gauckler, Kouroussakos and Pratsinis at ETH Zürich and the group of Dr. Rohy at EMPA Thun. Apart from the "Production of Nanoparticles", the research cluster investigates the "Understanding of Nanoparticle Formation", "Processing of Nanoparticles" and "Nanoparticle Applications".

Here, the focus is on the **synthesis of functional nanoparticles by gas-phase processes**. Gas-phase "dry" technology offers a fast and sustainable way to make nanoparticles of high purity and with good thermal stability. Process chains are much shorter than in wet-phase synthesis. For instance, the addition of surfactants and precipitation agents, solid-liquid separation, washing, waste water treatment, drying, calcination or milling are usually not necessary in gas-phase processes.

Flame, flame spray and plasma reactors are employed here to produce nanoparticles of oxides, metals, non-oxides and composite materials. The research focus is on the influence of process parameters and quenching techniques on product nanoparticle properties. Simultaneous synthesis and coating of nanoparticles in a one-step process is investigated also. Process scale-up is studied for **production rates covering a range from 1 g/h to 1 kg/h** of nanoparticles.

Flame Synthesis

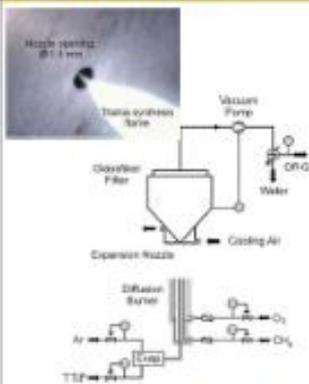


Fig. 1: Set-up for flame synthesis of nanoparticles. Flame quenching with a nozzle results in very small (below 10 nm) particles of low aggregation.

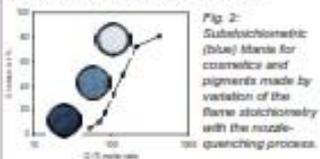


Fig. 2: Substoichiometric (blue) Mn₂O₃ for cosmetics and pigments made by variation of the flame stoichiometry with the nozzle-quenching process.

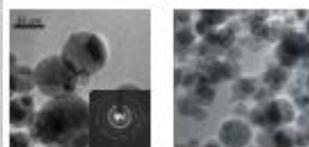


Fig. 3: Various-coated titanate DeNO_x catalysts (left) and silica-coated titanate (right) for pigments or UV-filters made by co-introduction of precursors into the flame.

Flame Spray Synthesis

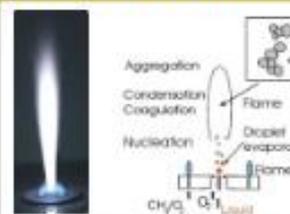


Fig. 4: Flame spray synthesis uses liquid precursors to manufacture nanoparticles of most metal oxides and noble metals.

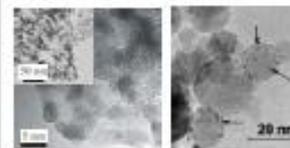


Fig. 5: ZnO quantum dots encapsulated in a SiO₂ matrix (left) for application as UV-protecting nanocomposites. Platinum clusters on Al₂O₃ nanoparticles (right) to catalyze enantioselective hydrogenations.

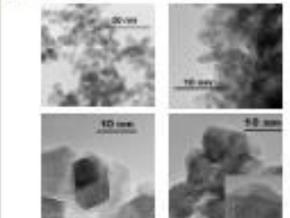


Fig. 6: Flame-made automotive exhaust cerium-oxide catalysts (left). A comparison with conventionally wet-phase prepared material (right) reveals a more open structure, high crystallinity and enhanced thermal stability. This development has resulted in two patents on the dry technology.

Plasma Synthesis

At EMPA-Thun an inductively coupled plasma (ICP) process is being used to synthesize nanoparticles. The plasma synthesis can be carried out in an inert atmosphere. Therefore, pure metals or non-oxides can be manufactured that are not available from flame synthesis.



Fig. 7: Ar/H₂ plasma with CH₄ as reactive gas. The tungsten carbide (WC) powder precursor is injected axially in the plasma torch and goes through the core of the plasma.

The high energy of the plasma enables the full vaporization of high refractory materials: WC for example has a boiling point of 6000°C.

Within this project the influence of the process parameters on the nanoparticle formation are explored like plasma gas (flow rates and composition), working pressure, precursor (size and composition) and quenching procedure (nature, rate and position).

Furthermore the influence of addition of reactive gases on the formation and the chemistry of nanoparticles is investigated. Tungsten carbide (WC) has been chosen as first model compound, but SiC is investigated also.

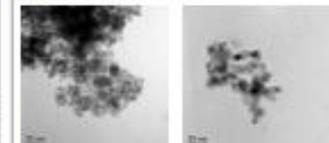
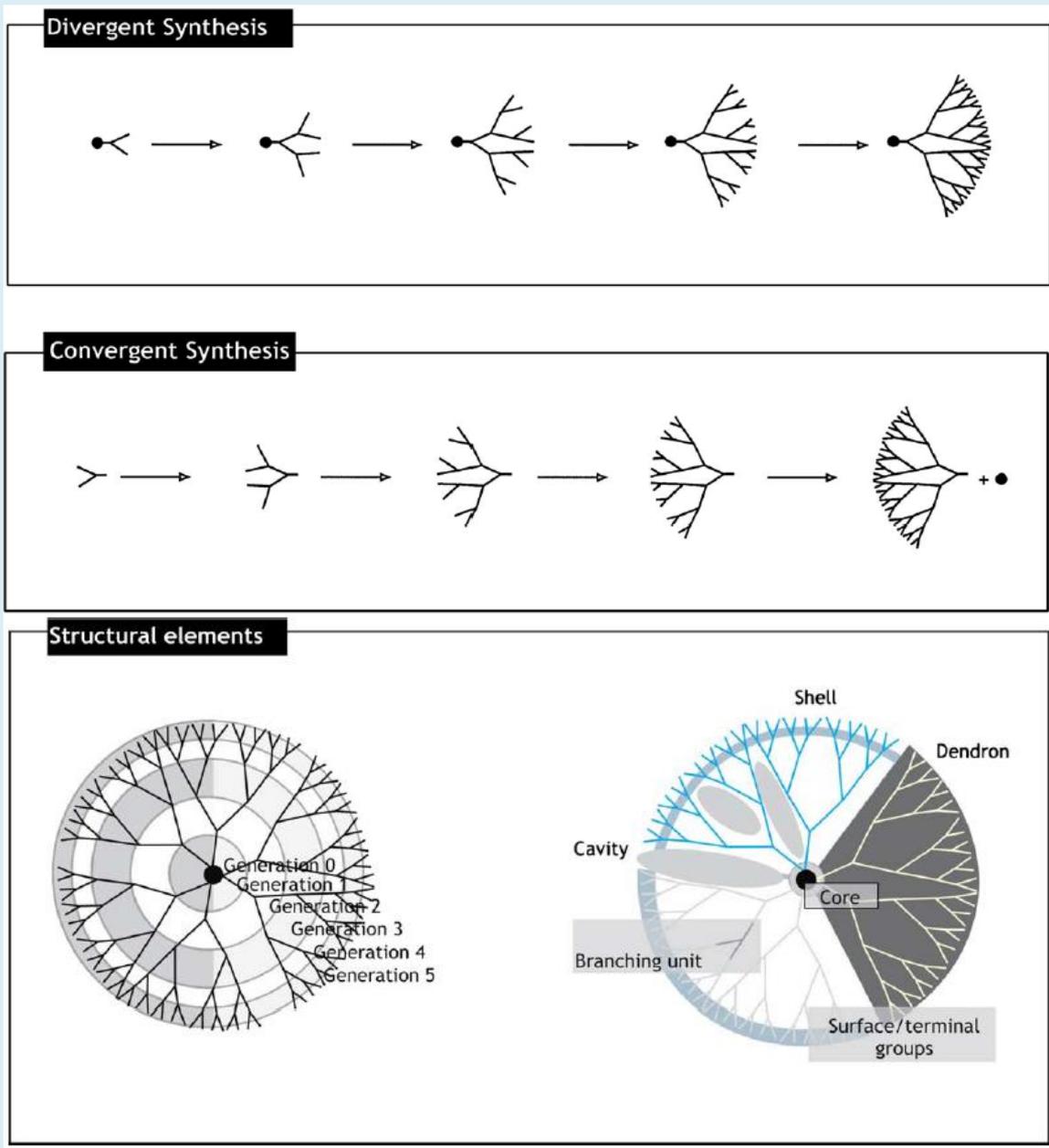


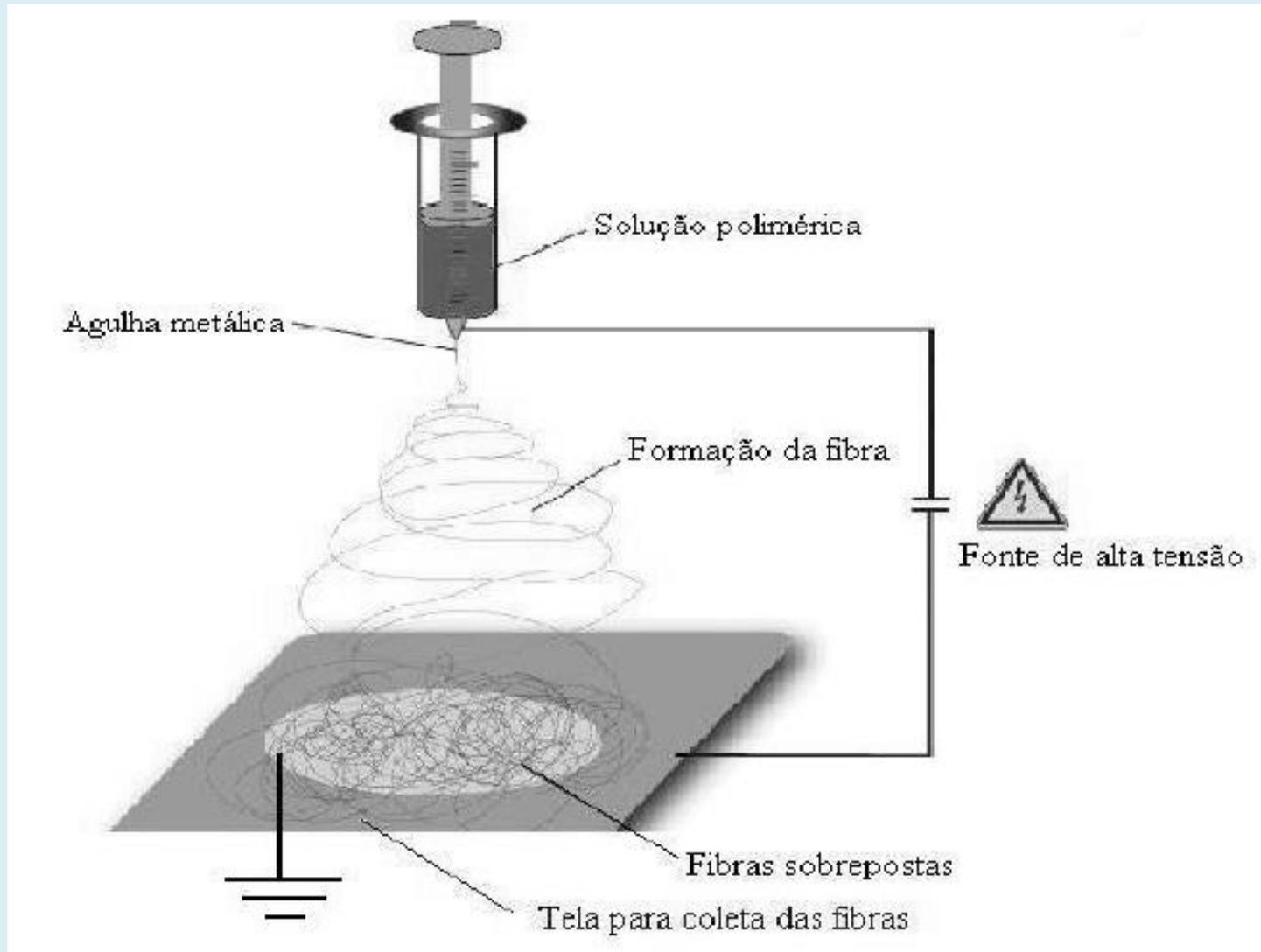
Fig. 8: TEM pictures of WC synthesized with the ICP-process (average particle size: 15-50 nm).



Representação de automontagem de dendrimeros

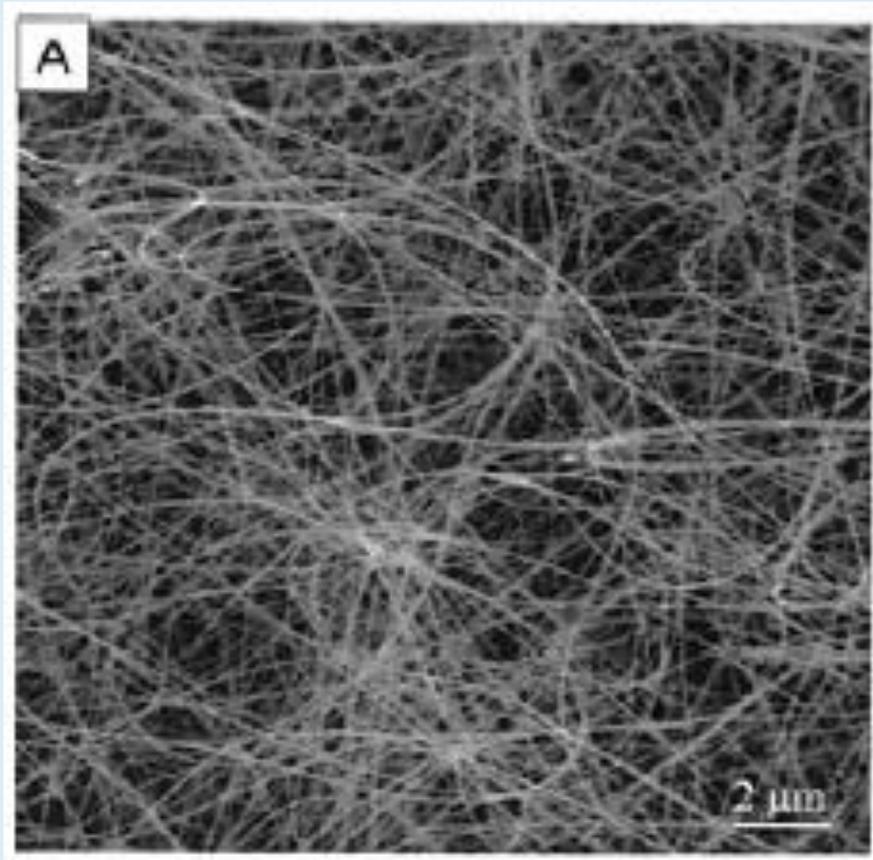


Nanofibras precursoras de PAN (poliacrilonitrila)





Nanofitas de Cerâmica Condutora

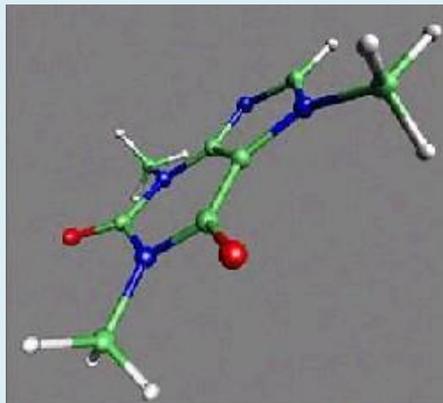


- Nanofitas de ZnO ultralongas obtidas por evaporação térmica de pó de ZnO a 1400°C.



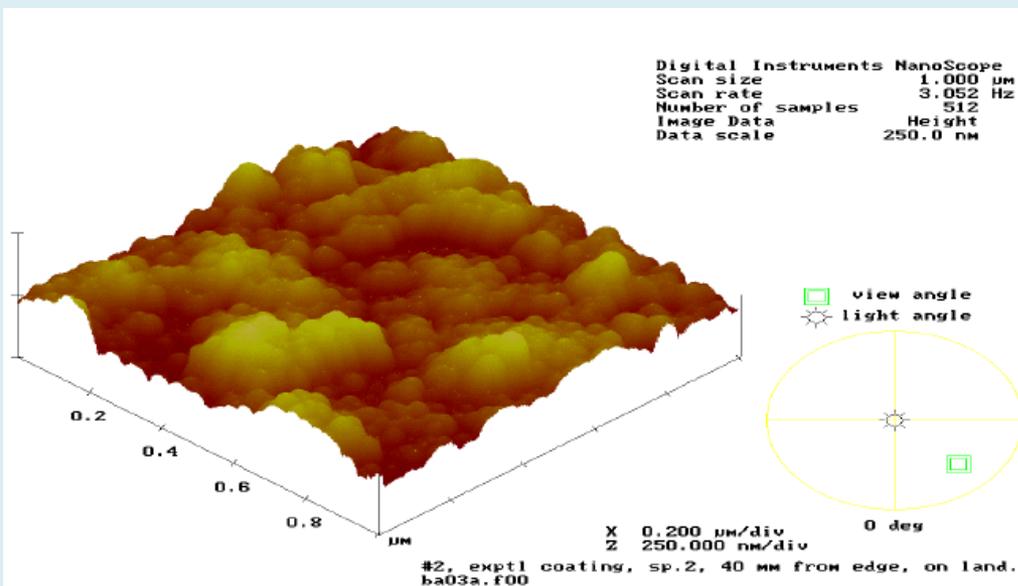
Obtenção de Nanofios

- Sínteses químicas a partir de soluções – formação de macromoléculas de morfologia linear (seguida de secagem por sprays para obtenção de nanofilamentos);
- Processamento físico-químico (ex. nanotubos de carbono);
- Transformação de Fases
(nucleação e crescimento de agulhas e dendritas).



Obtenção de Nanofilmes

- Sínteses químicas a partir de soluções (posterior secagem do solvente);
- Processamento por eletrodeposição;
- Implantação Química e/ou Física (CVD, PVD, Sputtering, Metalização, Implantação Iônica, etc.).



AFM (Atomic Force Microscopy)

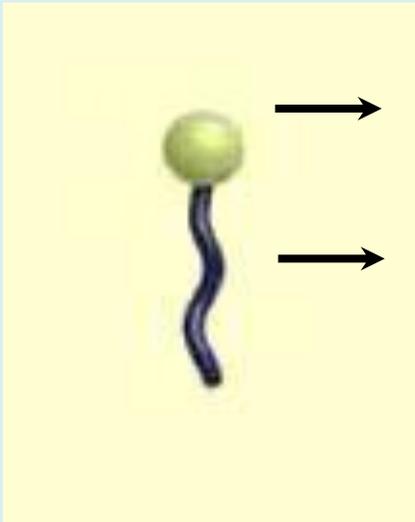
- ↪ Camada Fechada
- ↪ Recobrimento Amorfo
- ↪ Estrutura Nano



Fabricação de Filmes Nanoestruturados: Método de Langmuir-Blodgett

- Moléculas hidrofílicas → afinidade com a água
- Moléculas hidrofóbicas → rejeição a água
- Moléculas lipofílicas → afinidade com óleos
- Moléculas lipofóbicas → rejeição a óleos

Moléculas anfifílicas



Cabeça hidrofílica

Cauda hidrofóbica

Ex: sabão, detergente...

Automontagem:

Solução
A

Solução
Limpeza

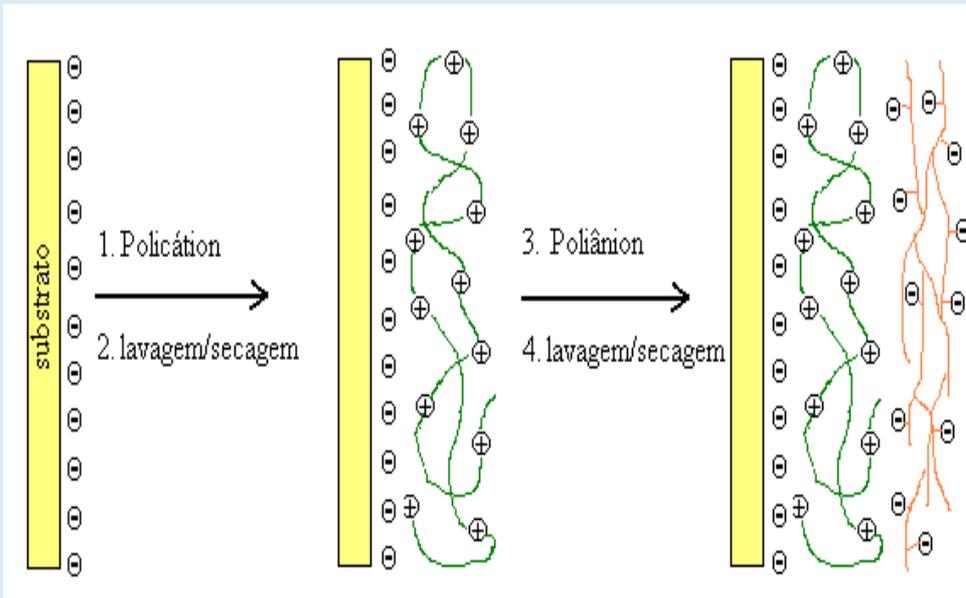
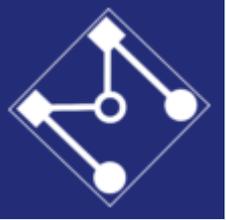
Solução
B

Solução
Limpeza

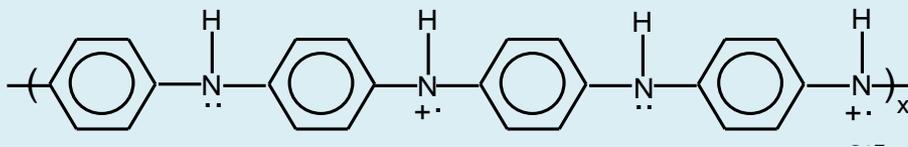


GEM - USP

Automontagem eletrostática:



Deposição de polímeros



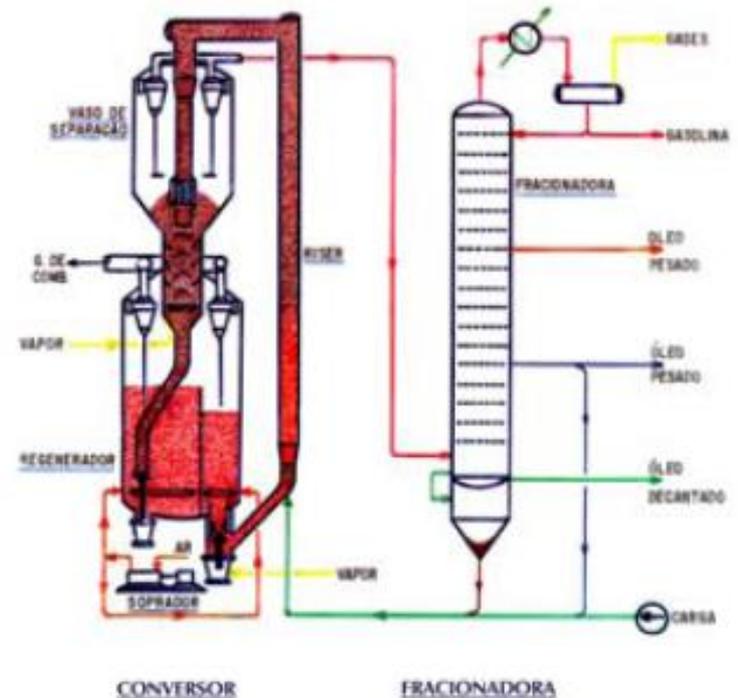
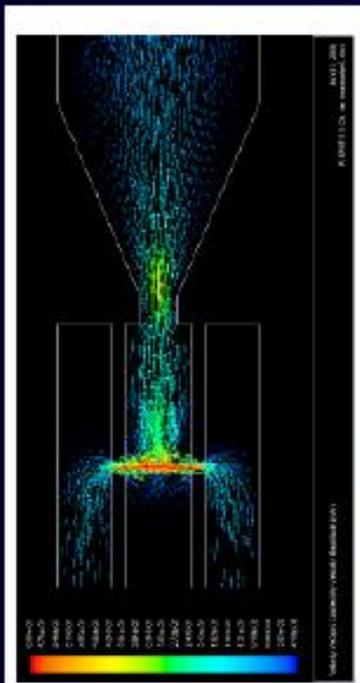
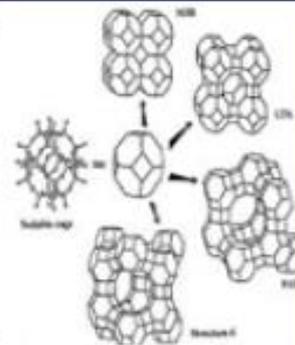
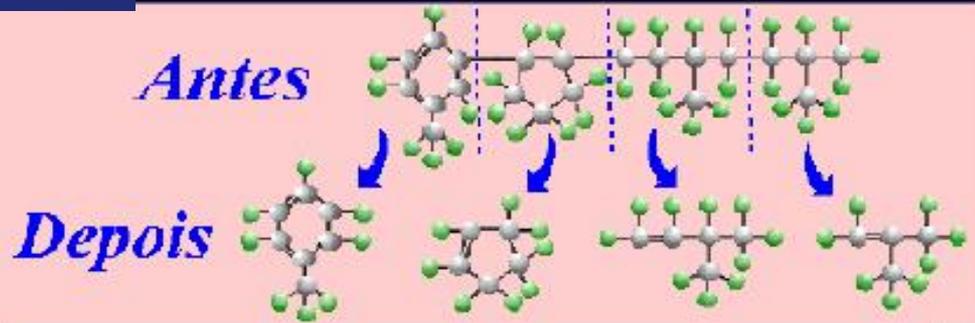
Polianilina dopada = policação

- Adsorção física de camadas de cerca de 0,5 nm.
- Vários substratos (vidro, quartzo, ouro, mica, PET).
- Camadas amorfas e há a interpenetração das camadas.
- Facilidades:
 - Menos sensível a partículas contaminantes.
 - Rápido.
 - Baixo custo.



REFINO

FCC – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO





Riscos???

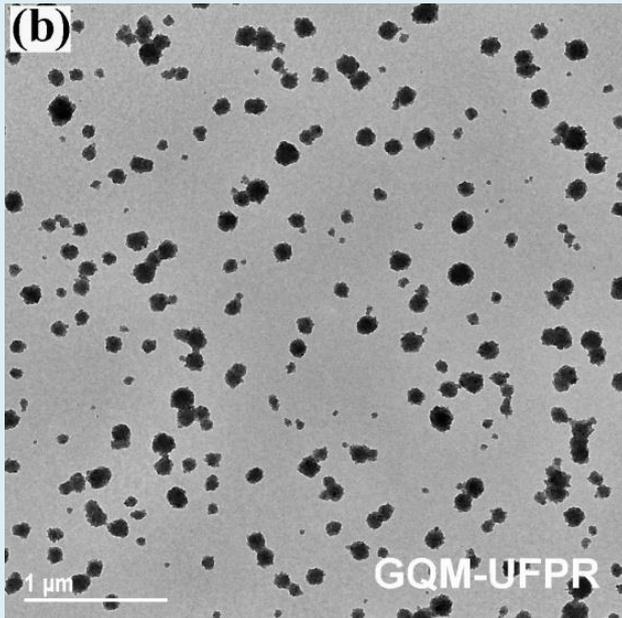
Ética???

- A nanobiotecnologia tem levado à produção de novos materiais e, como é bastante recente, os riscos para a saúde humana e para o ambiente ainda não estão suficientemente avaliados.
- Pertencendo a uma escala nanométrica, as partículas podem atravessar poros e se acumular em determinadas células. Não se tem idéia dos efeitos que uma longa permanência de partículas magnéticas ou outra nanopartícula pode causar dentro do organismo.



Riscos???

Ética???



Nanopó de óxido de
titânio utilizado em
protetores solar

