



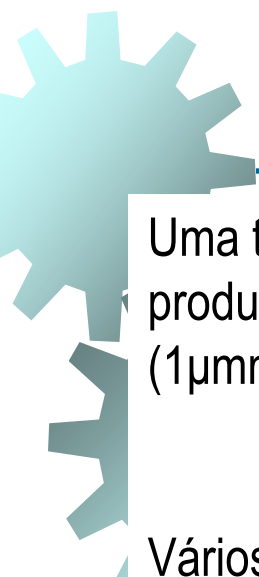
SEM0324 FABRICAÇÃO DE PRECISÃO

Mário Luiz Tronco
Renato Goulart Jazinevicius

Tecnologias de Microfabricação-Microeletrônica

- Microfabrication Technologies

Groover, M.P., Fundamentals of Modern Manufacturing. Wiley Publ., 5th Ed. USA, 1120p.
5th Edition



Uma tendência importante em projeto e fabricação é o crescimento do número de produtos e/ou componentes de produtos cujos tamanhos são medidos em mícrons ($1\mu\text{mm} = 10^{-3} \text{ mm} = 10^{-6} \text{ m}$).

Vários termos vem sendo aplicados a esses itens em miniatura.

O termo **sistemas microeletromecânicos** (MEMS) enfatiza a miniaturização de sistemas constituídos por componentes eletrônicos e mecânicos.



A palavra **micro-máquinas** às vezes é usada para esses dispositivos.

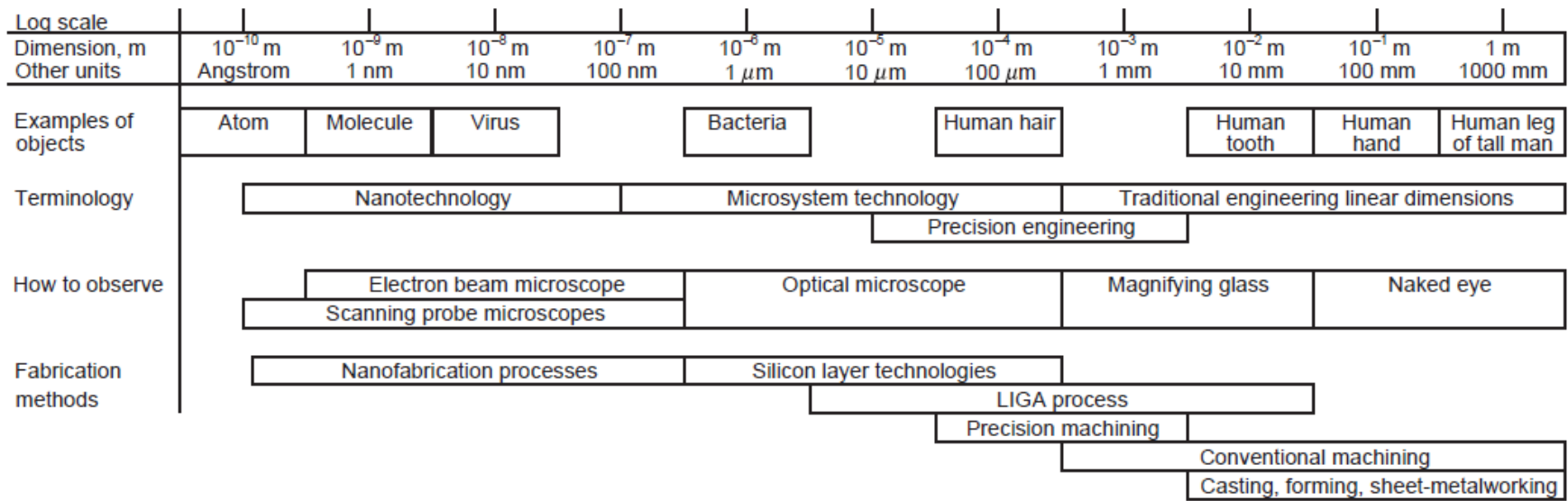
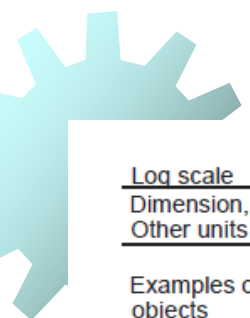
Tecnologia de microssistema (MST) é um termo mais geral que se refere aos produtos (não necessariamente limitados a eletromecânicos), bem como às tecnologias de fabricação para produzi-los.



Um termo relacionado também a esta área é nanotecnologia, que se refere a produtos ainda menores, cujas dimensões são medidas em nanômetros



$$1 \text{ nm} = 10^{-3} \mu\text{m} = 10^{-9} \text{ m}$$



Key: nm = nanometer, μm = micron or micrometer, mm = millimeter, m = meter


Terminology and relative sizes for microsystems and related technologies.



Produtos - Microsistemas

Projetar produtos compostos de partes menores e sub-montagens implica em menos uso de material, menores requisitos de energia, maior funcionalidade por unidade de espaço e acessibilidade às regiões que são proibidas para produtos maiores.

Na maioria dos casos, produtos menores devem significar preços mais baixos porque menos material é usado; no entanto, o preço de um determinado produto é influenciado pelos custos de pesquisa, desenvolvimento, produção e como esses custos podem ser espalhados pelo número de unidades vendidas.

A decorative graphic on the left side of the slide, consisting of a large light blue gear with several smaller, darker blue gear-like shapes of varying sizes and orientations scattered around it.

Produtos de microssistemas podem ser classificados pelo **tipo de dispositivo** (sensor, atuador, etc.) e pela **área de aplicação** (médica, automotiva, etc.)

Microssensores

Um sensor é um dispositivo que detecta ou mede algum fenômeno físico, como calor ou pressão.

Inclui um transdutor que converte uma forma de variável física em outra forma (por exemplo, um dispositivo piezoelétrico converte força mecânica em tensão elétrica) o **encapsulamento físico** e **conexões externas**.

A maioria dos microssensores é fabricada em um **substrato de silício**, usando as mesmas tecnologias de processamento usadas para circuitos integrados.



Sensores de tamanho microscópico vem sendo desenvolvidos para medir força, pressão, posição, velocidade, aceleração, temperatura, fluxo e uma variedade de variáveis ópticas, químicas, ambientais e biológicas.

O termo **microssensor híbrido** é frequentemente usado quando o **elemento sensor** (transdutor) é combinado com **componentes eletrônicos** no mesmo dispositivo.



Micro-atuadores

Como um sensor, um atuador **converte uma variável física de um tipo para outro**, mas a variável convertida geralmente envolve alguma **ação mecânica** (por exemplo, um dispositivo piezoelétrico que oscila em resposta a uma campo elétrico alternado).

Um atuador causa uma mudança de posição ou a aplicação de força. Exemplos de micro-atuadores incluem válvulas, posicionadores, interruptores, bombas e motores rotacionais e lineares.



Análise microscópica de mecanismo de catraca fabricado em silício

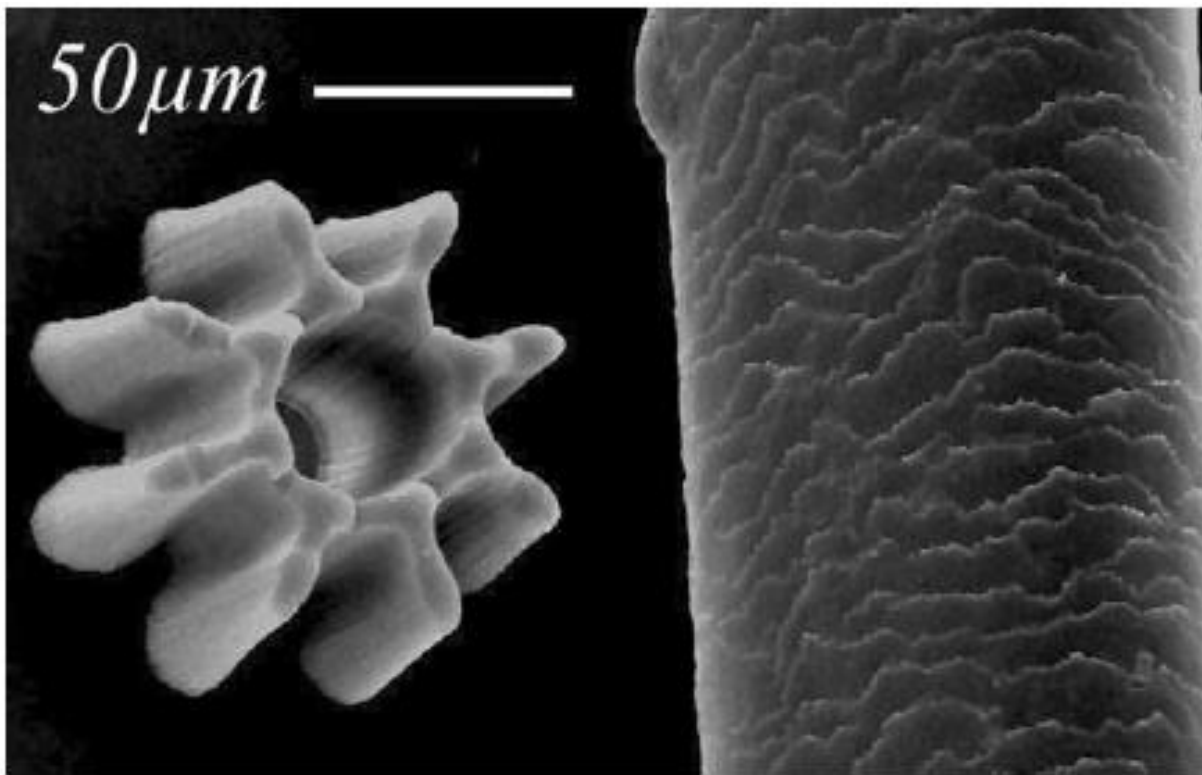


Microestruturas e microcomponentes

Esses termos são usados para denotar uma peça microdimensionada que não é um sensor ou atuador.

Exemplos de microestruturas e microcomponentes incluem engrenagens microscópicas, lentes, **espelhos**, etc..

Esses itens devem ser combinados com outros componentes (microscópicos ou não) para fornecer uma função útil.



Uma engrenagem microscópica ao lado de um cabelo humano para comparação.



Microssistemas e micro-instrumentos

Esses termos denotam a integração de vários componentes anteriores, juntamente com o **pacote eletrônico apropriado**, em um sistema ou instrumento em miniatura.

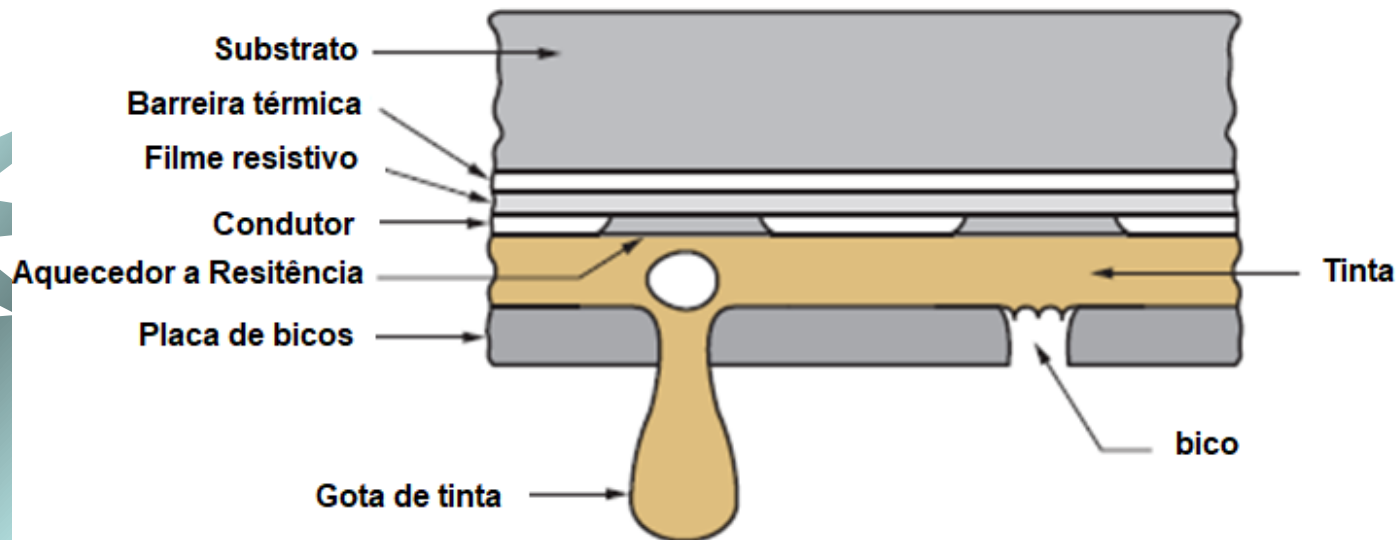
Os microssistemas e microinstrumentos tendem a ser de aplicação muito específica; por exemplo, microlasers, analisadores ópticos químicos e micro-espectrômetros.



Aplicações de Microsistemas

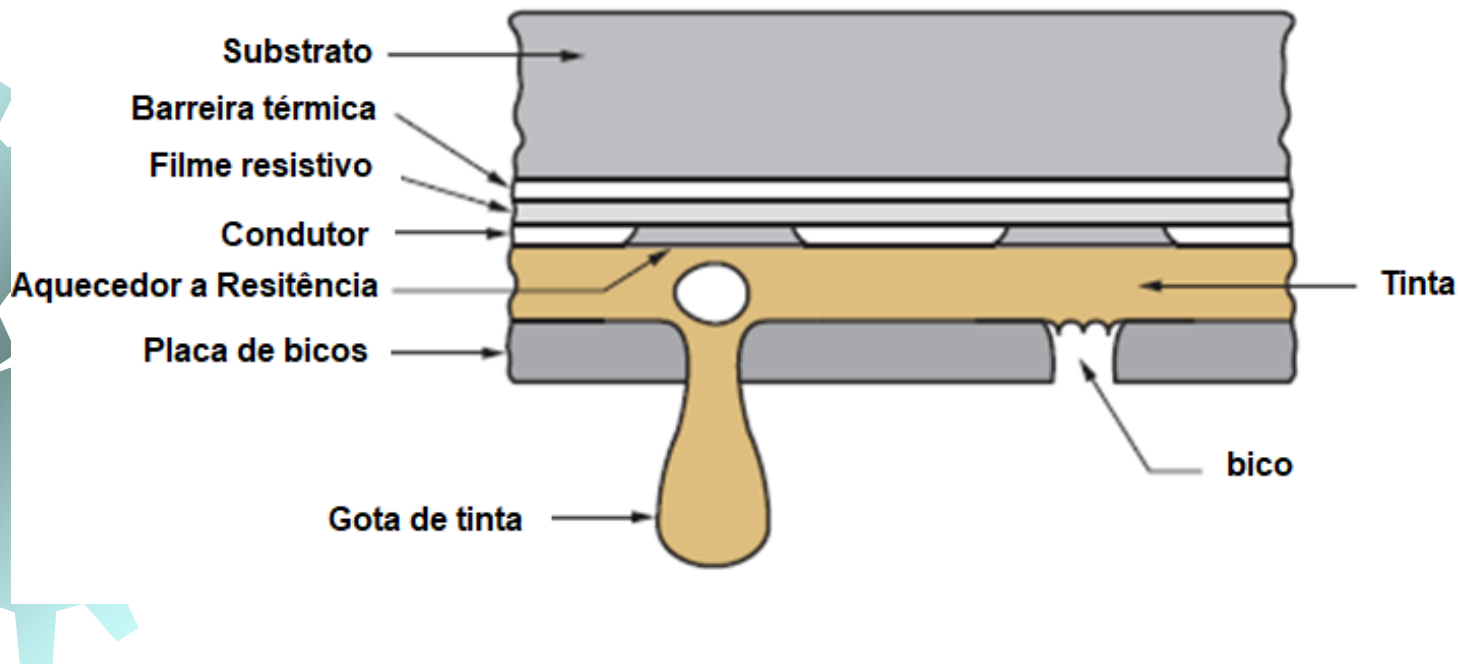
Os microdispositivos e sistemas citados anteriormente vem sendo aplicados em uma grande variedade de campos.

Ex.: Cabeças de impressão a jato de tinta



Uma matriz de elementos de aquecimento por resistência está localizado acima de uma matriz correspondente de bicos. A tinta é fornecida por um reservatório e flui entre os aquecedores e os bicos.

Cada elemento de aquecimento pode ser ativado independentemente sob o controle do microprocessador em microssegundos. Quando ativada por um pulso de corrente, a tinta líquida imediatamente abaixo do aquecedor ferve para formar uma bolha de vapor, forçando a expulsão da tinta pela abertura do bico.



A tinta atinge o papel e seca quase imediatamente para formar um ponto que faz parte de um caractere alfanumérico ou outra imagem.

As impressoras a jato de tinta atuais possuem resoluções de 1200 pontos por polegada (dpi), que implicam em uma **separação entre bicos de apenas 21 μ m**, certamente na faixa de microssistemas.

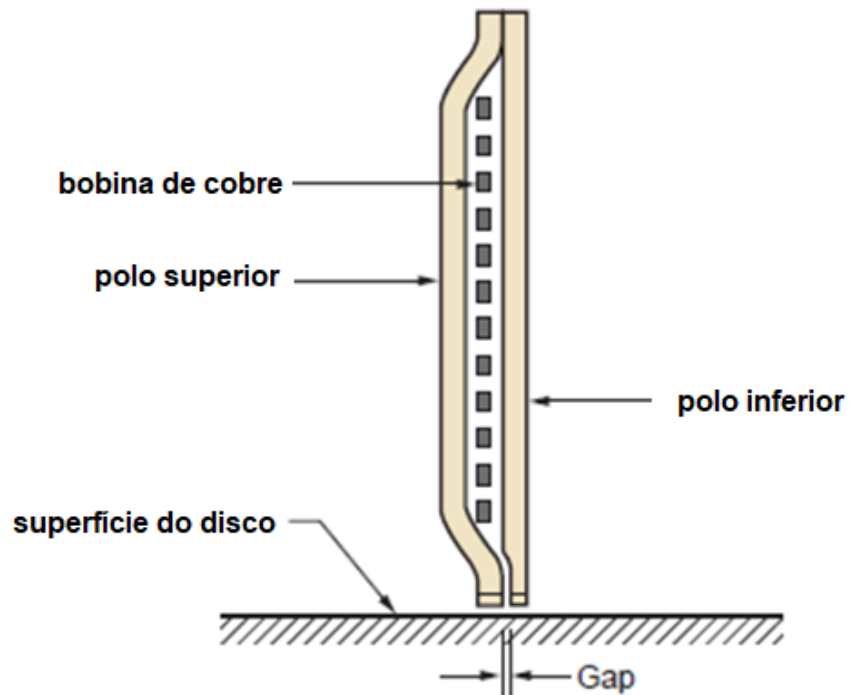
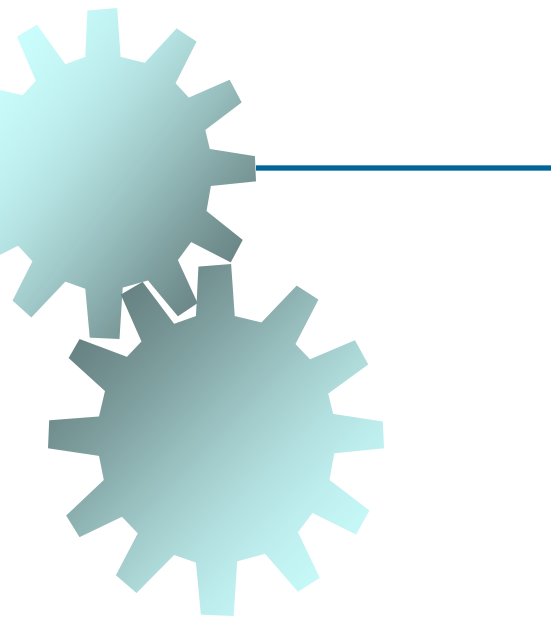


Cabeças magnéticas de filme fino

- As cabeças de leitura e gravação são componentes essenciais em dispositivos de armazenamento magnético.

Essas cabeças foram fabricadas anteriormente a partir de ímãs e enrolamentos de fio de cobre isolado. Como a leitura e gravação de mídia magnética com densidades de bits mais altas são limitadas pelo tamanho da cabeça de leitura-gravação, tais ímãs eram uma limitação da tendência tecnológica em direção a maiores densidades de armazenamento.

O desenvolvimento de cabeças magnéticas de filmes finos na IBM Corporation foi um avanço importante na tecnologia de armazenamento digital, além de uma história de sucesso significativa para as tecnologias de microfabricação. As cabeças de leitura e gravação são produzidas anualmente em centenas de milhões de unidades, com um mercado de vários bilhões de dólares por ano.



Um esboço simplificado da cabeça de leitura / gravação. As bobinas condutoras de cobre são fabricadas por galvanoplastia de cobre através de um molde de resistência.

A seção transversal da bobina é de cerca de 2 a 3 μm de lado. A cobertura de filme fino, com apenas alguns milímetros de espessura, é feita de liga de níquel-ferro.

O tamanho miniatura da cabeça de leitura escrita permitiu aumentos significativos nas densidades de bits dos meios de armazenamento magnéticos. Os tamanhos pequenos são possíveis graças às tecnologias de microfabricação.



Microsensores automotivos e outros microdispositivos são amplamente utilizados em produtos automotivos modernos.

O uso desses microssistemas é consistente com o aumento da aplicação de componentes eletrônicos de bordo para realizar as funções de controle e segurança do veículo. As funções incluem controle eletrônico do motor, controle de navegação, sistemas de freios anti-bloqueio, acionamento de airbag, controle automático de transmissão, direção hidráulica, tração nas quatro rodas, controle automático de estabilidade, sistemas de navegação a bordo, ar-condicionado, rádio, etc.

Esses sistemas de controle e recursos de segurança requerem sensores e atuadores, cujo tamanho na maioria das vezes é microscópico.

Centenas de sensores são instalados em um automóvel moderno (nos anos 1970 praticamente não havia sensores a bordo).

TABLE • 35.1 Microsensors installed in a modern automobile.

Microdevice	Application(s)
Accelerometer	Air-bag release, antilock brakes, active suspension system
Angular speed sensor	Intelligent navigation systems
Level sensors	Sense oil and gasoline levels
Optical sensor	Automatic headlight control
Position sensor	Transmission, engine timing,
Pressure sensors	Optimize fuel consumption, sense oil pressure, fluid pressures of hydraulic systems (e.g., suspension systems), lumbar seat support pressure, climate control, tire pressure
Proximity and range sensors	Sense distances from front and rear bumpers for parking control and collision prevention
Temperature sensors	Cabin climate control, engine management system
Torque sensor	Drive train



Área Médica

As oportunidades de uso da tecnologia de microssistemas nessa área são enormes.

Princípio da **terapia minimamente invasiva**, que envolve o uso de incisões muito pequenas.

Vantagens dessa abordagem sobre o uso das incisões cirúrgicas relativamente grandes incluem **menos desconforto do paciente, recuperação mais rápida, cicatrizes cada vez menores, permanências hospitalares mais curtas e custos hospitalares menores.**

Entre as técnicas baseadas na **miniaturização da instrumentação médica** está o campo da **endoscopia**, usado rotineiramente para fins de diagnóstico e com crescente aplicações em cirurgia.

Uso comum atualmente do exame endoscópico acompanhado de cirurgia laparoscópica para reparo de hérnia e remoção de órgãos como vesícula biliar e apêndice.

Uso crescente de procedimentos semelhantes em **cirurgia cerebral**, operando através de um ou mais pequenos orifícios perfurados no crânio.



Outras aplicações no campo médico:

- angioplastia, na qual vasos e artérias danificadas são reparadas usando cirurgia, lasers ou balões infláveis miniaturizados no final de um cateter que é inserido na veia;
- telemicrocirurgia, na qual uma cirurgia é realizada remotamente usando um microscópio estéreo e instrumentos cirúrgicos microscópicos;
- próteses artificiais, como marcapassos cardíacos e aparelhos auditivos;
- sistemas de sensores implantáveis para monitorar variáveis físicas no corpo humano, como pressão arterial e temperatura;
- dispositivos de administração de medicamentos que podem ser engolidos por um paciente e depois ativados por controle remoto no local exato destinado ao tratamento, como o intestino;
- olhos artificiais.



Área Química e Ambiental

O principal papel da tecnologia de microssistemas em aplicações químicas e ambientais é a análise de substâncias para medir quantidades vestigiais de produtos químicos ou detectar contaminantes nocivos.

Uma variedade de microssensores químicos foram desenvolvidos. Eles são capazes de analisar amostras muito pequenas da substância de interesse.

Às vezes, microbombas são integradas a esses sistemas para que as quantidades adequadas da substância possam ser entregues ao componente do sensor.



Outras aplicações

Existem muitas outras aplicações da tecnologia de microssistemas além das descritas. Alguns exemplos:

Microscopia de varredura por sonda

Tecnologia para medir **detalhes microscópicos de superfícies**, permitindo que as estruturas de superfície sejam examinadas no nível **nanométrico**.

Para operar nessa faixa dimensional, os instrumentos requerem sondas com **apenas alguns microns de comprimento** e que varrem a superfície a **uma distância medida em nanômetros**. Essas sondas são produzidas usando técnicas de microfabricação.




Biotecnologia

Na biotecnologia, os espécimes de interesse geralmente têm tamanho microscópico. Para estudar essas amostras, são necessários manipuladores e outras ferramentas com a mesma escala de tamanho. Estão sendo desenvolvidos microdispositivos para segurar, mover, classificar, dissecar e injetar pequenas amostras de biomateriais sob um microscópio.

Eletrônica


As tendências de miniaturização na eletrônica forçaram PCBs, contatos e conectores a serem fabricados com detalhes físicos menores e mais complexos e com estruturas mecânicas mais consistentes com os microdispositivos aqui discutidos do que com os circuitos integrados.



Muitos dos produtos em tecnologia de microssistemas são baseados em **silício**, e a maioria das técnicas de processamento usadas na fabricação de microssistemas são emprestadas da **indústria de microeletrônica**.

Existem várias razões importantes pelas quais o silício é um material desejável no campo de microssistemas:

- Os microdispositivos na área de Micro-sistemas geralmente incluem circuitos eletrônicos, para que o circuito e o microdispositivo possam ser fabricados em combinação no mesmo substrato.
- Além de suas propriedades eletrônicas desejáveis, o silício também possui propriedades mecânicas úteis, como alta resistência e elasticidade, boa dureza e densidade relativamente baixa.
- As tecnologias para o processamento de silício estão bem estabelecidas, devido ao seu amplo uso em microeletrônica.
- O uso de silício monocristalino permite a produção de características físicas com tolerâncias bem estreitas.



A tecnologia do microssistema geralmente requer que o silício seja fabricado junto com outros materiais para obter um microdispositivo específico.

Por exemplo, os micro-atuadores geralmente consistem em vários componentes feitos de materiais diferentes.

Assim, as técnicas de microfabricação consistem em **mais do que apenas processamento de silício**.

Os processos de microfabricação estão organizados em três seções:

- 1 - processos de estratificação de silício;
- 2 - processo LIGA;
- 3 - outros processos realizados em escala microscópica.



PROCESSOS DE CAMADA DE SILÍCIO

A primeira aplicação de silício na tecnologia de microssistemas foi na fabricação de sensores piezoresistivos de Si para a medição de tensão e pressão no início da década de 1960.

O silício agora é amplamente utilizado no campo de microssistemas para produzir sensores, atuadores e outros microdispositivos.

As tecnologias básicas de processamento são aquelas usadas para produzir circuitos integrados, com algumas diferenças significativas.

As relações de aspecto na microfabricação são geralmente muito maiores do que na fabricação de CI. A relação de aspecto é definida como a relação altura/largura dos recursos produzidos.

As proporções típicas no processamento de semicondutores são de cerca de 1,0 ou menos, enquanto na microfabricação a proporção correspondente pode ser tão alta quanto 400.

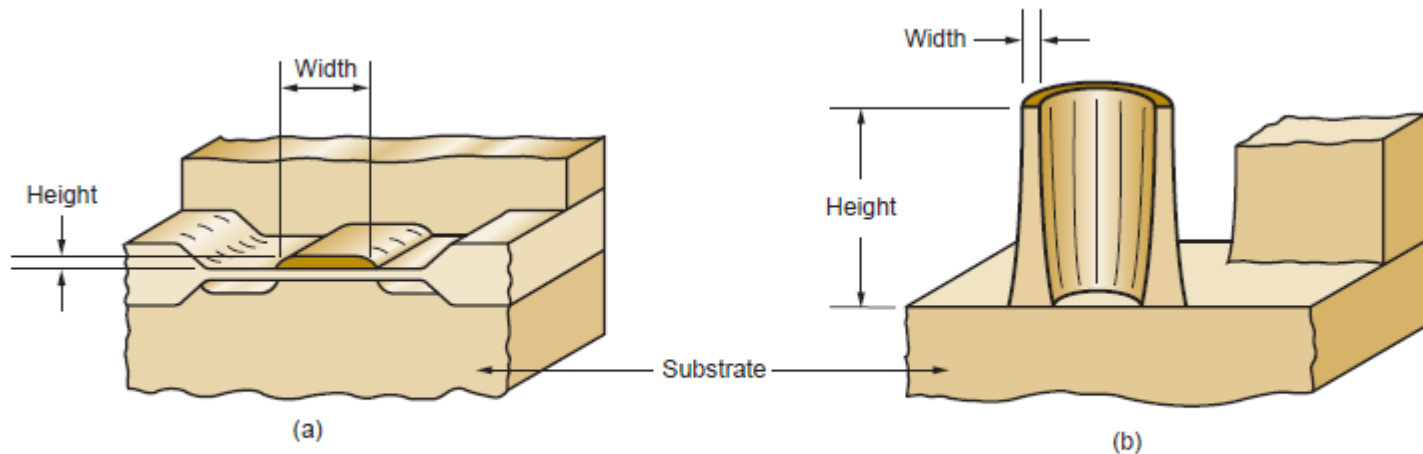


FIGURE 35.6 Aspect ratio (height-to-width ratio) typical in (a) fabrication of integrated circuits and (b) microfabricated components.



Os tamanhos dos dispositivos fabricados em microfabricação costumam ser muito maiores que no processamento de Circuitos Integrados (em microeletrônica a tendência é sempre na direção de maiores densidades e miniaturização de circuitos).

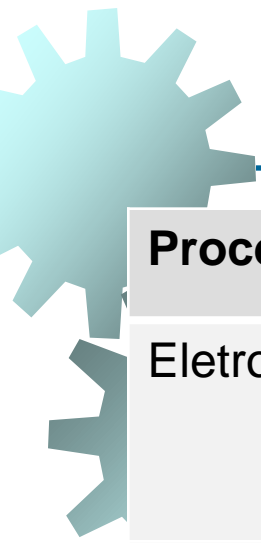
As estruturas produzidas na microfabricação geralmente incluem cantilevers, pontes e outras formas que exigem folgas entre as camadas. Esses tipos de estruturas são incomuns na fabricação de CI.

As técnicas usuais de processamento de silício são algumas vezes suplementadas para obter uma estrutura tridimensional ou outra característica física no microssistema.

A maioria das etapas de processamento de silício usadas na microfabricação são iguais ou muito semelhantes às usadas para produzir CIs. Afinal, o silício é o mesmo material, usado para circuitos integrados ou microdispositivos.




Processo	Descrição
Litografia	Processo de impressão usado para transferir cópias de um padrão de máscara para a superfície de silício ou outro material sólido. A técnica mais comum em microfabricação é a fotolitografia.
Oxidação térmica	(Adição de camadas) Oxidação da superfície de silício para formar camada de dióxido de silício
Deposição química	(Adição de camadas) Formação de um filme fino na superfície de um substrato por reação química ou decomposição de gases
Deposição física de vapor	(Adição de camadas) Família de processos de deposição no qual um material é convertido para a fase de vapor e condensado sobre a superfície do substrato como um filme fino.



Processo	Descrição
Eletrodeposição	(Adição de camadas) Processo eletrolítico no qual ions de metal em solução são depositados em um material que funciona como um catodo.
Eletrodeposição sem uso de corrente elétrica	(Adição de camadas) Deposição em uma solução aquosa contendo ions do metal de revestimento sem uso de corrente externa. A superfície de trabalho atua como um catalizador para a reação
Difusão térmica (dopagem)	(Alteração de camada) Processo físico no qual átomos migram de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração.



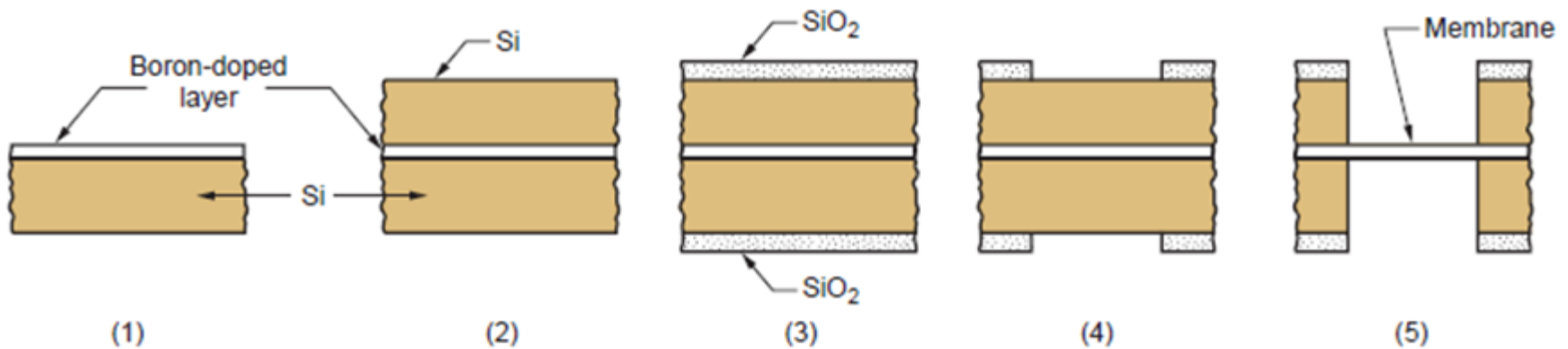
Processo	Descrição
Implantação de ion (Dopagem)	(Alteração de camada) Incorporação de átomos de um ou mais elementos em um substrato usando um feixe de alta energia de partículas ionizadas.
Corrosão (decapagem)	(Remoção de camada) Aplicação de um decapante químico em solução aquosa para gravar um material alvo, normalmente usando um padrão de máscara.
Gravação a seco	(Remoção de camada) Gravação a seco com plasma usando um gas ionizado para gravar um material alvo.



A microusinagem pode ser usada para criar membranas finas em uma microestrutura. No entanto, é necessário um método para controlar a penetração da gravação no silício.

Um método comum usado para esse fim é dopar o substrato de silício com átomos de boro.

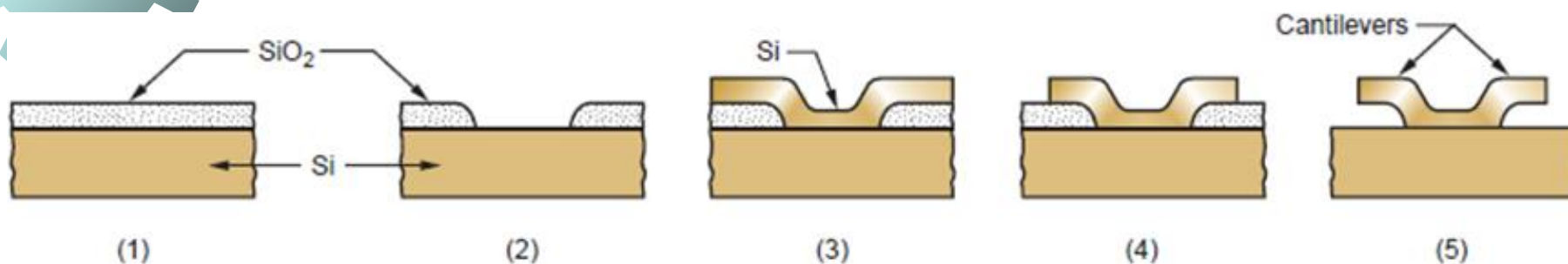
A deposição epitaxial é usada para aplicar a camada superior de silício, de modo que ela possua a mesma estrutura de cristal único e orientação que o substrato. Esse é um requisito da microusinagem usado para gerar a região de gravação profunda para o próximo estágio de processamento. O uso de dopagem com boro para estabelecer a camada de silício resistente à corrosão é chamado de técnica ***p+ etch-stop***.



Formação de uma membrana fina em um substrato de silício:

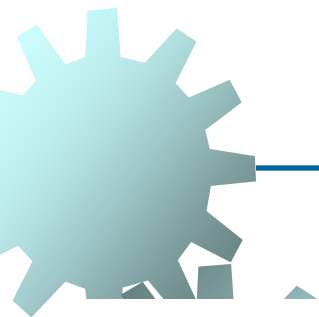
- (1) O substrato de silício é dopado com boro;
- (2) Uma camada fina de silício é aplicada no topo da camada dopada por deposição epitaxial;
- (3) Ambos os lados são oxidados termicamente para formar SiO_2 nas superfícies;
- (4) A camada é moldada por litografia;
- (5) Gravação anisotrópica é usada para remover o excesso de silício na camada dopada com boro.

A micro-usinagem de superfície pode ser usada para construir cantilevers, saliências e estruturas semelhantes em um substrato de silício.



Microusinagem de superfície para formar cantilevers:

- (1) Uma camada de dióxido de silício é formada no substrato de silício, cuja espessura determinará o tamanho do gap para o cantilever;
- (2) Porções da camada de SiO_2 são gravadas usando litografia;
- (3) Uma camada de polisilício é aplicada;
- (4) Porções da camada de polisilício são gravadas usando litografia;
- (5) A camada de SiO_2 abaixo dos cantilevers é seletivamente corroida;



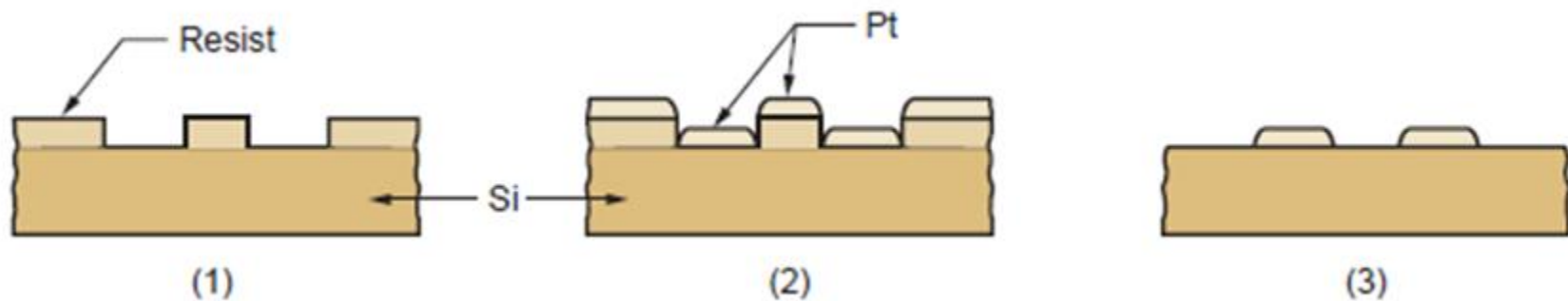
Gravação a seco (*dry etching*), que envolve a remoção de material por meio da interação física e/ou química entre os íons em um gás ionizado (plasma) e os átomos de uma superfície que foi exposta ao gás ionizado

Este processo fornece gravação anisotrópica em quase qualquer material. Sua característica de penetração anisotrópica não é limitada a um substrato de silício monocristalino.

A seletividade da gravação é um problema na gravação a seco, já que qualquer superfície exposta ao plasma é atacada.

Um procedimento denominado técnica **lift-off** é usado na microfabricação para gerar padrões em metais (platina, por exemplo) em um substrato.

Essas estruturas são usadas em certos sensores químicos, mas são difíceis de produzir por ataque químico.



A técnica **lift-off**.

- (1) Resist é aplicado ao substrato e estruturado por litografia;
- (2) Platina é depositada nas superfícies;
- (3) Resist é removido, levando consigo a platina em sua superfície, mas deixando a microestrutura de platina desejada.



PROCESSO LIGA

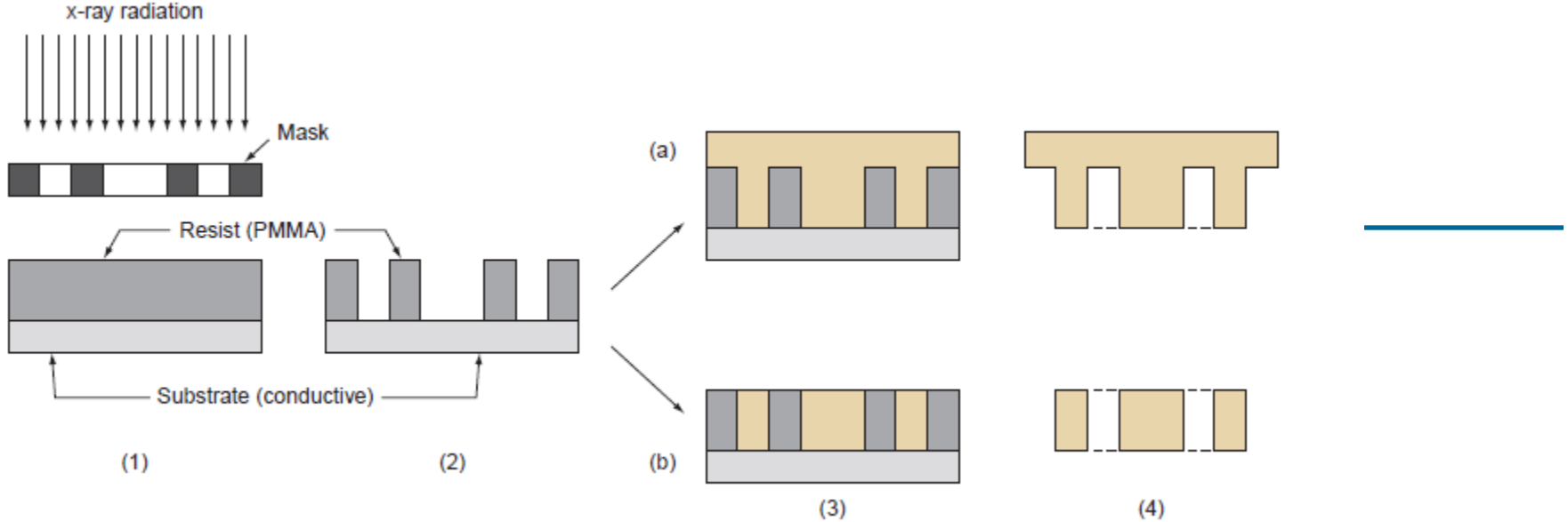
O LIGA é um processo importante em microssistemas. Foi desenvolvido na Alemanha no início dos anos 80, e as letras LIGA representam as palavras alemãs:

Lithograph (em particular litografia de raios X, embora outros métodos de exposição litográfica também sejam utilizados, como feixes de íons)

Galvanofornung (eletrodeposição ou eletroformação)

Abformtechnik (moldagem de plástico).

As letras também indicam a sequência de processamento LIGA.

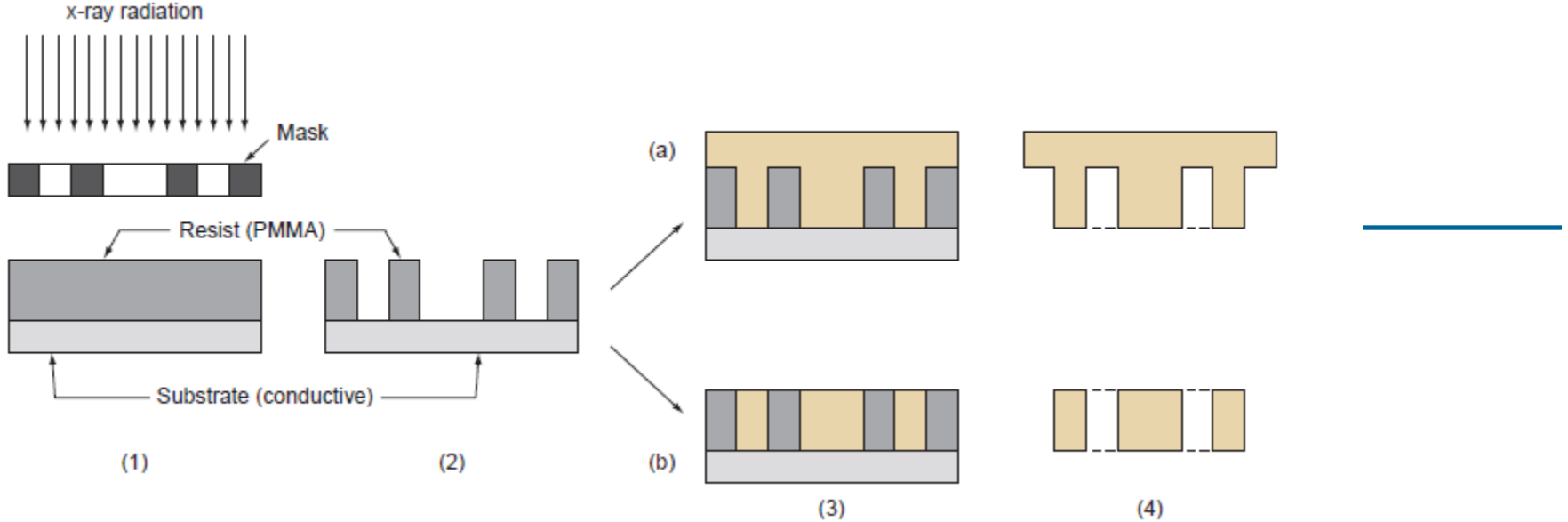


(1) Uma camada espessa de material resistivo (Resist) sensível à radiação (raio-X) é aplicada a um substrato. A espessura da camada pode variar de vários microns a centímetros, dependendo do tamanho da (s) peça (s) a ser produzida.

O material Resist comumente usado no processo LIGA é o polimetilmetacrilato.

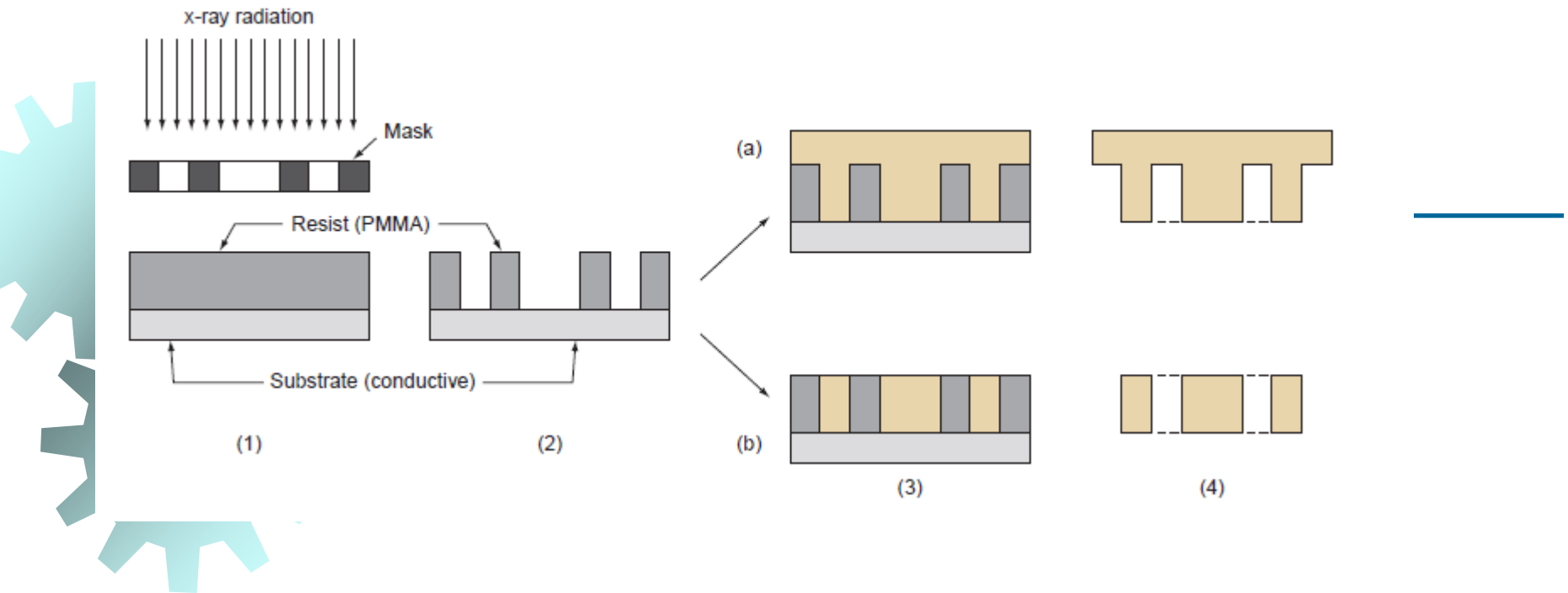
O substrato deve ser um material condutor para os subsequentes processos de eletrodeposição realizados.

O Resist é exposto através de uma máscara à radiação de raios X de alta energia.



(2) As áreas irradiadas do Resist são quimicamente removidas da superfície do substrato, deixando as porções não expostas em pé como uma estrutura plástica tridimensional.

(3) As regiões onde o Resist foi removido são preenchidas com metal usando eletrodeposição. O níquel é o metal de revestimento comum usado na LIGA.



(4) A estrutura de Resist restante é removida, produzindo uma estrutura metálica tridimensional. Dependendo da geometria criada, essa estrutura metálica pode ser:

- (a) o molde usado para produzir peças plásticas por moldagem por injeção, moldagem por compressão, etc.;
- (b) a parte metálica pode ser um padrão para a fabricação de moldes plásticos que serão utilizados para produzir mais peças metálicas por eletrodeposição.



As principais vantagens do processo LIGA incluem:

- ▶ (1) LIGA é um processo versátil;
- ▶ (2) Altas proporções de aspecto na peça fabricada;
- ▶ (3) É possível uma grande variedade de tamanhos de peças, com alturas que variam de micrômetros a centímetros;
- ▶ (4) tolerâncias estreitas podem ser alcançadas.


Uma desvantagem significativa do LIGA é que é um processo muito caro, portanto geralmente são necessárias grandes quantidades de peças para justificar sua aplicação.

Outra desvantagem é o uso de raios-x.



OUTROS PROCESSOS DE MICROFABRICAÇÃO

Desenvolvimentos no campo de microssistemas tem proporcionado várias técnicas de fabricação adicionais, a maioria das quais são variações de litografia ou adaptações de processos em escala macro.



Soft Lithography

Processo que usa um molde elastomérico plano (como se fosse um carimbo de tinta de borracha) para criar um padrão na superfície do substrato.

A sequência para criar o molde é ilustrada na Figura. Um padrão mestre é fabricado em uma superfície de silício usando um dos processos litográficos, como fotolitografia UV ou litografia por feixe de elétrons. Esse padrão mestre é então usado para produzir o molde fino para o processo de **soft lithography**. O material comum do molde é o polidimetilsiloxano (PDMS, uma borracha de silicone). Após a cura do PDMS, ele é retirado do padrão e anexado a um substrato para suporte e manuseio.

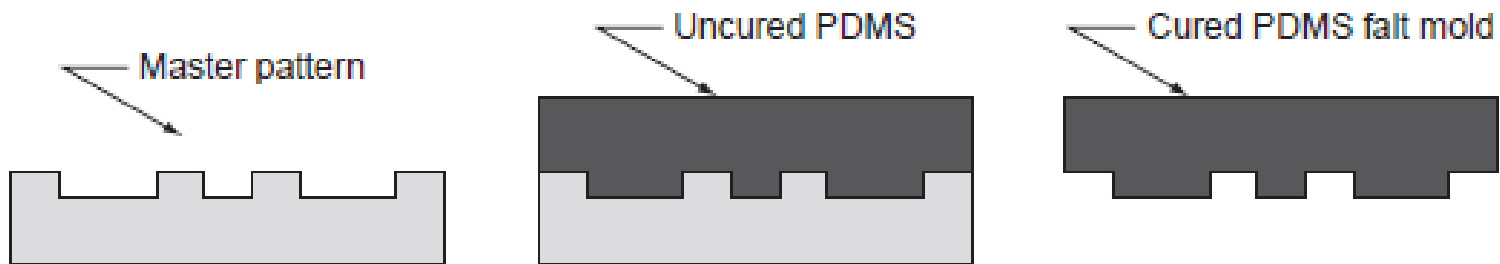


FIGURE 35.13 Steps in mold-making for soft lithography: (1) master pattern fabricated by traditional lithography, (2) polydimethylsiloxane flat mold is cast from the master pattern, and (3) cured flat mold is peeled off pattern for use.

Dois dos processos **soft-lithography** são a litografia com microimpressão e a impressão em microcontato.

Na litografia de **microimpressão**, o molde é pressionado contra a superfície de um Resist macio para afastá-la de certas regiões do substrato para posterior gravação.

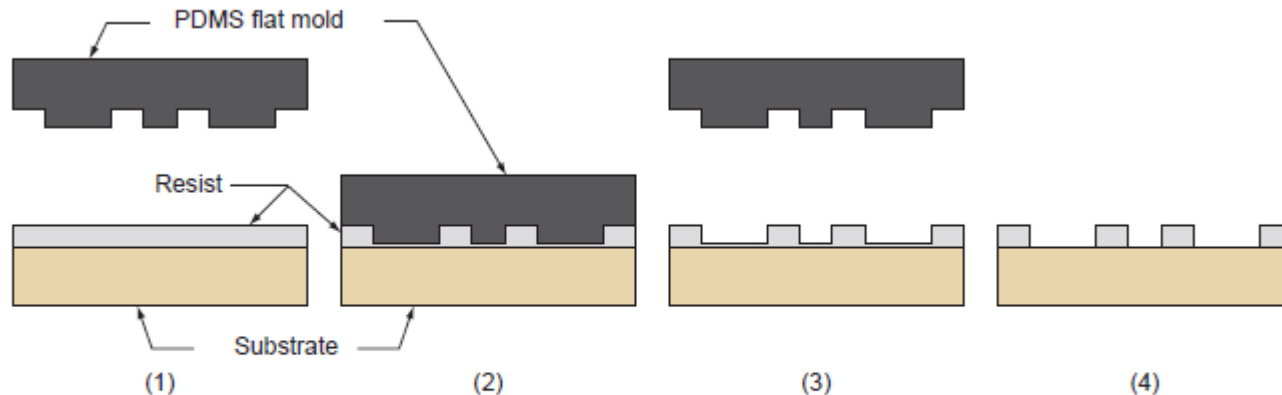


FIGURE 35.14 Steps in micro-imprint lithography:(1) mold positioned above and (2) pressed into resist, (3) mold is lifted, and (4) remaining resist is removed from substrate surface in defined regions.

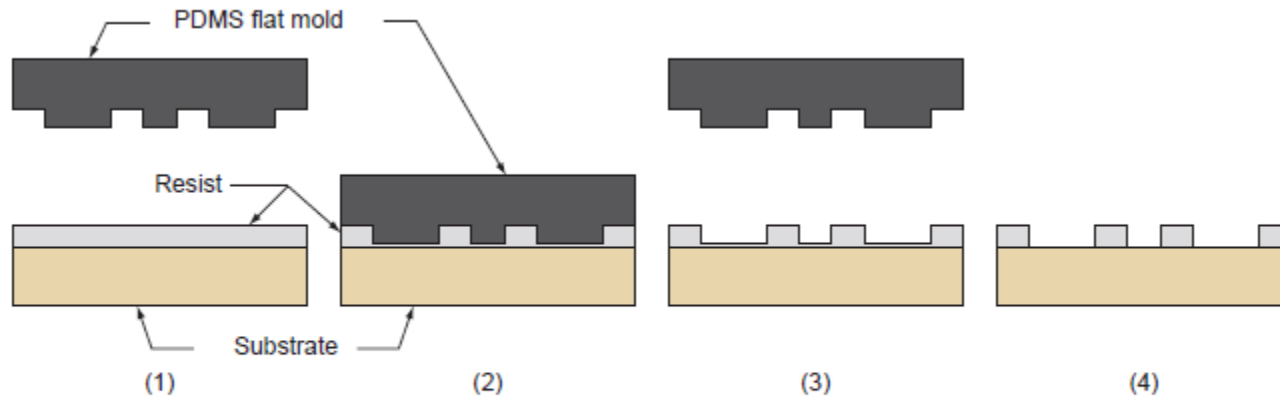


FIGURE 35.14 Steps in micro-imprint lithography:(1) mold positioned above and (2) pressed into resist, (3) mold is lifted, and (4) remaining resist is removed from substrate surface in defined regions.

No molde plano, as regiões elevadas correspondem a áreas na superfície do Resist que serão deslocadas para expor o substrato.

O material do Resist é um polímero termoplástico que foi amolecido por aquecimento antes de ser pressionado. A alteração da camada do Resist ocorre por deformação mecânica, e não por radiação eletromagnética, como nos métodos litográficos mais tradicionais.

As regiões comprimidas da camada de Resist são subsequentemente removidas por ataque anisotrópico. O processo de gravação também reduz a espessura da camada de Resist restante, mas resta o suficiente para proteger o substrato para subseqüentes processamentos.

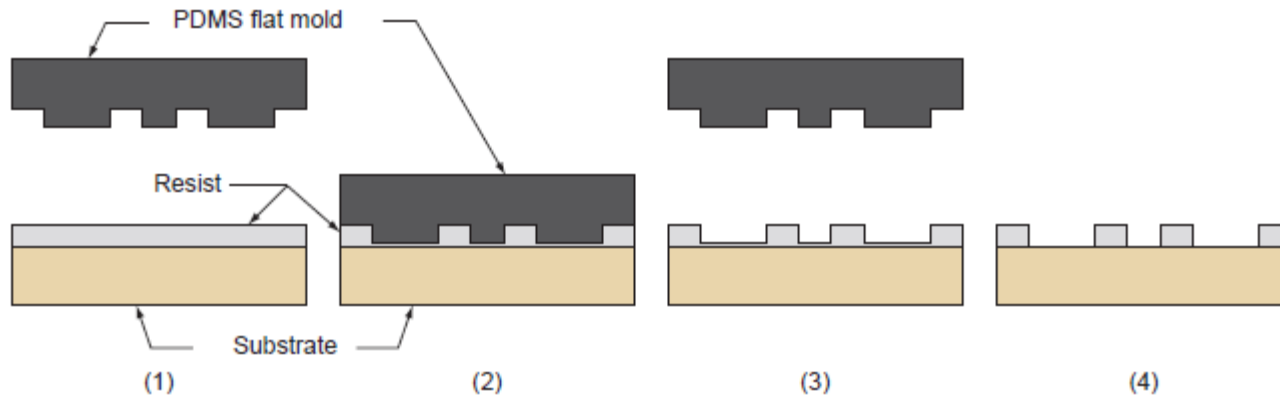



FIGURE 35.14 Steps in micro-imprint lithography:(1) mold positioned above and (2) pressed into resist, (3) mold is lifted, and (4) remaining resist is removed from substrate surface in defined regions.

A litografia por microimpressão pode ser configurada para altas taxas de produção a um baixo. Uma máscara não é necessária no procedimento de impressão, embora o molde exija uma preparação análoga.



O mesmo tipo de matriz (carimbo) pode ser usado no modo de impressão; nesse caso, o processo é chamado de impressão por **micro-contato**.

Nesta forma de *soft-lithography*, o molde é usado para transferir um padrão de uma substância para uma superfície de substrato, assim como a tinta pode ser transferida para uma superfície de papel. Esse processo permite que camadas muito finas sejam fabricadas no substrato.



Processos Convencionais e Processos Não Convencionais em microfabricação

- ◀ Vários processos de usinagem não tradicionais, bem como processos de fabricação convencionais, são importantes na microfabricação.
- ◀ A usinagem fotoquímica é um processo essencial no processamento e microfabricação de CI, mas foi referido nas descrições anteriores aqui como gravação química úmida (combinada com fotolitografia). A usinagem fotoquímica é frequentemente usado com processos convencionais de galvanoplastia, eletrodeposição e/ou galvanização sem eletricidade para adicionar camadas de materiais metálicos de acordo com máscaras de padrão microscópico.



Outros processos não tradicionais capazes de processamento em nível micro incluem:

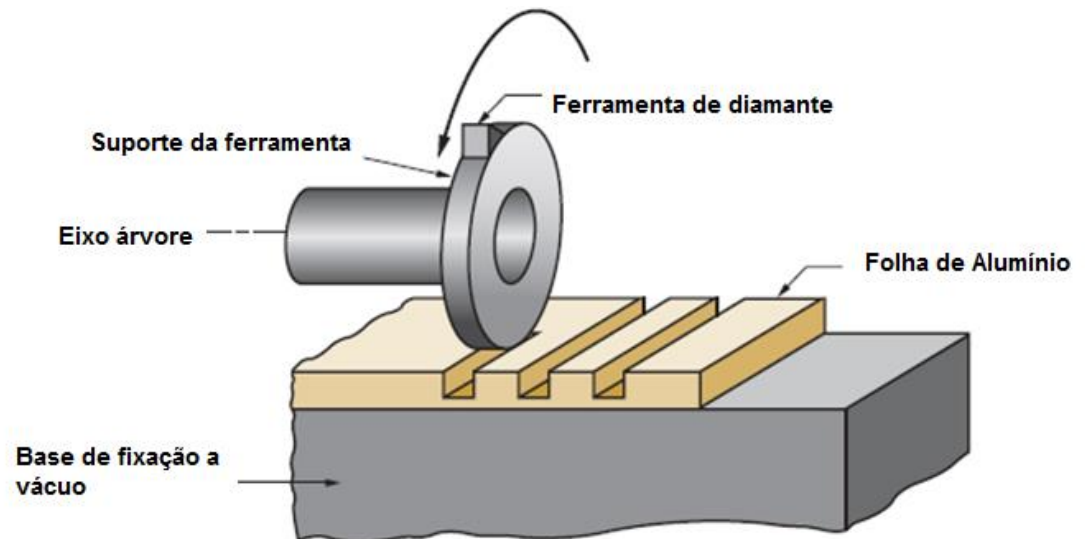
- (1) usinagem por descarga elétrica, usada para cortar furos tão pequenos quanto 0,3 mm de diâmetro com proporções (profundidade / diâmetro) de até 100;
- (2) usinagem com feixe de elétrons, para cortar furos de diâmetro menor que 100um em materiais difíceis de usinar;
- (3) usinagem com laser, que pode produzir perfis e furos complexos de até 10um de diâmetro com proporções de aspecto (profundidade/largura ou profundidade/diâmetro) próximas a 50;
- (4) usinagem ultra-sônica, capaz de perfurar orifícios em materiais duros e quebradiços de até 50um de diâmetro;
- (5) corte por eletroerosão a fio (wire-EDM), que pode cortar faixas muito estreitas com proporções de aspecto (profundidade/largura) maiores que 100.

As tendências na usinagem convencional incluem suas capacidades para obter tamanhos de corte cada vez menores e tolerâncias associadas.

Referidas como usinagem de ultra alta precisão, essas tecnologias incluem — ferramentas de corte de diamante monocristal e sistemas de controle de posição com resoluções tão finas quanto 0,01um

Ex.: Fresagem de ranhuras em folha de alumínio usando uma fresa de diamante. A folha de alumínio tem 100u mm de espessura e as ranhuras têm 85um de largura e 70um de profundidade.

Usinagem de alta precisão semelhante vem sendo aplicada para produzir produtos como discos rígidos de computadores, tambores de fotocopiadora, inserções de molde para cabeças de leitores de discos compactos e lentes de projeção de TV de alta definição.




Tecnologias de prototipagem rápida

Vários métodos de prototipagem rápida vem sendo adaptados para produzir peças de tamanho médio.

Estes métodos usam uma abordagem de camadas aditivas para construir componentes tridimensionais, com base em um modelo geométrico CAD do componente.

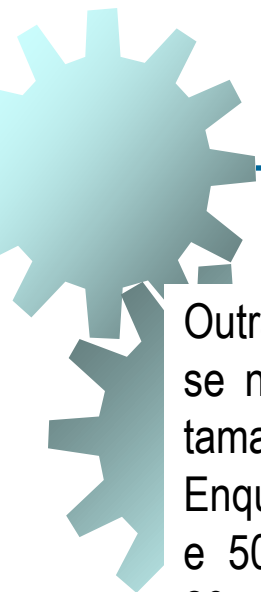
Cada camada é muito fina, normalmente com 0,05 mm de espessura, o que se aproxima da escala das tecnologias de microfabricação. Ao tornar as camadas ainda mais finas, os microcomponentes podem ser fabricados.



A fabricação eletroquímica (*electrochemical fabrication* - EFAB), envolve a deposição eletroquímica de camadas metálicas em áreas específicas que são determinadas por máscaras de padrões criadas por “fatiamento” do modelo CAD do objeto a ser produzido.

- As camadas depositadas têm geralmente 5 a 10ummm de espessura, com tamanhos de *features* tão pequenos quanto 20ummm de largura. O EFAB é realizado em temperaturas abaixo de 60 °C e não requer um ambiente de sala limpa. No entanto, o processo é lento, exigindo cerca de 40 minutos para aplicar cada camada ou cerca de 35 camadas (uma altura entre 180 e 360ummm) por período de 24 horas.

Para superar essa desvantagem, a máscara para cada camada pode conter várias cópias do padrão de fatia de peça, permitindo que muitas peças sejam produzidas simultaneamente em um processo em lote.



Outra abordagem de Prototipagem Rápida, denominada **microstereolitografia**, baseia-se na estereolitografia, mas a escala das etapas de processamento é reduzida em tamanho.

Enquanto a espessura da camada na estereolitografia convencional varia entre 75um e 500um, a microstereolitografia (MSTL) usa espessuras de camada entre 10 e 20um normalmente, com camadas ainda mais finas possíveis.

O tamanho do ponto do laser em STL é tipicamente em torno de 250um de diâmetro, enquanto o MSTL usa um tamanho de ponto tão pequeno quanto 1 ou 2um.

Outra diferença no MSTL é que o material de trabalho não se limita a um polímero fotossensível. Os pesquisadores relatam sucesso na fabricação de microestruturas 3D de materiais cerâmicos e metálicos. A diferença é que o material de partida é um pó e não um líquido.



Fotofabricação

Este termo aplica-se a um processo industrial no qual a exposição ultravioleta através de uma máscara de padrões causa uma modificação significativa na solubilidade química de um material opticamente claro.

A mudança se manifesta na forma de um aumento na solubilidade para certos decapantes. Por exemplo, o ácido fluorídrico grava o Vidro fotossensível exposto a UV entre 15 e 30 vezes mais rápido que o mesmo vidro que não foi exposto.

O mascaramento não é necessário durante a gravação, a diferença na solubilidade é o fator determinante no qual as partes do vidro são removidas.



A origem da fotofabricação precedeu o microprocessamento de silício. Atualmente, com o crescente interesse em tecnologias de microfabricação, há um interesse renovado na tecnologia antiga.

Exemplos de materiais modernos usados na fotofabricação incluem os vidros Corning Glass Works Fotoform (tm) e Fotoceram (tm) e os polímeros sólidos fotossensíveis Dycril e Templex da DuPont.

Quando No processamento desses materiais, é possível obter proporções de aspecto de cerca de 3:1 com os polímeros e 20:1 com os vidros e a cerâmica.



36

Nanofabrication Technologies

Produtos e aplicações de nanotecnologia

A maioria dos produtos em nanotecnologia não são apenas versões menores de produtos de tecnologia de microssistemas (MST); eles também incluem novos materiais, revestimentos e entidades exclusivas que não estão incluídas no escopo do MST.

- Os vitrais coloridos das igrejas construídas durante a Idade Média eram baseados em partículas de ouro de escala nanométrica embutidas no vidro. Dependendo do tamanho, as partículas podem assumir uma variedade de cores diferentes.
- A fotografia química remonta a mais de 150 anos e depende da formação de nanopartículas de halogeneto de prata para criar a imagem na fotografia.
- Partículas de carbono em nanoescala são usadas como filtros de reforço em pneus de automóveis.
- Os conversores catalíticos nos sistemas de escapamento dos automóveis modernos usam revestimentos em nanoescala de platina e paládio em uma estrutura de casulos em cerâmica. Os revestimentos metálicos atuam como catalisadores para converter gases nocivos de emissão em gases inofensivos.



A tecnologia atual de fabricação de circuitos integrados inclui tamanhos de recursos que estão na faixa de nanotecnologia.

Circuitos integrados são produzidos desde a década de 1960, mas somente nos últimos anos as características em nanoescala foram alcançadas.

Outros produtos e aplicações mais recentes da nanotecnologia incluem cosméticos, loções para o sol, polidores e ceras para automóveis, revestimentos para lentes de óculos e tintas resistentes a arranhões. Todas essas categorias contêm partículas em nanoescala (nanopartículas).


Exemplos do presente e do futuro de produtos e materiais que são baseados em nanotecnologia

Computadores: Nanotubos de carbono são forte candidatos para substituir eletrônica baseada em silício (superar os limites da litografia nos processos de implementação de circuitos eletrônicos);

Materiais: Partículas em Nanoescala (nanopontos) e fibras (nanofios) podem ser agentes úteis para reforçar materiais compósitos;

Catalisadores de Nanopartículas: Nanopartículas de metal e revestimentos de metais nobres (ouro, platina) em substratos cerâmicos atuam como catalisadores para certas reações químicas. Catalisadores em automóveis são um exemplo.

Remédios para o Cancer: Remédios em nanoescala vem sendo desenvolvidos para combinar o perfil genético específico de células cancerígenas de um paciente e atacar e destruir as células. Abraxine (abraxane) é uma proteína em nanoescala produzida pela American Pharmaceutical que é usada para tratar câncer de mama.



Energia Solar: Filmes superficiais em nanoescala tem o potencial de absorver mais da energia eletromagnética do sol do que os receptores fotovoltaicos existentes. Desenvolvimentos nesta área podem reduzir a dependência de combustíveis fósseis.

Revestimentos: revestimentos em nanoescala e filmes ultrafinos estão sendo desenvolvidos e vão aumentar a resistência de superfícies (lentes, etc.), efeito de janelas autolimpantes (“lotus effect”).

Flat screen displays para tv e monitor de computador: Baseados em nanotubos de carbono, vem sendo desenvolvidos com as características de maior brilho, menor custo, e maior eficiência energética do que os atuais displays.

Laboratórios Médicos Portáteis: Instrumentação baseada em nanotecnologia poderão prover uma análise mais rápida de uma variedade de doenças, como diabetes, HIV, etc.;



-
- Baterias:** Nanotubos de carbono podem ser futuros componentes em baterias de alta carga e dispositivos de armazenamento de hidrogênio.
- Estes dispositivos terão papel importante para a migração de motores a combustíveis fósseis para dispositivos a hidrogênio.


Fontes de luz: Lâmpadas vem sendo desenvolvidas baseadas em nanotecnologia, usando uma fração de energia de lâmpadas convencionais, e que nunca se esgotam.



Os produtos e aplicações de nanotecnologia podem ser organizados em três categorias:

- (1) incremental;
- (2) evolutivo;
- (3) radical.

Nanotecnologia incremental refere-se a produtos e aplicações em que partículas em nanoescala são usadas em grande número para produzir materiais com propriedades ou características únicas que não poderiam ser obtidas usando partículas maiores. É a presença das nanopartículas funcionando em agregado que distingue a nanotecnologia incremental. Todos os exemplos listados anteriormente estão nesta categoria, exceto fotografia química e circuitos integrados



A nanotecnologia evolucionária envolve o uso de nanopartículas em grandes números, cada qual cumprindo um determinado propósito. A presença de nanopartículas funcionando individualmente é o que distingue essa categoria de nanotecnologia.

Pode-se argumentar que a fotografia química é um exemplo de nanotecnologia evolucionária por causa das respostas individuais de diferentes regiões do filme à luz projetada da imagem.

Outro exemplo: Pode-se imaginar uma matriz de trilhões de nanopartículas sendo usadas em um dispositivo de armazenamento de dados ou em um dispositivo de imagem de resolução ultra-alta. Como dispositivo de armazenamento, cada partícula armazena um bit de dados endereçáveis individualmente. Como dispositivo de imagem, cada partícula emite sua própria cor e brilho que são controláveis individualmente; Tomada em conjunto, uma imagem é formada.



A **nanotecnologia radical** está preocupada com a construção de máquinas microscópicas que consistem em recursos e mecanismos em nanoescala.

Esta categoria de nanotecnologia se divide em dois ramos: **fabricação molecular e nanorrobôs**.

A fabricação molecular prevê a possibilidade de construir alguma entidade macroscópica, reunindo os átomos que a compõem. Uma maneira de fazer isso é movendo átomos ou moléculas, um a um, para locais controlados para realizar a montagem. Essa abordagem envolve o uso de técnicas de análise de varredura. É de interesse científico, mas não um processo de produção prático. Uma abordagem alternativa e mais realista, envolve a automontagem, na qual os átomos e/ou moléculas são guiados por leis físicas ou químicas para construir a entidade macroscópica.



O outro ramo da nanotecnologia radical é mais futurista.

Ele concebe robôs em nanoescala (ou seja, nanorrobôs ou nanobots) que são equipados com alguma forma de inteligência e uma pinça com a qual eles poderiam montar átomos e moléculas.

Esses dispositivos poderiam ser usados para realizar a fabricação molecular, se houvesse um número suficiente de nanorrobôs no trabalho. O aspecto preocupante do conceito de nanobot é que essas máquinas moleculares também podem se auto-replicar, talvez aumentando seus números a uma taxa exponencial.

A noção de máquinas em nanoescala, que é a base da nanotecnologia radical, é uma reminiscência de sistemas microeletromecânicos (MEMS), uma categoria de produto importante na tecnologia de microssistemas.

Os MEMS encontraram muita aplicação nos setores de informática, médico e automotivo. Com o advento da nanotecnologia, há um interesse crescente em estender o desenvolvimento desses tipos de dispositivos para a faixa de nanoescala.

O termo para isso é sistemas nanoeletromecânicos (NEMS), que são as contrapartes do tamanho de submícron dos dispositivos MEMS; somente seus tamanhos menores resultariam em vantagens potenciais ainda maiores.

Um importante produto estrutural NEMS atualmente produzido é a sonda usada em microscópios de força atômica. A ponta da sonda tem tamanho em nanoescala.

Nanossensores são outra aplicação em desenvolvimento. Os nanossensores seriam mais precisos, responderiam mais rapidamente e operariam com requisitos de energia mais baixos do que os sensores maiores.



As aplicações atuais dos sensores NEMS incluem acelerômetros e sensores químicos.

Vem sendo testado o uso de múltiplos nanossensores, distribuídos por toda a área de interesse para coletar dados, proporcionando o benefício de várias leituras da variável de interesse, em vez de usar um único sensor maior.

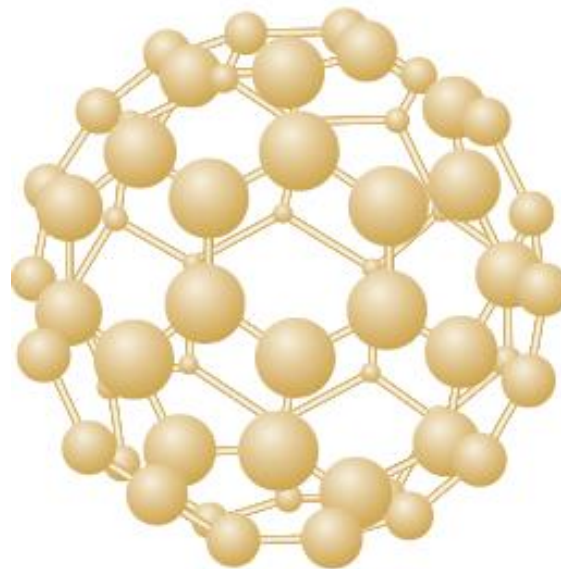
Grande problemas técnicos surgem na tentativa de construir nanorrobôs e outras nanomáquinas, definidas como nanossistemas que consistem em partes móveis e pelo menos dois materiais diferentes.

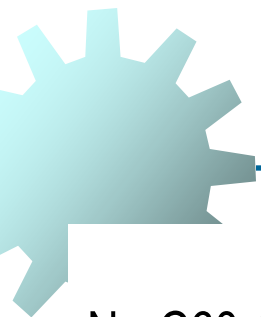
Os problemas resultam do fato de que as superfícies das peças não podem ser lisas e as arestas e cantos das peças não podem ser afiadas no tamanhos atômicos e moleculares.

NANOSTRUTURAS DE CARBONO

Duas estruturas de interesse científico e comercial significativo em nanotecnologia são as esferas de carbono e os nanotubos. São basicamente camadas de grafite que foram formadas em esferas e tubos, respectivamente.

Fulerenos (bucky balls): O nome “bucky ball” refere-se à molécula C_{60} , que contém esfera.





Na C₆₀ (denominado fulereno), 60 átomos são dispostos simetricamente em 12 faces pentagonais e 20 faces hexagonais para formar uma esfera.

Essas esferas moleculares podem ser unidas pelas forças de van der Waals para formar cristais cuja estrutura é cúbica centrada na face.


A separação entre qualquer molécula e seu vizinho mais próximo na estrutura do C₆₀ é de 1nm. A montagem ligada de vários fulerenos é chamada de fullerite.



Fulerenos e fullerites são de interesse por vários motivos:

- Suas propriedades elétricas e a capacidade de alterar essas propriedades. Um cristal C60 tem as propriedades de um isolador. No entanto, quando dopado com um metal alcalino como o potássio (formando K3C60), ele é transformado em um condutor elétrico. Além disso, exibe propriedades de um supercondutor a temperaturas de cerca de 18°K.

Outra área de aplicação potencial para os fulerenos C60 está no campo médico. A molécula C60 tem muitos pontos de conexão possíveis para tratamentos medicamentosos focados. Outras aplicações médicas possíveis incluem antioxidantes, cremes para queimaduras e imagens de diagnóstico.



Nanotubos de carbono (CNTs) são outra estrutura molecular que consiste em átomos de carbono ligados entre si na forma de um tubo longo.

Os átomos podem ser organizados em várias configurações alternativas.

Os nanotubos podem ser de parede única (SWNT), mas também é possível fabricar estruturas de parede múltipla (MWNT), que são tubos dentro de um tubo.

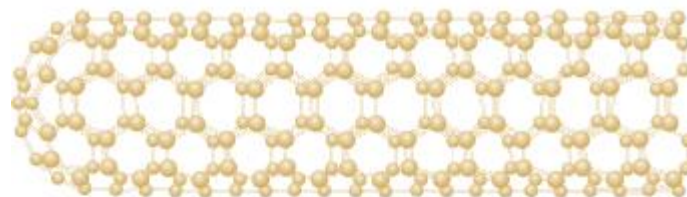
Um SWNT tem um diâmetro típico de alguns nanômetros (até $\sim 1\text{nm}$) e um comprimento de $\sim 100\text{ nm}$, e está fechado nas duas extremidades.

SWNTs muito maiores são possíveis, e o mais longo já registrado tem 18 mm ($\sim 3/4\text{ pol}$) de comprimento e 20nm de diâmetro]. Essa é uma relação comprimento / diâmetro de $900.000: 1$.

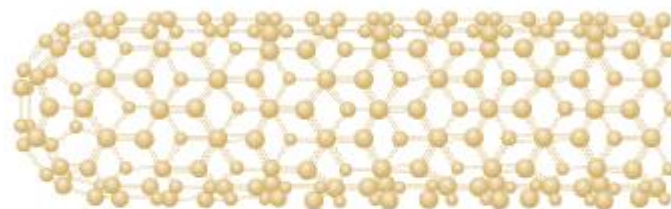


Diversas estruturas possíveis de nanotubos de carbono:

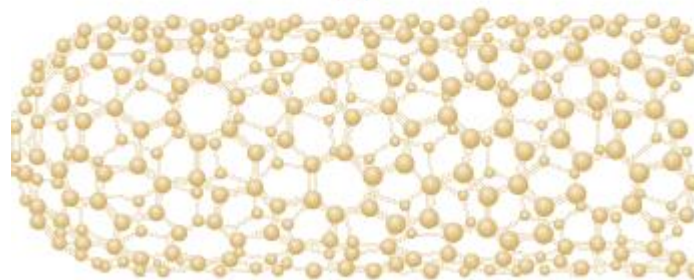
- a) Armchair
- b) Zigue-zague
- c) Chiral



(a)



(b)



(c)


As propriedades elétricas dos nanotubos são incomuns. Dependendo da estrutura e do diâmetro, os nanotubos podem ter propriedade metálicas (condutores) ou semicondutores.

A condutividade elétrica dos nanotubos metálicos pode ser superior à do cobre em seis ordens de magnitude. A explicação para isso é que os nanotubos contêm poucos defeitos existentes em metais que tendem a espalhar elétrons, aumentando assim resistência elétrica. Como os nanotubos têm uma resistência tão baixa, as correntes altas não aumentam sua temperatura da mesma forma que os metais aquecem sob as mesmas cargas elétricas.

A condutividade térmica de nanotubos metálicos também é muito alta.

Essas propriedades elétricas e térmicas são de interesse significativo para os fabricantes de computadores e circuitos integrados porque podem permitir velocidades de *clock* mais altas dos processadores sem os problemas de acúmulo de calor atualmente encontrados à medida que a densidade de componentes em um chip de silício aumenta.

.



Velocidades de clock 100 vezes maiores que a dos processadores atuais podem ser possíveis, juntamente com densidades muito mais altas.

Outra propriedade elétrica dos nanotubos de carbono é a emissão de elétrons, - elétrons são emitidos das extremidades dos tubos a taxas muito altas quando um campo elétrico é aplicado paralelamente ao eixo de um nanotubo.

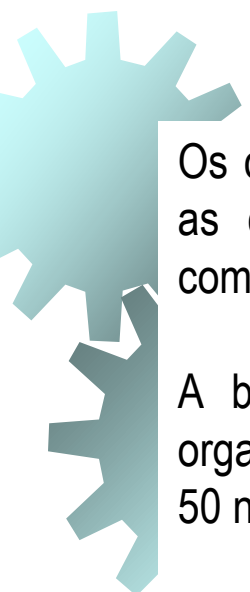
As possíveis aplicações comerciais das propriedades de emissão de campo dos nanotubos incluem telas de painel para televisões e monitores de computador



As propriedades mecânicas são outra razão para o interesse em nanotubos de parede única.

Comparado com aço, a densidade é de apenas $1/6$, o módulo de elasticidade é 5 vezes maior e a resistência à tração é 100 vezes maior.

Quando dobrados, retornam a forma anterior sem danos.



Os campos da nanociência e da nanotecnologia são interdisciplinares. Eles contam com as contribuições da química, física, várias disciplinas de engenharia e ciência da computação. Os campos da biologia e da ciência médica também estão envolvidos.

A biologia opera na faixa de nanoescala. As proteínas, substâncias básicas nos organismos vivos, são moléculas grandes que variam em tamanho entre cerca de 4 nm e 50 nm.

Outras entidades biológicas de tamanho em nanoescala incluem moléculas de clorofila em plantas (cerca de 1 nm), hemoglobina no sangue (7 nm) e vírus da gripe (60 nm). As células biológicas são ordens de magnitude maiores.

Por exemplo células sanguíneas têm formato de disco com diâmetro de cerca de 8000 nm (8 mm) e espessura de cerca de 1500 nm (1,5 mm). O diâmetro do cabelo humano mostrado na Figura 3 é de aproximadamente 100.000 nm (0,1 mm).



Microscópio de varredura por sonda (SCANNING PROBE MICROSCOPES)

Microscópios ópticos convencionais usam a luz visível focada através de lentes para aumentar a imagem de objetos pequenos.

No entanto, o comprimento da onda da luz visível é de 400–700 nm, que é maior que as dimensões de nanoobjetos.

Estes objetos não podem ser vistos com microscópios ópticos convencionais. O mais potente microscópio óptico proporciona aumento de 1000 vezes, permitindo resoluções de 0.0002 mm (200 nm).

Microscópios Eletrônicos, os quais permitem a visualização utilizando feixe de elétrons ao invés de luz, foram desenvolvidos nos anos 1930s. O feixe de elétron pode ser considerado como uma forma de onda, mas que possui um comprimento de onda efetivo muito menor.

Microscópios eletrônicos permitem ampliações de até 1,000,000 de vezes e resoluções na faixa dos nanômetros.



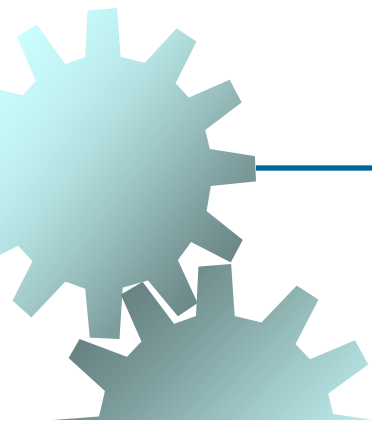
Para obter uma imagem de uma superfície, o feixe de elétrons é digitalizado através da superfície de um objeto padrão, semelhante à maneira como um raio catódico varre a superfície de um tubo tela de televisão do tipo projeção.



Para observações no nível de nanoescala, foi feito um melhoramento no microscópio eletrônico, nos anos 1980, alcançando capacidades de ampliação 10 vezes maiores que as do microscópio eletrônico.

No **microscópio de varredura por sonda** (*scanning probe microscope - SPM*), a ponta de prova consiste em uma agulha com uma ponta muito fina. O tamanho da ponta se aproxima do tamanho de um átomo.

Na operação, a ponta é movimentada ao longo da superfície da amostra a uma distância de apenas 1nm, e quaisquer das propriedades da superfície são medidas, dependendo da ponta de prova e do dispositivo.



Microscópios de Varredura por Sonda (SPM, *Scanning Probe Microscope*).

**Microscópio de Varredura por
Tunelamento (STM, *Scanning
Tunneling Microscope*)**

**Microscopia de Força
Magnética (MFM)**

**Microscópio de Força Atômica
(AFM, *Atomic Force
Microscope*)**

**Microscopia Força
Eletrostática (EFM)**

**Microscopia Ótica de
Varredura em Campo
Próximo (SNOM)**

**Microscopia de
Varredura por sonda
Kelvin (SKPM)**

O microscópio de varredura por tunelamento (***scanning tunneling microscope*** - STM) foi o primeiro de varredura desenvolvido.

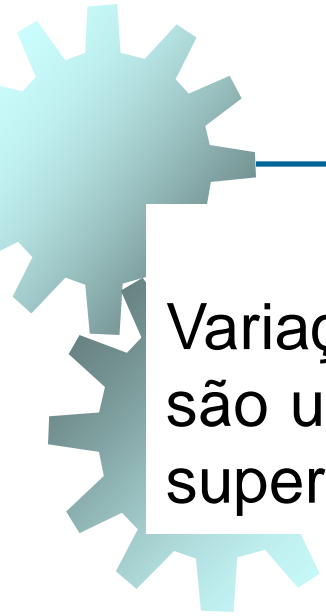
Ele é denominado de tunelamento porque sua operação é baseada no fenômeno de mecânica quântica conhecido como ***tunneling***, no qual elétrons individuais em um material sólido podem saltar além da superfície do sólido para o espaço.

A probabilidade de elétrons estarem neste espaço além da superfície diminui exponencialmente em proporção à distância da superfície.


Esta sensibilidade à distância é explorada no STM posicionando a ponta de prova muito perto da superfície (1nm) e aplicando uma pequena tensão entre os dois.

Isso implica que elétrons dos átomos de superfície são atraídos para a pequena carga positiva da ponta, e eles atravessam o espaço para a sonda.

À medida que a sonda é movida ao longo da superfície, variações na corrente resultante ocorrem devido às posições de átomos individuais na superfície



Variações na corrente quando a sonda varre a superfície são usadas para criar imagens ou mapas topográficos da superfície (escala atômica ou molecular).

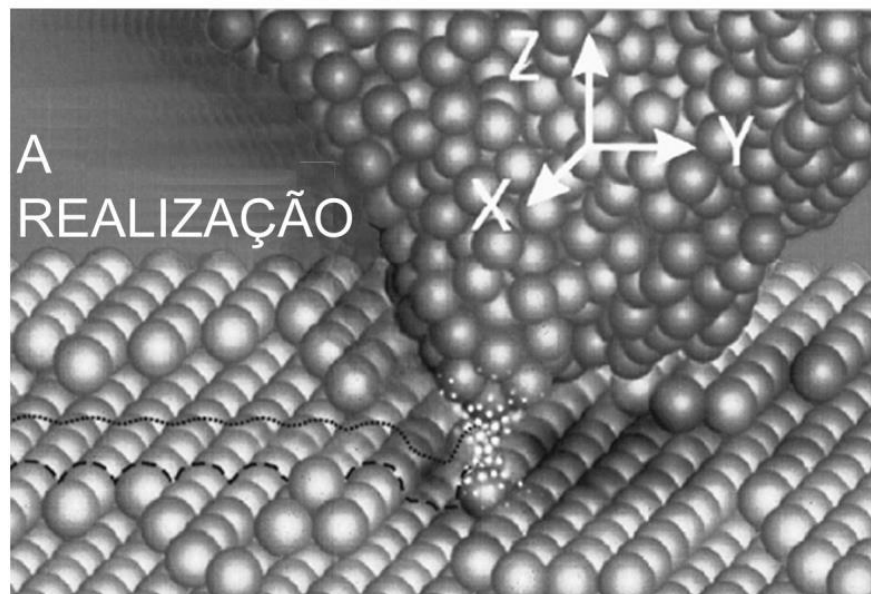


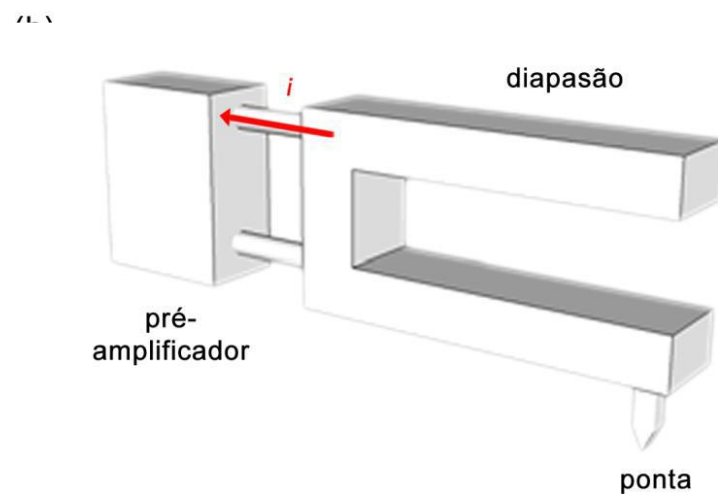
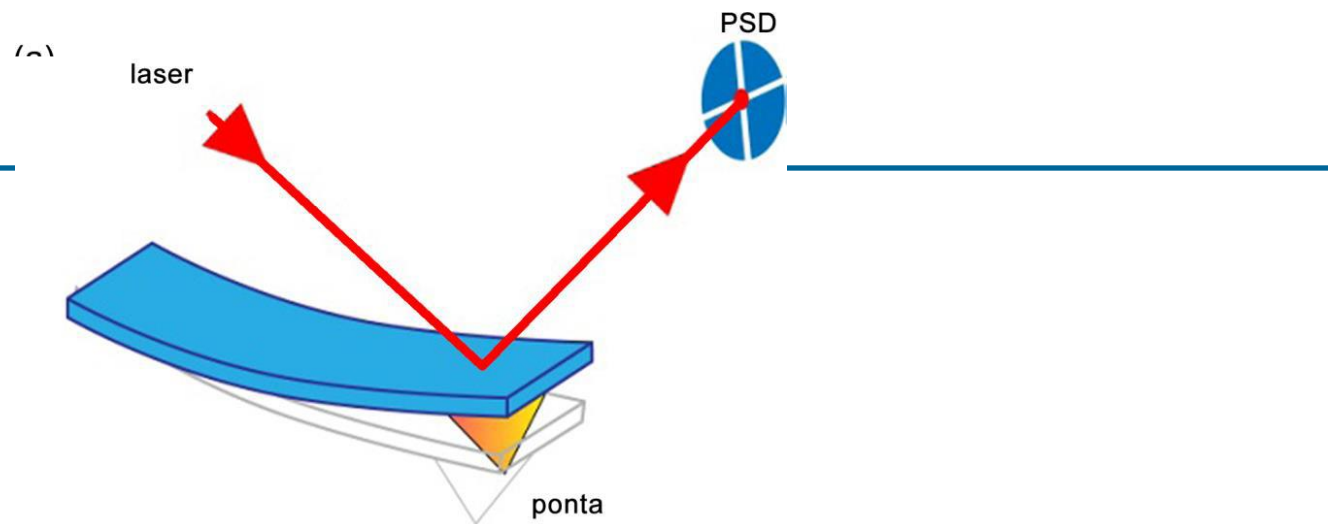
Uma limitação do microscópio de varredura de tunelamento (scanning tunneling microscope) é que ele não pode ser usado em superfícies de materiais condutores.

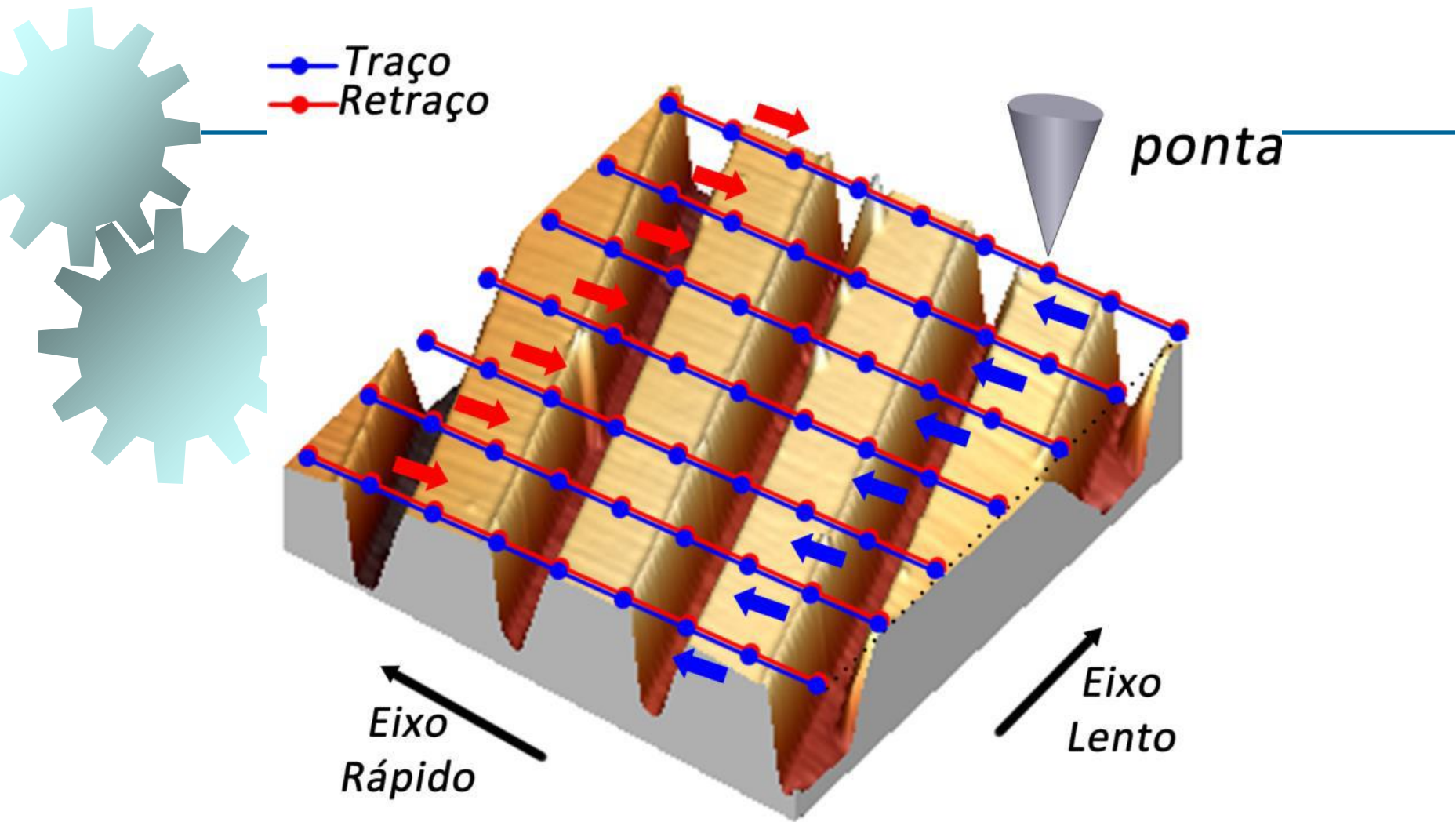
O microscópio de força atômica (***atomic force microscope*** - AFM) pode ser utilizado em qualquer material; ele usa uma sonda presa a um cantilever delicado o qual deflete devido à força exercida pela superfície na sonda quando ela percorre a superfície da amostra.

O AFM responde a diversos tipos de forças, dependendo da aplicação, incluindo forças mecânicas devido ao contato físico da sonda com a superfície da amostra e de não contato, como as forças de van der Waals, forças capilares, forças magnéticas e outras.

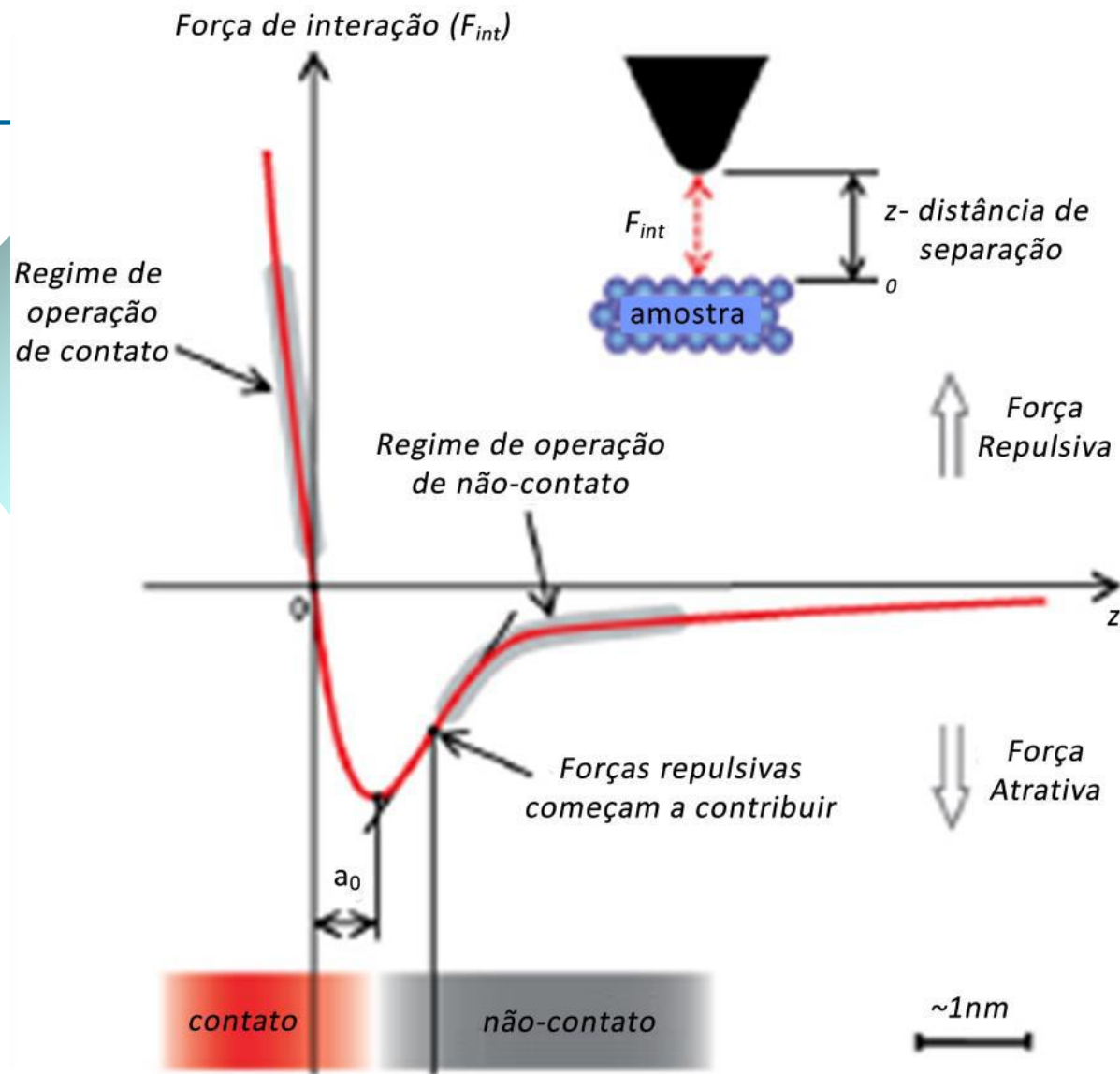
A deflexão vertical da sonda é medida opticamente, baseada no padrão de interferência de um feixe de luz ou na reflexão de um feixe laser de um cantilever.

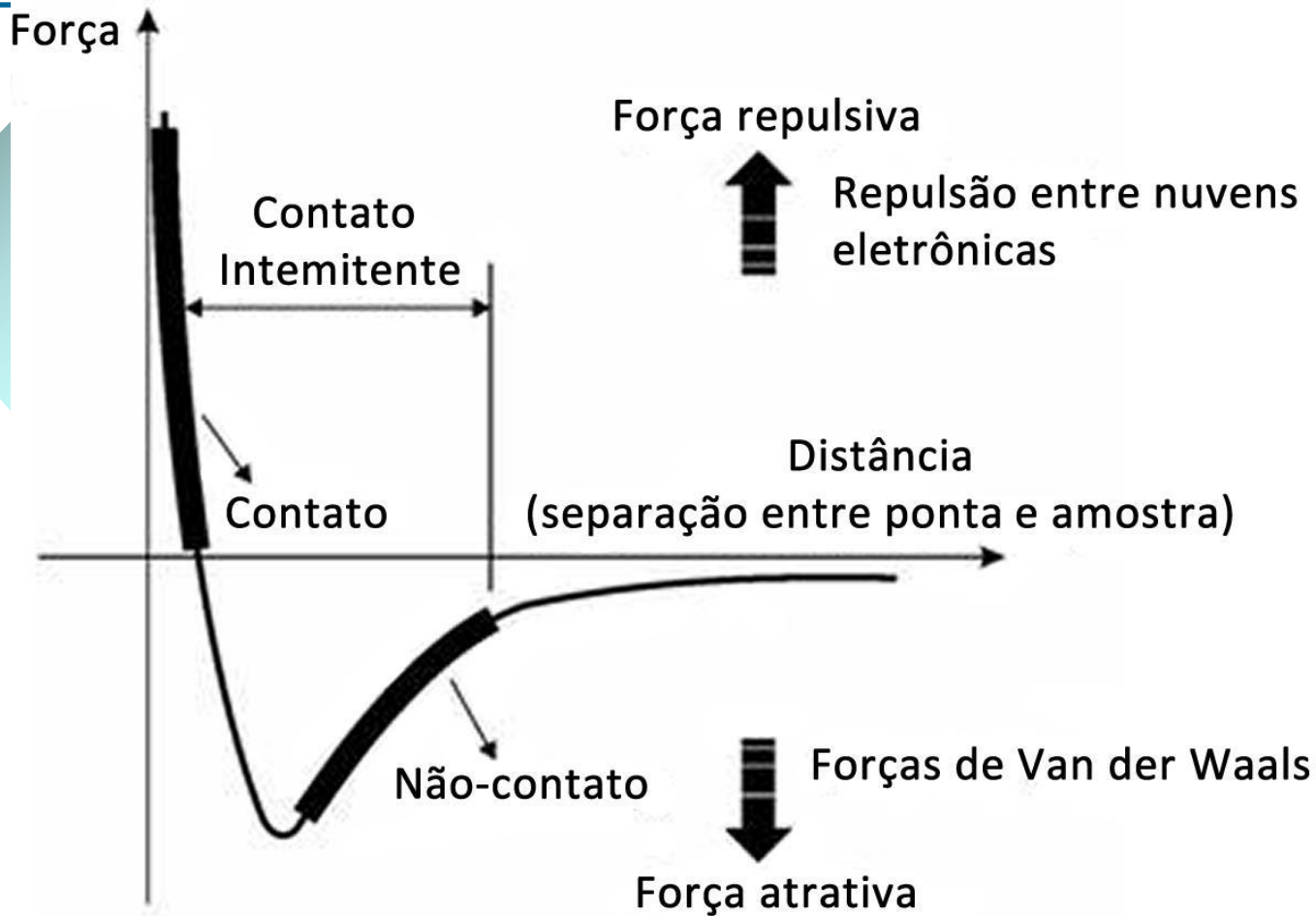






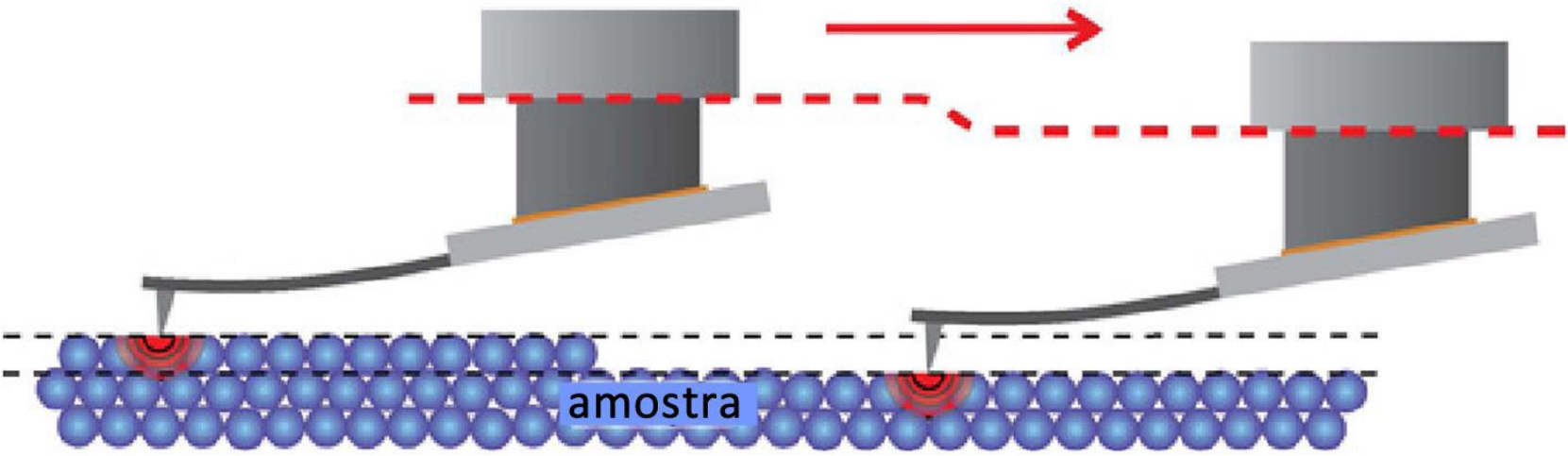
Fonte: SOUZA, S. T. MICROSCOPIAS DE VARREDURA POR SONDAS APLICADAS A ESTUDOS DE AMOSTRAS BIOLÓGICAS, VÍTREAS E CERÂMICAS. Tese de Doutorado. 2014.





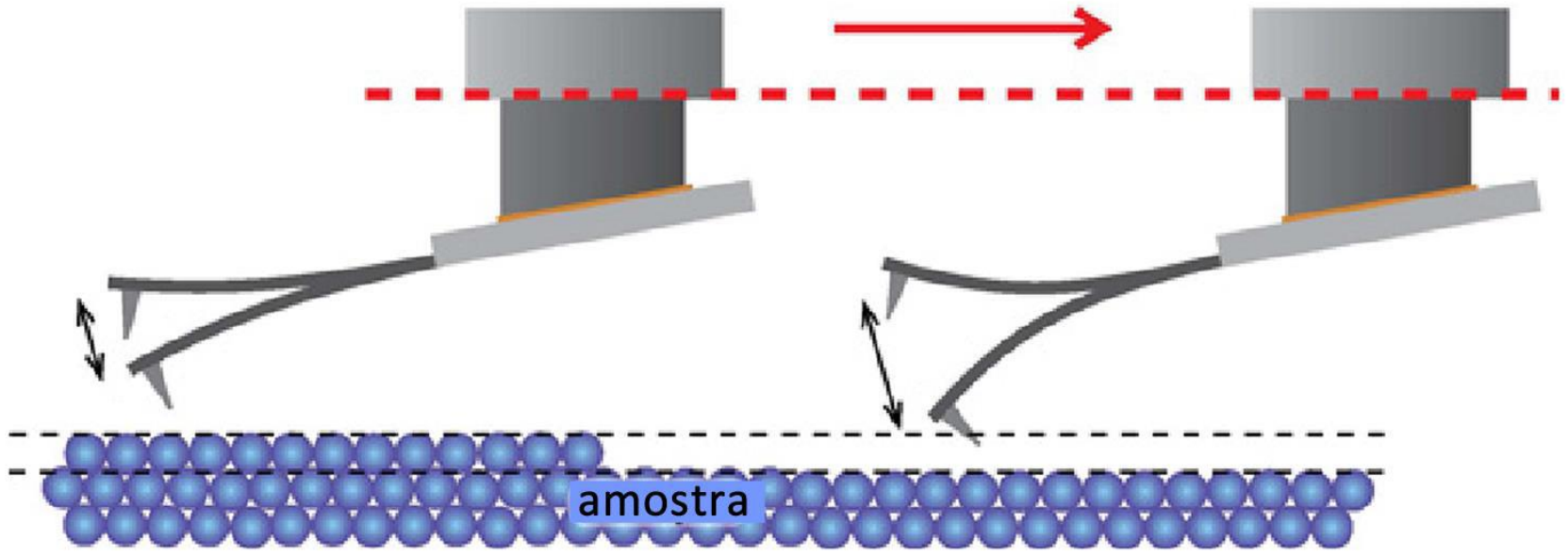


Modo de operação Contato



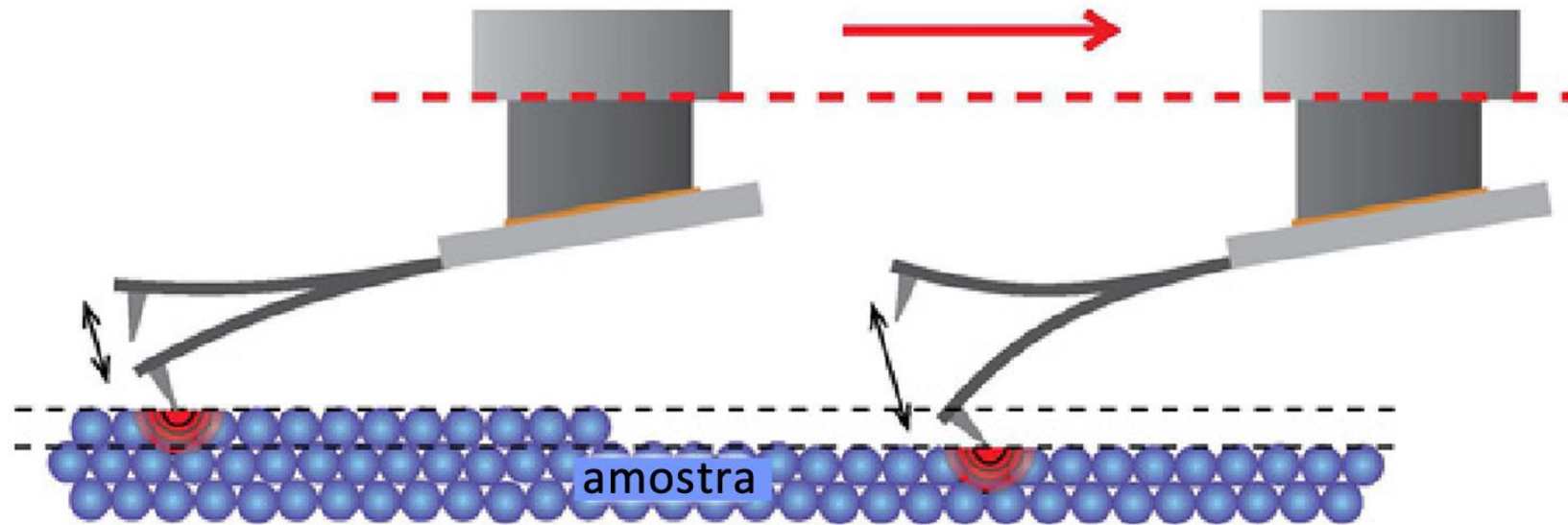


Modo de operação Não Contato



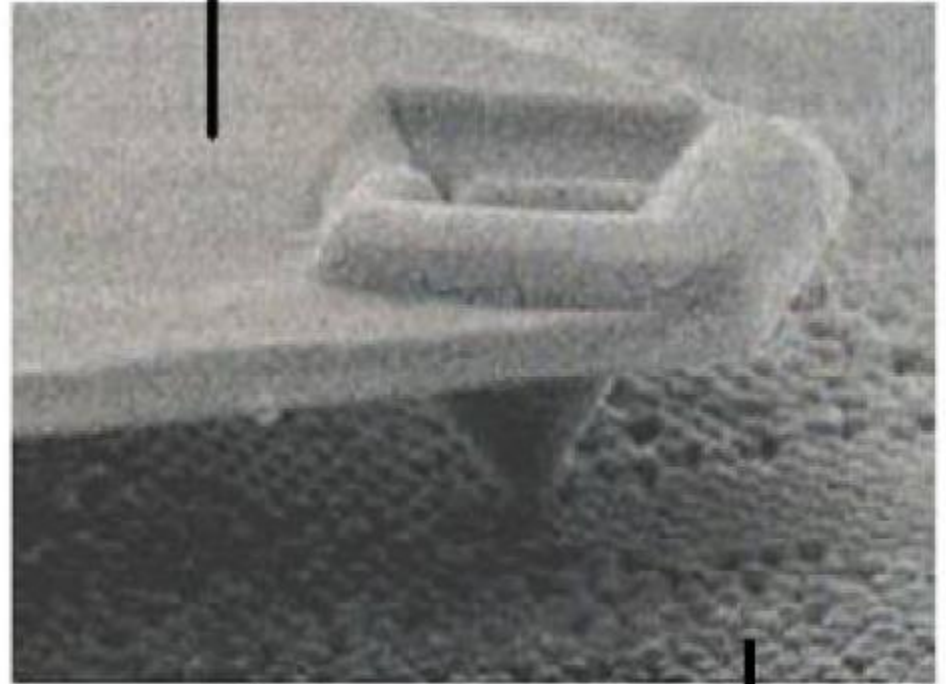


Modo de operação Intermitente



Fonte: SOUZA, S. T. MICROSCOPIAS DE VARREDURA POR SONDAS APLICADAS A ESTUDOS DE AMOSTRAS BIOLÓGICAS, VÍTREAS E CERÂMICAS. Tese de Doutorado. 2014.

Interação sonda-amostra



SILVA JUNIOR, J. G. Microscopia de Força Atômica aplicada a sistemas eletroquímicos e biológicos de interesse. Tese de Doutorado. 2009

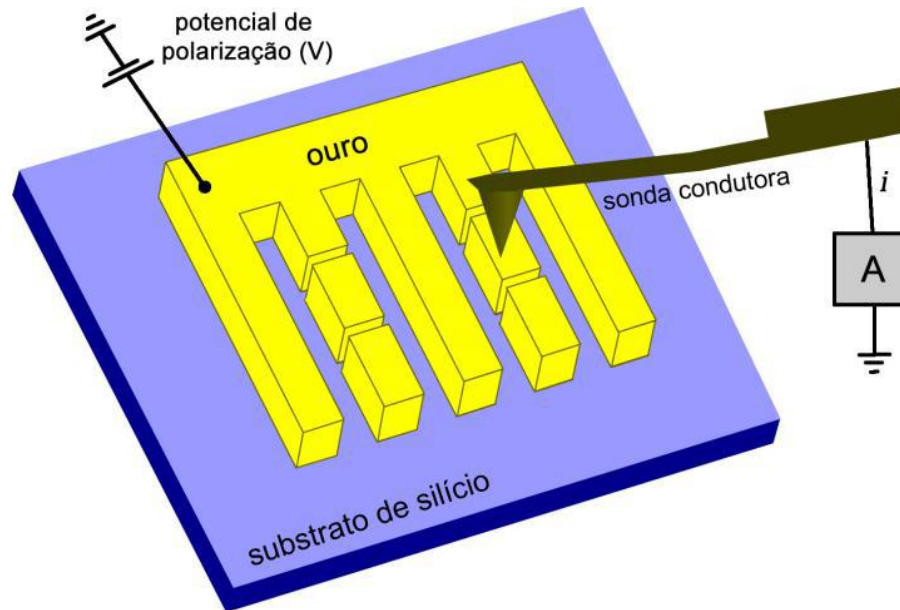


Imagem gerada em um microscópio de força atômica (atomic force microscope) de letras de dióxido de silício em um substrato de silício. As linhas das letras tem em torno de 20nm de espessura. (Image courtesy of IBM Corporation.)

Variação do AFM



Microscopia de Força Atômica Condutora (C-AFM)



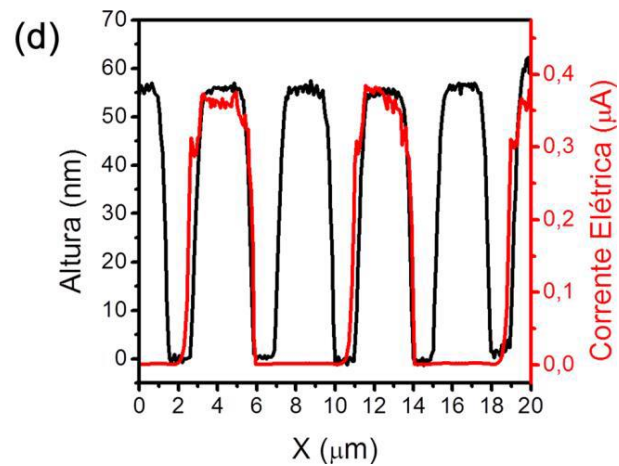
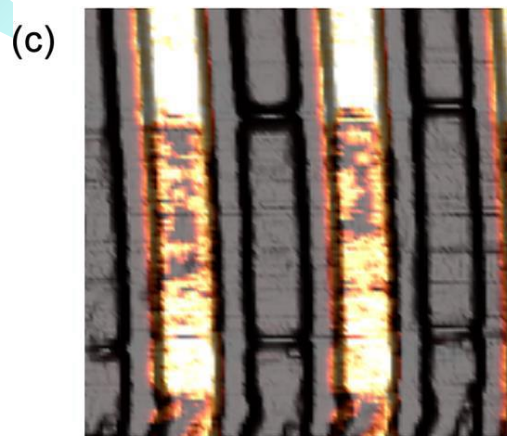
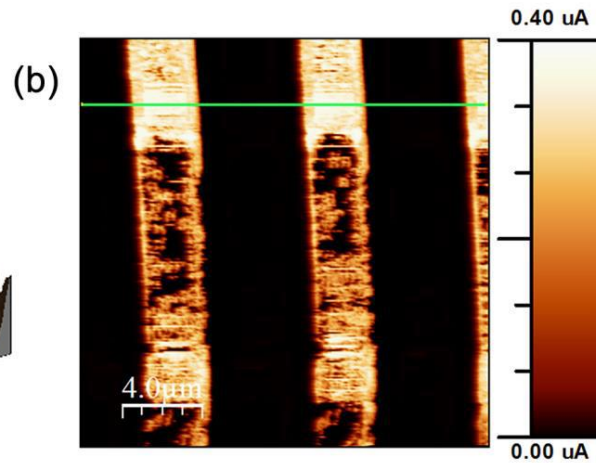
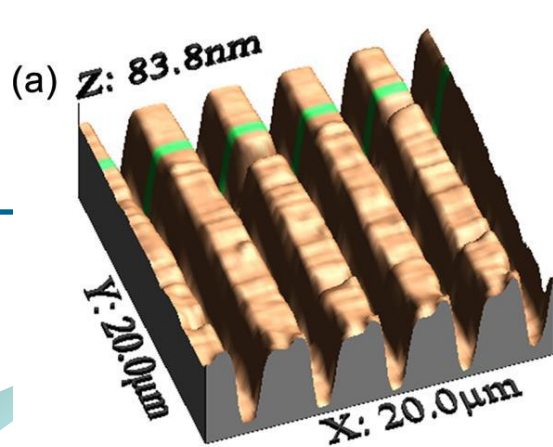


Imagem (a) topográfica e de (b) da corrente elétrica nos eletrodos de ouro. (c) Imagem da corrente elétrica sobreposta a imagem topográfica. (d) Perfil topográfico (linha preta) e de corrente elétrica (linha vermelha), correspondente às traços em verdes nas imagens de topografia e elétricas.

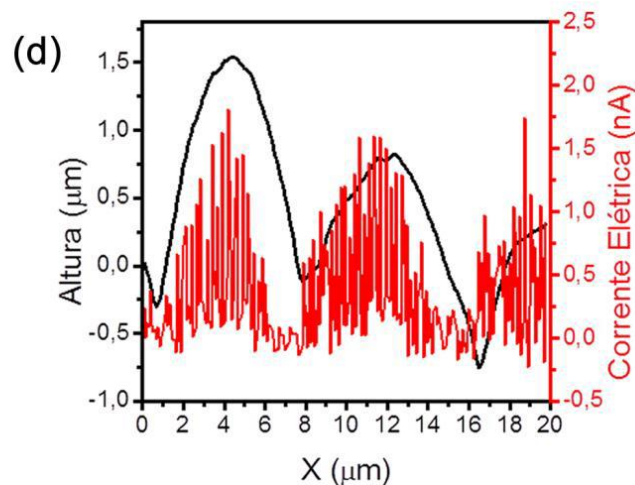
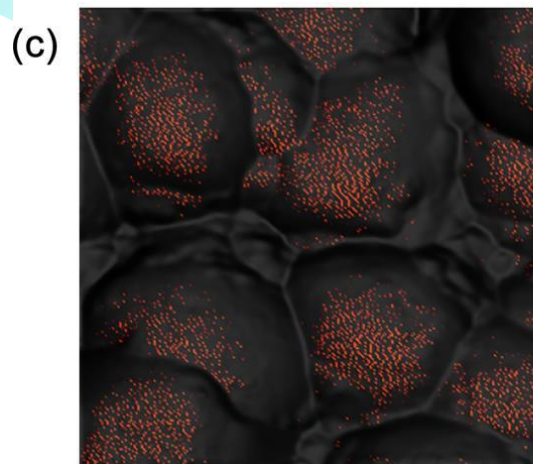
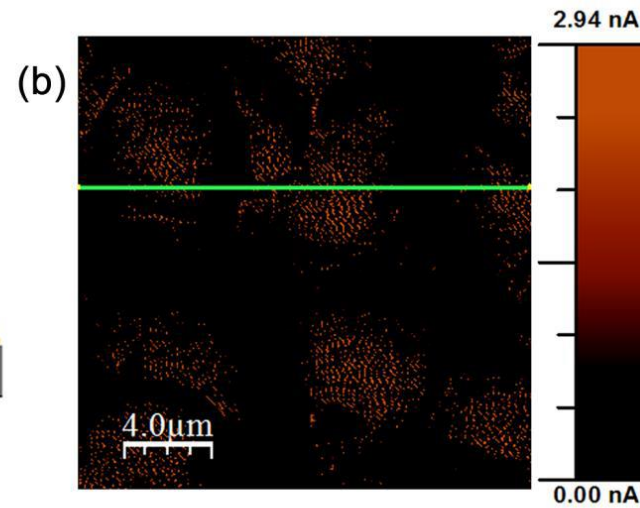
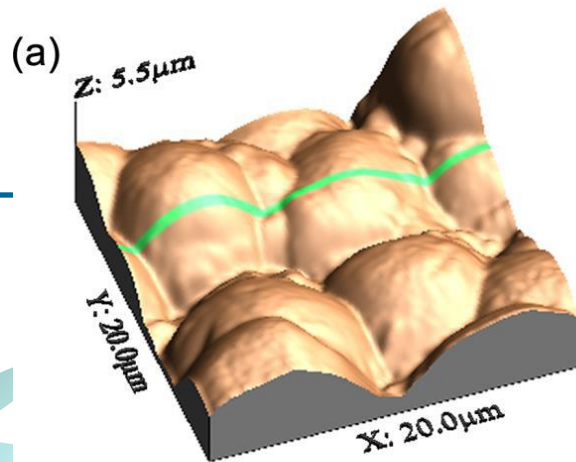


Imagem da (a) topografia e da (b) corrente elétrica de grãos cerâmicos de BTL:Mn. (c) Mapa da corrente elétrica sobreposto à imagem topográfica. (d) Perfil topográfico (linha preta) e da corrente elétrica (linha vermelha), tomados na região correspondente aos traços em verdes nas imagens de topografia e elétricas.

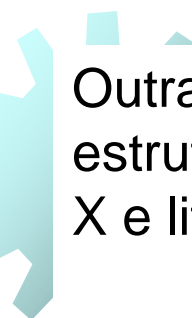


Processos de Nanofabricação – Abordagens Top-Down

As abordagens top-down para a fabricação de objetos em nanoescala envolvem o processamento de materiais (por exemplo, pastilhas de silício) e filmes finos usando técnicas litográficas, como as utilizadas no processamento de circuitos integrados e microssistemas.

Também incluem outras técnicas de usinagem de precisão que foram adaptadas para a criação de nanoestruturas. O termo nanomáquina é usado para esses processos que envolvem remoção de material quando aplicado na escala submícron. As nanoestruturas podem ser usinadas com materiais como silício, carboneto de silício, diamante e nitreto de silício.

A nano usinagem geralmente deve ser acoplada a processos de deposição de filmes finos, como deposição física de vapor e deposição química de vapor, para atingir a estrutura e a combinação de materiais desejadas.



Outras técnicas de litografia estão disponíveis para uso na fabricação de estruturas em nanoescala. litografia de feixe de elétrons, litografia de raios X e litografia com micro ou nano impressão.

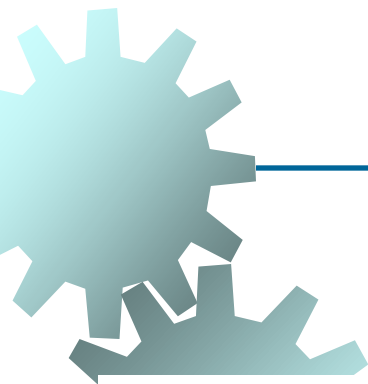
A litografia por feixe de elétrons (EBL) opera direcionando um feixe de elétrons altamente focado ao longo do padrão desejado, através da superfície de um material, expondo as áreas da superfície usando um processo sequencial sem a necessidade de uma máscara. Embora o EBL seja capaz de resoluções da ordem de 10 nm, sua operação seqüencial o torna relativamente lento em comparação com as técnicas de mascaramento e, portanto, inadequado para a produção em massa.

A litografia de raios X pode produzir padrões com resoluções em torno de 20 nm e utiliza técnicas de mascaramento, o que possibilita alta produção. No entanto, os raios X são difíceis de focalizar e requerem impressão por contato ou proximidade. Além disso, o equipamento é caro para aplicações de produção e os raios X são perigosos para os seres humanos

Dois dos processos conhecidos como ***soft lithography***:

- **litografia de microimpressão**, na qual um molde padrão plano (semelhante a um carimbo de borracha) é usada para deformar mecanicamente uma resist termoplástico na superfície de um substrato em preparação para gravação;
- **impressão por micro-contato**, na qual o carimbo é mergulhado em uma substância e pressionado contra um substrato. Isso transfere uma camada muito fina da substância para a superfície do substrato no padrão definido pelo carimbo.

Esses mesmos processos podem ser aplicados à nanofabricação, caso em que são chamados litografia nano-impressa e de nano-contato.



- A **litografia de nano-impressão** pode produzir resoluções
- ▲ padrão de aproximadamente 5nm.

Uma das aplicações originais da impressão por nano-contato foi transferir um filme fino de tióis (uma família de compostos orgânicos derivados do sulfureto de hidrogênio) sobre uma superfície de ouro. A singularidade da aplicação foi que o filme tinha apenas uma molécula de espessura (chamada monocamada, que certamente se qualifica em nanoescala).

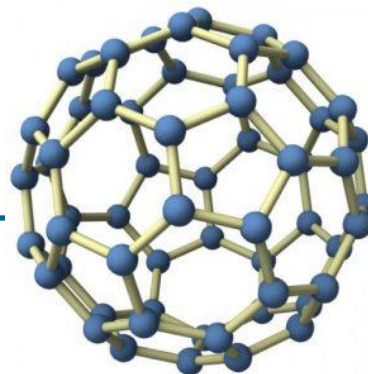
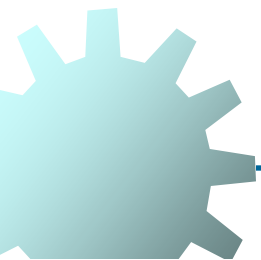


Abordagens Bottom-Up

Nas abordagens bottom-up, os materiais de partida são átomos, moléculas e íons. Os processos reúnem esses blocos de construção básicos, em alguns casos, um de cada vez, para fabricar a entidade em nanoescala desejada.

Consiste em quatro abordagens que são de grande interesse na nanotecnologia:

- (1) produção de fulerenos,
- (2) produção de nanotubos de carbono,
- (3) nanofabricação por técnicas de varredura por sonda
- (4) montagem automática.

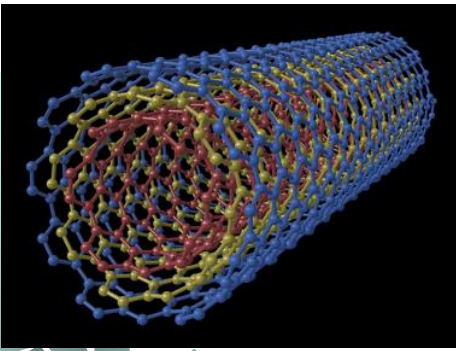


Produção de fulerenos

O material de partida para a fabricação de fulerenos é o **Carbono** (negro de fumo) produzido a partir de um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite.

O produto resultante contém 20% ou menos de fulerenos de carbono misturados com outras formas de carbono e hidrocarbonetos. Cerca de 75% do conteúdo de fulereno é C60 e o restante fulerenos de maior peso molecular. O problema é separar o C60 e outros fulerenos da mistura.

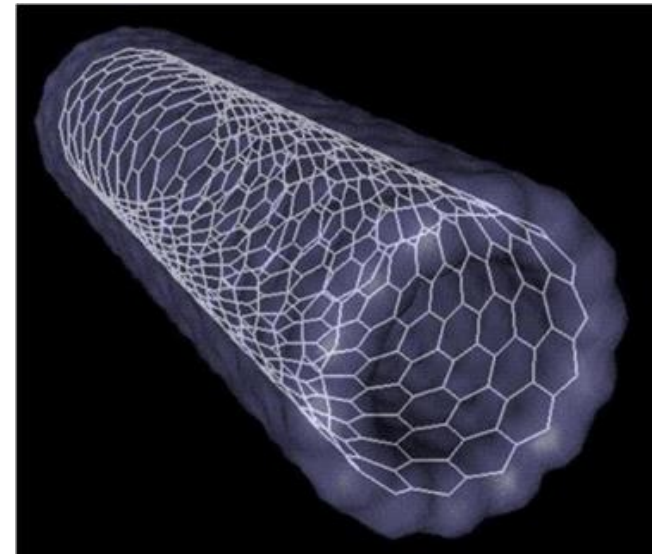
Acontece que os fulerenos são solúveis em certos solventes orgânicos, enquanto os outros produtos de carbono não são. Assim, toda a produção é submetida ao processo solvente e os sólidos de carbono insolúveis são filtrados, deixando os fulerenos em solução. Estes são classificados em diferentes tamanhos usando uma técnica cromatográfica que distingue entre as moléculas pelo seu peso molecular.



Produção de nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono podem ser produzidos por várias técnicas, incluindo:

- evaporação a laser;
- técnicas de arco de carbono;
- deposição de vapor químico.






No método de evaporação a laser, a matéria-prima inicial é uma peça de grafite contendo pequenas quantidades de cobalto e níquel.

Esses traços de metal desempenham o papel de catalisador, atuando como locais de nucleação para a formação subsequente dos nanotubos.

O grafite é colocado em um tubo de quartzo preenchido com gás argônio e aquecido a 1200 ° C. Um feixe de laser pulsado é focado na peça de trabalho, fazendo com que os átomos de carbono evaporem do grafite. O argônio move os átomos de carbono para fora da região de alta temperatura do tubo e para uma área na qual está localizado um aparelho de cobre resfriado a água.


Os átomos de carbono condensam-se no cobre frio e, ao fazê-lo, formam nanotubos com diâmetros de 10 a 20 nm e comprimentos de cerca de 100 mm.



A **técnica do arco de carbono** utiliza dois eletrodos de carbono com 5 a 20mm de diâmetro e separados por 1mm. Os eletrodos estão localizados em um recipiente com vácuo parcial (cerca de $\frac{2}{3}$ de 1 atmosférica) com hélio.

Para iniciar o processo, uma tensão de cerca de 25 V é aplicada nos dois eletrodos, fazendo com que os átomos de carbono são desprendidos do eletrodo positivo e transportados para o eletrodo negativo, onde formam nanotubos.

A estrutura dos nanotubos depende do uso de um catalisador. Se nenhum catalisador for usado, são produzidos nanotubos de paredes múltiplas. Se pequenas quantidades de cobalto, ferro ou níquel forem colocadas no interior do eletrodo, o processo cria nanotubos de parede única com 1 a 5nm de diâmetro e cerca de 1mm de comprimento.



A **deposição química por vapor** pode ser usada para produzir nanotubos de carbono.

O material de trabalho inicial é um gás hidrocarboneto como o metano (CH_4), aquecido a 1100°C , fazendo com que se decomponha e libere átomos de carbono. Os átomos então condensam em um substrato frio para formar nanotubos com extremidades abertas, em vez das extremidades fechadas, características das outras técnicas de fabricação.

O substrato pode conter ferro ou outros metais que atuam como catalisadores para o processo. O catalisador de metal atua como um local de nucleação para a criação do nanotubo e também controla a orientação da estrutura.

Um processo alternativo chamado HiPCO5 começa com monóxido de carbono (CO) e usa carbono pentacarbonil ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) como catalisador para produzir nanotubos de parede única de alta pureza a 900 a 1100°C e 30 a 50 atm. A produção de nanotubos por esta técnica tem a vantagem de poder ser operada continuamente, o que a torna economicamente atraente para a produção em massa.



Nanofabricação por técnicas varredura

As técnicas de microscopia por varredura (SPM) são usados no contexto de medição e observação de recursos e objetos em escala de nanômetros.

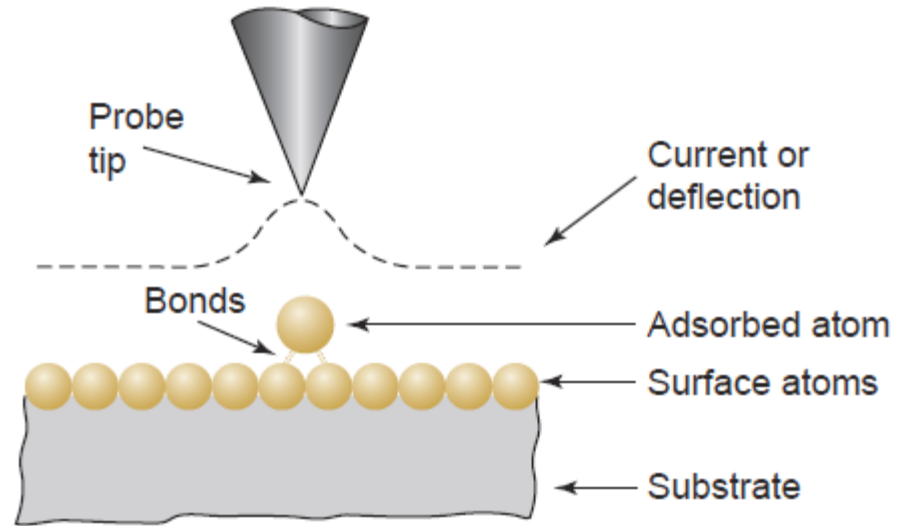
- Além de visualizar uma superfície, o microscópio de varredura por tunelamento (STM) e o microscópio de força atômica (AFM) também podem ser usados para manipular átomos individuais, moléculas ou aglomerados de átomos ou moléculas que aderem à superfície do substrato pelas forças de adsorção (ligações químicas fracas).

Aglomerados de átomos ou moléculas são chamados nanoclusters e seu tamanho é de apenas alguns nanômetros.

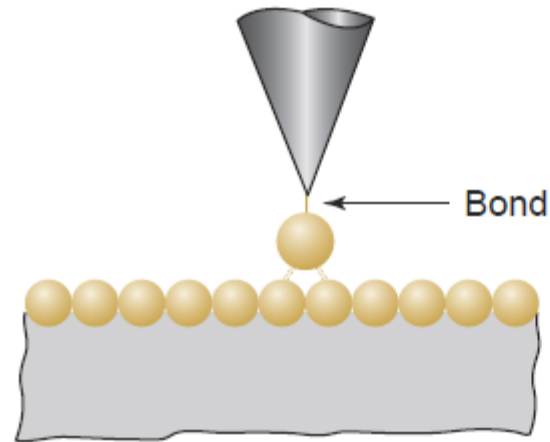


Existe variação na corrente ou na deflexão da ponta da sonda STM à medida que é movida através de uma superfície sobre a qual está localizado um átomo adsorvido. À medida que a ponta se move sobre a superfície imediatamente acima do átomo adsorvido, há um aumento no sinal.

Dependendo das forças envolvidas, o átomo pode ser arrastado ao longo da superfície. Átomos ou moléculas individuais podem ser manipulados para criar várias estruturas em nanoescala.



(a)



(b)



Litografia com SPM (Microscópio de varredura por tunelamento)

Uso da ponta de prova como ferramenta de litografia, usando diversos métodos:

- **Oxidação eletromecânica;**
- Transferência de material;
- Remoção mecânica;
- Reação Térmica.



Oxidação eletromecânica

A ponta de prova polarizada atua como uma célula eletroquímica nanoscópica, para oxidação localizada na superfície da amostra

Espessuras de 10 a 100nm são obtidas para diversos materiais, incluindo semicondutores e metais.

No silício, a área oxidada é usada normalmente como máscara par corrosão úmida e a seco.

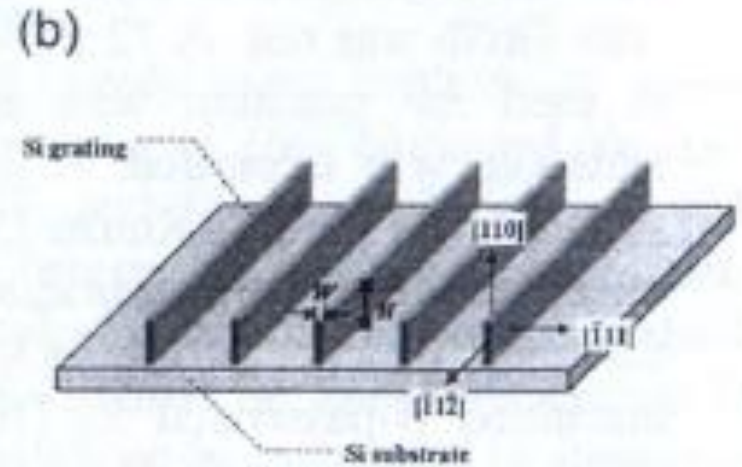
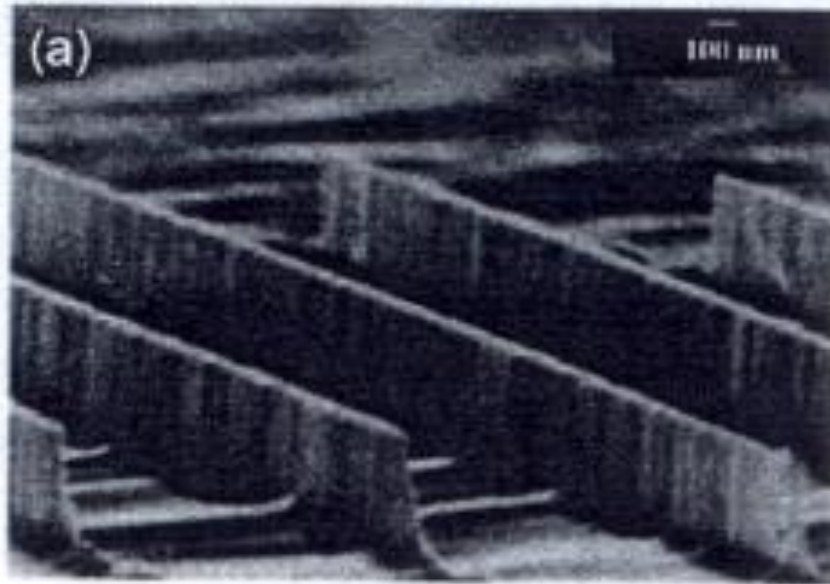
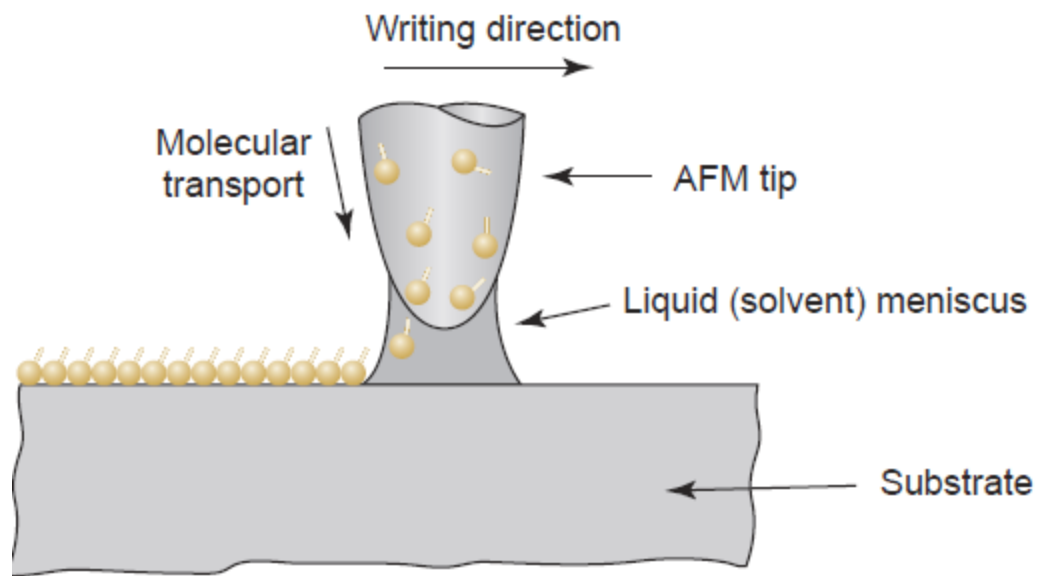


Figure 1. (a) SEM image of a high aspect ratio Si grating structures fabricated by AFM oxidation and wet anisotropic etching in a KOH solution for 45 s. (b) Schematic showing the orientation of the structure. Reprinted with permission from [22]. Copyright 1999, American Institute of Physics.

Outra técnica de varredura interessante para aplicações práticas é a ***dip-pen nanolithography***, onde a ponta de um microscópio de força atômica é usada para transferir moléculas para uma superfície do substrato por meio de um de solvente.

O processo é similar ao uso de uma caneta de pena à moda antiga para transferir tinta para a superfície do papel por meio de forças capilares. No DPN, a ponta do AFM serve como ponta da caneta e o substrato se torna a superfície sobre a qual as moléculas dissolvidas (isto é, a tinta) são depositadas.

As moléculas depositadas devem ter uma afinidade química para o material do substrato, assim como a tinta úmida adere ao papel. O DPN pode ser usado para "escrever" padrões de moléculas em uma superfície, na qual os padrões são de dimensão submicrônica. Larguras de linha tão pequenas quanto 10 a 15 nm são relatadas. Além disso, o DPN pode ser usado para depositar diferentes tipos de moléculas em diferentes locais na superfície do substrato.



Nanofabricação usando litografia com feixe de íons

Irradiação acelerada de íons na superfície da amostra, aproveitando os efeitos das interações entre íons irradiados e os átomos alvos para nanoestruturação

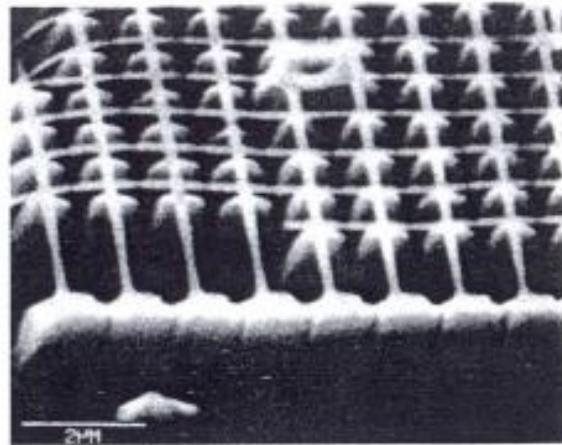


Figure 4. SEM image of free-standing gallium doped silicon lines of 140 nm wide and 20 nm thick formed by the ion implantation which causes the etch to undercut the implant region. Reprinted with permission from [56]. Copyright 1983, American Institute of Physics.

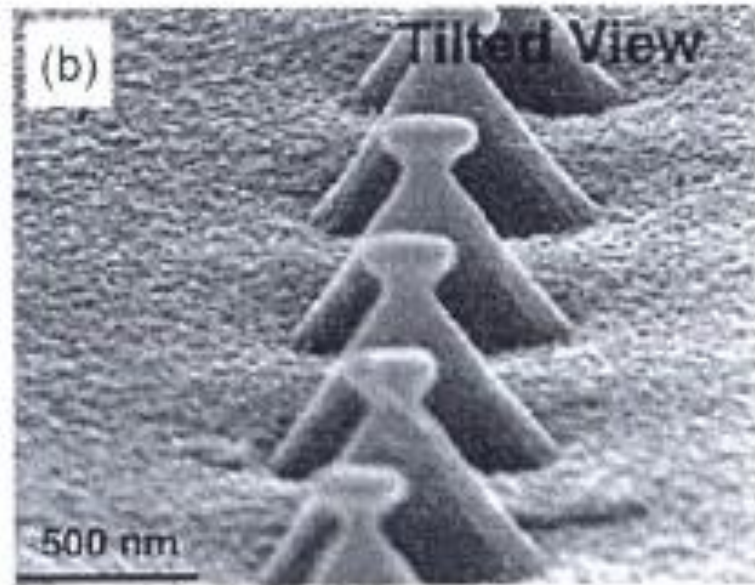
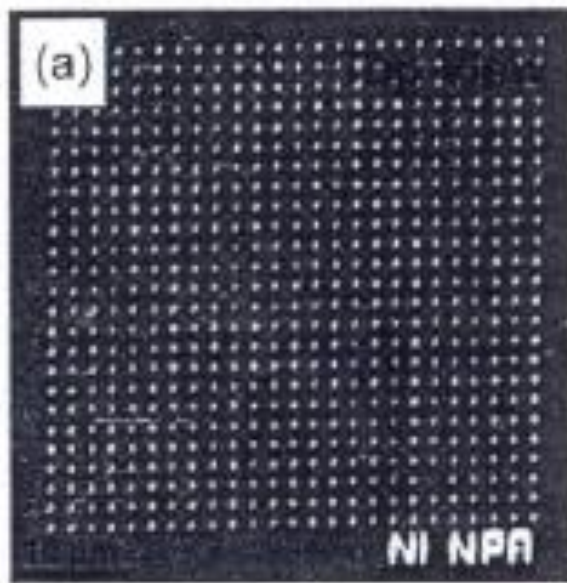


Figure 5. SEM image of a convex nanop pyramid array fabricated using 30-keV Ni ion irradiation at a dose of $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ with a 2- μm pitch. (a) Top view and (b) tilted view. Reprinted with permission from [66]. Copyright 2004, Elsevier.

Nanofabricação Tridimensional pela combinação de Tribo-Nanolitografia com corrosão úmida

Usa o microscópio de força atômica como máquina ferramenta para nanopadronização

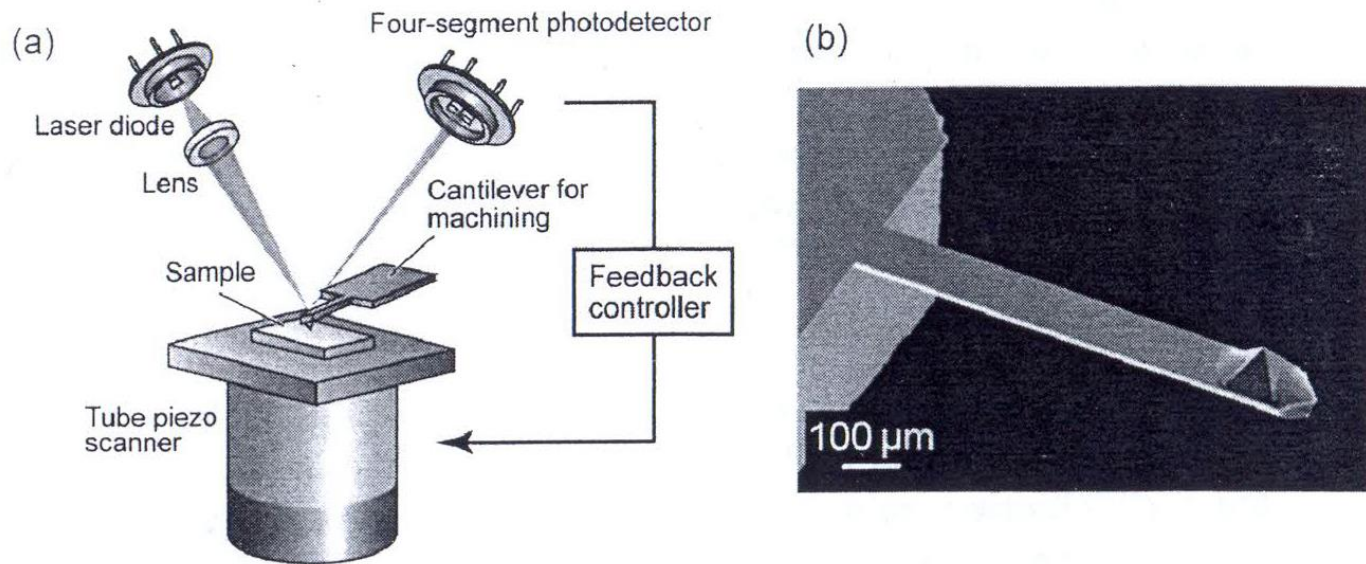


Figure 6. (a) Schematic diagram of the experimental setup for TNL based on AFM. (b) SEM image of the cantilever for machining. Reprinted with permission from [83]. Copyright 2006, ASME.

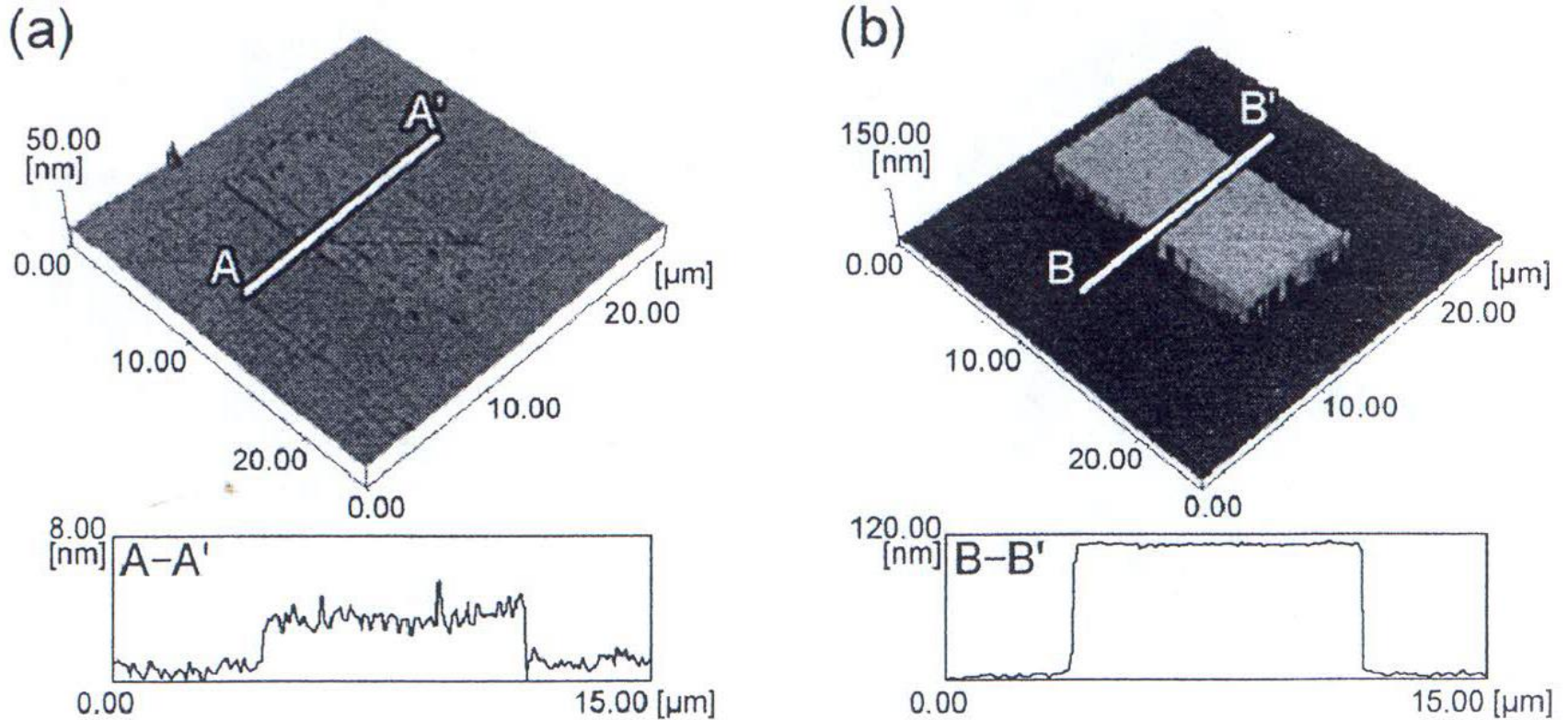


Figure 7. Nanofabrication using a combination of TNL and wet chemical etching. (a) AFM topography image of the machined area ($15 \times 7.5 \mu\text{m}^2$) prepared using TNL at a normal load of $310 \mu\text{N}$. (b) AFM topography image of the same area after etching in a 10 mass% KOH for 5 min. The images were measured using a conventional Si_3N_4 atomic force microscope cantilever. Reprinted with permission from [35]. Copyright 2005, IOP Publishing.

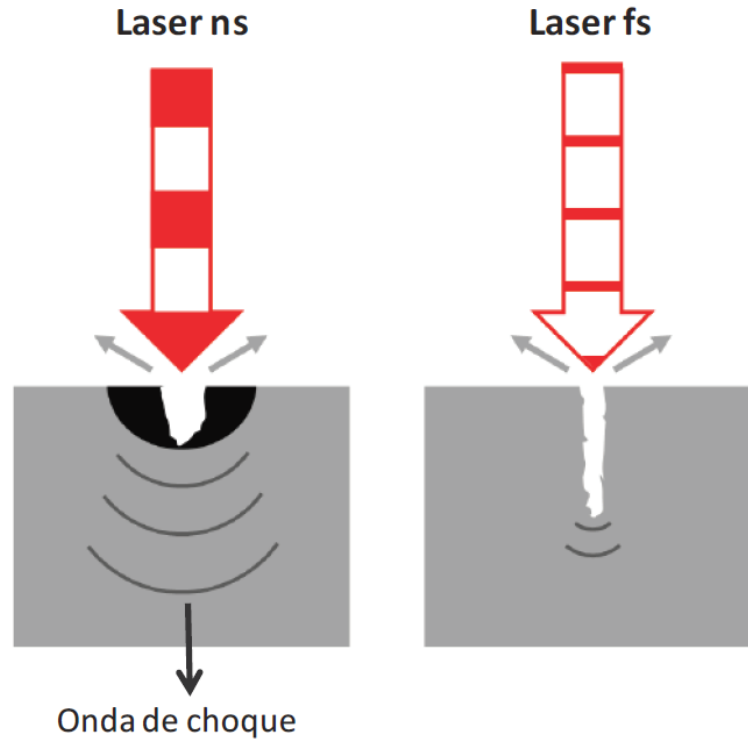


**Nanofabricação Tridimensional pela
combinação de feixe de íon focalizado com
corrosão úmica**

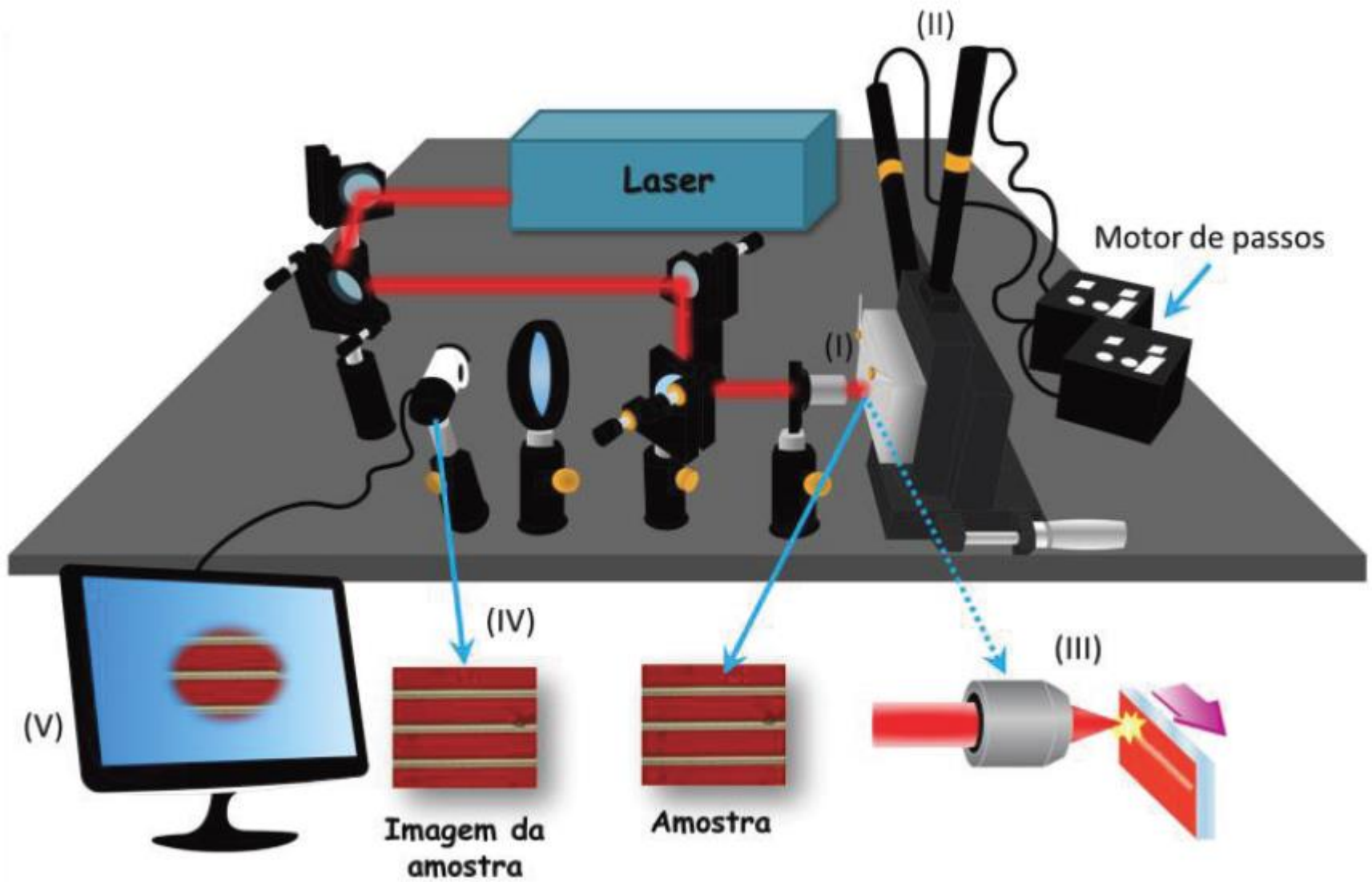
Indução de fase amorfa pelo feixe de íons

Nanofabricação com laser

Laser de femtosegundos (10^{-15} s)



ALVES, R. E. Processamento de superfícies poliméricas com pulsos laser de nano e femtossegundos. Tese de Doutorado. 2015.



ALVES, R. E. Processamento de superfícies poliméricas com pulsos laser de nano e femtossegundos. Tese de Doutorado. 2015.

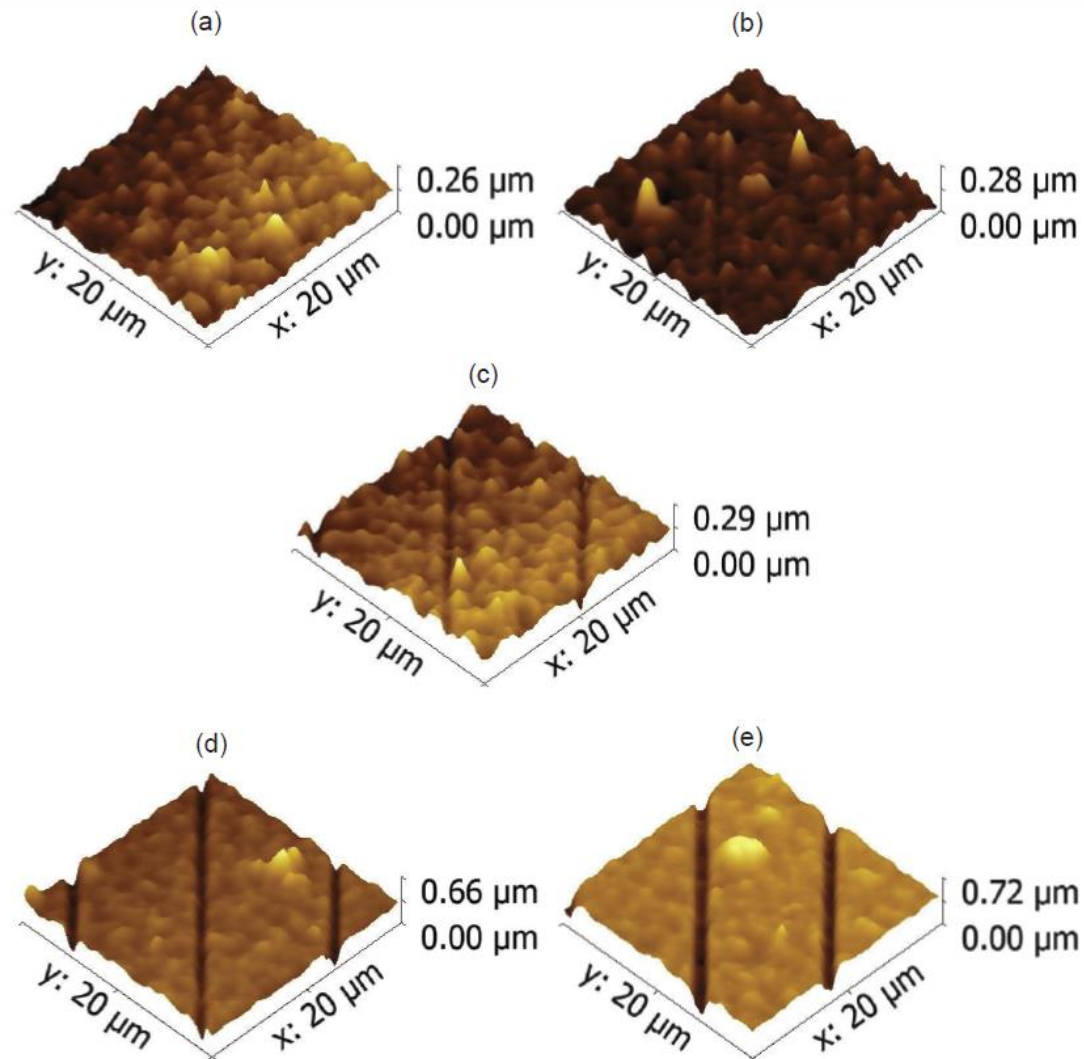


Figura 37 – Imagens de AFM das microestruturas produzidas com velocidade de translação 100 $\mu\text{m/s}$, periodicidade 10,0 μm e diferentes energias de pulso do laser: (a) 3,8; (b) 6,2; (c) 9,2; (d) 14,4 e (e) 21,0 nJ.

ALVES, R. E. Processamento de superfícies poliméricas com pulsos laser de nano e femtossegundos. Tese de Doutorado. 2015.