MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	**102008901617504**
Data Deposito	**11/04/2008**
Data Pubblicazione	**11/10/2009**

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	L		

Titolo

DISPOSITIVO DI CONVERSIONE TERMO-ELETTRICA BIDIREZIONALE AD EFFETTO SEEBECK/PELTIER IMPIEGANTE NANOFILI DI MATERIALE CONDUTTORE O SEMICONDUTTORE.

DESCRIZIONE

L'invenzione concerne in generale dispositivi di conversione termo-elettrica bidirezionale ad effetto Seebeck/Peltier ed in particolare dispositivi utilizzanti nanofili di materiale conduttore o semiconduttore definiti su un substrato mediante comuni tecnologie planari.

L'effetto Seebeck è un fenomeno termoelettrico per cui in un circuito costituito da conduttori metallici o semiconduttori una differenza di temperatura genera elettricità. L'effetto, scoperto dal fisico Thomas J. Seebeck nel 1821, si manifesta con la presenza di una differenza di potenziale ai capi di una barra metallica sottoposta ad un gradiente di temperatura ∇T . In un circuito in cui esistono due giunzioni tra due materiali A e B poste a temperature T_1 e T_2 la tensione risultante è data da:

$$V = \int_{T_1}^{T_2} \left[S_B(T) - S_A(T) \right] dT \qquad (1)$$

dove: S_A e S_B sono i coefficienti di Seebeck (detti anche *potere termoelettrico*) relativi ai due materiali A e B. I valori di tensione sono tipicamente dell'ordine di alcuni μV/K. I coefficienti di Seebeck sono non lineari e dipendono dai materiali, dalla loro temperatura assoluta e dalla loro struttura. Ne consegue che l'effetto Seebeck può essere sfruttato sia per realizzare dispositivi idonei a misurare differenze di temperatura come differenze di potenziale generata in un circuito costituito da fili di materiale diverso (*termocoppia*) sia, collegando in serie un certo numero di termocoppie, per generare energia elettrica (*termopila*).

Dal punto di vista microscopico i portatori di carica (elettroni nei metalli, elettroni e buche nei semiconduttori, ioni in conduttori ionici) diffonderanno quando un terminale del conduttore è ad una temperatura diversa dall'altro. I

portatori a temperatura più elevata diffonderanno verso la zona a temperatura più bassa, fintanto che si avranno densità di portatori diverse nella parte a temperatura più bassa ed in quella a temperatura più alta del conduttore. Se il sistema è isolato l'equilibrio sarà raggiunto quando, a seguito del processo di diffusione, il calore sarà uniformemente distribuito attraverso l'intero conduttore. La ridistribuzione di energia termica dovuta al movimento di portatori di carica è detta *corrente termica*, e ad essa è ovviamente associata una corrente elettrica che si annullerà quando la temperatura del sistema sarà divenuta uniforme. In un sistema dove le due giunzioni hanno viceversa una differenza di temperatura costante, anche la corrente termica sarà costante e si osserverà quindi un flusso costante di portatori di carica. La mobilità dei portatori è ridotta da fenomeni di diffusione (*scattering*) da parte delle impurezze presenti nel reticolo, dei difetti strutturali e delle vibrazioni reticolari (*fononi*). Pertanto l'effetto Seebeck in un materiale dipende in modo assai significativo dalla densità di impurezze e di difetti cristallografici del materiale oltre che dallo spettro fononico del materiale stesso. I fononi non si trovano peraltro sempre in equilibrio termico locale. Essi si muovono invece seguendo il gradiente termico e perdono energia interagendo con gli elettroni (o altri portatori) e con le imperfezioni reticolari. Se l'interazione fonone-elettrone è predominante, i fononi tendono a spingere gli elettroni verso una parte del materiale, perdendo energia nel processo, contribuendo così al campo elettrico già presente. Questo contributo è maggiormente importante nella regione di temperature dove lo *scattering* fonone-elettrone è predominante, ovvero per

$$T \approx \frac{1}{5}\theta_D \qquad (2)$$

dove θ_D è la temperatura di Debye. Alle temperature più basse pochi fononi sono disponibili per il trasporto mentre ad alte temperature essi tendono a perdere energia in urti fonone-fonone piuttosto che in urti fonone-elettrone.

Il rendimento di un generatore termoelettrico può essere espresso come[1]

$$\eta_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \frac{\left(1 + Z_{AB} \frac{T_2 + T_1}{2}\right)^{1/2} - 1}{\left(1 + Z_{AB} \frac{T_2 + T_1}{2}\right)^{1/2} + \frac{T_2}{T_1}} \qquad (3)$$

dove Z_{AB} è il *fattore di merito termoelettrico della coppia di materiali A-B*. Il rendimento tende a quello di una macchina di Carnot per $Z_{AB} \to \infty$. Si dimostra inoltre che[1]:

$$Z_{AB} = \frac{\left(S_A - S_B\right)^2}{\left(K_A \rho_A + K_B \rho_B\right)^2} \qquad (4)$$

dove K_A e K_B sono le conduttività termiche di A e B e ρ_A e ρ_B sono le corrispondenti resistività elettriche. Risulta quindi utile definire anche un *fattore di merito termoelettrico di un materiale* come

$$Z = \frac{S^2}{K\rho} \qquad (5)$$

Sul versante tecnologico l'utilizzo di generatori basati su effetto Seebeck è stato spesso considerato di potenziale interesse. Oltre la metà del calore prodotto in una centrale termica viene correntemente dissipato come calore a bassa entalpia, si stima che circa 15 milioni di megawatt siano dispersi nei soli processi di conversione energetica. La disponibilità di generatori Seebeck, in grado di convertire anche solo in parte tale calore in elettricità sarebbe in grado di impattare in modo positivo sul problema energetico.

I generatori termoelettrici hanno tuttavia un'efficienza estremamente bassa. Nel caso per esempio del silicio massivo, a temperatura ambiente $Z \approx 3 \times 10^{-5}\ \mathrm{K}^{-1}$; mentre valori di $ZT \approx 1$ sono ottenibili solo con materiali di

elevato costo e ridotta disponibilità come Bi_2Te_3 o sue leghe con, ad esempio, Sb o Se. Nei fatti, salvi alcuni utilizzi ad alto valore aggiunto come la generazione termoelettrica in ambiente spaziale, i generatori termoelettrici basati su materiali massivi di ampia disponibilità consentono rese di conversione della potenza termica in potenza elettrica di solo circa il 7%. A titolo di confronto un motore a turbina è in grado di convertire circa il 20% dell'energia termica in corrente elettrica.

Recentemente due collaborazioni operanti alle Università di California a Berkeley[2] e del *California Institute of Technology* a Pasadena[3] hanno mostrato come nanofili di silicio con dimensioni trasversali al filo di 20 nm e con superfici opportunamente rugose sono caratterizzati da un elevato fattore di merito termoelettrico. L'innalzamento di Z deriva dal disaccoppiamento dei liberi cammini medi per fononi ed elettroni imposti dallo *scattering* alle superfici. In particolare, l'importante contributo alla conduttività termica derivante dai fononi acustici di più bassa frequenza (più elevata lunghezza d'onda) viene eliminato, risultando nulla la densità di fononi con lunghezza d'onda superiore alle dimensioni trasversali del filo stesso. Conseguentemente, la conduttività termica del silicio risulta ridotta da $\approx$ 150 W m^{-1} K^{-1} (a temperatura ambiente per Si massivo) a $\approx$ 1.6 W m^{-1} K^{-1} (a temperatura ambiente per nanofili di Si di 20 nm di sezione).

I dispositivi realizzati dalle due collaborazioni sono stati peraltro prodotti con tecniche inidonee all'industrializzazione su grande scala. Nell'approccio dei ricercatori dell'Università della California a Berkeley[2] i nanofili sono ottenuti per attacco chimico in bagni di $AgNO_3$ e HF, fornendo in modo non controllato nanofili con diametri variabili tra 20 e 300 nm (con valore medio

di circa 100 nm). La metodologia adottata dai ricercatori del California Institute of Technology[3] impiega invece alternativamente tecniche di litografia con fascio elettronico o il metodo di trasferimento di forma da superreticolo a nanofilo (*Superlattice Nanowire Pattern Transfer*), entrambi estremamente complessi e dispendiosi; inoltre il controllo della rugosità superficiale dei fili risulta qui modesto e sostanzialmente determinato dalle modalità di crescita.

E' stata trovata una efficiente struttura di dispositivo di conversione termo-elettrica ad effetto Seebeck basata sull'impiego di nanofili di materiale conduttore o semiconduttore definiti su un substrato con tecniche di definizione fotolitografica non critica ed utilizzando apparecchiature di costo relativamente contenuto, su un'ampia gamma di materiali di substrato anche con rapporto di costo/prestazioni particolarmente favorevole.

Nel contesto della presente descrizione, con il termine nanofilo, si intende, in senso esteso rispetto al significato consolidato in ambito scientifico, un lungo corpo sottile di materiale conduttore o semiconduttore, in grado di consentire il passaggio di una corrente elettrica in presenza di una differenza di potenziale tra le sue estremità, la cui sezione può avere qualsivoglia forma con almeno una dimensione lineare o diametro inferiore a 40nm.

Fondamentalmente, un dispositivo secondo l'invenzione comprende:

almeno uno schieramento di nanofili paralleli distanziati tra loro, che si ergono dalla superficie piana di un'area di un substrato con bassa conducibilità elettrica e bassa conduttività termica nelle direzione di estensione dei nanofili paralleli sopra il quale sono formati e si estendono in lunghezza per l'intera dimensione dell'area o quasi;

uno strato di materiale dielettrico a bassa conduttività termica di riempimento degli spazi di separazione tra nanofili adiacenti di detto schieramento, di spessore superiore all'altezza dei nanofili;

collegamenti elettrici delle estremità opposte dei nanofili secondo un certo schema serie-parallelo di interconnessione dei nanofili dello schieramento tra loro e della rete così costituita ad un circuito esterno al dispositivo;

superfici coincidenti con opposte estremità dei nanofili di detto schieramento costituenti facce a differenti temperature del dispositivo di conversione.

Il substrato può essere di un materiale appartenente al gruppo composto da un vetro mono o multi-componente, un aerogel di silice, silicio monocristallino o policristallino privo di droganti o con una bassa concentrazione di droganti tale da avere una conducibilità elettrica praticamente trascurabile rispetto alla conducibilità elettrica del materiale costituente i nanofili, un materiale polimerico organico resistente alle temperature di processo e di funzionamento del dispositivo di conversione, o materiali con caratteristiche meccaniche, dielettriche ed di conducibilità termica equivalenti.

Le caratteristiche di bassa conduttività termica del materiale di substrato e/o la sua conformazione geometrica devono essere tali da minimizzare ogni residuo comportamento da "ponte termico" lungo la direzione di estensione dei nanofili paralleli formati sopra il substrato. Pertanto materiali cellulari come ad esempio gli aerogel o materiali polimerici rigidi e preferibilmente espansi, sono preferiti. Altri materiali di substrato di materiali compatti possono avere scanalature o cavità trasversali rispetto alla direzione di

estensione dei nanofili per ridurre la sezione equivalente di trasmissione del calore.

Il substrato può anche essere un laminato, wafer o multistrato di diversi materiali, o essere costituito da una fetta di uno dei materiali sopra indicati, interamente rivestita da uno strato di un altro dei materiali indicati, ad esempio un monolite di aerogel di silice rivestita da un film di silicio policristallino (brevemente "polisilicio") di alcune decine di nanometri fino ad alcuni micrometri di spessore.

La struttura è realizzabile con una sequenza di step di processo che può contemplare un solo step critico di mascheratura, il cui limite di definizione (minima larghezza di riga) è significativamente più grande (di almeno circa un ordine di grandezza) della larghezza dei nanofili realizzati.

Tali nanofili pur potendo essere teoricamente di qualsiasi materiale conduttore, secondo il presente trovato sono di un elemento del IV Gruppo della Tavola Periodica, preferibilmente di Si, Ge o leghe degli stessi drogati in modo da diminuirne la resistività bulk fino ad assumere un valore uguale o inferiore ad 1Ωcm, depositabili per deposizione chimica da fase vapore (CVD, LPCVD e simili) in modo conforme per uno spessore da una ad alcune decine di nanometri, su tutte le superfici di uno strato sacrificale di un materiale deposto e poi fotolitograficamente definito sopra una superficie del substrato mediante un primo step di mascheratura. Il successivo attacco anisotropo dello strato conforme rimuove il film conforme dalle superfici orizzontali lasciandolo sulle superfici verticali di definizione dello strato sacrificale secondo una comune tecnica di formazione dei cosiddetti "spacer" dielettrici nei processi di microelettronica.

Lo strato sacrificale, tipicamente uno spesso strato di ossido, nitruro o ossi-nitruro di silicio di spessore superiore all'altezza dei nanofili da realizzare sulla superficie del substrato, è eliminabile ad esempio per attacco selettivo a secco (in plasma) o umido lasciando uno schieramento di strutture di spessore nanometrico (nanofili) ed altezza corrispondente allo spessore dello strato sacrificale usato che si ergono dalla superficie del substrato estendendosi parallelamente tra loro per l'intera dimensione longitudinale dell'area di formazione delle stesse sulla superficie del substrato.

Ovviamente, il materiale di substrato dovrà resistere alla soluzione di attacco chimico selettivo dell'ossido e/o del nitruro dello strato sacrificale. Ad esempio, nel caso di un substrato di vetro o di aerogel di silice, esso dovrà essere preventivamente rivestito da un film protettivo di polisilicio o altro materiale di scarsa o nulla conducibilità elettrica resistente al contatto con la soluzione di attacco dello strato sacrificale.

Un materiale dielettrico con ridotta conduttività termica può essere quindi deposto in modo da riempire gli spazi di separazione tra i nanofili per stabilizzarli meccanicamente, in pratica incapsulandoli per l'intera lunghezza di estensione sopra la superficie del substrato. Un aerogel di silice o di allumina o di altro materiale ossidico prodotto mediante applicazione ed essiccazione di un sol-gel in situ rappresenta un ottimo materiale di stabilizzazione.

Le due estremità delle strutture nanometriche (nanofili) parallele e distanziate tra loro dello schieramento così formate in una certa area sulla superficie del substrato o anche da un lato all'altro della superficie del substrato, sono interconnesse tra loro secondo un certo schema serie-parallelo e due nodi

terminali dell'intera rete serie-parallelo dello schieramento di nanofili sono quindi collegabili ad un circuito elettrico esterno al dispositivo convertitore bidirezionale (ad un carico elettrico o ad una sorgente elettrica).

Le interconnessioni elettriche delle estremità dei nanofili estendentisi paralleli tra loro, può essere realizzato attraverso un secondo step di mascheratura per formare aperture lungo le zone coincidenti con le estremità dei nanofili, su un lato e sull'altro dell'area di formazione dei nanofili, e depositando attraverso le aperture della maschera un metallo o lega con basso coefficiente di Seebeck, di metallizzazione delle estremità dei nanofili e delle aree di separazione sulla superficie del substrato. Le aperture intercettano una o più coppie di estremità di nanofili adiacenti dello schieramento di nanofili paralleli lungo i lati opposti di terminazione stabilendo lo schema serie-parallelo di interconnessione di progetto ed eventualmente anche piazzuole metallizzate (pad) sopra la superficie del substrato per collegare il dispositivo di conversione Seebeck ad un circuito esterno.

Attraverso aperture così definite lungo le due fasce parallele che intercettano le estremità dei nanofili, su un lato e sull'altro, viene effettuata la deposizione del metallo di collegamento, ad esempio alluminio o lega dello stesso, opzionalmente preceduta da una deposizione flash di un film di compatibilizzazione/adesione ad esempio di tungsteno di pochi nanometri di spessore.

Come risulterà evidente da quanto sopra descritto, l'architettura del dispositivo di conversione termoelettrica ad effetto Seebeck del presente trovato ne consente la realizzazione con comuni tecniche ed apparecchiature di fabbricazione e di costo relativamente contenuto, in cui la distanza di

separazione tra nanofili adiacenti dello schieramento corrisponde sostanzialmente alla minima larghezza di linea di definizione fotolitografica dello strato sacrificale secondo comuni tecnologie di fabbricazione basate su esposizione di uno strato di fotoresist di mascheratura con sorgenti luminose nell'ultravioletto. Ciò nonostante la struttura funzionante del dispositivo di conversione ha caratteristiche che rendono possibile una produzione industriale di dispositivi convertitori di alta efficienza a costi contenuti.

A queste caratteristiche delle strutture di conversione del presente trovato si coniuga una loro specifica predisposizione alla costituzione di robuste ed efficienti architetture plurimodulari "a stack" che consentono di realizzare convertitori per tensioni e potenze relativamente elevate.

Secondo una forma alternativa di realizzazione del dispositivo, i nanofili si estendono per l'intera larghezza del substrato e vengono stabilizzati formando uno strato di spessore sufficientemente più grande dell'altezza dei nanofili sull'intera superficie del substrato senza effettuare alcuna seconda operazione di mascheratura né metallizzazione.

La superficie dello strato di incapsulamento di aerogel di silice può quindi essere planarizzata mediante rettifica ed eventuale lappatura della superficie superiore dello strato di aerogel fino a renderla perfettamente parallela alla superficie del fondo del substrato.

Le sottili mattonelle ("tile") così fabbricate si prestano ad essere impilate l'una sull'altra incollandole in perfetta sovrapposizione dei rispettivi dettagli geometrici, fino a costituire un corpo parallelepipedo costituito da una pluralità di singoli moduli identici pre-costituiti nel modo sopra descritto.

Le due facce opposte del parallelepipedo coincidenti con le estremità opposte

dei nanofili degli schieramenti dei distinti moduli impilati, possono a loro volta essere rettificate, scoprendo le superfici terminali dei nanofili.

Su queste superfici opposte del corpo parallelepipedo possono essere definite strisce verticali o strisce orizzontali relativamente ampie che intercettano un certo numero di superfici terminali di nanofili, in modo perfettamente allineato (speculare) sulle due superfici opposte di terminazione dei nanofili di tutti i moduli dello stack. Sulle aree esposte viene quindi deposto uno strato metallico (metal) ad esempio di alluminio che cortocircuiterà su una faccia e sull'altra un certo numero di estremità di nanofili di ciascun modulo tra loro ed eventualmente di omologhi nanofili degli altri moduli impilati.

Collegando operativamente in serie i diversi gruppi di nanofili in parallelo mediante fili di elettrici oppure realizzando strisce di metal di collegamento sopra l'altra coppia di facce del corpo parallelepipedo (sulla coppia di facce laterali nel caso i nanofili siano stati collegati in parallelo mediante definizione di strisce orizzontali di metal, oppure la faccia superiore e la faccia di fondo nel caso i nanofili siano stati collegati in parallelo mediante definizione di strisce verticali di metal), si può facilmente realizzare uno schema di interconnessioni di gruppi di nanofili in parallelo tra loro ed in serie ad altri gruppi di nanofili in parallelo tra loro, secondo un certo schema di progetto, per ottenere ai capi della rete serie/parallelo una tensione multipla della tensione Seebeck sviluppata, alle correnti condizioni di differenza di temperatura delle due facce sensibili del dispositivo, ai capi dei singoli nanofili, nonché una multiplata capacità di corrente erogabile.

La definizione di aree relativamente ampie sopra le due facce di terminazione dei nanofili (le facce sensibili del convertitore Seebeck) e sulle altre due

facce (per i collegamenti in serie dei gruppi di nanofili) sulle quali effettuare il deposito di uno strato metallico di contattatura e collegamento elettrico può consentire tecniche di definizione di una adatta maschera di resist anche con tecniche meno sofisticate di quelle normalmente usate per definire aperture micrometriche o submicrometriche.

E' stato peraltro osservato che la modalità di formazione dei nanofili mediante attacco anisotropo in plasma di uno strato matrice conforme produce sulle superfici verticali dei nanofili esposte al plasma, una rugosità che aumenta significativamente il fattore di merito termoelettrico favorendo un maggiore disaccoppiamento dei liberi cammini medi dei fononi e degli elettroni provocati da effetti di scattering alla superficie.

Inoltre è stato trovato che i nanofili degli schieramenti delle strutture della presente invenzione possono essere sottoposti ad un impianto pesante di elementi gassosi non reattivi come ad esempio di elio. Un successivo riscaldamento del materiale impiantato dei nanofili dà luogo alla formazione di strati di nanobolle alle profondità di impianto dell'elio che può essere modificata durante l'impianto (diversificando l'energia cinetica degli ioni). La formazione di nanocavità nel materiale che costituisce i nanofili aumenta significativamente gli effetti di scattering dei fononi oltre a contrastare la diffusione del calore lungo l'estensione longitudinale dei nanofili, senza peraltro materialmente diminuirne la conducibilità elettrica.

L'invenzione è più precisamente definita nelle annesse rivendicazioni.

La **Figura 1** è una vista schematica di layout di un dispositivo di conversione Seebeck secondo una forma di realizzazione della presente invenzione.

La **Figura 2** illustra alcune fasi del processo di fabbricazione della struttura

di dispositivo della Figura 1.

La Figura 1 è una veste schematica di layout di un esempio di struttura di conversione di un dispositivo dell'invenzione.

Il substrato 1 può essere una lastrina di polimero resistente alle alte temperature.

Nello schema illustrato, è riconoscibile lo schieramento di nanofili di silicio policristallino 2 uniformemente distanziati l'uno dall'altro che si estendono parallelamente da un lato all'altro della superficie del substrato 1.

Secondo l'esempio illustrato, lo schieramento di nanofili è costituito da una pluralità di anelli rettangolari di polisilicio pesantemente drogato in modo da avere una resistività elettrica non superiore a 1 Ωcm e di spessore di circa 20 nanometri ed altezza di circa 40 nanometri.

Strisce interrotte di metal sono fornite lungo le opposte aree di terminazione degli anelli rettangolari di nanofili 2, in modo da collegare in parallelo tra loro gruppi di sei nanofili 2 dello schieramento.

La metallizzazione delle opposte estremità dei nanofili 2 è effettuata attraverso una apposita maschera non critica definente aperture allineate attraverso le quali viene deposto un metallo o lega metallica 3 preferibilmente con un basso coefficiente di Seebeck, ad esempio alluminio, sulle aree indicate dal tratteggio trasparente, cortocircuitando così tra loro le estremità dai nanofili sull'uno e sull'altro lato della struttura. Sopra lo strato di metal può essere effettuato il bonding di fili di collegamento elettrico 4 per collegare in serie gruppi adiacenti di nanofili ed eventualmente i due gruppi estremi della serie ad apposite piazzuole (pad) di collegamento del dispositivo di conversione ad un circuito esterno.

Le superfici opposte dello schieramento di nanofili così realizzato sono accoppiate termicamente rispettivamente ad una parete calda e ad una parete fredda così da generare per effetto Seebeck una tensione corrispondente alla tensione Seebeck indotta dalla differenza di temperatura lungo ciascun nanofilo 2 moltiplicata per il numero di gruppi di nanofili elettricamente collegati in serie tra due terminali di collegamento ad un circuito di carico esterno del convertitore.

Ovviamente il dispositivo convertitore è bidirezionale, potendo operare o come generatore di tensione o come pompa di calore forzando con una sorgente elettrica esterna attraverso i nanofili una corrente elettrica tale da determinare estinzione di calore da una superficie (raffreddata) attraverso l'altra parete (riscaldata).

La Figura 2 mostra una serie di coppie di viste schematiche, di layout e relativa sezione in elevazione, che illustrano alcune significative fasi del processo di fabbricazione di una struttura di conversione dell'esempio illustrato nella Figura 1.

Nelle viste (a) della Figura 2 è mostrato schematicamente un substrato di polimero stabile alle alte temperature su una faccia del quale sono state definite attraverso deposito, mascheratura e attacco anisotropo in plasma di uno strato sacrificale di ossido, strette cavità rettangolari di dimensioni e orientamento identici come osservabili nella Figura 1.

Il processo prosegue con la deposizione in condizioni di elevata conformità, ad esempio mediante un processo di deposizione chimica da fase vapore (CVD, LPCVD o simile) condotta in un reattore a parete fredda, di uno strato policristallino di un materiale conduttore ad esempio di silicio.

Come da pratica comune, il processo di CVD è basato sulla decomposizione pirolitica di un adatto precursore gassoso quale ad esempio il silano (SiH_4) o germano (GeH_4) o clorosilano (SiH_nCl_{4-n}) ad una temperatura di circa 600°C e comunque scelta in un intervallo di temperatura compreso tra 500 e 900°C in presenza anche di un precursore della specie drogante. Viene così formato un film conduttore conforme avente uno spessore di circa 20 nm come illustrato in (b).

Si opera quindi come illustrato in (c) un attacco anisotropo in plasma dello strato di materiale policristallino conduttore fino a rimuoverlo completamente dalle superfici orizzontali, lasciando inalterato lo spessore dello strato deposto sulle superfici verticali rispetto alla direzione di attacco anisotropo in plasma.

Opzionalmente, il manufatto così formato può essere sottoposto a impianto pesante di ioni di elio in una dose atta a determinare le formazioni di nanobolle all'interno dello strato di spessore nanometrico di polisilicio e che, a seguito di successivo riscaldamento in forno alla massima temperatura tollerata dal materiale di substrato e preferibilmente tra circa 400 e circa 900°C, per alcune ore, verrà almeno in parte rilasciato dal materiale lasciando nanocavità al suo interno. L'impianto può essere ripetuto utilizzando via via energie di impianto differenti, ad esempio un primo impianto ad una energia di 50 keV seguito da altri impianti a energie decrescenti, ciascun impianto effettuato in dosi di circa 2×10^{16} cm^2 in modo da realizzare all'interno dello strato policristallino nanocavità a quote diverse, come schematicamente illustrato in (d).

La fase successiva del processo prevede l'eliminazione dello strato sacrificale

di ossido, facilmente attuabile per attacco chimico umido selettivo dell'ossido nei confronti sia del polimero del substrato che del silicio monocristallino costituente i nanofili di polisilicio che si ergono dalla superficie del substrato, come illustrato in (e).

E' anche possibile depositare lo strato conforme del materiale elettricamente conduttore matrice da cui si ricaveranno gli elementi di spessore nanometrico (nanofili) anche con una larghezza più grande così da consentire impiantazioni ripetute di ioni di elio a diverse energie di impiantazione come sopra descritto, riducendo il rischio di causare fratture o cedimenti dei residui "spacer" sulle facce verticali di definizione dello strato sacrificale di ossido e, solo a trattamento completato, condurre un ulteriore attacco in plasma anisotropo con un certo angolo di incidenza non nullo rispetto all'asse verticale, fino a ridurre il sovradimensionamento degli spacers alla dimensione nanometrica desiderata dei nanofili già assoggettati all'impianto e al rilascio di elio.

Le illustrazioni al punto (f) mostrano la struttura in corso di fabbricazione dopo aver formato una seconda maschera non critica di fotoresist per definire le aperture di deposizione di alluminio lungo le terminazioni, da un lato e dall'altro delle strutture anulari rettangolari dei nanofili e dopo aver rimosso per “ashing” il fotoresist di mascheratura.

A questo punto seguirà la deposizione di uno strato di stabilizzazione secondo quanto descritto in precedenza.

Bibliografia

[1] D. K. C. MacDonald, *Thermoelectricity: An Introduction to the Principles* (Wiley, New York, 1962).

[2] A. I. Hochbaum, R. K. Chen, R. D. Delgado, W. J. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. D. Yang, Nature **451,** 163-U5 (2008).

[3] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard Iii, and J. R. Heath, Nature **451,** 168-171 (2008).

[4] G. F. Cerofolini, G. Arena, M. Camalleri, C. Galati, S. Reina, L. Renna, D. Mascolo, and V. Nosik, Microelectronic Engineering **81,** 405-419 (2005).

[5] G. F. Cerofolini, G. Arena, C. M. Camalleri, C. Galati, S. Reina, L. Renna, and D. Mascolo, Nanotechnology **16,** 1040-1047 (2005).

[6] Y. K. Choi, J. S. Lee, J. Zhu, G. A. Somorjai, L. P. Lee, and J. Bokor, Journal of Vacuum Science & Technology B **21,** 2951-2955 (2003).

[7] Y. K. Choi, J. Zhu, J. Grunes, J. Bokor, and G. A. Somorjai, Journal of Physical Chemistry B **107,** 3340-3343 (2003).

[8] D. C. Flanders and N. N. Efremow, Journal of Vacuum Science & Technology B **1,** 1105-1108 (1983).

[9] W. R. Hunter, T. C. Holloway, P. K. Chatterjee, and A. F. Tasch, Jr., IEEE Electron Device Letters **EDL-2,** 4-6 (1981).

[10] G. F. Cerofolini, Nanotechnology E-Newsletter **7,** 5 (2005).

[11] R. Tonini, F. Corni, S. Frabboni, G. Ottaviani, and G. F. Cerofolini, Journal of Applied Physics **84,** 4802-4808 (1998).

RIVENDICAZIONI

1. Dispositivo di conversione termo-elettrica bidirezionale ad effetto Seebeck/Peltier impiegante nanofili, realizzato su un substrato, comprendente:

almeno uno schieramento di nanofili paralleli distanziati tra loro e la cui sezione ha almeno una dimensione lineare o diametro inferiore a 40 nm, che si ergono da una superficie piana di un'area di detto substrato sopra la quale sono formati;

uno strato di materiale dielettrico e con bassa conduttività termica di riempimento degli spazi di separazione tra i nanofili di detto schieramento, di spessore superiore all'altezza di detti nanofili;

metallizzazioni di collegamento elettrico delle estremità di detti nanofili, sui lati opposti dello schieramento, per interconnettere i nanofili in gruppi di nanofili in parallelo tra loro ed in serie ad altri gruppi analoghi di nanofili in parallelo tra loro, e per collegare l'intera rete serie-parallelo di nanofili ad un circuito esterno;

le superfici coincidenti con le estremità dei nanofili di detto schieramento su un lato e sul lato opposto costituendo superfici a differenti temperature del dispositivo di conversione.

2. Dispositivo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detti nanofili sono formati mediante deposizione di uno strato conforme sull'intera area di formazione di detto schieramento di nanofili previa definizione in detta area di uno strato sacrificale di spessore uniforme non inferiore all'altezza dei nanofili da formare, di un materiale appartenente al gruppo composto da ossido di silicio, ossi-nitruro di silicio e nitruro di silicio

o miscele degli stessi, mediante fotolitografia di canali paralleli con superfici di taglio verticali, e successivo attacco anisotropico in plasma dello strato conforme del materiale costituente il nanofilo sulle superfici in piano, e successiva rimozione del materiale di detto strato definito fotolitograficamente mediante attacco umido selettivo.

3. Dispositivo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto substrato è comprende un materiale appartenente al gruppo composto da vetro mono o multi-componente, aerogel di silice, silicio privo di o con una bassa concentrazione di droganti, materiali polimerici organici resistenti alle temperature di processo e di funzionamento del dispositivo di conversione.

4. Dispositivo secondo la rivendicazione 3, in cui detto substrato è un monolite di aerogel di silice rivestito da un film di silicio policristallino non drogato.

5. Dispositivo secondo la rivendicazione 3, in cui detto substrato è un monolite polimerico organico rigido.

6. Dispositivo secondo la rivendicazione 5, in cui detto monolite rigido è di polimero organico espanso.

7. Dispositivo secondo la rivendicazione 3, in cui detto substrato è un monolite di materiale compatto avente una pluralità di solchi sulla faccia inferiore o cavità interne trasversali rispetto alla direzione di estensione di detti nanofili formati sulla faccia superiore.

8. Dispositivo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che i nanofili sono di un materiale appartenente al IV gruppo del sistema periodico o di leghe di elementi appartenenti al IV gruppo del sistema

periodico, con una concentrazione di un drogante tale da conferire al materiale una resistività elettrica inferiore a 1 Ω cm.

9. Dispositivo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto materiale dielettrico a bassa conducibilità termica di riempimento è un aerogel di silice o di allumina o di altro materiale ossidico prodotto mediante applicazione ed essiccazione di un sol-gel.

10. Dispositivo di conversione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che dette metallizzazioni di collegamento elettrico sono di un metallo o lega metallica con basso coefficiente di Seebeck.

11. Dispositivo di conversione secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che comprende un pre-strato conduttore di adesione/compatibilizzazione di alcuni nm di un metallo di transizione deposto tra il materiale costituente il nanofilo e il metallo o la lega metallica di collegamento elettrico.

12. Dispositivo secondo la rivendicazione 2, in cui la distanza di separazione tra nanofili adiacenti di detto schieramento corrisponde alla minima larghezza di linea di definizione fotolitografica dello strato sacrificale con la tecnologia di fabbricazione utilizzata.

13. Dispositivo secondo la rivendicazione 1, in cui il materiale del nanofilo ha nanocavità interne ottenute mediante impiantazione di Elio nel materiale del nanofilo, seguita da riscaldamento del materiale impiantato.

14. Dispositivo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che comprende uno stack di un numero teoricamente illimitato di dispositivi-modulo identici, impilati a formare uno stack parallelepipedo, su opposte facce del quale affiorano le superfici terminali dei nanofili conduttori degli

schieramenti di tutti detti dispositivi-modulo identici impilati in reciproco allineamento, strisce definite di metal formate sull'una e sull'altra di dette facce opposte del parallelepipedo atte a stabilire la connessione in parallelo di gruppi di nanofili omologhi di più schieramenti e la connessione in serie di detti gruppi tra due nodi terminali di collegamento ad un circuito esterno dell'intera rete serie-parallelo di nanofili così costituita.

p.p. Università degli Studi di Milano - Bicocca

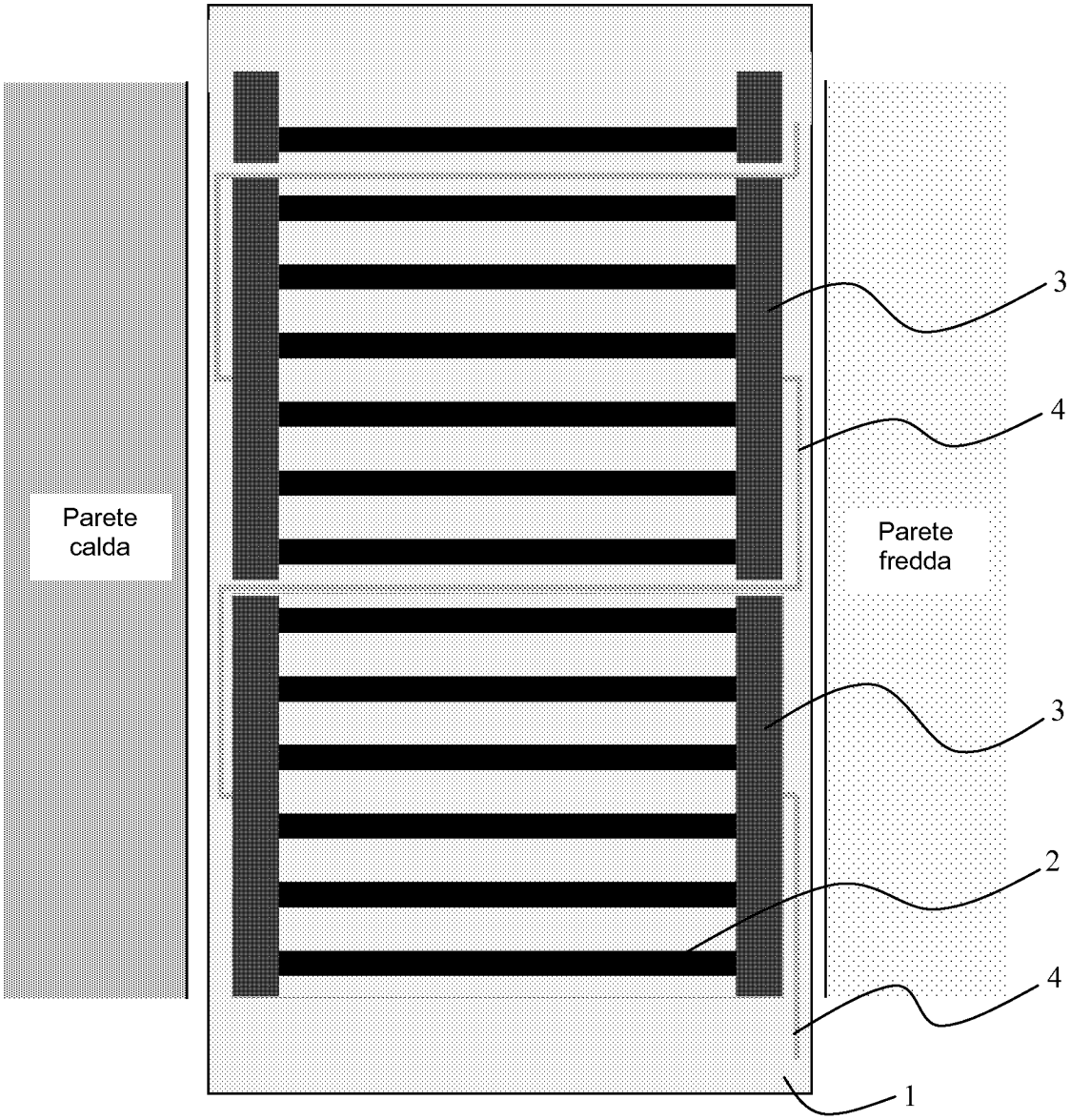


FIG. 1

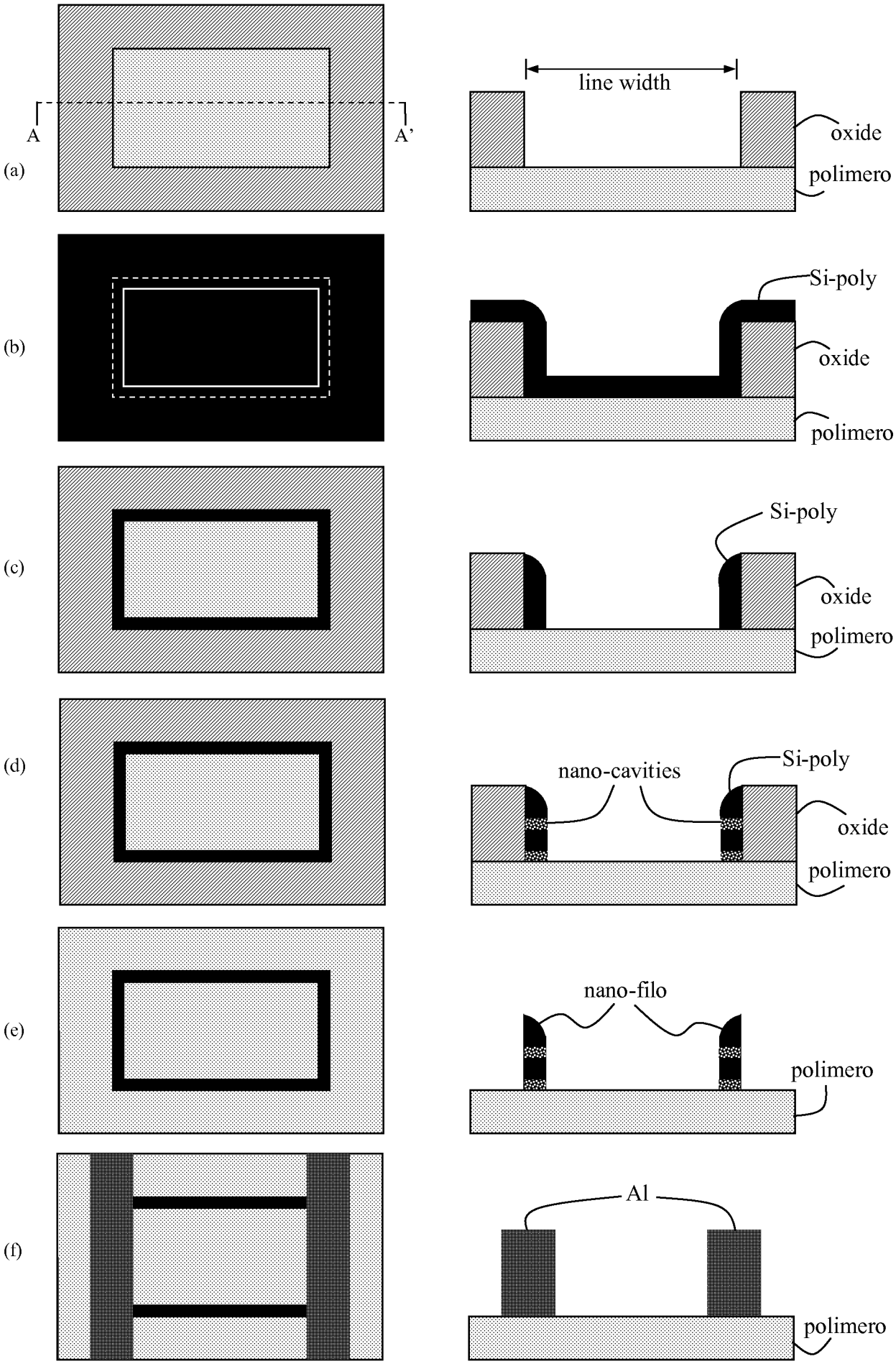

A
A'
line width
oxide
polimero
(a)
Si-poly
oxide
polimero
(b)
Si-poly
oxide
polimero
(c)
nano-cavities
Si-poly
oxide
polimero
(d)
nano-filo
polimero
(e)
Al
polimero
(f)

FIG. 2