

COSTRUZIONE DI ELEMENTI ESTERNI

<i>Processo</i>	<i>Spessore minimo (μm)</i>	<i>Spessore massimo (μm)</i>	<i>Processo Esterno (E)/ Interno (I)</i>	<i>Materiali</i>
Ossidazione termica	0.05	0.5	I	Ossigeno
Diffusione termica	0.1	5	I	Ossigeno, Droganti
Impiantazione ionica	0.1	20	I	Droganti
Evaporazione termica (DEPOSIZIONE)	10^{-3}	10	E	Metalli, strati passivanti, ossidi
Sputtering (DEPOSIZIONE/RIMOZIONE)	10^{-3}	100	E	Metalli, strati passivanti, ossidi
Attacchi in fase liquida (RIMOZIONE)	Monostrato (qualche armstrong $10^{-10}m$)	100-200	E	Silicio, ossido di silicio, nitruro di silicio, resine, plastiche, metalli
Attacchi Dry (RIE) (RIMOZIONE)	Monostrato (qualche armstrong $10^{-10}m$)	100-200	E	Silicio, ossido di silicio, nitruro di silicio, resine, plastiche, metalli
Chemical Vapour Deposition (DEPOSIZIONE)	Monostrato (qualche armstrong $10^{-10}m$)	50-100	E	Silicio, ossido di silicio, nitruro di silicio, resine, plastiche, metalli
Crescita epitassiale (DEPOSIZIONE)	0.5	15	E	Silicio

Vado a considerare un wafer di silicio con $r = 0.05m$

Resistenza

Le resistenze vengono create andando a considerare gli spessori e le aree delle piste metalliche che noi possiamo inserire sul wafer di silicio. La formula per la resistenza è la seguente:

$$R = \frac{\rho l}{S}$$

Dove ρ è la resistività del materiale, l la lunghezza della resistenza e S la sezione. Di seguito vengono riportate alcune resistività note:

$$\rho_{Au} = 2.35 * 10^{-8} \Omega m$$

$$\rho_{Cu} = 1.61 * 10^{-8} \Omega m$$

$$\rho_{Al} = 2.7 * 10^{-8} \Omega m$$

$$\rho_{Pt} = 10.6 * 10^{-8} \Omega m$$

Per i calcoli seguenti si utilizza il platino. Adesso vado a valutare quali sono le resistenze minime e massime che io posso andare a costruire sul wafer di silicio. In questo modo io posso capire qual'è la minima resistenza che si può costruire ma soprattutto, se voglio una resistenza maggiore di quella che troverò, devo andare a prenderla esterna al wafer. Inizio a calcolare la resistenza minima:

$$R_{min} = \frac{\rho l_{min}}{S_{max}}$$

- l_{min} dipende dal tipo di radiazione. Suppongo di avere una radiazione UV e quindi:
 $l_{min} 0.25 \mu m$
- $S_{max} = h_{max} * w_{max}$
 - h_{max} rappresenta quanto può essere la crescita massima verticale nei processi di metallizzazione. Dalla tabella vado a scegliere lo sputtering o la CVD in quanto mi danno lo spessore massimo: $h_{max} = 100 \mu m$
 - w_{max} vado a considerare tutto il wafer ovvero il diametro

Quindi avrò :

$$R_{min} = \frac{10.6 * 10^{-8} * 25 * 10^{-6}}{200 * 10^{-6} * 1 * 10^{-1}} = 2.65 * 10^{-7} \Omega$$

Per la resistenza massima invece :

$$R_{max} = \frac{\rho l_{max}}{S_{min}}$$

- l_{max} stavolta la lunghezza maggiore ce l'ho sul diametro del wafer
- $S_{min} = h_{min} * w_{min}$
 - h_{min} rappresenta quanto può essere la crescita minima verticale nei processi di metallizzazione in tabella. Vado a scegliere la CVD in quanto mi dà lo spessore minimo costituito da qualche monostrato: $h_{min} = 10^{-10} m$
 - w_{min} dovuto all'esposizione e quindi alla lampada UV: $w_{min} 0.25 \mu m$

Quindi avrò :

$$R_{max} = \frac{10.6 * 10^{-8} * 1 * 10^{-1}}{1 * 10^{-10} * 25 * 10^{-6}} = 0.424 * 10^7 = 4.2 M\Omega$$

Capacità

Facciamo gli stessi ragionamenti di sopra. La formula della capacità è:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$$

Dove A è l'area delle armature del condensatore e d la distanza tra esse. Per le costanti dielettriche avremo:

$$\epsilon_0 = 8.85 * 10^{-12} F/m$$

$$\epsilon_r = 11.7 (SiO_2)$$

Per la capacità minima avrò:

$$C_{min} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A_{min}}{d_{max}}$$

- A_{min} sarà un quadrato di lato pari alla minima lunghezza che posso stampare su silicio. Anche in questo caso usando una lampada UV avrò: $A_{min} = (l_{min})^2 = (25 * 10^{-6})^2$
- d_{max} sarà l'altezza massima che posso costruire con le tecniche di lavorazione viste; come prima utilizzo o lo sputtering oppure la CVD: $d_{max} = 100 \mu m$

$$C_{min} = \frac{11.7 * 8.85 * 10^{-12} * 625 * 10^{-12}}{1 * 10^{-4}} = 64716 * 10^{-20} = 6.47 * 10^{-16} F$$

Per la capacità massima avrò:

$$C_{max} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A_{max}}{d_{min}}$$

- A_{max} considero l'area dell'intero wafer: $A_{max} = \pi(r)^2 = \pi(5 * 10^{-2})^2$
- d_{min} sarà l'altezza minima che posso costruire con le tecniche di lavorazione viste; come prima utilizzo la CVD: $d_{min} = 1 * 10^{-10} m$

$$C_{max} = \frac{11.7 * 8.85 * 10^{-12} * \pi * 25 * 10^{-4}}{1 * 10^{-10}} = 8128 * 10^{-6} = 8.13 mF$$

Induttanza

Facciamo gli stessi ragionamenti di sopra. Possiamo immaginare un'induttanza come degli strati di metallo concentrici al wafer, separati da strati di ossido. La formula dell'induttanza è:

$$L = \frac{\mu_0 \mu_r N^2 A}{l}$$

Dove A è l'area della sezione dell'induttanza, l è la lunghezza e N è il numero di spire. Per le costanti utilizzo:

$$\mu_0 = 1.26 * 10^{-6} H/m$$

$$\mu_{Cu} = 0.99$$

$$\mu_{Al} = 1.00$$

$$\mu_{Pt} = 1.01$$

Quindi posso approssimare, qualsiasi materiale venga utilizzato, alla permeabilità nel vuoto. Per l'induttanza minima avrò:

$$L_{min} = \frac{\mu_0 N_{min}^2 A_{min}}{l_{max}}$$

- Considero un'induttanza formata da una sola spira: $N=1$
- $A_{min} = h_{min} * w_{min}$
 - h_{min} è la minima altezza che posso costruire attraverso le tecniche di fabbricazione. Utilizzando la CVD ho. $h_{min} = 1 * 10^{-10} m$
 - w_{min} rappresenta la minima larghezza di linea che posso costruire. Considerando un'esposizione con lampada UV: $w_{min} = 25 \mu m$

- l_{max} costruisco una spira che è lunga quanto la circonferenza del wafer: $l_{max} = 2\pi * 5cm$

$$L_{min} = \frac{1.26 * 10^{-6} * 1 * 1 * 10^{-10} * 25 * 10^{-6}}{2\pi * 5 * 10^{-2}} = 1 * 10^{-20}H$$

Per l'induttanza minima avrò:

$$L_{max} = \frac{\mu_0 N_{max}^2 A_{max}}{l_{min}}$$

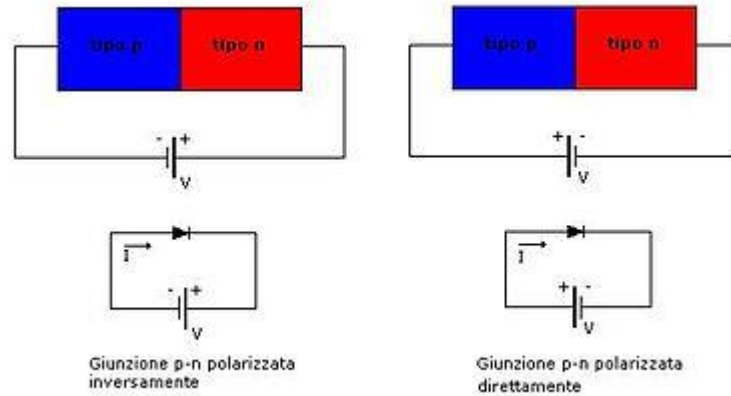
- Per N_{max} vado a considerare il numero di spire massimo che io posso mettere all'interno di un wafer di silicio di raggio uguale a 5cm. Questo valore sarà dato dal rapporto tra il raggio e 2 volte lo spessore di ossido che riesco a sovrapporre tra due spire consecutive (dato dalla minima lunghezza della lampada UV) quindi : $N_{max} = \frac{r}{2\delta} = \frac{5*10^{-2}}{50*10^{-6}} = 10^3 \text{ spire}$
- $A_{max} = h_{max} * w_{max}$
 - h_{max} è la massima altezza che posso costruire attraverso le tecniche di fabbricazione. Utilizzando lo sputtering o la CVD ho: $h_{min} = 100\mu m$
 - w_{max} in questo caso riutilizzo $w_{max} = 25\mu m$ perchè sto costruendo 1000 spire e quindi non posso prendere la larghezza di tutto il wafer di silicio
- l_{min} come detto prima, questa sarà la lunghezza di tutta la serpentina che vado a costruire. In questo caso approssimo il tutto al raggio medio dell'insieme delle spire che corrisponde alla metà del raggio del wafer: $l_{min} = 2\pi * 2.5cm$

$$L_{max} = \frac{1.26 * 10^{-6} * 1 * 10^6 * 25 * 10^{-6} * 100 * 10^{-6}}{2\pi * 2.5 * 10^{-2}} = 2 * 10^{-8}H$$








N.B Un'induttanza come questa è impensabile da costruire su un wafer di silicio. Infatti, se sovrappongo del metallo con strati di ossido in modo continuo e in modo da creare una serpentina, sto costruendo un numero di capacità parassite pari al numero di spire della mia induttanza.

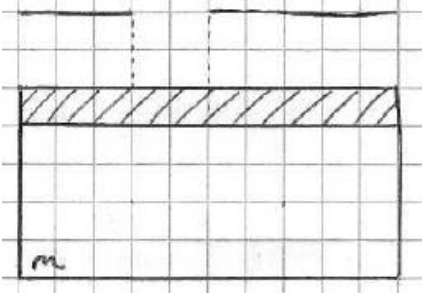
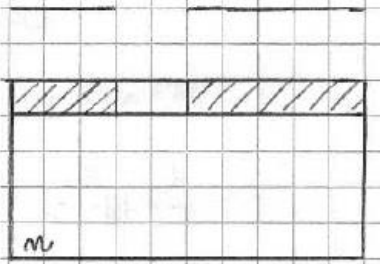
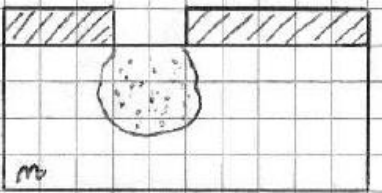
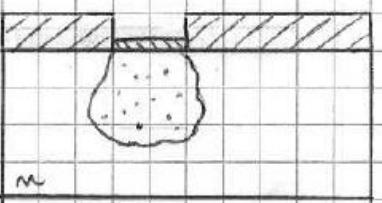
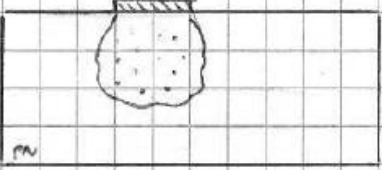
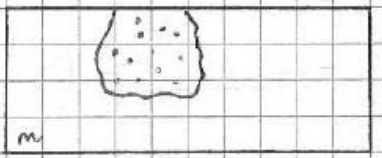
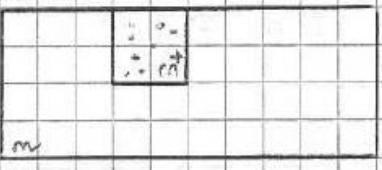
Piano di Esplosione dei Prodotti Finiti (PEPF) : DIODO

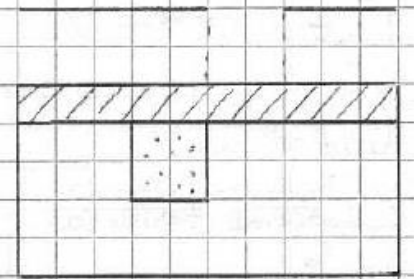
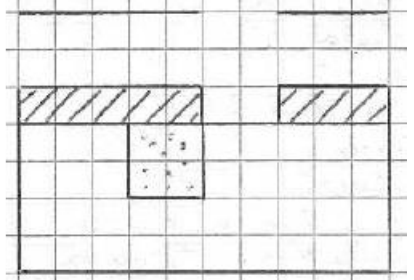
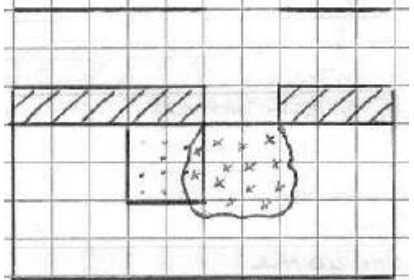
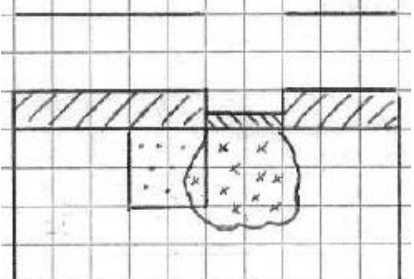
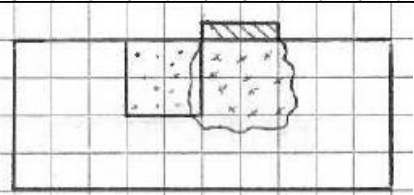
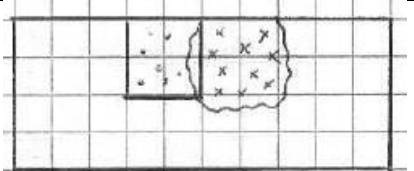

Il diodo a giunzione è formato da un cristallo di silicio che viene drogato con una zona di cariche negative (zona n) e una di cariche positive (zona p).



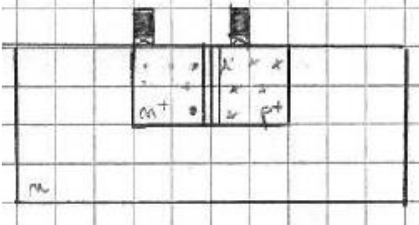
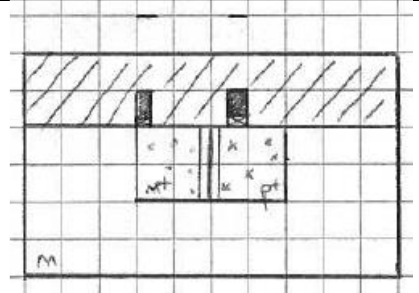
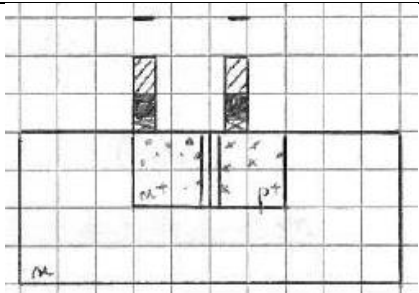
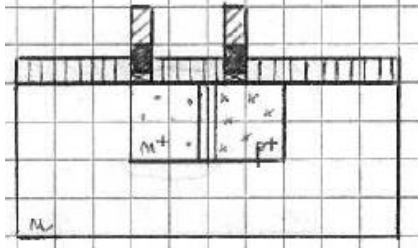
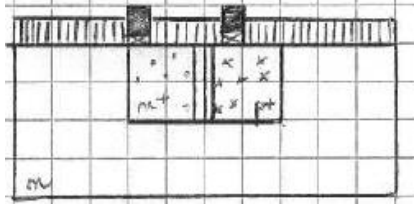
Applicando una tensione V con il morsetto negativo alla zona p e con il morsetto positivo alla zona n, il diodo è polarizzato inversamente. La presenza di questa tensione provoca un aumento della barriera di potenziale $V_0 + V$: si ha dunque una riduzione del flusso di cariche maggioritarie, cioè gli elettroni dal lato n e le lacune dal lato p sono impediti ad attraversare la barriera. Non sono influenzati invece i portatori di carica minoritari, cioè le lacune dal lato n e gli elettroni dal lato p, che quindi contribuiscono a creare una corrente indicata in figura, chiamata corrente di saturazione inversa I_s . Tale corrente ha una dipendenza con la temperatura, raddoppiando all'incirca in modulo ogni 10°C . Nella seconda figura, invece, i morsetti vengono ribaltati. Il morsetto positivo del generatore di tensione viene collegato al lato p e quello negativo al lato n: si ha polarizzazione diretta. In questo caso, la tensione V viene sottratta ($V_0 - V$), in modo che, abbassando la barriera di potenziale, non sussista più l'equilibrio, e gli elettroni della zona n (portatori maggioritari) tendano a spostarsi verso la zona p mentre viceversa le lacune dalla zona p si spostano verso la zona n: la loro somma crea una corrente diretta nel diodo.

LEGENDA		1. Pulitura del Wafer
	FOTORESIST	a. Acetone
	IONI \ominus	b. Soluzione piranica
	IONI \oplus	c. Etanolo
	SILICIURO	
	OSSIDO	
	PASSIVAZIONE	
	METALLO	

	2. <i>I°Maschera</i> : creazione del pozzetto n
	3. <i>Stesura del fotoresist</i> : in questo caso, utilizzando una maschera di questo tipo, si utilizza un fotoresist positivo in quando durante l'esposizione si depolimerizza
	4. <i>Esposizione</i>
	5. <i>Cottura</i>
	6. <i>Sviluppo</i> : bagno in soluzione che scioglie il monomero
	7. <i>Impiantazione Ionica</i>
	8. <i>Ossidazione Termica</i> : l'ossido creato produce una copertura sul pozzetto in modo che i successivi trattamenti non lo danneggino. Si utilizza l'ossidazione termica perchè si ha bisogno di uno strato molto piccolo.
	9. <i>Etching</i> : rimozione del fotoresist tramite sputtering
	10. <i>Rimozione ossido</i> : bagno in acido citrico
	11. <i>Annealing Termico</i>
	12. <i>II°Maschera</i> : creazione del pozzetto p

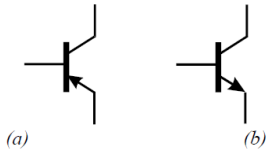
	<p>13. <i>Stesura del fotoresist</i></p>
	<p>14. <i>Esposizione</i></p>
	<p>15. <i>Cottura</i></p>
	<p>16. <i>Sviluppo</i></p>
	<p>17. <i>Impiantazione ionica</i></p>
	<p>18. <i>Ossidazione termica</i></p>
	<p>19. <i>Etching</i></p>
	<p>20. <i>Rimozione ossido</i></p>
	<p>21. <i>Annealing termico</i>: in questo caso viene fatto sotto e sulla parete destra del pozzetto p; in questo modo viene automatica la costruzione della zona di svuotamento in quanto saranno presenti</p>

	<p>sia cariche positive e negative che si annullano a vicenda.</p>
	<p>22. <i>III° Maschera</i> : creazione dei contatti metallici</p>
	<p>23. <i>Stesura del fotoresist</i></p>
	<p>24. <i>Esposizione</i></p>
	<p>25. <i>Cottura</i></p>
	<p>26. <i>Sviluppo</i></p>
	<p>27. <i>Applicazione di siliciuro</i> : sono molecole che sono composte da silicio e da metallo. Il silicio si attacca al substrato e il metallo rimane libero in modo da favorire la metallizzazione seguente</p>
	<p>28. <i>Metallizzazione</i> : si fa un bagno di metallo. Lo sputtering risulta costoso e l'evaporazione termica è un processo altamente anisotropo con il quale rischerei di cortocircuitare il mio dispositivo. Come aggiungo i terminali? Potrei pensare di mettere gli elettrodi più vicini alla zona di svuotamento ma in questo caso applicando una tensione al massimo viene avvertita dalle cariche che stanno nella zona vicina ma di base quella è la zona di svuotamento e quindi non ci sono cariche. Potrei pensare di metterli all'esterno però quando io applico una tensione di soglia per far muovere gli elettroni, prima che arrivino all'altro elettrodo servirebbe una tensione molto grande. Potrei pensare di metterli al centro ma in questo modo si muovono solo la metà delle cariche.</p>

	Affinchè il dispositivo segua fedelmente la curva di un diodo allora devo avere un elettrodo che mi funge da attrattore più vicino possibile alla zona di svuotamento e l'altro che deve spingere le cariche deve essere all'estremo opposto.
	29. Etching
	30. IV° Maschera : creazione dello strato di passivazione
	31. Stesura del fotoresist
	32. Esposizione
	33. Cottura
	34. Sviluppo
	
	35. Passivazione : evaporazione termica di materiale per passivazione del dispositivo
	36. Etching : si utilizza un laser in questo caso perchè il processo non deve interagire con lo strato passivante

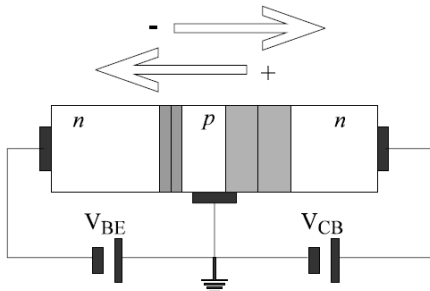
N.B. I processo che vanno dal 28 al 35 sono “inutili” se si utilizza come strato passivante il fotoresist in quanto anche questo è una plastica.

Piano di Esplosione dei Prodotti Finiti (PEPF) : BJT




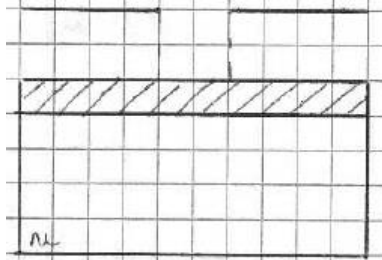
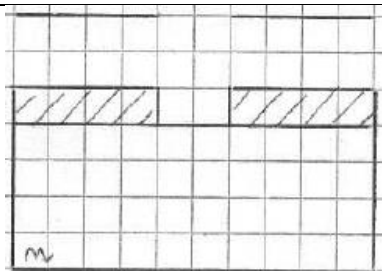
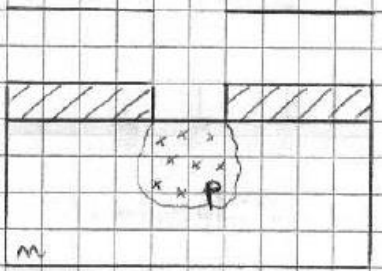
Il BJT è composto da tre strati di materiale semiconduttore, drogato, in cui lo strato centrale ha drogaggio opposto agli altri due, in modo da formare una doppia giunzione p-n. Ad ogni strato è associato un terminale: quello centrale prende il nome di base, quelli esterni sono detti collettore ed emettitore. Il principio di funzionamento si fonda sulla possibilità di controllare la conduttività elettrica del dispositivo, e quindi la corrente elettrica che lo attraversa, mediante l'applicazione di una tensione tra i suoi terminali. Tale dispositivo coinvolge sia i portatori di carica maggioritari che quelli minoritari, e pertanto questo tipo di transistor è detto bipolare. In funzione delle possibili combinazioni di polarizzare delle due giunzioni di un transistor, si hanno comportamenti diversi del dispositivo, che è possibile riassumere secondo la seguente tabella:

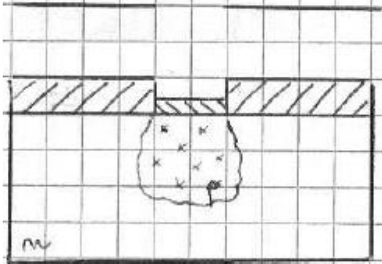


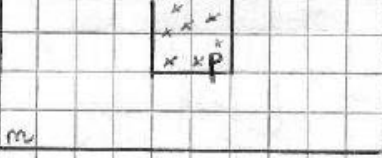
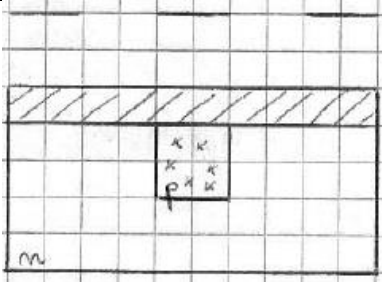
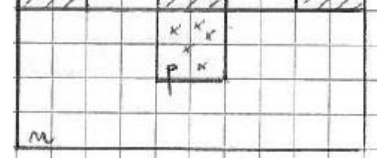
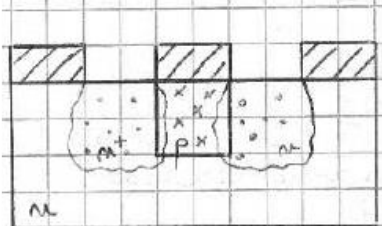
emettitore-base	base-collettore		
pol. diretta	pol. diretta	⇒	regione saturazione
pol. diretta	pol. inversa	⇒	regione attiva
pol. inversa	pol. diretta	⇒	regione interdizione
pol. inversa	pol. inversa	⇒	regione interdizione

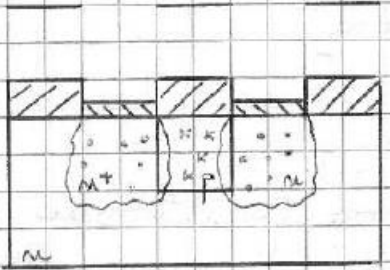
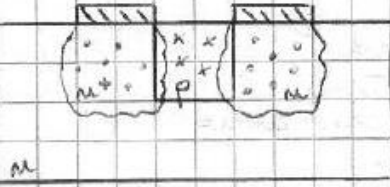


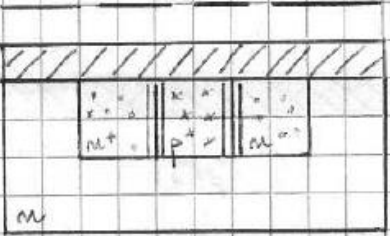

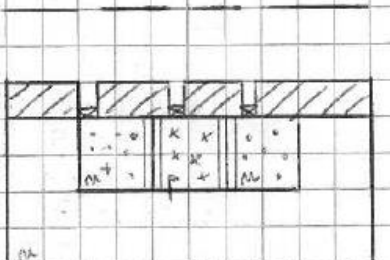


Per illustrare ora il funzionamento del BJT consideriamone uno di tipo npn. Ricordiamo che una polarizzazione diretta favorisce il passaggio di portatori maggioritari, mentre una polarizzazione inversa favorisce quello dei minoritari. Scegliendo le polarizzazioni come in figura, le regioni svuotate saranno rispettivamente: quella di emettitore-base (in polarizzazione diretta) ridotta, mentre quella di base-collettore (in polarizzazione inversa) allargata. Per capire il

funzionamento del transistor si propone ora di seguire il cammino che gli elettroni fanno per attraversarlo dall'emettitore al collettore, attraverso la regione di base. Il discorso sarà poi identico ma duale per le lacune (che attraverseranno il BJT dal collettore alla base). Quando il valore della tensione di polarizzazione diretta V_{BE} supera il valore di soglia V_γ , si ha un passaggio di elettroni dall'emettitore alla base, ossia da una regione dove sono portatori di maggioranza in una dove divengono portatori di minoranza, visto il drogaggio di tipo p della base. Mentre la regione di emettitore viene usualmente drogata pesantemente in modo da fornire più elettroni possibili per la conduzione, la regione di base è solitamente meno drogata, in modo da diminuire la possibile ricombinazione degli elettroni che arrivano dall'emettitore con le lacune presenti in base. In effetti minore sarà il numero di elettroni che giungeranno al collettore, più bassa sarà la corrente. La polarizzazione inversa favorirà ora il passaggio degli elettroni, divenuti portatori minoritari, dalla base al collettore. La minoranza di elettroni che si ricombinano in base crea una corrente I_B al terminale. Tale corrente è dovuta a lacune che dal circuito esterno entrano in base (o dualmente da elettroni che escono dalla base e passano al circuito esterno) per sostituire le lacune ricombinate con gli elettroni provenienti dall'emettitore. La corrente I_B che nasce è solo una piccola percentuale (1-2%) della corrente di collettore I_C . Ciò è essenziale per poter utilizzare il BJT come elemento amplificatore. È ora chiaro come il termine bi-polare nell'acronimo del BJT è indice del fatto che i portatori sono sia elettroni che lacune.

<p>LEGENDA</p>  <p>FOTORESIST</p> <p>IONI \ominus</p> <p>IONI \oplus</p> <p>SILICIURO</p> <p>OSSIDO</p> <p>PASSIVAZIONE</p> <p>METALLO</p>	<p>1. <i>Pulitura del Wafer</i></p> <ol style="list-style-type: none"> Acetone Soluzione piranica Etanolo
	<p>2. <i>1° Maschera : creazione del pozzetto p</i></p> <p>3. <i>Stesura del fotoresist</i></p>
	<p>4. <i>Esposizione</i></p> <p>5. <i>Cottura</i></p> <p>6. <i>Sviluppo</i></p>
	<p>7. <i>Impiantazione Ionica</i></p>

	<p>8. <i>Ossidazione Termica</i></p>
	<p>9. <i>Etching</i> : viene utilizzato il cannone elettronico con configurazione a triodo</p>
	<p>10. <i>Rimozione ossido</i></p>
	<p>11. <i>Annealing Termico</i></p>
	<p>12. <i>II° Maschera</i> : creazione dei pozzetti n 13. <i>Stesura del fotoresist</i></p>
	<p>14. <i>Esposizione</i></p>
	<p>15. <i>Cottura</i></p>
	<p>16. <i>Sviluppo</i></p>
	<p>17. <i>Impiantazione ionica</i></p>

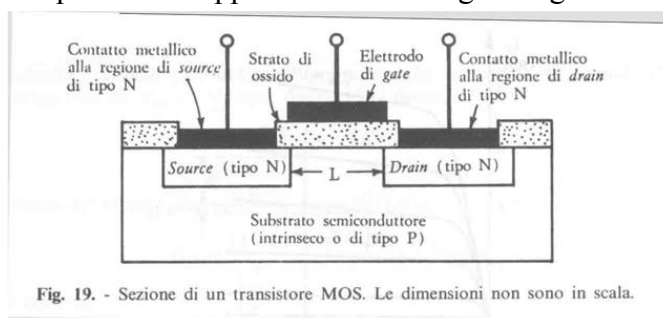
	18. <i>Ossidazione termica</i>
	19. <i>Etching</i>
	20. <i>Rimozione ossido</i>
	21. <i>Annealing termico</i>
22. <i>III° Maschera</i> : creazione dei contatti metallici	
	23. <i>Stesura del fotoresist</i>
24. <i>Esposizione</i>	
25. <i>Cottura</i>	
	26. <i>Sviluppo</i>
	27. <i>Applicazione di siliciuro</i>

	<p>28. <i>Metallizzazione</i> : il primo elettrodo (emettitore) viene messo in quella posizione per muovere più cariche possibili; gli altri vengono messi in quelle posizioni per ricevere in maniera più veloce le cariche.</p>
	<p>29. <i>Etching</i></p>
	<p>30. <i>IV° Maschera</i> : creazione dello strato di passivazione</p>
	<p>31. <i>Stesura del fotoresist</i></p>
	<p>32. <i>Esposizione</i></p>
	<p>33. <i>Cottura</i></p>
	<p>34. <i>Sviluppo</i></p>
	<p>35. <i>Passivazione</i></p>
	<p>36. <i>Etching</i> : in questo caso deve interagire con la fotoresina ma non con lo strato passivante e quindi si utilizza un laser.</p>

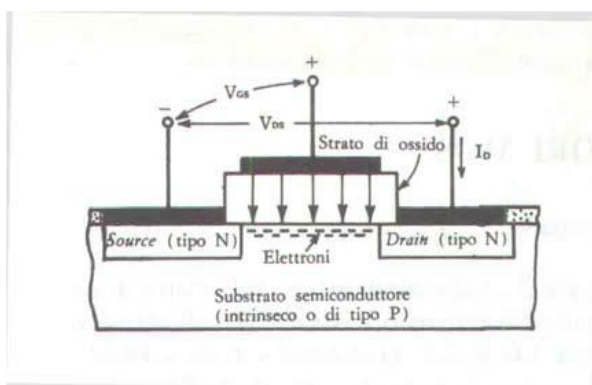
N.B. I processi che vanno dal 28 al 35 sono "inutili" se si utilizza come strato passivante il fotoresist in quanto anche questo è una plastica.

Piano di Esplosione dei Prodotti Finiti (PEPF) : MOSFET

Il suo nome MOSFET è un acronimo per Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor. La struttura di principio del dispositivo è rappresentata nella figura seguente:



Anche nel caso del MOSFET abbiamo due tipi di transistor: a canale n e a canale p (quello rappresentato in figura è il MOS a canale n). La struttura di principio del MOS a canale P si ottiene semplicemente invertendo il drogaggio delle diverse zone individuate nel dispositivo. Per consentire la circolazione di corrente dovremo porre una batteria fra Source e Gate in modo da portare il Gate a tensione superiore rispetto al Source e al substrato.



Ora basta notare che il sistema costituito dall'elettrodo di Gate e dal semiconduttore con lo strato di dielettrico interposto, costituisce una sorta di condensatore in cui si genera un campo elettrico le cui linee di forza vanno dal Gate al substrato. Tale campo elettrico attira elettroni dalle due zone n, al di sotto dello strato di diossido di silicio. L'arrivo di un sufficiente numero di elettroni in tale regione comporta la creazione di una zona di tipo N nel substrato che collega la zona di Source e la zona di Drain. Questa zona si troverà a tensione superiore rispetto al resto del substrato quindi si avrà una nuova giunzione polarizzata inversamente con relativa zona di svuotamento che la isolerà dal resto del substrato. La zona ricca di elettroni che si è formata prende il nome di strato di inversione di carica proprio ad indicare che da zona P, grazie all'arrivo di elettroni, è diventata zona N. Adesso si è realizzato un canale fra il Source e il Drain che consente il passaggio di corrente, inserendo una batteria fra i due morsetti, in modo da avere una tensione $V_{DS} > 0$. Per piccoli valori della tensione V_{DS} si ha un comportamento lineare del dispositivo. Esso si comporta sostanzialmente come una resistenza il cui valore dipende dalla lunghezza del canale e dalla sua sezione. Al crescere della tensione V_{GS} il canale si arricchisce sempre più di elettroni, la resistenza che esso offre diventa sempre più piccola e la caratteristica che lega I_D e la V_{DS} ruota in direzione dell'asse delle ordinate. Anche nel caso del MOSFET notiamo che le caratteristiche si mantengono costanti soltanto per piccoli valori di V_{DS} mentre tendono a incurvarsi e diventare quasi parallele all'asse delle ascisse. Per spiegare questo fenomeno consideriamo separatamente gli effetti delle due batterie. Se consideriamo $V_{GS} > 0$ e $V_{DS} = 0$ abbiamo tensioni che vanno dal substrato al gate: tali tensioni sono costanti lungo tutto il canale. Consideriamo ora $V_{GS} = 0$ e $V_{DS} > 0$. In tal caso vuol dire che Source e Gate sono cortocircuitati. Si giunge alla conclusione che se i punti del canale si trovano a tensione superiore rispetto al Source, essi si trovano a tensione superiore anche rispetto al Gate. Tali tensioni poi aumentano in modulo via via che procediamo verso il drain. Se consideriamo l'effetto complessivo

delle due batterie, abbiamo che la tensione fra il gate e i punti del canale diminuisce sempre più avvicinandosi al drain per cui il canale non avrà sempre la stessa sezione, ma questa diminuirà avvicinandosi al drain

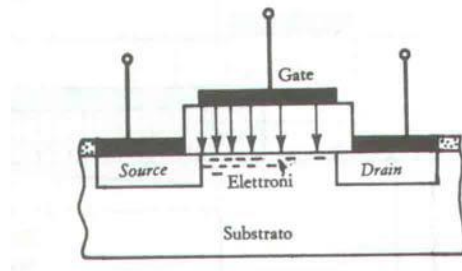
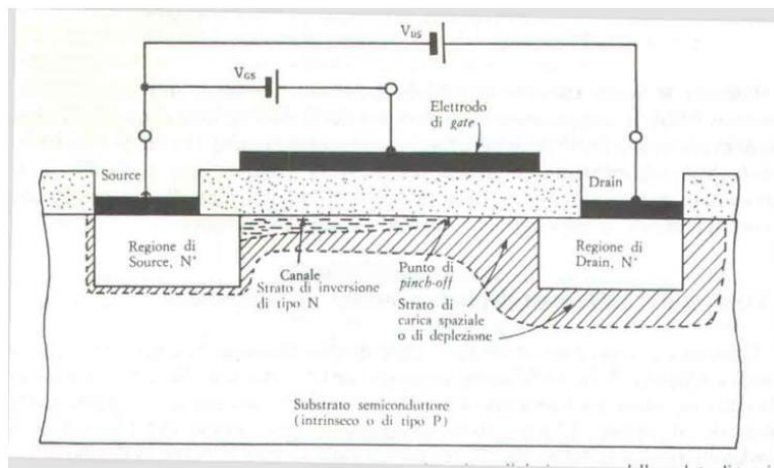

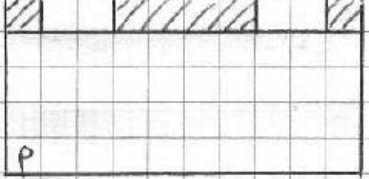
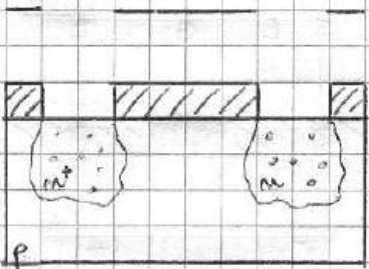
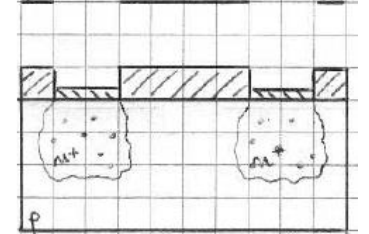


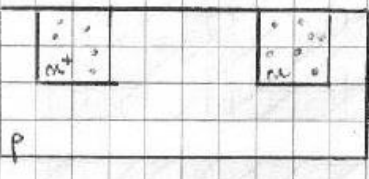


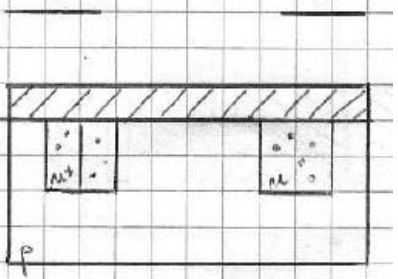
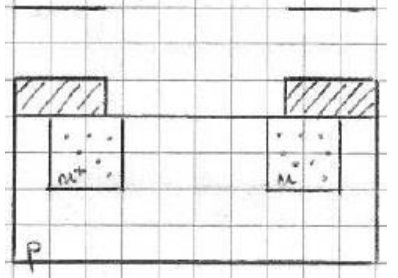
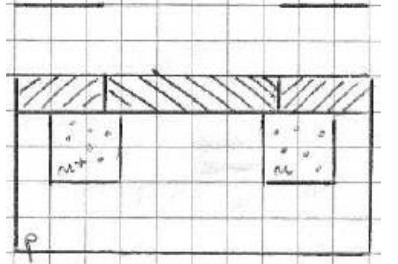
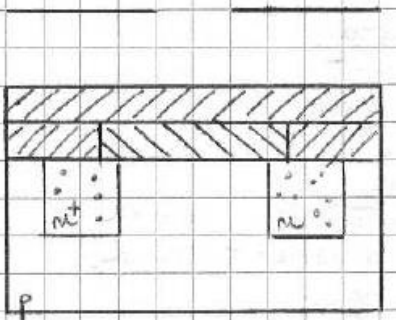
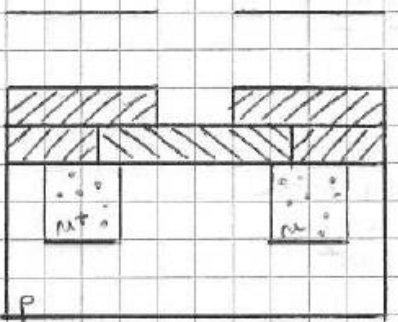
Fig. 23. - Distribuzione non uniforme del campo elettrico quando la tensione drain-source non è più trascurabile rispetto a V_{GS} .

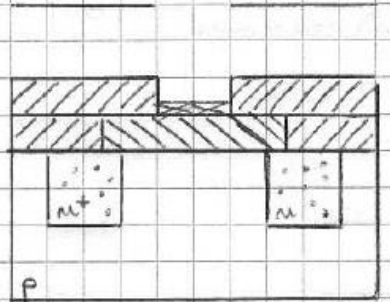
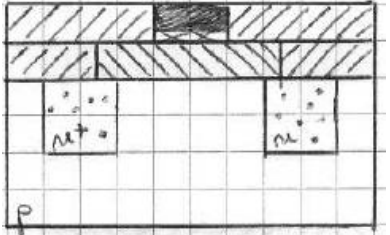
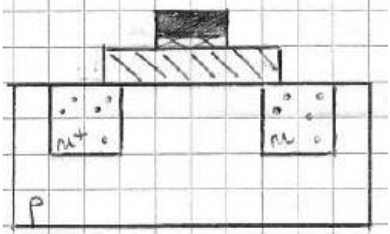
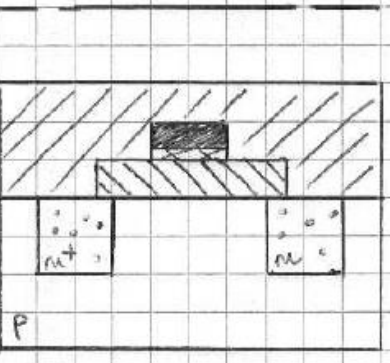
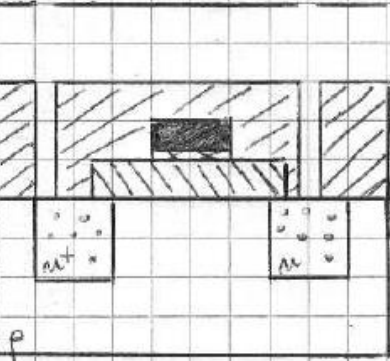
ciò significa che all'aumentare della V_{DS} la resistenza del canale aumenta e la caratteristica si incurva. Se la tensione V_{DS} supera il valore di pinch-off il canale si apre e la corrente diventa quasi costante.



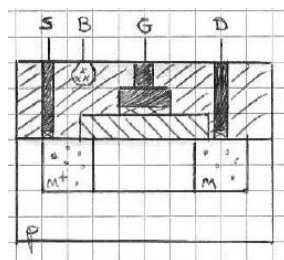
<p>LEGENDA</p> <ul style="list-style-type: none"> FOTORESIST IONI \ominus IONI \oplus SILICIURO OSSIDO PASSIVAZIONE METALLO 	<p>1. Pulitura del Wafer</p> <ol style="list-style-type: none"> a. Acetone b. Soluzione piranica c. Etanolo
	<p>2. 1° Maschera : creazione dei pozzetti n</p>

	<p>3. <i>Stesura del fotoresist</i></p>
	<p>4. <i>Esposizione</i></p>
	<p>5. <i>Cottura</i></p>
	<p>6. <i>Sviluppo</i></p>
	<p>7. <i>Impiantazione ionica</i></p>
	<p>8. <i>Ossidazione termica</i></p>
	<p>9. <i>Etching</i></p>
	<p>10. <i>Rimozione ossido</i></p>
	<p>11. <i>Annealing termico</i></p>
	<p>12. <i>II° Maschera</i> : creazione dello strato di ossido di silicio</p>

	<p>13. <i>Stesura del fotoresist</i></p>
	<p>14. <i>Esposizione</i></p>
	<p>15. <i>Cottura</i></p>
	<p>16. <i>Sviluppo</i></p>
	<p>17. <i>Ossidazione termica</i> : in questo caso serve uno strato spesso di ossido e quindi si utilizza la deposizione in fase vapore.</p>
	<p>18. <i>III° Maschera</i> : creazione del contatto metallico di gate</p>
	<p>19. <i>Stesura del fotoresist</i></p>
	<p>20. <i>Esposizione</i></p>
	<p>21. <i>Cottura</i></p>
	<p>22. <i>Sviluppo</i></p>

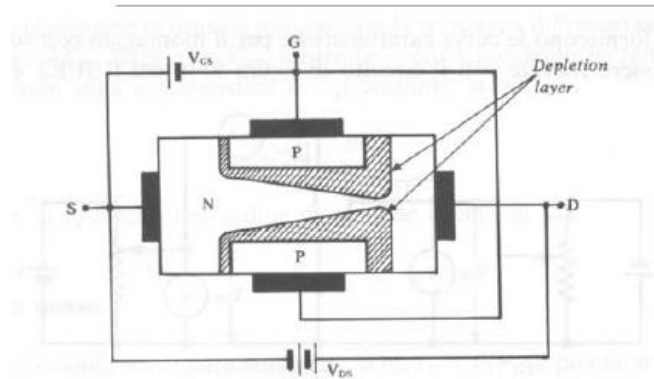
	<p>23. <i>Applicazione di siliciuro</i></p>
	<p>24. <i>Metallizzazione</i></p>
	<p>25. <i>Etching</i></p>
	<p>26. <i>IV° Maschera : creazione dei contatti metallici</i></p>
	<p>27. <i>Stesura del fotoresist</i></p>
	<p>28. <i>Esposizione</i></p>
	<p>29. <i>Cottura</i></p>
	<p>30. <i>Sviluppo</i></p>

	<p>31. <i>Applicazione di siliciuro</i></p>
	<p>32. <i>Ion Beam Etching</i> : in questo caso si utilizza per “fare un buco” per l’elettrodo di gate; questo metodo serve per velocizzare le procedure e non dover ristendere un’altro strato di resist</p>
	<p>33. <i>Metallizzazione</i> : la scelta in questo caso ricade sulle capacità parassite. Il primo elettrodo viene messo lontano perchè si creerebbe una capacità tra il metallo di gate e quello dell’elettrodo di source che abbassa i poli alla basse frequenze; l’altro invece lo mettiamo nel mezzo in modo da ridurre questa capacità ma anche per cercare di applicare una tensione minore per far arrivare le cariche</p>
<p>34. <i>V°Maschera</i> : creazione del contatto di base</p>	
	<p>35. <i>Impiantazione ionica</i> : questo passaggio serve per creare la base; nel nostro caso sarà composta da un pozzetto di tipo p che fa da “isolante” e quindi collegheremo i vari terminali a questo.</p>



Piano di Esplosione dei Prodotti Finiti (PEPF) : JFET

I transistor JFET sono transistor unipolari, in cui, cioè, abbiamo solo correnti di lacune o solo correnti di elettroni. Il termine JFET sta per junction field effect transistor. La struttura di principio di un JFET è la seguente:



Abbiamo una barretta di silicio drogata in maniera omogenea: se il drogaggio è di tipo n ci troviamo di fronte ad un JFET a canale N, in caso opposto ci troviamo di fronte ad un JFET a canale P. Come si può notare dalla figura, nel JFET a canale N sono realizzate due isole di tipo p, mentre nel JFET a canale P sono realizzate due isole di tipo N. Al canale sono collegati due elettrodi denominati Source e Drain. Le due isole drogate in maniera diversa dal canale sono collegate a due morsetti detti di Gate. In realtà il dispositivo presenta tre morsetti poiché i due morsetti di gate sono collegati in un unico morsetto di Gate esterno. Per spiegare la struttura del dispositivo facciamo riferimento al JFET a canale N, poiché il discorso è del tutto equivalente per l'altro tipo di dispositivo. Supponiamo inizialmente di collegare soltanto una batteria fra Source e Drain. Vogliamo che si generi una corrente di portatori di carica che nel nostro esempio sono elettroni, che vada dal Source al Drain. Nel nostro esempio dobbiamo necessariamente introdurre una batteria fra Source e Drain con il morsetto positivo collegato al Drain. In sostanza dobbiamo introdurre una tensione $V_{DS} > 0$. Ci troviamo di fronte ad una barretta di semiconduttore drogata omogeneamente, per cui ricca di portatori di carica, che si comporta dunque come un corpo conduttore, che offre una resistenza che dipende dalla lunghezza del canale, dalla sua sezione, dalla resistività, cioè dalla ricchezza del drogaggio. Il legame fra la V_{DS} e la corrente di drain I_D sarà dunque espresso dalla legge di Ohm. Graficamente tale legame sarà rappresentato da una retta. Colleghiamo ora una batteria fra Source e Gate, con il positivo verso il Source.

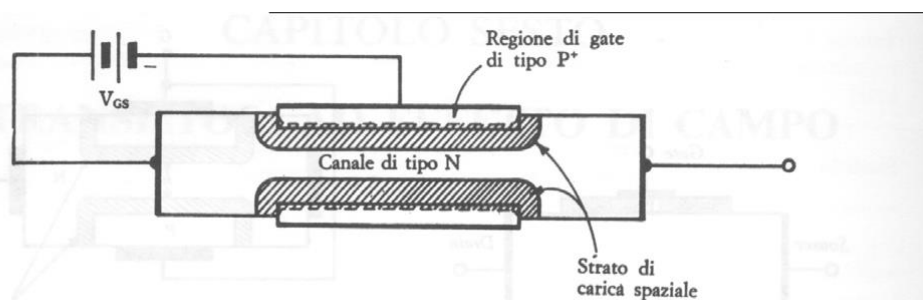
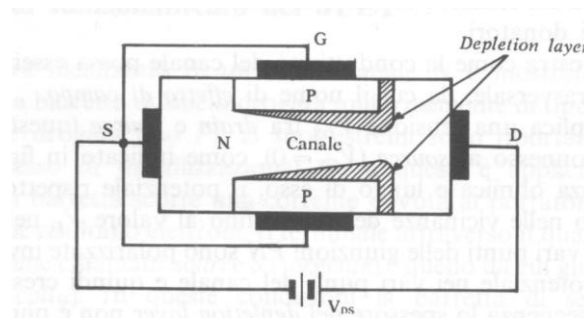




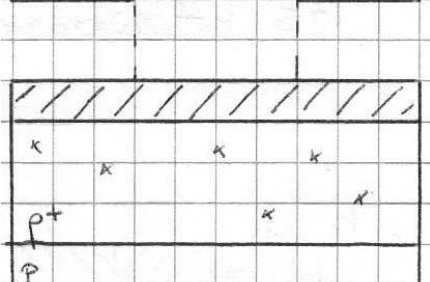
Fig. 3. - Andamento del depletion layer in un JFET sottoposto ad una polarizzazione V_{GS} fra gate e source.

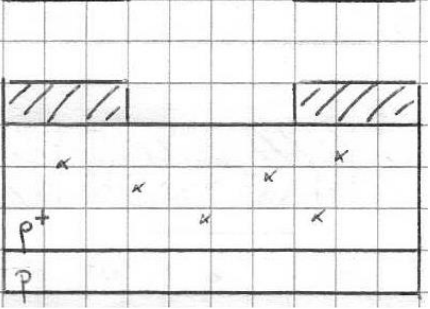
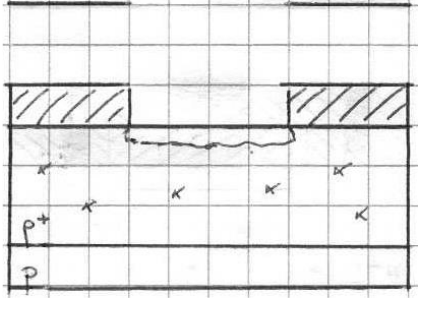
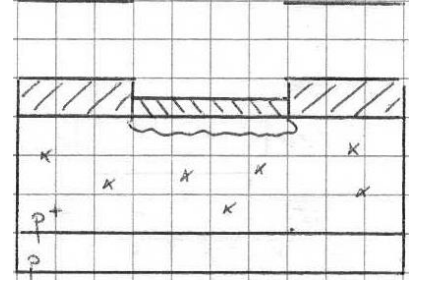
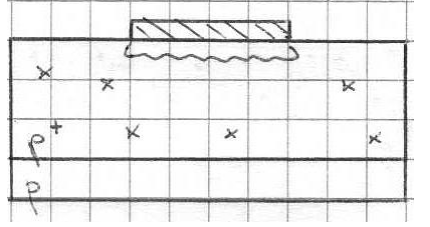
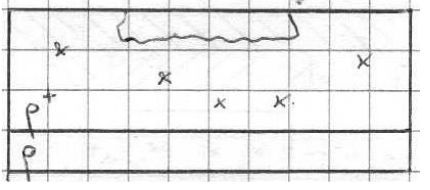
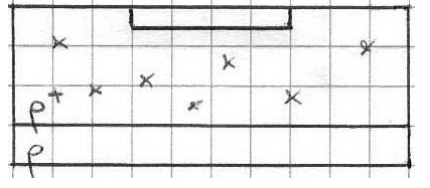
Ponendo la batteria in questo modo, le due giunzioni pn presenti nel dispositivo vengono polarizzate inversamente per cui si creano due zone di svuotamento che penetrano nel canale riducendo la regione in cui si trovano elettroni, sede della corrente. Riducendosi la sezione del canale aumenta la resistenza offerta dal dispositivo, per cui la caratteristica che lega tensione V_{DS} e corrente I_D è ancora una retta ma che forma un angolo minore con l'asse delle ascisse. Al crescere del valore assoluto della tensione V_{GS} aumenta ancora la zona di svuotamento, si riduce ancora l'ampiezza del canale e aumenta ancora di più la resistenza offerta dal JFET. Il legame fra V_{DS} e I_D , dunque, non è univoco, ma dipende dal

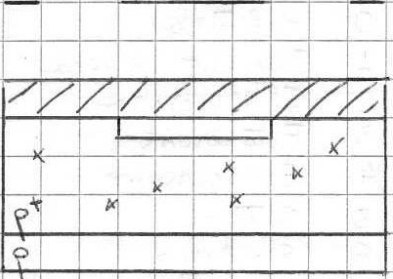
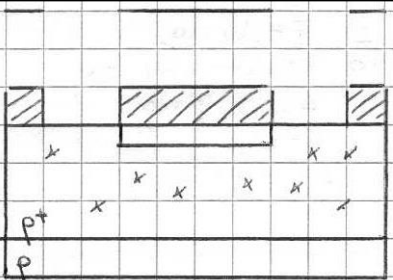
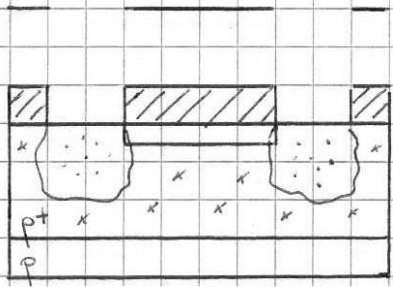
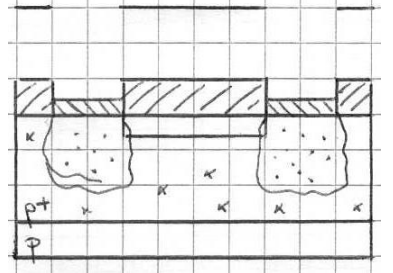
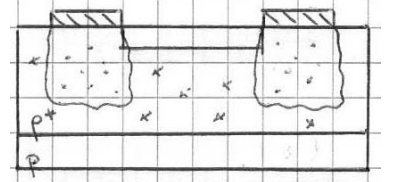
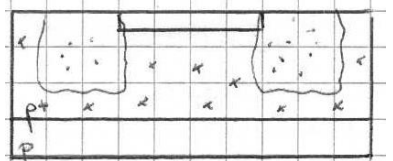
valore della V_{GS} . Possiamo dire dunque che il JFET si comporta come un resistore di cui, però, possiamo modificare la resistenza comandandolo con la tensione V_{GS} . Questo però, non è sempre vero, ma vale per bassi valori della V_{DS} . Al crescere di tale tensione, infatti, si scopre che le caratteristiche non restano rettilinee ma cominciano ad incurvarsi fino a diventare orizzontali. Per spiegare tale fenomeno, per semplicità consideriamo la caratteristica per $V_{GS} = 0$. Cortocircuitiamo dunque Source e Gate. A questo punto consideriamo un punto qualsiasi A nel canale. Questo punto si troverà ad una certa tensione V_{AS} positiva rispetto al Source: ora il fatto che Source e Gate sono cortocircuitati comporta che tale punto A si troverà a tensione positiva anche rispetto al Gate. Questo significa che, anche se non inseriamo una batteria fra Gate e Source, già la V_{DS} fa in modo che i punti del canale si trovino a tensione superiore rispetto al Gate. Inoltre va tenuto presente che, più ci si avvicina al Drain più aumenta la tensione esistente fra i punti del canale e il Source. Quindi più ci si avvicina al Drain e più aumenta la tensione fra i punti del canale e la zona di Gate. In definitiva abbiamo che anche la V_{DS} fa polarizzare inversamente le giunzioni pn creando delle zone di svuotamento che crescono andando verso il Drain.


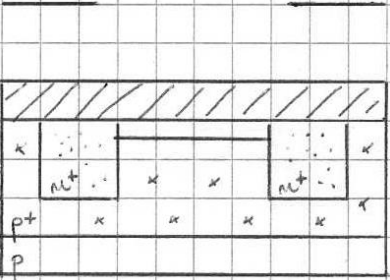
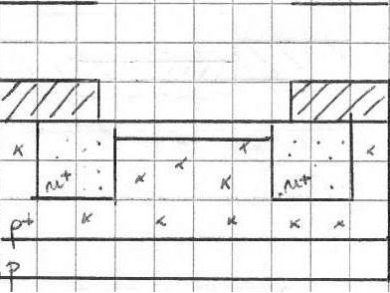
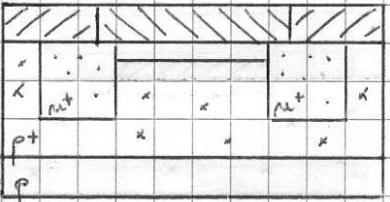

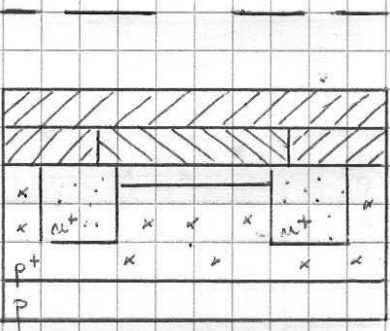


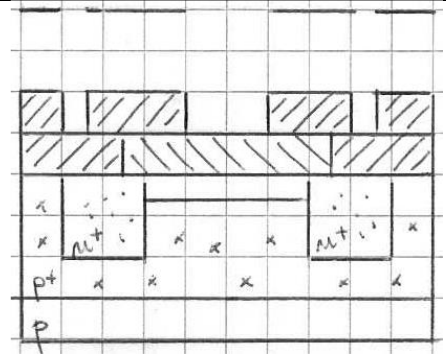
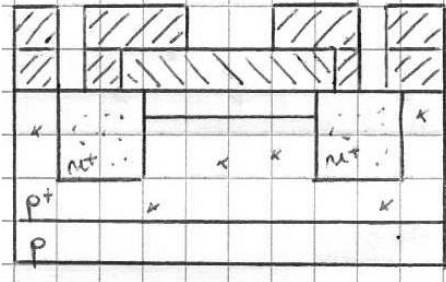
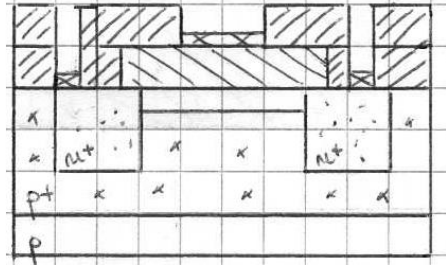
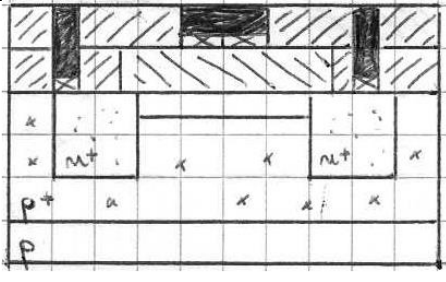
Se i valori della V_{DS} sono ancora piccoli, tali zone di svuotamento non sono tali da ridurre significativamente l'ampiezza del canale e il dispositivo mostra una resistenza costante (zona a caratteristica rettilinea). Ma quando la V_{DS} aumenta, le zone di svuotamento che essa crea diminuiscono significativamente l'ampiezza del canale, per cui all'aumentare della tensione, il canale tende a restringersi sempre di più e la sua resistenza comincia ad aumentare (zona in cui la caratteristica si incurva). Esisterà un valore di tensione V_{DS} per il quale le due zone di svuotamento crescono tanto da toccarsi distruggendo completamente il canale: questa tensione è detta tensione di pinch-off ed in corrispondenza di essa la corrente I_D diventa quasi costante e la caratteristica diventa quasi orizzontale. Ma se si è distrutto il canale è come se la resistenza fosse diventata infinita, cioè la corrente dovrebbe annullarsi. Da questo momento in poi ci troviamo in una condizione di equilibrio dinamico. Se, infatti la corrente diminuisse vorrebbe dire che la tensione nel canale dovrebbe diminuire: tenete presente che vale la legge di ohm, per cui nel canale abbiamo una caduta di tensione pari alla resistenza di ogni tratto del canale per la corrente che passa; se diminuisse la corrente diminuirebbe dunque la tensione lungo il canale, ma poiché source e gate sono sempre cortocircuitati, diminuirebbe anche la tensione fra punti del canale e gate, per cui le zone di svuotamento si ridurrebbero e il canale si riaprirebbe. A questo punto la corrente potrebbe aumentare di nuovo essendosi riaperto il canale, ma ciò comporterebbe un aumento delle cadute di tensione nel canale, e quindi delle tensioni fra canale e gate, con un nuovo aumento dello spessore delle zone di svuotamento, ecc. Insomma la corrente I_D non può né aumentare né diminuire per cui diventa quasi costante e dipende debolmente dalla tensione V_{DS} . Abbiamo spiegato dunque, perché la caratteristica che lega I_D e V_{DS} , per V_{GS} nulla, non è sempre rettilinea. Se sono presenti entrambe le batterie si ha una sovrapposizione degli effetti provocati singolarmente dalle batterie quando agiscono da sole. Si hanno zone di svuotamento a cuneo che sono più ampie di quelle che provocherebbe la sola V_{DS} , poiché vi è anche il contributo della V_{GS} .

<p>LEGENDA</p>  <p>FOTORESIST</p> <p>IONI \ominus</p> <p>IONI \oplus</p> <p>SILICIURO</p> <p>OSSIDO</p> <p>PASSIVAZIONE</p> <p>METALLO</p>	<p>1. <i>Pulitura del Wafer</i></p> <ol style="list-style-type: none"> Acetone Soluzione piranica Etanolo
	<p>2. <i>Impiantazione ionica</i> : serve per dare un primo drogaggio a tutta la struttura in modo a creare un substrato drogato p</p>
	<p>3. <i>La Maschera</i> : creazione del canale fra i due pozzetti. Per prima cosa immettiamo degli elettroni per creare un canale di svuotamento tra i pozzetti che verranno creati in seguito. Per prima cosa viene fatto questo poichè, se lo facciamo dopo, non riusciamo a fare l'annealing termico e quindi mi ritrovo con delle zone che saranno caricate in maniera doppia rispetto al normale</p>
	<p>4. <i>Stesura del fotoresist</i></p>
	<p>5. <i>Esposizione</i></p>
	<p>6. <i>Cottura</i></p>

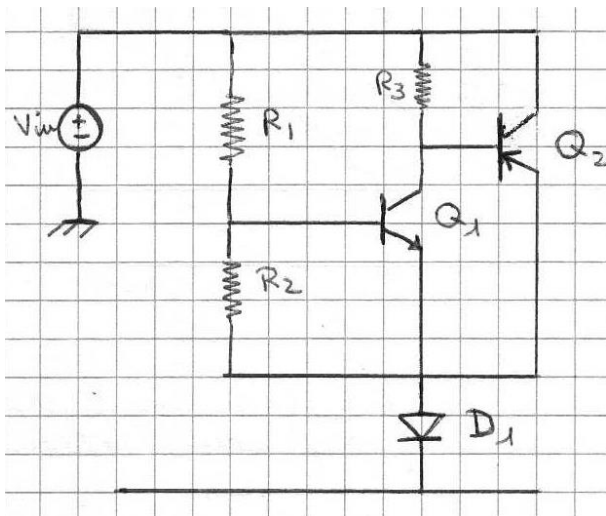
	<p>7. <i>Sviluppo</i></p>
	<p>8. <i>Impiantazione ionica</i>: serve per creare un canale di svuotamento tra i due pozzetti; infatti andando a drogare con ioni negativi il substrato su cui saranno presenti ioni positivi mi porta ad un annullamento della carica.</p>
	<p>9. <i>Stesura dell'ossido di silicio</i></p>
	<p>10. <i>Etching</i></p>
	<p>11. <i>Rimozione Ossido</i></p>
	<p>12. <i>Annealing termico</i></p>
	<p>13. <i>II° Maschera</i> : creazione dei pozzetti n; nel caso del jfet a canale di svuotamento dobbiamo prima creare il canale. Se infatti facessimo l'operazione opposta si</p>

	<p>formerebbero delle aree vicino ai pozzetti che sono drogate il doppio rispetto al pozzetto singolo.</p>
	<p>14. <i>Stesura del fotoresist</i></p>
	<p>15. <i>Esposizione</i></p>
	<p>16. <i>Cottura</i></p>
	<p>17. <i>Sviluppo</i></p>
	<p>18. <i>Impiantazione ionica</i></p>
	<p>19. <i>Stesura di ossido di silicio</i></p>
	<p>20. <i>Etching</i></p>
	<p>21. <i>Rimozione di ossido di silicio</i></p>

	22. <i>Annealing termico</i>
	23. <i>III° Maschera</i> : creazione dell'ossido di gate
	24. <i>Stesura fotoresist</i>
	25. <i>Esposizione</i>
	26. <i>Cottura</i>
	27. <i>Sviluppo</i>
	28. <i>Ossidazione per CVD</i>
	29. <i>IV° Maschera</i> : creazione dei contatti (il contatto di gate è più grande rispetto agli altri)
	30. <i>Stesura fotoresist</i>
	31. <i>Esposizione</i>
	32. <i>Cottura</i>

	<p>33. Sviluppo</p>
	<p>34. Ion Beam Etching : serve per creare dei fori su quest'ultimo strato di fotoresist per arrivare al substrato di silicio</p>
	<p>35. Deposizione di siliciuri</p>
	<p>36. Metallizzazione</p>

Costruzione di circuiti complessi : il collegamento CASCODE

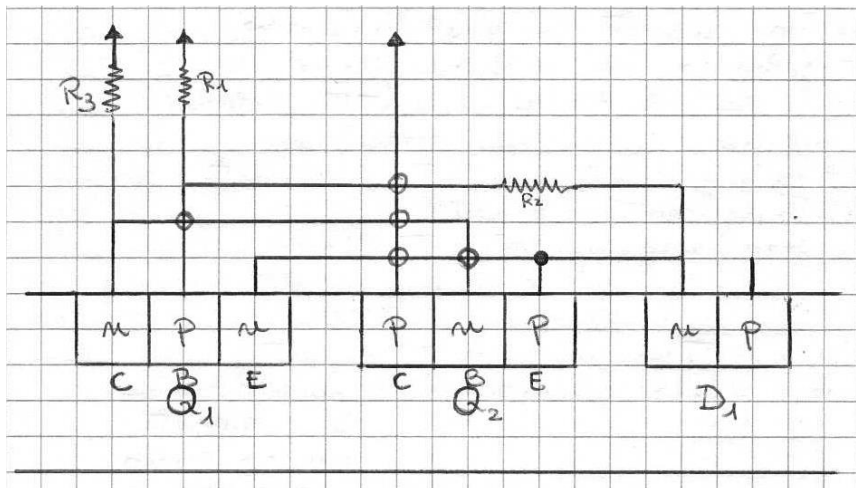


Il seguente circuito mostra un montaggio cascode npn, pnp. Questo permette di amplificare la corrente di pilotaggio in modo da avere :

- Elevato guadagno di tensione
- Buona banda passante
- Alta R di uscita

Nella costruzione del dispositivo per prima cosa vado a scegliere la tipologia di wafer: se i pozzetti n sono maggiori dei p utilizzo wafer di tipo n; se sono maggiori i p utilizzo i wafer di tipo p. In questo caso si hanno quattro pozzetti p e quattro pozzetti n e quindi risulta indifferente la scelta del wafer. Ipotizzando di saltare i processi fotolitografici si va a costruire il circuito grezzo senza ottimizzazione

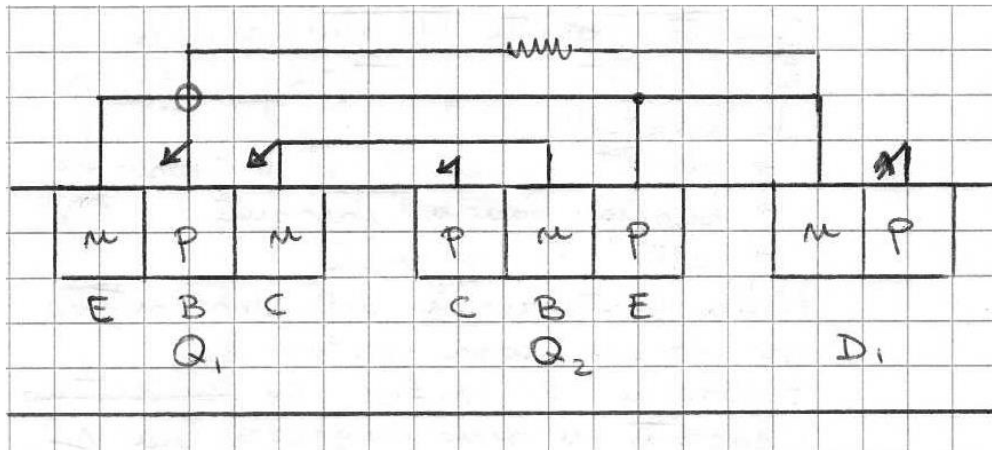
della dislocazione dei dispositivi interni per vedere se ci sono eventuali conflitti (si parte dai punti esterni verso l'uscita):



Collegamenti :

- E_1 collegato al pozzetto n di D_1
- C_1 collegato:
 - A B_2 (I° Conflitto)
 - A V_{cc} con R_3
- B_1 collegato:
 - A D_1 con R_2 (II° conflitto)
 - A V_{cc} con R_1
- E_2 collegato:
 - Al pozzetto n di D_1
 - A E_1
- C_2 collegato a V_{cc} (III°, IV°, V° conflitti)
- Pozzetto p messo a terra

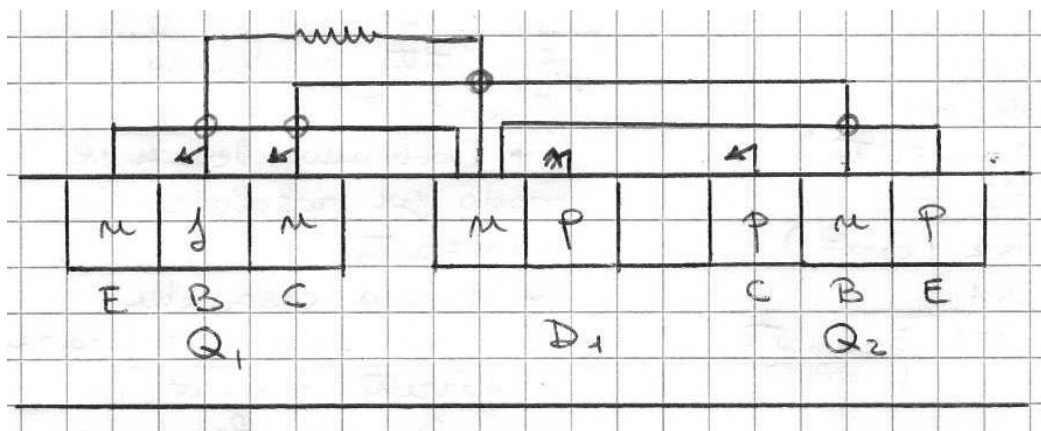
In tutto si hanno 5 conflitti. Dobbiamo vedere il modo per risolvere i conflitti. La prima cosa che si può fare è rigirare i pozzetti con il vincolo che la base sia nel mezzo. Con questo metodo provo ad invertire Q_1



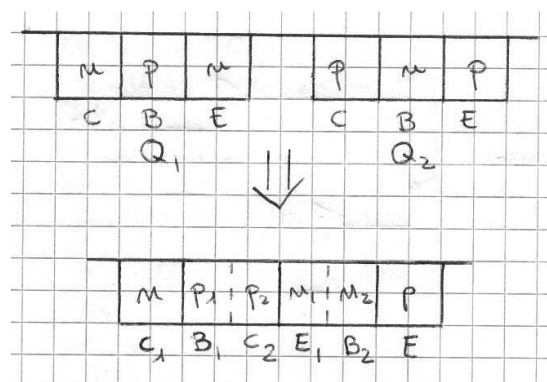
Il collegamenti rimangono come prima.

- Rimane un conflitto che va risolto in qualche modo;
- Da un punto di vista topologico, una delle migliorie che posso eseguire stà nel tirare i contatti esterni (quelli di ingresso, di uscita, di V_{cc} e di terra) in orizzontale e quindi togliere i possibili conflitti che questi possono creare (conflitti apparenti);
- I contatti a cui devo porre maggiore attenzione sono quelli esterni in quanto si vanno a interfacciare loro stessi con l'esterno.

Vediamo che in alcuni casi spostare componenti circuitali può peggiorare la situazione (Unica condizione è non creare capacità parassite che rientrino nel range di frequenza di lavoro del circuito). Come si nota dalla figura spostando il diodo nel mezzo, si è tornati ad avere 4 conflitti:

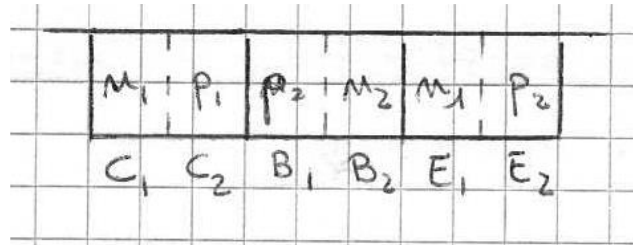


Un'altra cose che possiamo fare è compattare gli elementi: questo ci aiuta non solo a risolvere conflitti ma anche a recuperare spazio su silicio (che inizia ad essere importante se devo stampare molti elementi base per creare un circuito).

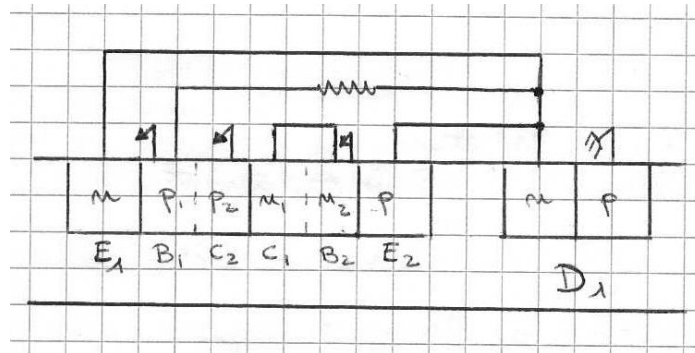


Ovviamente possiamo mettere dentro altri componenti (possiamo anche fare pozzetti drogati tre o più volte). Questo si ripercuote in fase di impiantazione ionica: tutti quei pozzetti che subiscono una sovrapposizione dovranno essere drogati più volte. Il tutto risulta comunque conveniente anche se devo costruire più maschere per l'impiantazione.

In figura vediamo un caso di sovrapposizione che non deve avvenire: in questo caso, unendo un BJT npn con uno pnp, avrei carica nulla su tutto il dispositivo in quanto le cariche si annullano.

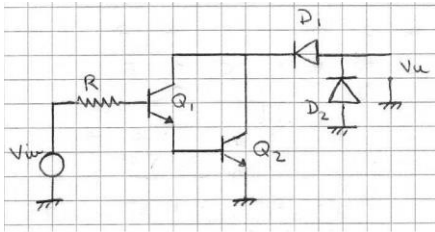


Mantenendo il BJT (1) invertito vado ad applicare questo procedimento al mio circuito.



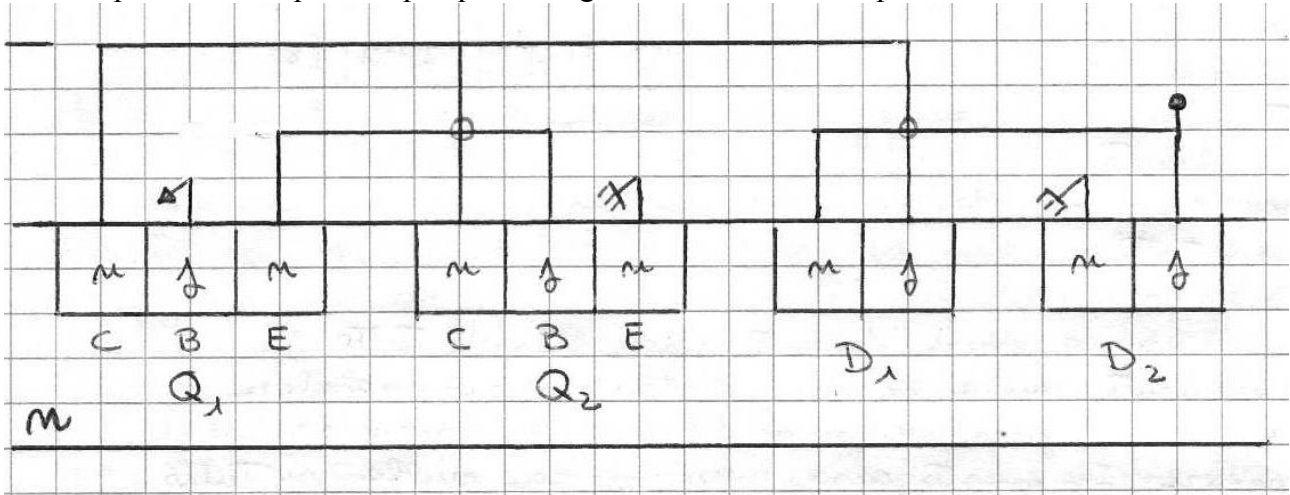
Un risparmio sul mio circuito sarà sui contatti interni in quanto questi verranno prodotti per evaporazione termica; si può risparmiare in questo caso poiché, è vero che i metalli tendono ad ossidarsi ma questi non verranno mai a contatto con l'ambiente esterno e quindi possiamo essere meno precisi. Quello in cui invece non dobbiamo risparmiare sono i contatti esterni che devono essere molto precisi.

Costruzione di circuiti complessi : il collegamento DARLINGTON



Il seguente circuito mostra un amplificatore di tensione con tagliatore finale (la parte con i diodi). In generale la coppia Darlington è composta da due BJT npn in cui l'emettitore del primo è collegato alla base del secondo. In questo modo si ha un elevato guadagno di corrente che è pari al prodotto dei singoli guadagni.

La prima cosa da fare è scegliere il substrato: in questo caso si hanno 6 pozzetti n e 4 pozzetti p e quindi scegliamo il substrato di tipo n.

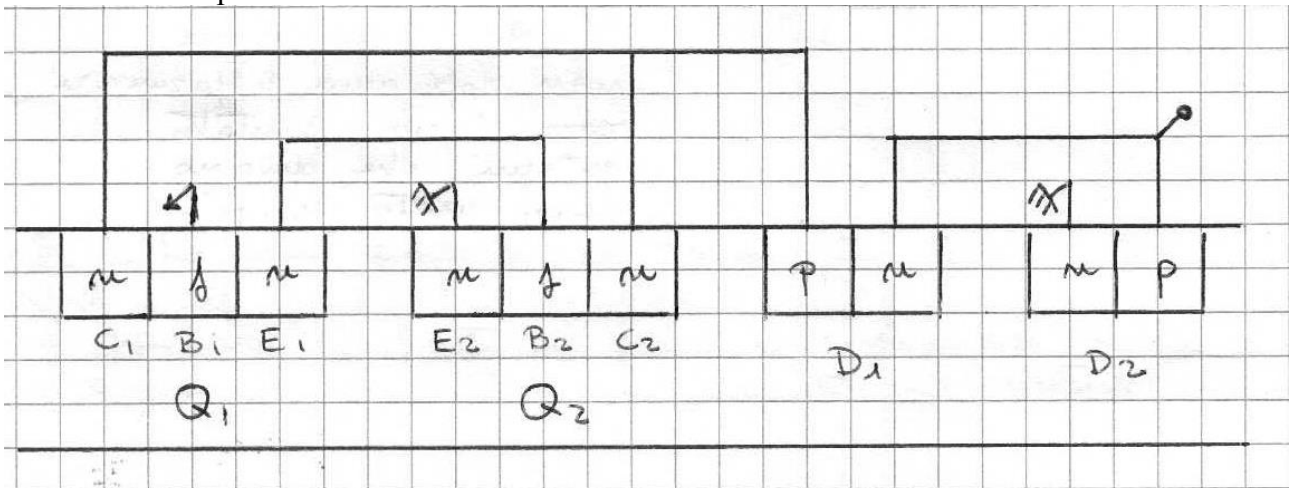


Collegamenti :

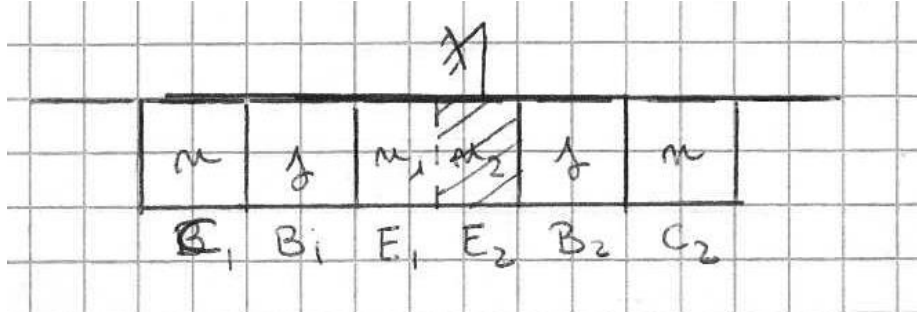
- B_1 collegato a V_{CC} con R_1
- E_1 collegato a B_2
- C_1 collegato
 - A C_2
 - Al pozzetto p di D_1
- E_1 collegato a terra;
- Pozzetto n di D_1 collegato:
 - Pozzetto p di D_2
 - Uscita
- Pozzetto p di D_2 collegato a terra

Per risolvere i conflitti (2 in questo caso):

- Inverto i pozzetti di D_1
- Inverto i pozzetti del secondo BJT

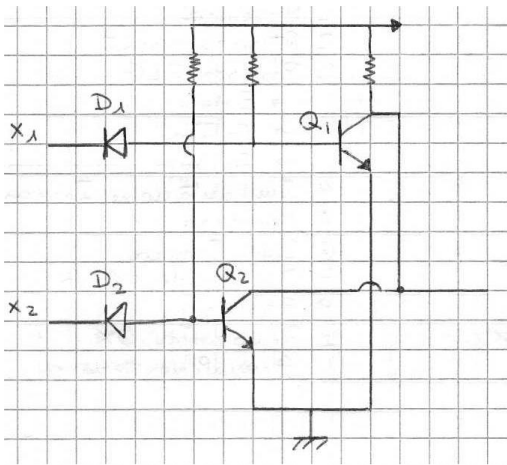


È possibile compattare in questo caso? Provo a vedere cosa succede se unisco gli emettitori di Q_1 e Q_2 (se unissi 2 pozzetti eliminerei le cariche presenti, se unissi tutti e tre i pozzetti andrei a creare altri conflitti). Il problema è che anche questo caso è sbagliato. E_2 è messo a terra e quindi è a tensione nulla. Quello che sto creando è una zona di svuotamento che mi crea di conseguenza un transistor pnp che non voglio. Quindi bisogna sempre porre attenzione ai punti in cui il circuito viene messo a terra.



Esempio di esercizio esame : circuito NOR

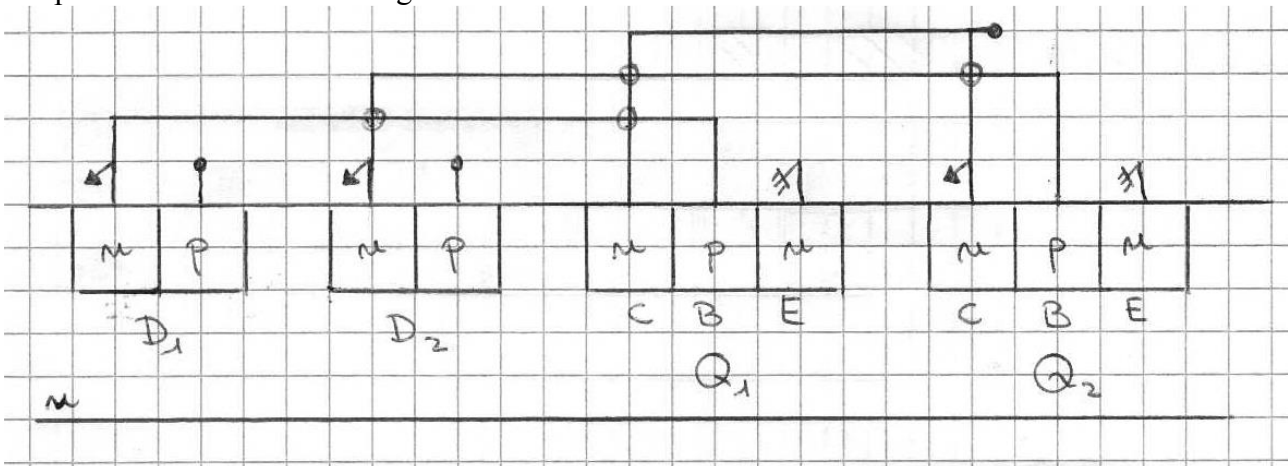
Il seguente circuito mostra una porta NOR composta da due diodi e due BJT. Di seguito viene riportato il circuito e le legende utilizzate:



LEGENDA	
	FOTORESIST
	IONI \ominus
	IONI \oplus
	SILICIURO
	OSSIDO
	PASSIVAZIONE
	METALLO

COLLEGAMENTI ESTERNI LATERALI	
	COLL. A V_{CC}
	COLL IN/OUT
	COLL. A TERRA

Per prima cosa creo il circuito grezzo:

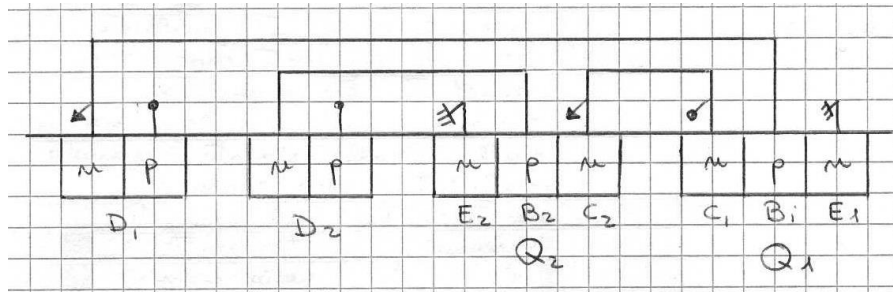


Collegamenti :

- Pozzetto p di D_1 collegato all'ingresso 1
- Pozzetto n di D_1 collegato :
 - A B_1
 - A V_{CC} con R
- Pozzetto p di D_2 collegato all'ingresso 2
- Pozzetto n di D_2 collegato:
 - A B_2
 - A V_{CC} con R
- E_1 collegato a terra
- E_2 collegato a terra
- C_1 collegato:
 - All'uscita
 - A V_{CC} con R
- C_2 collegato:
 - All'uscita
 - A C_1

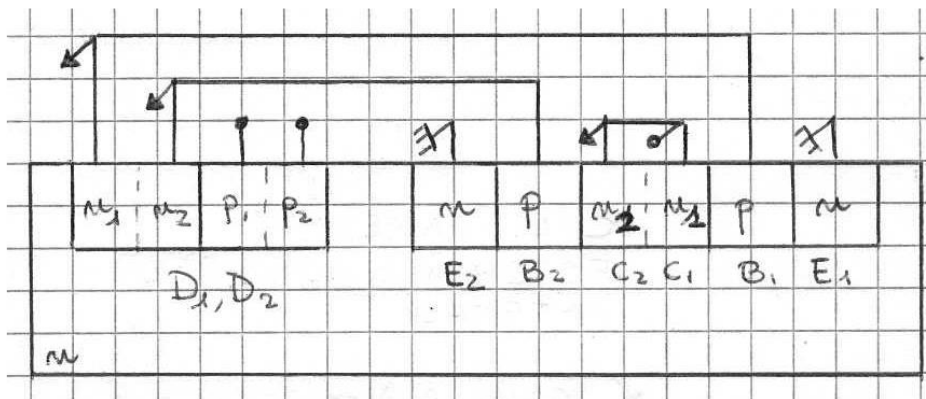
Per risolvere i conflitti:

- Scambio Q_1 e Q_2
- Scambio i pozzetti di Q_2



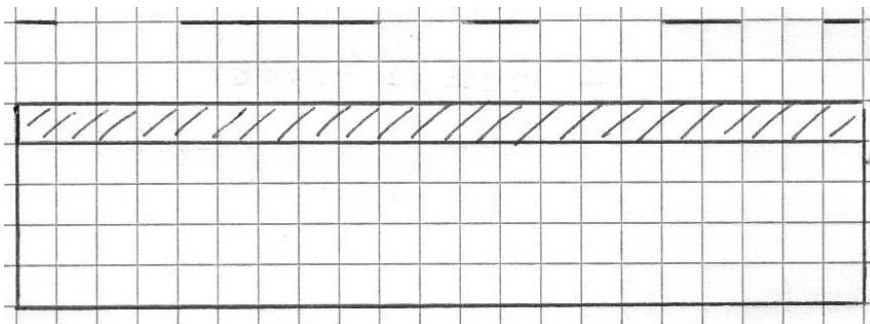
Compatto i pezzi per diminuire lo spazio necessario:

- Metto insieme D_1 e D_2
- Unisco i due pozzetti di collettore

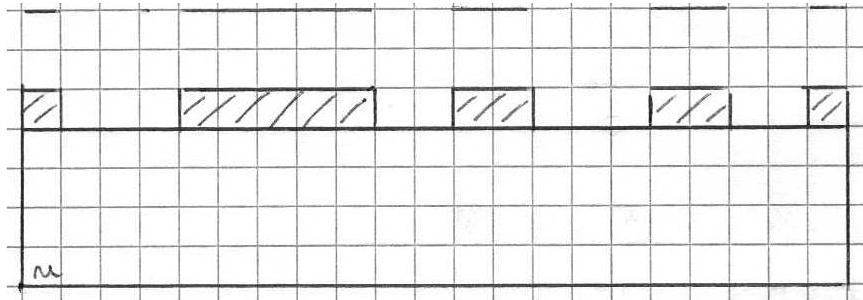


A questo punto procedo con il piano di esplosione dei prodotti finiti:

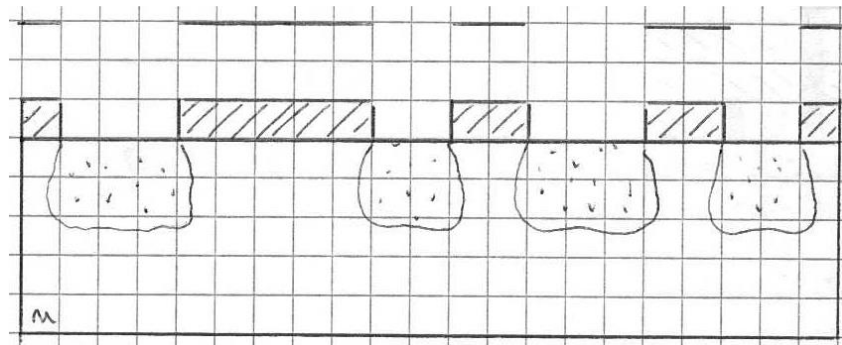
1. Pulitura
2. Maschera I : creazione dei pozzetti n
3. Stesura del fotoresist



4. Processo fotolitografico
 - a) Esposizione
 - b) Cottura
 - c) Sviluppo

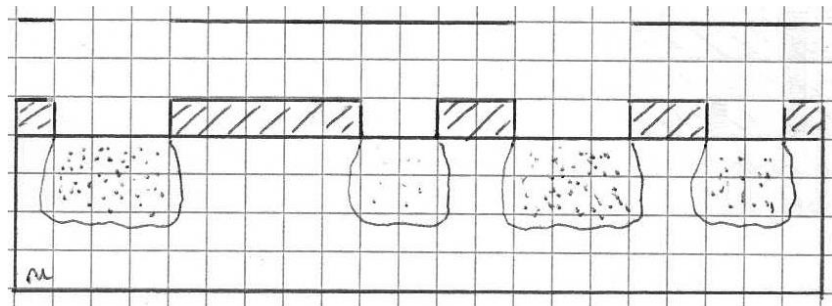


5. *Impiantazione ionica*



6. *II Maschera* : costruzione dei pozzetti drogati $2n$

7. *Impiantazione ionica*

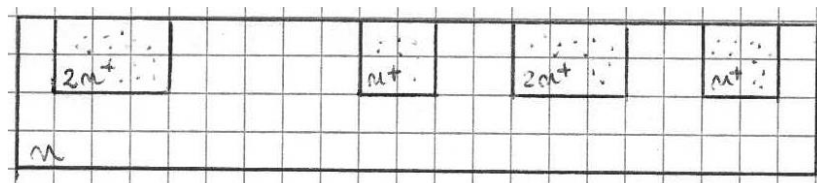


8. *Deposizione di ossido di silicio*

9. *Etching*

10. *Rimozione ossido*

11. *Annealing termico*



12. *Maschera III°* : creazione dei pozzetti p

13. *Stesura del fotoresist*

14. *Processo fotolitografico*

a) *Esposizione*

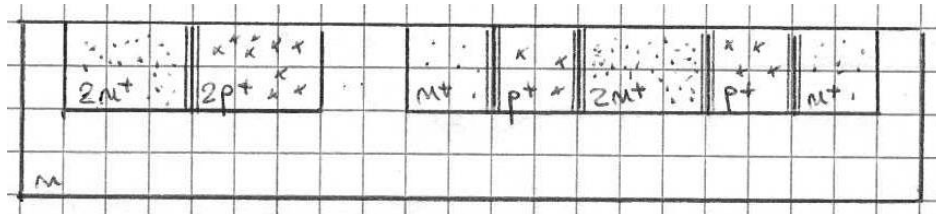
b) *Cottura*

c) *Sviluppo*

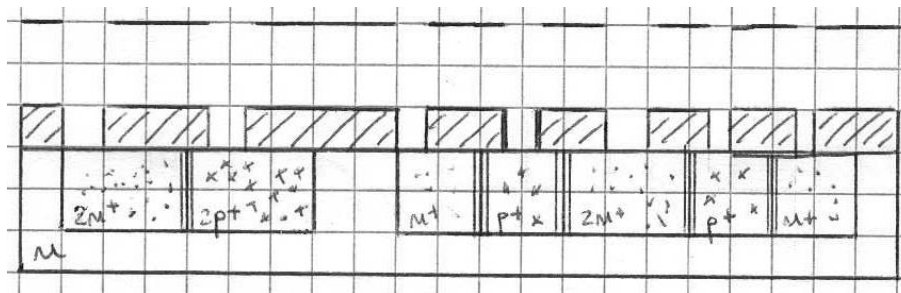
15. *Impiantazione ionica*

16. *Maschera IV°* : creazione dei pozzetti $2p$

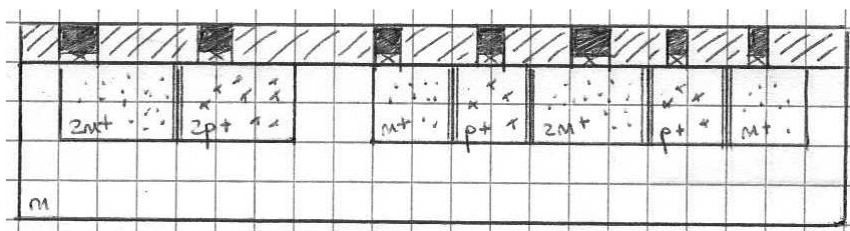
17. *Impiantazione ionica*
18. *Deposizione di ossido di silicio*
19. *Etching*
20. *Rimozione ossido*
21. *Annealing termico*



22. *Maschera V° : creazione dei contatti metallici*
23. *Stesura del fotoresist*
24. *Processo fotolitografico*
 - a) *Esposizione*
 - b) *Cottura*
 - c) *Sviluppo*

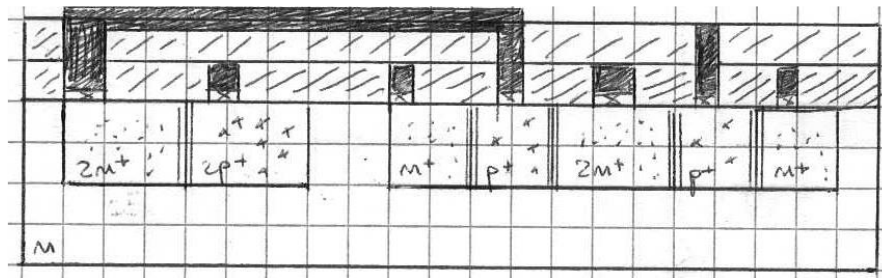


25. *Deposizione di siliciuri*
26. *Metallizzazione*



27. *Maschera VI° : creazione del contatto tra la base di Q_2 e il diodo; in questa maschera metto in evidenza anche il contatto di B_1 in quanto mi servirà per il successivo passo;*
28. *Stesura del fotoresist*
29. *Processo fotolitografico*
 - a) *Esposizione*
 - b) *Cottura*
 - c) *Sviluppo*
30. *Maschera VII° : con questa maschera metto in evidenza anche il collegamento metallico; in pratica il metallo della pista fa contatto sui due punti metallici che abbiamo stampato con questo processo fotolitografico;*

31. Metallizzazione



32. Maschera VIII° : creazione del contatto tra la base di Q_1 e il diodo;

33. Stesura del fotoresist

34. Processo fotolitografico

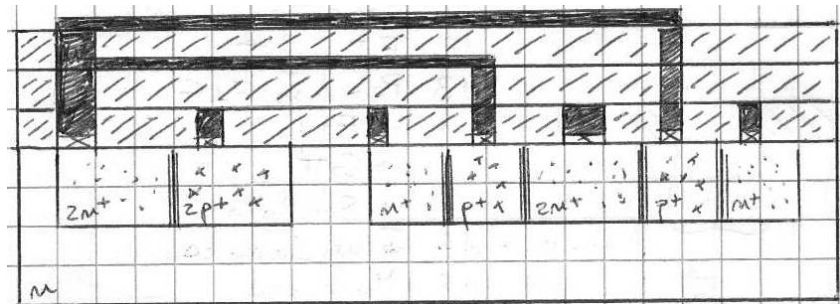
a) Esposizione

b) Cottura

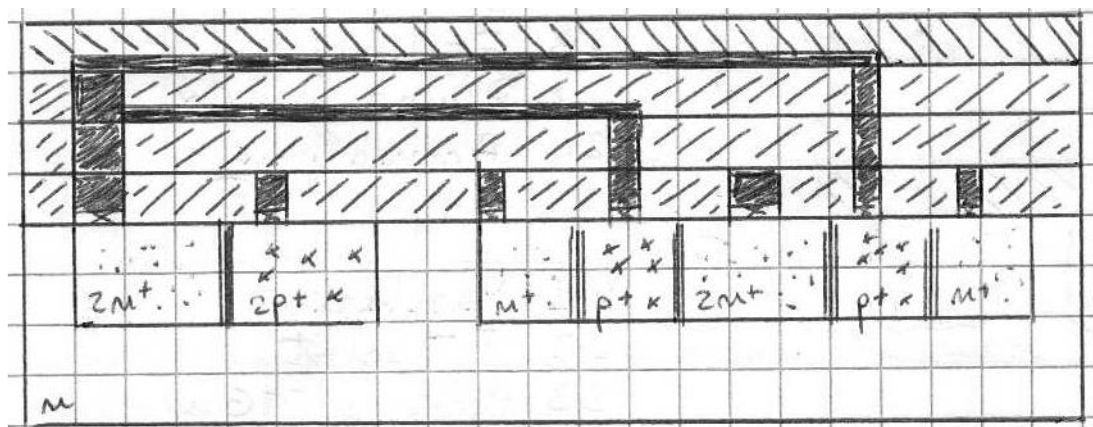
c) Sviluppo

35. Maschera IX° : con questa maschera metto in evidenza anche il collegamento metallico

36. Metallizzazione

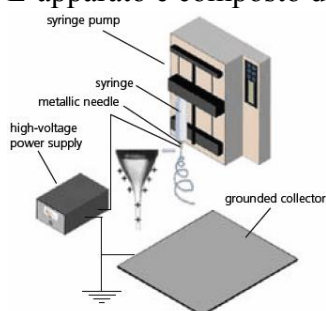


37. Passivazione



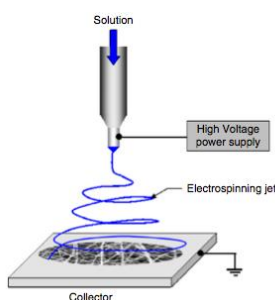
Electrospinning

La tecnica di electrospinning nasce nel 16° secolo ma solo negli ultimi anni ha ripreso vigore sia da un punto di vista scientifico che industriale. Il sistema di electrospinning è costituito da un macchinario che, attraverso l'applicazione di un forte campo elettrico, riesce a strappare delle molecole di fluido e ridepositarle, sotto forma di filamento, su una delle armature che produce questo campo elettrico. L'apparato è composto da:



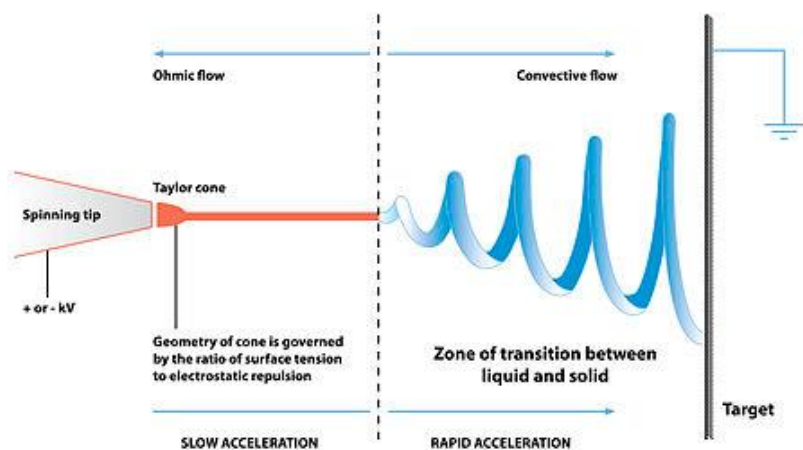
- Uno spinneret: ovvero una “filiera”, un ugello dal quale fuoriesce un fluido;
- Un generatore di alta tensione che produce tensioni da pochi kV a decine di kV (5-50);
- Pompa a siringa : spinge il fluido attraverso lo spinneret;
- Supporto dove vengono depositate e raccolte le fibre.

Il campo elettrico che viene generato tra due armature: una è lo spinneret e l'altra è il collettore. Questo sistema consente di estrarre dalla punta dell'ago polimeri in fase sol-gel, sospensioni particolate o fusi polimerici caricati nella camera della siringa ad una velocità costante attraverso una syringe pump. Alternativamente la goccia sulla punta dello spinneret può essere fornita da un leader tank a pressione costante (questo tipo di alimentazione lavora però solo con soluzioni bassa viscosità). I processi più comuni sono:



- Solution electrospinning (impiega un sistema binario polimero-solvente);
- Melt electrospinning (impiega polimero fuso).

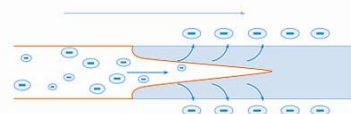
Il fluido che esce viene stirato dal campo elettrico, e partendo da un



diametro attorno ad un millimetro si arriva a delle fibre nanometriche. Il filamento che viene prodotto viene quindi raccolto sul collettore che deve essere metallico per poterlo mettere a massa. Indipendentemente se siamo con un solution o con un melt electrospinning, sulla punta della siringa si forma il cosiddetto cono di Taylor; le forze elettrostatiche sono in grado di vincere le forze di tensione superficiale del fluido come se lo strappassero. Vediamo

in dettaglio le differenti fasi di lavoro:

Fase I



Una riserva di materiale precursore ad alta coesione molecolare, fuso o in soluzione, è immerso in un campo elettrico per aumentarne il potenziale elettrostatico. Innalzando il potenziale elettrostatico aumenta la carica superficiale del fluido. Il volume di fluido contenuto nella punta dell'ago, grazie alla carica superficiale acquisita riesce a vincere la tensione superficiale che ne influenza

la forma fino ad assumere la conformazione nota come cono di Taylor. Come in ogni struttura appuntita di un conduttore, lo stress elettrico si concentra sulla punta del cono di Taylor e il fluido

tende ad essere eiettato per l'attrazione esercitata dal campo esterno che risulta maggiore sulla punta rispetto al bulk. A differenza dell'electrospraying in cui il fluido viene atomizzato, in un processo di electrospinning si desidera un getto continuo. Per questo è necessario evitare il fattore di instabilità asimmetrico Plateau-Rayleigh che determina appunto l'atomizzazione.

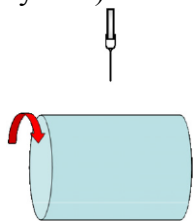
Fase II:

Il getto creato nella fase I è portatore di carica ed è quindi indirizzato nel senso del campo elettrico esterno. Dopo un certo percorso il getto sarà vulnerabile a fattori di instabilità. In particolare l'instabilità per bending è dovuta alle perturbazioni che intercorrono nella traiettoria lineare della fibra agenti sull'asse della fibra stessa tramite una forza perpendicolare generata dalla repulsione tra le cariche che nasce quando viene persa la perfetta simmetria della struttura, cioè quando la fibra si allunga e quindi assottiglia. Mentre nelle prime fasi di volo questa forza è trascurabile perché bilanciata dalla natura viscoelastica della soluzione che oppone resistenza al riassetto della forma e ne mantiene la forma originale, in posizioni più avanzate questo bilancio diventa negativo e determina la distorsione del getto. Contemporaneamente l'ampia area superficiale permette una veloce evaporazione del solvente e quindi la solidificazione della fibra nonostante il breve tempo di volo. Si osserva una notevole cristallinità delle fibre polimeriche ottenute per esempio sia per l'allineamento delle fibre polimeriche operato dal campo elettrico sia per l'elevata draw ratio delle fibre in fase di volo.

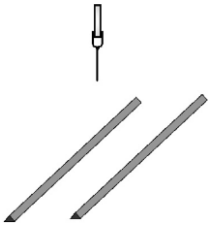
Riassumendo le fasi del processo sono:

- Applicazione di un voltaggio ad una goccia di liquido per renderla polare: la repulsione elettrostatica controbilancia la tensione superficiale e la goccia è tesa fino al punto critico di espulsione dalla superficie del liquido
- Nascita del getto: grazie ad una coesione molecolare elevata non si verifica il distacco della cresta (come si desidera per l'electrospraying) e si determina un getto continuo di liquido carico
- Raccolta: quando il getto si asciuga durante la fase di volo il flusso di corrente passa da ohmico a convettivo poiché la carica migra verso la superficie della fibra. Il getto quindi si allunga per effetto di un processo di whipping determinato dalla repulsione elettrostatica iniziata da una piccola flessione iniziale e tale processo continua durante tutta la fase di volo per terminare sul ground collector. Questo allungamento e quindi assottigliamento della fibra indotto dall'instabilità della tensione porta alla formazione di fibre uniformi di diametro nanometrico.

Senza uno specifico controllo le fibre elettrofilate sono deposte sul collettore sotto forma di fogli di fibre non intrecciate disposte casualmente. Sono state sviluppate diverse tecniche per disporre ordinatamente le fibre, sia come fibre allineate sia sotto forma di array 2D o 3D. Nel primo caso ad esempio la soluzione più semplice è la sostituzione del singolo collettore con una coppia separata da uno spazio vuoto. Dall'altro lato si possono generare architetture molto complicate applicando in sequenza alti voltaggi a pattern di elettrodi disposti in maniera da ottenere una particolare geometria. Ciò consente di soddisfare le singole necessità realizzative con soluzioni custom made scegliendo opportuni elettrodi collettori e/o guida e il sistema di alimentazione del materiale (solution delivery system). Alcuni esempi possono essere:

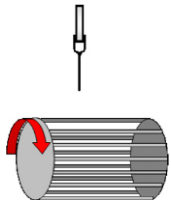


- **Collettore rotante** : le fibre hanno un allineamento che è vicino a quella che è la direzione di rotazione del collettore
 - Set up semplice;
 - Possibilità di copertura di aree vaste;
 - Difficoltà di costruzione di fibre altamente allineate;
 - Possibilità di rottura delle fibre a velocità elevate.



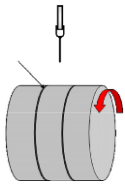
- **Elettrodi paralleli:**

- Set up di semplice realizzazione;
- Semplicità di realizzazione di fibre altamente allineate;
- Facilità di trasferimento delle fibre su un altro substrato;
- Impossibilità di ottenere spessi strati di fibre;
- Limitazione nella lunghezza di fibre allineate.



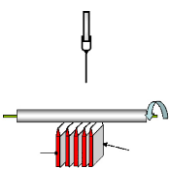
- **Collettore rotante forato:**

- Set up di semplice realizzazione;
- Semplicità di realizzazione di fibre altamente allineate;
- Impossibilità di ottenere spessi strati di fibre;
- Fibre potenzialmente non allineate sull'intera struttura.



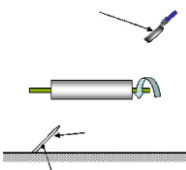
- **Collettore rotante con spire:**

- Set up di semplice realizzazione;
- Semplicità di realizzazione di fibre altamente allineate;
- Le fibre allineate sono concentrate sul cavo del collettore invece che sul tamburo



- **Collettore rotante con elettrodi ad ago negativi:**

- Possibilità di copertura del tubo con fibre altamente allineate;
- Possibilità di avere strati spessi di fibre;
- Necessità di un elettrodo negativo;
- Processo possibile anche con tubi di piccolo calibro.

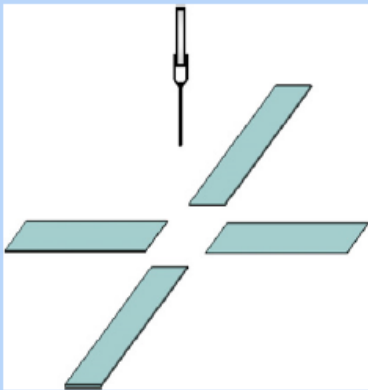


- **Utilizzo di elettrodi ad ago inclinati:**

- Possibilità di avere strati spessi di fibre altamente allineate;
- Necessità di un elettrodo negativo;
- Processo possibile anche con tubi di piccolo calibro
- Possibilità di controllare la direzione dell'allineamento delle fibre del tubo

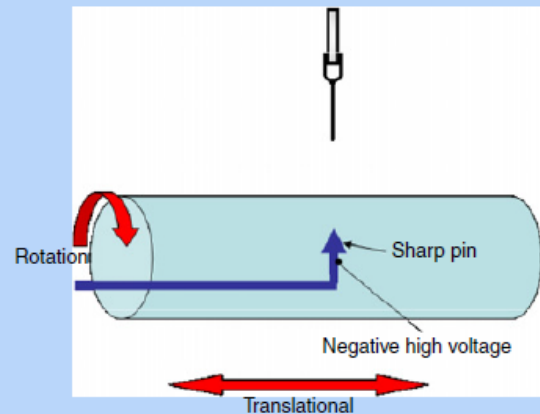
Più elementi rotanti si hanno e più è alto il rischio di bruciare tutto quanto: se il motore elettrico, che mette in rotazione il collettore, non è ben schermato, il forte campo elettrico manda a terra il dispositivo e brucia il motore (infatti i costi dei controllori e dei motori di questi sistemi di electrospinning costano molto). È possibile depositare direttamente le nanofibre elettrofilate su oggetti di forma diversa per ottenere costrutti nanofibrosi tridimensionali di forma e dimensioni controllate o processare manualmente in vari tipi di costrutti membrane di fibre elettrofilate allineate o orientate casualmente. È possibile ottenere costrutti nanofibrosi tridimensionali usando un collettore statico senza l'uso di elettrodi ausiliari. Sono stati ottenuti costrutti tridimensionali a nido d'ape o di forme casuali. Ciò è attribuito all'insorgenza di cariche elettrostatiche sul collettore che prevengono la deposizione diretta delle fibre sul collettore stesso. Inoltre sebbene le condizioni precise per cui ciò avviene siano ancora ignote si pensa che l'assenza di forze che legano tra loro le fibre mentre sono depositate consenta loro di ravvolgersi mentre subiscono perdite di carica o mentre decelerano a causa delle forze repulsive esercitate dalle cariche residue presenti nelle fibre già depositate.

A. Array of counter electrodes



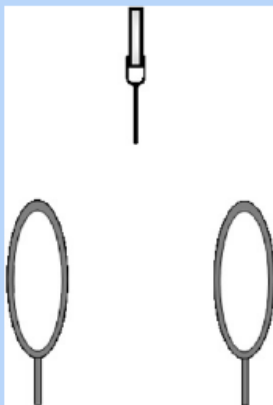
- Set up semplice
- Il pattern delle fibre non è coerente su tutta la struttura
- L'area coperta dal costruito è limitata
- Non è possibile raggiungere spessori rilevanti

B. Rotating drum with sharp pin inside



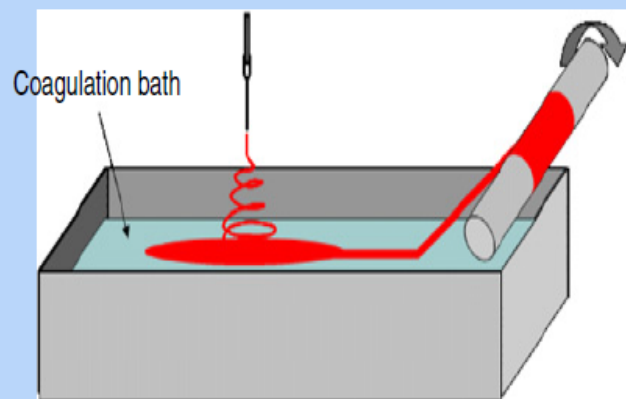
- Possibilità di fabbricare array di fibre su vaste aree
- Set-up complesso
- Non è possibile ottenere spessori elevati di array di fibre sovrapposti

A. Ring collector placed in parallel



- Set up semplice
- Produzione di filati attorcigliati
- La lunghezza del filato prodotto è limitata
- Uno degli anelli deve essere posto in rotazione per consentire l'avvolgimento del filato

B. Yarn collection using water bath(*)



- Set-up semplice
- Possibilità di fabbricare filati continui molto lunghi con buon allineamento delle fibre
- La velocità di raccolta delle fibre è relativamente lenta

(*) Questo set-up non prevede un collettore solido bensì liquido. Sebbene le fibre elettrofilate risultano disposte disordinatamente sulla superficie del liquido di coagulo, la maglia di fibre tende ad allungarsi quando è stirata sulla superficie del liquido. La tensione superficiale causa il collasso della maglia di fibre in un filato quando questa è sollevata dal pelo del liquido verso il collettore esterno

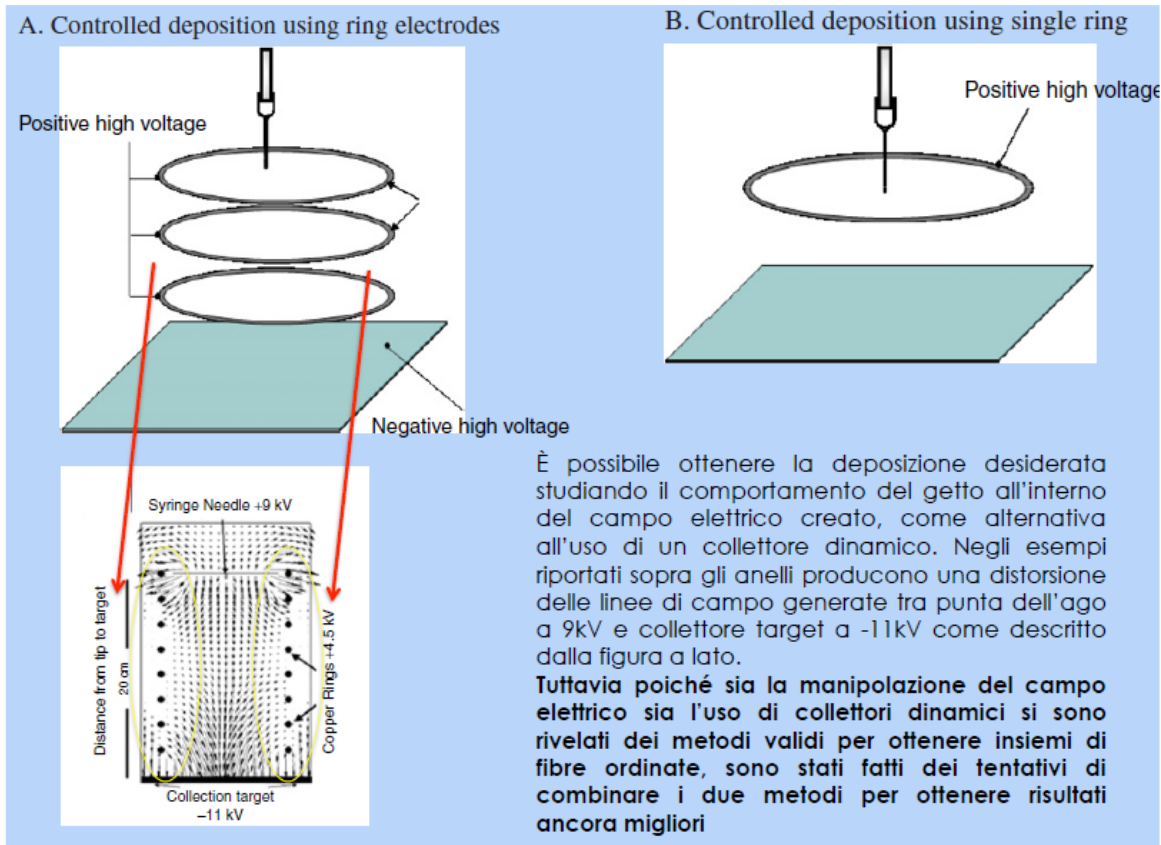
I parametri del processo possono essere suddivisi nelle seguenti categorie:

- Qualità e proprietà fisiche del materiale del fuso che viene elettrofilato (tutte queste proprietà sono a comune tra melt e solution electrospinning tranne la concentrazione in quanto ha poco senso parlare di concentrazione nel melt electrospinning):
 - Concentrazione : Per ottenere un risultato è necessario che la concentrazione della soluzione di partenza vari entro un range utile. Si ha infatti che per concentrazioni inferiori ad un minimo si ottiene un insieme di fibre e granelli (beads) mentre oltre una concentrazione massima diventa impossibile mantenere un flusso costante a livello

della punta dell'ago. All'interno del range esiste una concentrazione ottimale che consente di ottenere fibre in quantità e dimensioni desiderate. I tentativi di trovare una relazione tra concentrazione e diametro delle fibre hanno portato alla formulazione di una legge di potenza: all'interno del range utile al crescere della concentrazione cresce il diametro della fibra.

- Peso Molecolare : Influisce sulle proprietà elettriche e reologiche e quindi sulle caratteristiche morfologiche della fibra. Il p.m. infatti riflette il numero di legami tra le catene polimeriche in soluzione. Si osserva generalmente che al crescere del peso molecolare delle catene si riduce la formazione di granelli e aumenta il diametro finale della fibra. Tuttavia si è osservato che non sempre un alto peso molecolare è essenziale per il processo di electrospinning se sono presenti un numero sufficiente di interazioni intermolecolari in grado di sopperire alla connettività intercatena caratteristica delle soluzioni ad alto peso molecolare.
- Viscosità : Anche la viscosità della soluzione o del fuso deve variare in un range: il minimo indica la viscosità sotto la quale non si ottengono più fibre continue mentre il massimo il valore oltre il quale non è più possibile estrarre agevolmente il materiale. Il range dipende fortemente dal tipo di materiale impiegato, ad esempio studi sul PEO hanno riportato range tra 1 e 20 poise come utili per la formazione di nanofibre. Bisogna cmq tenere presente che la viscosità è fortemente dipendente dal peso molecolare e dalla concentrazione e viceversa da cui la possibilità di ottenere fibre continue.
- Tensione superficiale : Dipende sostanzialmente dal tipo di solvente; riducendo la tensione superficiale è possibile ottenere fibre prive di granuli ed operare con campi elettrici inferiori.
- Conduttività/Densità superficiale di carica : Ad eccezione di alcuni dielettrici la maggior parte dei polimeri impiegati sono conduttori e gli ioni presenti nella soluzione polimerica sono altamente determinanti nelle dinamiche di formazione delle fibre e nella determinazione delle dimensioni della stessa; infatti all'aumentare della conducibilità elettrica della soluzione si verifica un significativo aumento del diametro della nanofibra elettrospinnata. Al contrario una conducibilità insufficiente comporta una altrettanto insufficiente forza elettrica che non consente l'elongazione del getto e la formazione di una fibra uniforme, per questo si possono osservare granuli. Anche soluzioni altamente conduttive risultano instabili in presenza di campi elettrici elevati per l'insorgenza di elevati sforzi di bending e distribuzioni di diametri molto più ampie. È stato osservato che il raggio del getto varia inversamente con la radice cubica della conducibilità elettrica della soluzione. Per variare la conducibilità della soluzione vengono talvolta impiegati ioni di sali; in questo modo si tenta di raggiungere in maniera controllata il target dimensionale fissato ed aumentare l'uniformità della fibra prodotta (es. sali di KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 o NaCl in soluzione per aumentare la conducibilità di soluzioni di PEO o PVP o PAA etc...).
- Parametri di processo:
 - Voltaggio : Il processo di electrospinning inizia ad una tensione soglia in grado di indurre la polarizzazione del pelo del fluido o della soluzione. Per quanto riguarda gli effetti della variazione della tensione applicata oltre il valore soglia è in corso un dibattito tra chi sostiene che non c'è un effetto sostanziale sul diametro della fibra, chi invece sostiene che ad un incremento della tensione applicata segue un incremento nella quantità di materiale eiettato e ciò porta alla formazione di fibre di diametro maggiore e chi, infine, sostiene che un aumento della tensione applicata determina l'aumento delle forze repulsive nel fluido e quindi in ultima istanza favorisce l'assottigliamento della fibra ed un'accelerazione dell'evaporazione del solvente. La significatività con cui si verifica quest'effetto risulta sempre dipendere dalla distanza

tra ago e collettore. Infine sebbene un collettore collegato a massa sia in grado di esercitare un controllo sulla deposizione delle fibre elettrofilate, è più comune usare uno o più elettrodi ausiliari con cariche della stessa polarità del getto o con polarità opposta per avere effetto diretto sul getto stesso. È necessario controllare la forma, posizione e la polarità delle cariche applicate agli elettrodi di controllo in modo da manipolare il campo elettrico esterno e controllare attraverso di esso la posizione del getto. Si parla in questo caso di controlled deposition



- Flusso : La velocità con cui viene alimentata la siringa influenza la velocità del getto e il processo di evaporazione del solvente. Generalmente basse velocità di alimentazione sono maggiormente desiderabili poiché il solvente ha più tempo per evaporare, flussi troppo elevati si risolvono nella formazione di fibre granulose per l'inadeguatezza del livello di evaporazione raggiunto;
- Distanza tra spinneret e collettore : È necessaria una distanza minima per consentire l'evaporazione del solvente dalla fibra prima che questa raggiunga il collettore, evitando in questo modo la formazione di granuli indesiderati nella struttura finale. Non influenza significativamente altri aspetti realizzativi.
- Tipi di collettore : Il collettore funge da substrato conduttivo per la raccolta delle fibre prodotte. I più comuni sono fogli di alluminio e relative declinazioni determinate dalle diverse necessità realizzative quali l'ottenimento di fibre parallele o granulari. Alternative sono fogli di carta o tessuti conduttivi, wire meshes, pins, parallel o grided bars, cilindri rotanti, torni, bagni liquidi di non solventi (ad esempio bagni di coagulazione di metanolo). Fare riferimento ai set-up per ottenere strutture nanofibrose ordinate
- Parametri Ambientali:
 - Temperatura : La temperatura influenza il processo agendo sulla viscosità del soluto o del fuso. Ad un aumento della temperatura segue una diminuzione della viscosità e ciò comporta una diminuzione del diametro della fibra.

- Umidità : Influisce sulla volatilità e quindi sulla velocità di evaporazione del solvente. Quest'ultimo parametro influisce infine sulla porosità e sulla dimensione finale dei pori che si formano . È stato verificato che al diminuire dei tassi di umidità la velocità di evaporazione del solvente aumenta fino a superare la velocità di estrusione dalla punta dell'ago rendendo il processo di elettrofilatura impossibile per ostruzione dell'ago, mentre all'aumentare delle stessa dapprima si formano piccoli pori circolari superficiali che poi coalescono. L'umidità influisce infine sulla carica e sulla tensione superficiale promuovendo la scarica della fibra estrusa.

Le classi di materiali ad oggi sottoposti ad electrospinning sono:

- Polimeri naturali : Questa classe di materiali è impiegata principalmente in ingegneria tissutale per la presenza di gruppi funzionali superficiali quali la sequenza RGD (arginina, glicina, acido aspartico) in grado di complessare le proteine di legame della membrana cellulare e quindi promuovere il processo di adesione cellulare (non a caso la maggior parte di questi materiali è un componente della ECM stessa). È stata talvolta notata una parziale denaturazione delle proteine superficiali come conseguenza sia del processo di electrospinning e/o all'uso di fluoroalcoli come solventi, in particolare nella lavorazione del collagene. Questa classe di polimeri è prevalentemente impiegata in solution electrospinning. I polimeri naturali principalmente impiegati sono: Fibroina della seta, Chitosano, Collagene, Acido ialuronico, Gelatina, Fibrinogeno.
- Polimeri sintetici (etenici e da condensazione) : I polimeri sintetici vengono impiegati in sostituzione di quelli naturali perché possono essere sviluppati ad hoc in modo che presentino le caratteristiche desiderate per la particolare applicazione (caratteristiche meccaniche, velocità di degradazione, etc...) Polimeri sintetici tipicamente impiegati in applicazioni biomediche sono: PGA, PLA, PCL, PU, PP, PET, PE, PMMA, PS, Nylon.
- Compositi
- Ceramiche
- Semiconduttori

Di questi solo i polimeri, i compositi polimerici e loro soluzioni sono direttamente elettrofilabili mentre gli altri necessitano di post processing delle fibre, in particolare, dopo essere state elettrofilate le nanofibre di materiale ceramico vanno sottoposte a sinterizzazione.

Nel processo di solution electrospinning oltre a variare i parametri del materiale da elettrofilare possiamo andare a valutare i diversi solventi che possono essere utilizzati. Questi svolgono principalmente due funzioni:

Solvents	Surface tension (mN/m)	Dielectric constant	Boiling point (°C)	Density (g/ml)
Chloroform	26.5	4.8	61.6	1.498
Dimethyl formamide	37.1	38.3	153	0.994
Hexafluoro isopropanol	16.1	16.70	58.2	1.596
Tetrahydrofuran				
Trifluoro ethanol	26.4	7.5	66	0.886
Acetone	21.1	27	78	1.393
Water	25.20	21	56.1	0.786
Methanol	72.8	80	100	1.000
Acetic acid	22.3	33	64.5	0.791
Formic acid	26.9	6.2	118.1	1.049
Dichloro methane	37	58	100	1.21
Ethanol	27.2	9.1	40	1.326
Tri fluoro acetic acid	21.9	24	78.3	0.789
	13.5	8.4	72.4	1.525

- La prima è dissolvere le molecole polimeriche per formare il getto elettrificato, a questo scopo in primo luogo il solvente deve essere adatto al tipo di polimero che si vuole dissolvere e si devono valutare le interazioni intermolecolari tra i due componenti del sistema binario polimero-soluzione che possono essere attrattive o repulsive a seconda del solvente scelto
- La seconda è condurre le molecole dissolte verso il collettore. In questa fase intervengono le caratteristiche di volatilità,

tensione di vapore, tensione superficiale e punto di evaporazione a determinare in ultima analisi la morfologia della fibra ottenuta, infatti:

- La tensione di vapore influenza la velocità e quindi il tempo di evaporazione

- La volatilità del solvente determina la formazione di nanostrutture poiché influenza il processo di separazione di fase e la sua velocità
- La tensione superficiale influenza la dimensione del diametro della fibra, minore è la tensione superficiale minore risulta il diametro della fibra prodotta. Questa caratteristica dipende però sia dal tipo di solvente che dalla concentrazione di polimero

Polymers	Solvents	Fiber diameter (nm)	Applications	References
Silk fibroin/PEO	Water	590 ± 60	Bone tissue engineering	Li et al. (2006b)
Gelatin	Acetic/Formic acid	109–761	Biomaterial scaffold	Songchotikunpan et al. (2008)
Collagen type I	HFP ^a	100–600	Materials science and engineering	Yang et al. (2008)
Collagen type II	HFP	496	Cartilage engineering	Shields et al. (2004)
Gelatin/PVA	Formic acid	133–447	Controlled release of drugs	Yang et al. (2007)
Chitosan	Acetic acid	130	Biomedical applications	Geng et al. (2005)
PVA	Water	250–300	Drug delivery	Zeng et al. (2005)
Chitosan/PVA	Formic acid, TFA ^b , HCl	330	Tissue engineering	Ohkawa et al. (2004a)
Cellulose acetate	Acetone, DMF ^c , Trifluoroethylene (3:1:1)	200–1000	Filtration	Ma et al. (2005b)
HA/Gelatin	DMF/Water	190–500	Tissue engineering	Li et al. (2006a)
Fibrinogen	HFP	80 ± 30	Wound repair	Wnek et al. (2003)
Polyamide-6	m-Cresol + Formic acid	98.3 ± 8.2	Biomedical applications	Mit-uppatham et al. (2004)
Polyurathane	Water	100–500	Tissue engineering	Pedicini and Farris (2003)
Polycaprolactone	DMF + Methylene chloride	200	Wound healing	Lee et al. (2003b)
Collagen/chitosan	HFP/TFA	300–500	Biomaterial scaffolds	Chen et al., 2007
Chitin	HFP	163	Wound healing	Noh et al. (2006)
PCL/Gelatin	TFE ^d	470 ± 120	Wound healing	Chong et al. (2007)
Polyaniline/Gelatin	HFP	61 ± 13	Tissue engineering	Li et al. (2006c)

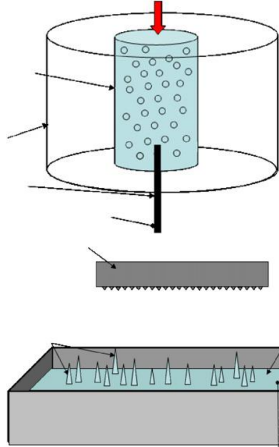
^a Hexafluoro isopropanol.

^b Trifluoro acetic acid.

^c Dimethyl formamide.

^d Trifluoro ethylene.

I rate di flusso dei processi di produzione per electrospinning sono molto bassi (siamo infatti sui ml/h); per migliorare la velocità di produzione si potrebbe pensare di inserire più siringhe in parallelo, ma questo risulta comunque complicato da un punto di vista della macchina. Le proposte per migliorare il processo sono state le seguenti:



- Needleless electrospinning : Costituisce una possibile soluzione al problema legato alla velocità di produzione delle fibre elettrofilate che è molto inferiore al rate medio delle altre tre tecniche di filatura. Un modo per velocizzare il processo è aumentare il numero di spinneret (porous electrospinning source: cilindro poroso concentrico ad un collettore cilindrico). Per evitare il problema legato all'ostruzione nei sistemi multiple jet si ricorre all'eliminazione fisica dello spinneret. A questo scopo si impiegano fluidi magnetizzati attraverso polvere di magnetite dispersa in olio di silicone e campi magnetici esterni che producono creste sul pelo del fluido magnetico. La soluzione polimerica da elettrofilare è quindi lentamente addizionata al fluido magnetico a formare una pellicola. Annegando un elettrodo nella soluzione polimerica ed applicando un alto voltaggio in combinazione con un controlettrodo a pettine, si ottengono migliaia di getti dalla superficie del fluido magnetico (multiple spikes electrospinning source)

- Spinneret modificato : Consente di introdurre ulteriori peculiarità alle nanofibre. Tra le altre soluzioni, l'uso di spinneret coassiali consente di elettrofilare anche soluzioni normalmente non processabili a causa della tensione superficiale troppo alta o della bassa conducibilità del solvente come costituente interno di un sistema coassiale in cui la soluzione esterna elettrofilabile trasporta quella interna semplicemente estrusa. Rimuovendo lo strato esterno si può ottenere una nanofibra di un materiale normalmente non elettrofilabile. Concetto simile si può applicare per ottenere fibre cave. Attraverso l'uso di un getto gassoso esterno è possibile ottenere fibre con superfici molto lisce senza la necessità di variare il voltaggio applicato. Variando la pressione del getto gassoso è inoltre possibile controllare il diametro delle fibre

Il processo di electrospinning da fuso differisce dal solution electrospinning sostanzialmente per l'uso di un feed di fuso polimerico e la necessità di condurre il processo sotto vuoto.

Vantaggi:

- Eliminazione delle limitazioni legate all'uso di solventi (in particolare organici) quali la tossicità dei residui e la conseguente necessità di rimozione e riciclaggio
- Abbassamento dei costi del solvente e del trattamento dei suoi residui
- Aumento della produttività senza perdita di massa per evaporazione del solvente
- Generazione di fibre sub-micrometriche a temperatura ambiente senza necessità di solventi

Svantaggi:

- Viscosità troppo elevata (anche di più di 3 ordini di grandezza superiore alla viscosità delle soluzioni impiegate in solution electrospinning)
- Temperature troppo elevate per mantenere il polimero fluido
- Incapacità di ottenere fibre nel range nanometrico

Questi svantaggi precludono a possibilità di processare un gran numero di materiali attraverso questa tecnica

Polymer	Processing temperature (°C)	References
Polypropylene	220–240	Larrondo and Manley (1981a,b,c)
Poly(ethylene terephthalate)	270	Lyons et al. (2004)
Poly-(ethylene glycol-block- ϵ -caprolactone)	58.2	Dalton et al. (2006a)
Polyethylene	200–220	Larrondo and Manley (1981ab)
Poly(methyl methacrylate)	130–157	Larrondo and Manley (1981c)
Polyamides (nylon)	220	Wente (1956)
Polystyrene	240	(Larrondo and Manley, 1981b; Wente, 1956)

La caratterizzazione delle fibre ottenute per electrospinning è un procedimento molto complicato poiché la probabilità di ottenere una singola fibra è molto rara.

In generale vengono studiate:

- Caratteristiche geometriche (fisiche e strutturali) : Le proprietà morfologiche e strutturali di interesse sono: *Forma e diametro della sezione della fibra, Orientamento della fibra, Rugosità della superficie, Porosità e dimensione dei pori, Cristallinità*. Per l'analisi vengono impiegati generalmente microscopi a scansione (SEM), microscopi elettronici a scansione di campo (FESEM), microscopi a trasmissione (TEM), o microscopi a forza atomica (AFM). Di questi strumenti i microscopi a forza atomica sono i migliori per ottenere una descrizione precisa ed esatta della superficie di qualsiasi fibra. L'analisi della cristallinità si avvale di tecniche di diffrazione ai raggi X ad ampia e piccola angolarità o calorimetria a scansione differenziale (DSC); queste tecniche necessitano di un materiale di riferimento a cristallinità nota per condurre la misura. Per quanto riguarda lo studio della porosità, che è un parametro fondamentale a seconda dell'applicazione, questo può essere condotto attraverso porosimetri a flusso capillare o in porosimetri a mercurio. Generalmente le fibre prodotte per electrospinning sono molto altamente porose (fino al 91,63%), le dimensioni dei pori però possono non essere sufficienti a seconda dell'impiego del prodotto.
- Caratteristiche meccaniche : La caratterizzazione meccanica è condotta su provini di singole fibre ottenute da grovigli di fibre ultrasottili fabbricati attraverso electrospinning e maneggiati con estrema cura per evitarne il danneggiamento in particolare durante il montaggio. Comuni test di caratterizzazione meccanica su fibre ottenute per electrospinning sono la nanoindentazione, bending tests, misure di frequenza di risonanza, test di tensione alla microscala. Tutte queste misure si avvalgono di AFM, in particolare delle interazioni tra gusci atomici caratteristiche su scala nanometrica. Un bending test ad esempio consiste nella misura della deflessione della punta dello strumento causata dalla sua interazione con gli

Polymers	Ultimate strength	Reference
Collagen II	3.3 ± 0.3 MPa	Shields et al. (2004)
poly(ϵ -caprolactone)	40 ± 10 MPa	Tan et al. (2005a)
Gelatin	4.79 MPa	Huang et al. (2004)
Cross-linked gelatin	12.62 ± 1.28 MPa	Zhang et al. (2006)
Silk fibroin	7.25 MPa	Ayutsede et al. (2005)
Poly(vinylchloride)/Polyurethane (25/75)	6.30 MPa	Lee et al. (2003c)
Polyethylene oxide	10 ± 0.2 MPa	Ojha et al. (2008)

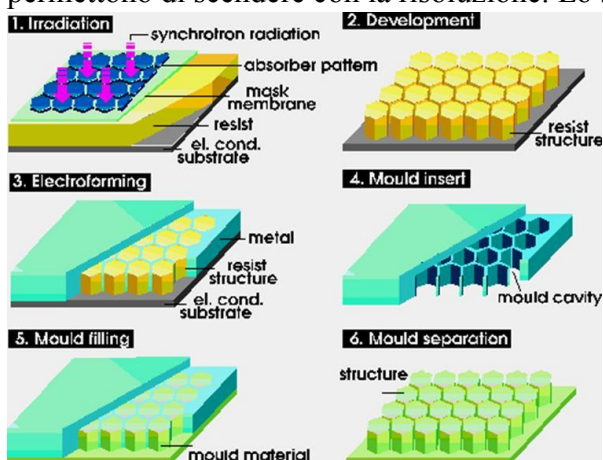
atomi della nanofibra. L'eventuale anisotropia delle fibre dipende dal tipo di collettore impiegato, per esempio le fibre raccolte con un tamburo rotante sentono la velocità di rotazione in una direzione preferenziale e ciò ne determina l'anisotropia assiale che non caratterizza invece fibre raccolte su un collettore statico. È stata

talvolta evidenziata una dipendenza delle caratteristiche meccaniche dalla dimensione della fibra: il modulo elastico tendeva a diminuire al diminuire del diametro della fibra

- Caratteristiche chimiche : La caratterizzazione della struttura molecolare della nanofibra viene operata normalmente attraverso FTIR-Fourier transform infra red e NMR nuclear magnetic resonance. Queste tecniche sono in grado di evidenziare anche la composizione e le interazioni intermolecolari di blend polimerici. Per quanto riguarda lo studio delle proprietà chimiche superficiali, queste possono essere rilevate attraverso lo studio dell'angolo di contatto con solventi polari e/o apolari (interazioni idrofiliche o idrofobiche).

LIGA

Il processo LIGA (dal tedesco Lithographie Galvanoformung Abformung, ovvero Litografia-Galvanoplastica-Stampaggio) viene considerata una tecnica “2D e mezzo” perchè in realtà è un processo basato sulla litografia classica ma che permette di costruire strutture che hanno una tridimensionalità. Prima di tutto abbiamo un processo fotolitografico (resist, esposizione, cottura, sviluppo) poi abbiamo un processo galvanico cioè una deposizione di materiale metallico attraverso l'utilizzo di elettrodi. Quindi avremo uno stampo di metallo che può essere utilizzato per realizzare componenti plastiche o a sua volta altre componenti metalliche; finora abbiamo visto processi di costruzione di materiali plastici ma risultano importanti anche i processi per avere parti microscopiche in metallo (come ad esempio micropompe per l'analisi del sangue o nei lab-on-chip). Nel primo processo LIGA, che risale al 1975, venivano usate come radiazioni per l'esposizione i raggi X che permettono di scendere con la risoluzione. Lo schema base è il seguente:



- Il substrato non sarà più formato da silicio ma viene utilizzato un materiale conduttivo (una piastrina metallica); questo accorgimento non è tanto importante per il processo fotolitografico, quanto per la parte di metallizzazione in quanto rappresenterà l'elettrodo di deposizione;

- A questo punto abbiamo la deposizione del fotoresist e l'esposizione attraverso una maschera che dovrà, di base, essere al piombo in quanto deve schermare i raggi X;

- Dopo il processo di sviluppo, avremo quindi la nostra struttura (in figura quella alveolata) fatta da fotoresist; questa viene messa all'interno di una cella

elettrochimica e diventa il nostro elettrodo di riferimento dove nel bagno sarà presente il metallo che voglio depositare (in genere sali di alluminio o di argento);

- A questo punto avremo la creazione di uno stampo di metallo (il processo di distacco del metallo dal fotoresist è chiamato “lift-off”) che può essere già la componente che noi vogliamo (se ci fermiamo a questo punto il processo viene chiamato LIG in quanto non c'è uno stampaggio successivo) altrimenti possiamo riempire lo stampo con un altro materiale, che può essere metallo o plastica.

Quello che viene utilizzato ora, per questo processo, è la radiazione di sincrotrone; quando si prendono delle molecole e si fanno impattare, a seguito dello scontro si liberano degli elettroni dell'orbitale più esterno. A seconda di come questi vengono accelerati, riusciamo a farli assumere un'alta velocità e quando vanno ad impattare sul substrato rilasciano una radiazione proporzionale

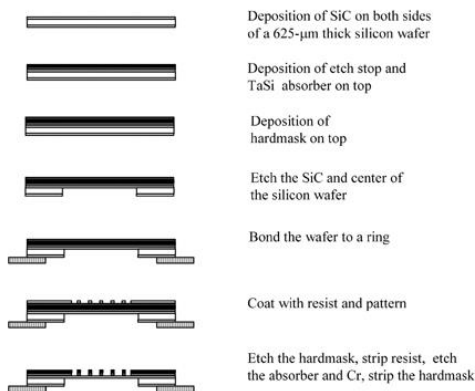
alla velocità di impatto secondo la costante di Plank. All'interno del nostro anello di sincrotrone vengono immesse molecole di elio e idrogeno che attraverso dei campi magnetici vengono accelerati; a questo punto grazie alla presenza di selettori riusciamo a prendere le molecole necessarie. Alla fine, in ogni camera, sono presenti le strutture che vogliamo impressionare, poste a seconda della risoluzione che si vuole ottenere, e un collimatore che dirige il fascio sulle strutture. Vediamo quali sono i pro e i contro:



- Essendo un'elettrone, il processo di polimerizzazione è basato sull'energia trasportata da questo. Nel classico processo fotolitografico, la radiazione arrivava dall'alto, dava il via al processo di polimerizzazione o depolimerizzazione e oltre un certo spessore non si riusciva a penetrare. Essendo un elettrone una molecola molto piccola, riesce a penetrare a fondo e

quindi possiamo creare spessori di fotoresist fino a 500 μm . Poichè l'elettrone è difficile da bloccare, i resist non risultano molto sensibili alla radiazione, ovvero si riesce ad avere profili rigidi in quanto oltre ad un'esposizione verticale abbiamo anche un'esposizione orizzontale.

- Assenza di back scattering : la radiazione UV procedendo attraverso il fotoresist e arrivando al substrato di silicio, torna indietro. In questo caso l'elettrone, qualsiasi substrato noi utilizziamo, ha un effetto tipo "channeling" in quanto passa attraverso.
- Il processo LIGA è indipendente dalla topografia e non ci sono problemi di polvere (cioè il processo è fattibile anche in ambiente esterno; ovviamente non riduciamo il costo in quanto dovremo schermare la camera per queste radiazioni)
- Uno dei problemi è la maschera che necessita di materiali che, essendo l'elettrone insensibile a tutto, riescano a bloccare la radiazione e quindi è molto costosa;
- Risoluzioni inferiori a 0.2 μm ; il costo delle maschere in questo caso aumenta in quanto serve comunque un sistema di stampaggio delle maschere con una simile risoluzione o addirittura inferiore;
- Permette di fare lavorazioni in larga scala: in una singola camera di lavorazione possiamo mettere fino a due milioni di substrati.
- Il costo per mantenere un sincrotrone è enorme (pochi centri disponibili ed enorme spazio necessario alla macchina)
- Si hanno interazioni negative con l'ossido di silicio. Nel momento in cui il silicio viene "drogato" con ossigeno, si ha un'alterazione topologica del reticolo cristallino ma anche un'alterazione elettronica creando aree più esposte agli elettroni e quindi, di conseguenza, aree più esposte alle lacune, poichè per l'equilibrio, la carica deve rimanere nulla. Nel momento in cui l'elettrone si va a combinare con la lacuna si va a perdere questo equilibrio; in questo modo vado a caricare l'ossido (se si pensa al semplice MOS dove abbiamo l'ossido di silicio, noi stiamo inserendo una Vg all'interno del sistema e quindi il circuito non funziona come noi desideriamo). Mediamente, laddove l'ossido di silicio entra come componente attiva del circuito, non può essere utilizzata la radiazione di sincrotrone a meno di opportuni accorgimenti come ad esempio mettere un elettrodo a massa sull'ossido in modo che questa carica vada a terra.



Come struttura di base per la creazione di maschere, partiamo da un wafer di silicio. Dopodichè si ha la deposizione di carbonato (carbonio) in modo che sullo strato superficiale si crei il carbonato di silicio: questo passaggio serve per creare uno strato di grafite che è un pessimo conduttore (anche se è composta da piani dove si ha una condivisione elettronica molto simile a quella di un metallo, la grafite riesce a distribuire uniformemente la distribuzione di elettroni all'interno della struttura); infatti quando un'elettrone arriva, questo viene schermato e viene "inglobato" all'interno della nube elettronica della grafite. Sulla superficie superiore viene

posto del tantalio che, insieme al piombo, è uno dei migliori materiali per assorbire la radiazione da raggi X. Rispetto alla struttura che noi vogliamo, viene fatto un etching fisico e in questo modo avremo la nostra maschera. Per essere sicuri di bloccare ancora di più la radiazione viene deposto, alla fine, del cromo. Tralasciando il fotoresist, già per produrre questa maschera, il costo è molto elevato a causa di tutti i materiali che abbiamo utilizzato. Vediamo la differenza tra le maschere:

- Per trasparenza si intende quanta radiazione riesce a passare; si nota che, anche usando molti materiali schermanti le maschere per LIGA risultano comunque più trasparenti rispetto a quelle per litografia;
- Nel caso del LIGA il materiale assorbente è maggiore rispetto a quello della litografia classica
- Essendo una radiazione focalizzata possiamo scrivere un'area maggiore in poco tempo;

	Litografia Cstabilità lassica	LIGA
Trasparenza	>= 50%	>80%
Spessore del materiale assorbente	± 1µm	10 µm o di più
Area di lavoro	50x50 mm ²	100x100 mm ²
Resistenza alla radiazione	1	100
Rugosità superficiale	< 0.1 µm	< 0.5 µm
Stabilità dimensionale	< 0.05 µm	< 0.1-0.3 µm
Stress residuo nella membrana	10 ⁸ Pa	10 ⁸ Pa

- Per resistenza alla radiazione si intende quanto la maschera è in grado di opporsi al passaggio attraverso di essa della radiazione; più è alto questo valore e più la radiazione passerà. Infatti quello che si fa nel processo LIGA è mettere uno strato di fotoresist maggiore del necessario, in modo che un primo strato, che verrà polimerizzato in ogni caso, possa essere tolto in seguito.

- Quando andiamo a colpire la camera con la radiazione, anche la maschera stessa ne risentirà. Quindi si creano delle sorte di solchi all'interno del materiale che sono più marcati nel LIGA rispetto al processo fotolitografico classico.

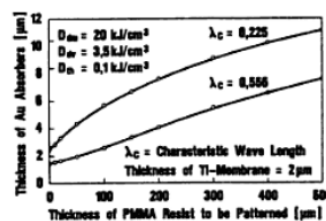
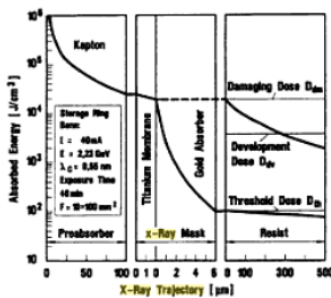
- La stabilità dimensionale è migliore nel LIGA; in

questo caso intendiamo lo stesso concetto di aspect ratio visto nella litografia ovvero il rapporto tra la base dell'oggetto che sto costruendo e l'altezza; nel caso della litografia classica non si può costruire qualcosa di alto con una base piccola in quanto la struttura tenderebbe a cedere.

- Lo stress residuo nella membrana è lo stesso in quanto è legato al fotoresist utilizzato che è in tutte e due i casi a base di PMMA.

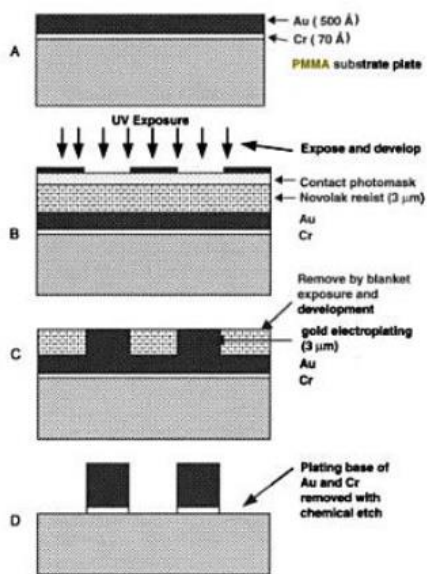
I materiali usati come base per la creazione di maschere sono principalmente Si, SiNx, SiC, Diamante, Be, Ti. Il processo di esposizione, nella fotolitografia classica, prevedeva una dose, ovvero l'energia per unità di area da dare affinché avvenga la fotopolimerizzazione, dell'ordine del $\mu J/cm^2$; in questo caso siamo nell'ordine del MJ/cm^2 : questa energia può distorcere le membrane ed indurre degli stress termici all'interno del materiale. I costi per una singola maschera sono molto elevati ed oscillano dai 20000 ai 30000 dollari. Per scegliere i materiali per poter creare una maschera per LIGA si osservano le curve di assorbimento dei materiali; da queste, in base alla profondità di quello che si

vuole ottenere, è possibile scegliere la dose ottimale. Per sceglierla bisogna ragionare su come vengono ricavate queste curve: si va a prendere un materiale, viene sottoposto ad una certa radiazione con una certa energia e si misura quanta ne torna indietro in quanto, come ogni radiazione, avrà una componente trasmessa e una riflessa. In realtà, essendo una



radiazione elettronica, in parte viene assorbita. La differenza tra la radiazione trasmessa e quella che torna indietro ci dà la radiazione assorbita dal materiale. In figura le curve sono riferite al Kapton (simile al policarbonato) che viene utilizzato come substrato per sostituire il silicio: per bassi spessori avremo un completo assorbimento dell'energia da parte del materiale; se voglio fare spessori alti del fotoresist voglio che la mia radiazione arrivi fino in fondo e quindi devo far sì che l'assorbimento sia il più basso possibile e quindi scelgo il minimo della curva. Se voglio fare dei materiali con uno spessore medio di 50-100µm devo scegliere il primo punto di massimo locale della curva (vado ad osservare i punti di discontinuità della curva). La stessa identica cosa viene fatta con le curve del PMMA con la quale possiamo andare a calcolare sapendo la radiazione (e quindi l'energia), il tempo necessario alla radiazione per impressionare il fotopolimero. Tipicamente i tempi di assorbimento del PMMA vanno da 1 a 10 µs; questo, moltiplicato per il fattore correttivo che mi ricavo dal grafico (ad esempio ad una certa lunghezza d'onda per un certo spessore) mi permette di ricavare il tempo necessario (il fatto che il processo è molto veloce è dovuto al tipo di radiazione che utilizza gli elettroni che sono molecole piccole che hanno un alta energia).

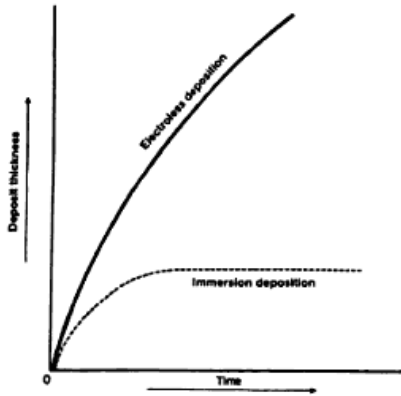
La radiazione elettronica viene focalizzata grazie ad una lente elettronica; in questo caso è il substrato che si muove e il fascio rimane fermo. Le maschere vengono messe a contatto o in prossimità ma è anche possibile fare un'esposizione per proiezione; il problema in questo caso è che gli elettroni possono andare anche al di fuori della maschera e quindi dobbiamo mettere in conto un isolamento completo della camera. Il problema principale è l'allineamento della maschera rispetto al substrato; nel processo fotolitografico, avendo delle maschere di cellulosa, questo procedimento è facilitato, ma in questo caso le maschere per LIGA visto tutti i materiali che abbiamo messo, non sono otticamente trasparenti. Quindi essendo gli elementi utilizzati conduttivi, nel momento in cui c'è il contatto tra la maschera e il substrato si attiva una pista elettrica; quando avrò questo contatto fra gli elementi, vedrò un passaggio di corrente, nel momento in cui non sono allineati, risultano separati fisicamente e quindi non c'è passaggio di corrente. Per creare delle maschere "low-cost" vengono fatti i seguenti procedimenti:



- Si mette subito del PMMA, poichè si interfaccia bene con il fotoresist;
- Si mette uno strato di cromo, in quanto è un assorbente
- Aggiunta di uno strato di oro;
- Aggiunta di uno strato di novolak (che è un resist); esso rappresenta una sorta di "collante" fra uno strato e quell'altro poichè permette la tenuta durante le escursioni termiche che porterebbero diversi materiali a dilatarsi in modo completamente diverso;
- Maschera per UV: viene utilizzata per dare un'energia "intrinseca" in quanto dobbiamo creare un sistema che catturi gli elettroni in modo più semplice;
- Dopodichè il Novolak, l'oro e il cromo vengono rimossi. A fine del nostro processo avremo la nostra maschera. Anche in questo caso è vero che abbiamo abbattuto i costi ma questi rimangono comunque alti (serve una maschera per processo

fotolitografico classico, serve dell'oro e del cromo e serve un sistema di etching per rimuovere il cromo e quindi di conseguenza un sistema di vuoto). Il resist deve essere altamente sensibile ai raggi X, essere resistente al dry and wet etching, stabile fino a 140°C, deve aderire bene al substrato di lavoro ed essere compatibile col processo di deposizione cioè avere una temperatura di transizione vetrosa maggiore di quella dell'elettrolita e avere bassi stress meccanici interni. Il materiale che meglio risponde a questi requisiti è il PMMA ed i suoi copolimeri. Sono stati usati anche composti come l'acido lattico poliglicolico (PLGA), il polimetacrilamide (PMI), il poliossimetilene (PMO) ed il polialchensulfone (PAS). Da notare l'utilizzo del PLGA che può essere costruito a diversi pesi molecolari: ad esempio i fili di sutura che vengono costruiti con questo polimero sono a basso peso molecolare, in quanto devono essere riassorbiti dal corpo (i reni riescono ad assorbire pesi molecolari fino a 69000 dalton), mentre il materiale per il fotoresist è ad alto peso molecolare.

A questo punto abbiamo la fase di deposizione del fotoresist: la particolarità di questi materiali (soprattutto quando utilizziamo il PLGA) è che bisogna utilizzare il processo di spinning ma a fasi successive; ma soprattutto visto che dobbiamo garantire un'ottima coesione fra i diversi strati, va fatto un processo di annealing (che può essere totale e quindi riscaldiamo tutta la piastra e facciamo tutto il processo in una volta sola oppure depositiamo strato per strato e ogni volta attiviamo un sistema a radiofrequenza che fonde i diversi strati). Anche per l'esposizione, andando a guardare la curva della dose della risposta, si calcola il tempo di esposizione. Per lo sviluppo viene utilizzato un composto a cui viene aggiunta acqua deionizzata, in modo da catturare più facilmente il materiale carico. La fase di sviluppo avviene a temperature controllate di 35°C. Nel processo LIGA, a differenza della fotolitografia classica, non è presente la fase di cottura, in quanto questa avviene nel momento in cui si irraggia il substrato poichè le dosi sono così elevate da cuocere nello stesso momento in cui espongono.

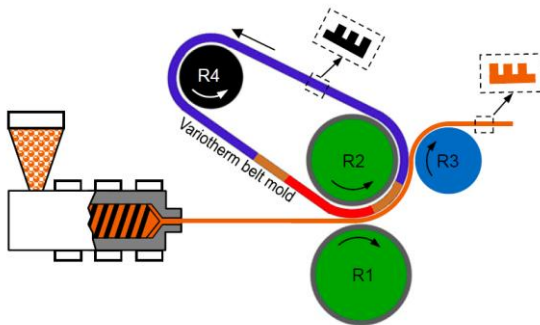


La metallizzazione può essere fatta in due modi : metallizzazione senza elettrodo oppure elettrodeposizione. La metallizzazione senza elettrodo consiste nella classica evaporazione termica, in cui il metallo viene portato alla temperatura di sublimazione e va a depositarsi sul substrato; l'elettrodeposizione non è altro che la deposizione mediante cella elettrochimica in quanto ho costruito il substrato conduttivo. Da un punto di vista dello spessore che io riesco a depositare, il secondo metodo mi arriva a saturazione in quanto dopo un certo spessore si crea una sorta di barriera in modo tale che il campo elettrico della cella non riesca ad attrarre più la specie necessaria; al contrario, l'evaporazione termica, non presenta questo problema ma riesce a depositare materiale fino a

che io ne metto nella camera.

Una volta creato il metallo ci sono tre tipi di molding:

- Injection Molding: colatura del materiale puro (polimero o metallo) all'interno della struttura. Processo più economico fra i tre; se io faccio dei canali (come la figura iniziale) formati da esagoni da $10\mu\text{m}$ di lato, la viscosità all'interno di questi canali diventa rilevante e quindi si forma il cosiddetto effetto menisco. Per questo motivo la parte finale non riesce mai ad essere riempita. Questo metodo va bene per grosse parti da riempire e se si utilizzano materiali con bassa viscosità.
- Transfer Molding : sistema di pressa a caldo; attraverso la pressione e il calore riesco a spingere il materiale all'interno dello stampo; sistema più preciso rispetto al precedente in cui devo fare un'azione meccanica e un riscaldamento. Se però voglio depositare un metallo all'interno dello stampo, io non posso alzare molto la temperatura poiché rischio di arrivare alla temperatura di fusione del metallo dello stampo e quindi rovino tutto. Infatti di solito questo sistema è utilizzato per materiali plastici.
- Reaction Injection Molding: una sorta di siringa, di nebulizzatore del materiale, che quindi viene fuso e spruzzato all'interno dello stampo fino a riempimento.



Una delle applicazioni in campo medico del LIGA è la creazione di stent: il metallo viene preso, viene fuso, sopra la cinghia (vedi figura) viene realizzata la maschera fatta con metodo LIGA del negativo che io voglio realizzare, la prima coppia di ruote schiaccia il materiale e lo manda verso lo stampo (creando una sorta di Hot and Embossing) e di seguito viene realizzata la struttura. Questo toglie il problema che avevano i primi stent: all'inizio venivano prese delle reti che venivano elettrosaldate lungo dei punti con lo

stagno che veniva usato per saldare i vari pezzi e che cambiava le proprietà meccaniche del pezzo (soprattutto in zona radiale). Altre applicazioni possono essere dei micromotori magnetici, usati nelle punte dei cateteri, creazione di spinneret per la creazione di protesi vascolari o tessuto non tessuto (cerotti).