

# **Fabrication de dispositifs thermoélectriques par technologie d'impression**

C. Navone, M. Soulier, J. Simon, T. Caroff and J. Testard

CEA/LITEN/DTNM/LCRE Grenoble, France

e-mail address: [christelle.navone@cea.fr](mailto:christelle.navone@cea.fr)

## Sommaire

### ❑ Contexte de l'étude

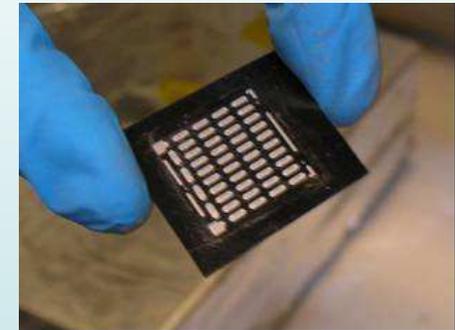
### ❑ Procédé d'impression

- Formulation des encres
- Technologies d'impression
- Architectures de modules

### ❑ Réalisation de modules et caractérisations

- Architecture planaires ①
- Architecture tridimensionnelle ②

### ❑ Conclusion et perspectives



## Contexte de l'étude

- Réduction du coût:

Technologies pour films minces: PVD or CVD process

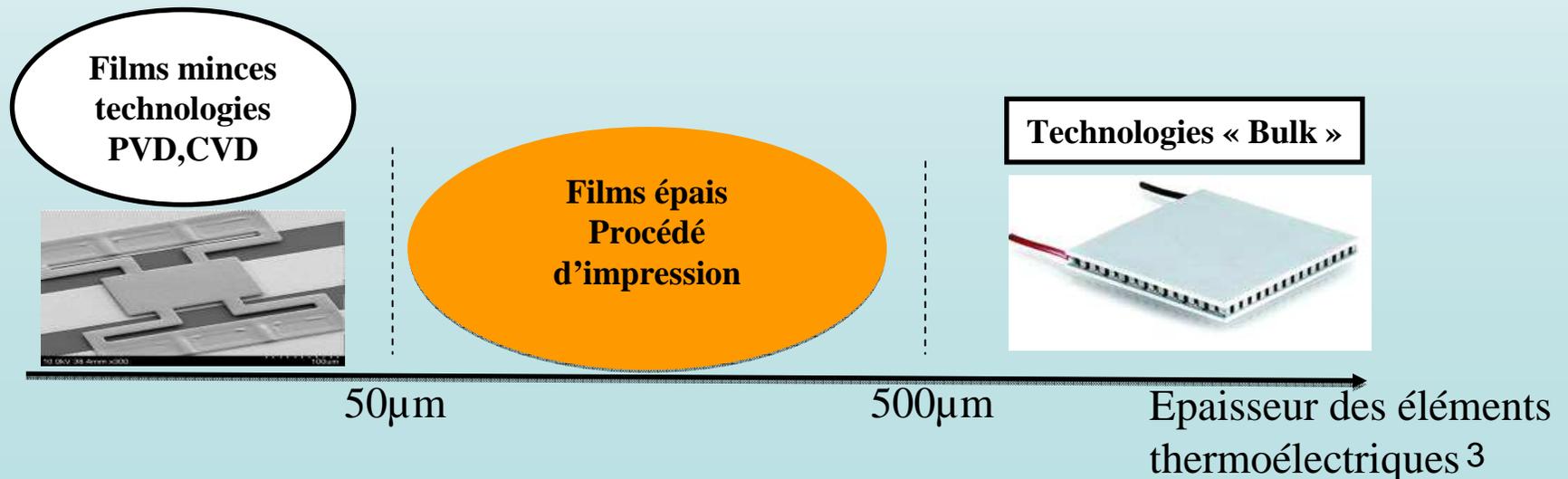
Technologies "Bulk": automatisation difficile (étape d'assemblage et de découpe)

Procédé d'impression: compatibilité avec une production de masse

- Compatibilité grande surface et substrat flexible: nouvelle application

- Films épais :

Epaisseurs visées : 50-500  $\mu\text{m}$

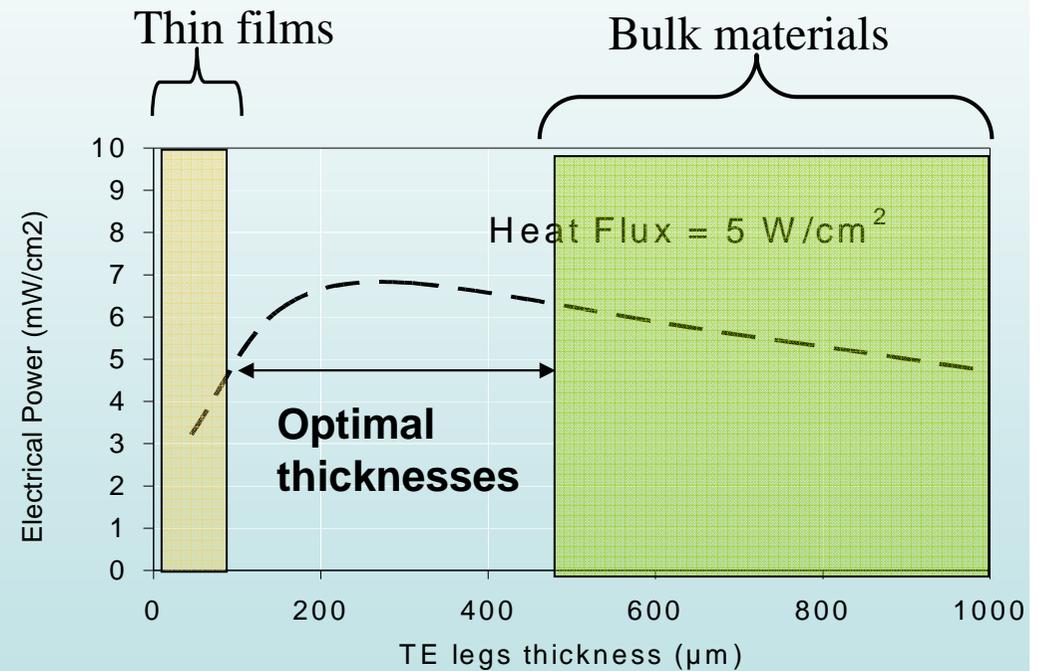
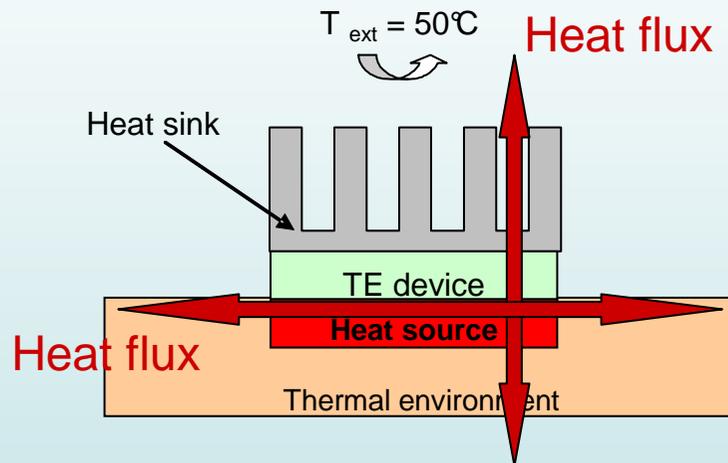


# Pourquoi des films épais ?

## Adaptation d'impédance thermique

**Puissance électrique fournie par le module dépend du ZT  
mais aussi de son intégration dans un environnement spécifique.**

**Maximiser la puissance = adaptation de l'impédance thermique**



- Films minces:  
 $\Delta T$  est minimisée
- Matériau "bulk":

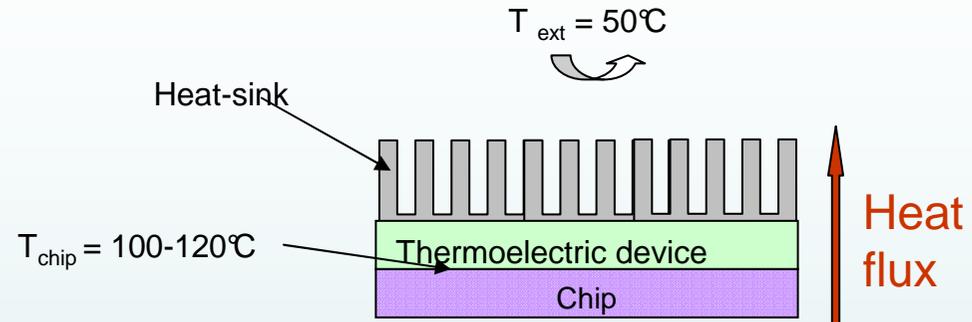
Résistance thermique augmente:  
→ diminution du flux thermique  
traversant le module

# Pourquoi des films épais ?

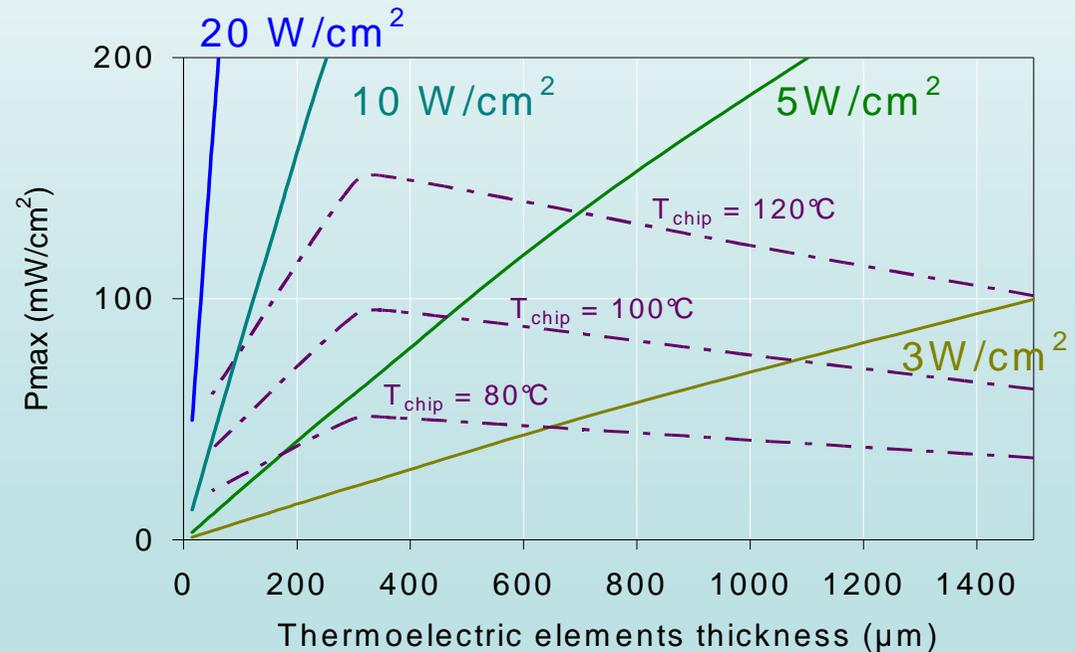
Eviter un échauffement critique

## Cas d'étude : application microélectronique

Conversion du flux thermique dissipée par une puce en électricité



- Puissance électrique augmente avec l'épaisseur des éléments TE
- Epaisseur limite pour éviter un échauffement critique de la puce
  - Epaisseur optimale: 50-700  $\mu\text{m}$  pour  $\Phi=5-10\text{W}/\text{cm}^2$



# Elaboration des encres/pâtes thermoélectriques

## □ 3 Composants

- Matériaux actifs: Poudres thermoélectriques

Application: Température ambiante → alliage à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

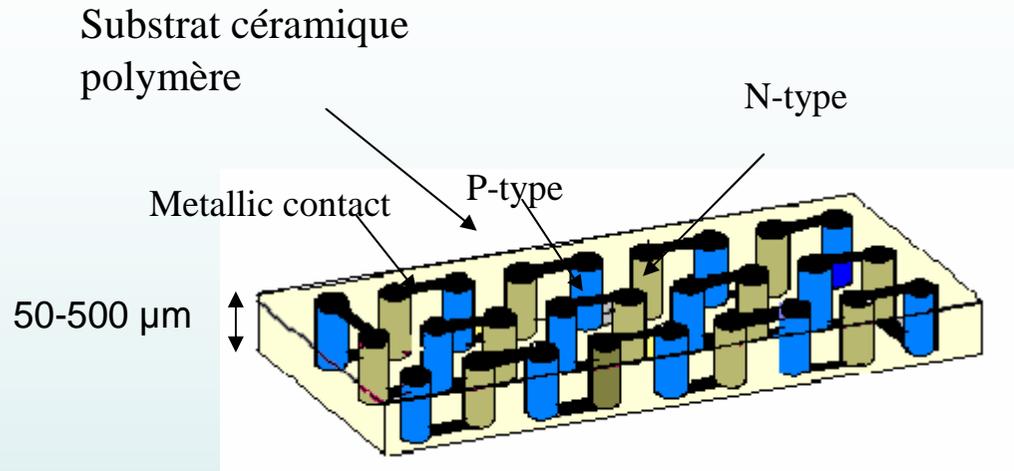
- Polymère: confère une intégrité structurale et l'adhésion des couches imprimées
- Solvant: - adaptation de la viscosité de l'encre
  - forte mouillabilité des poudres pour limiter la formation d'agrégats
  - $T^\circ$  évaporation compatible avec le procédé d'impression.

## □ Formulation

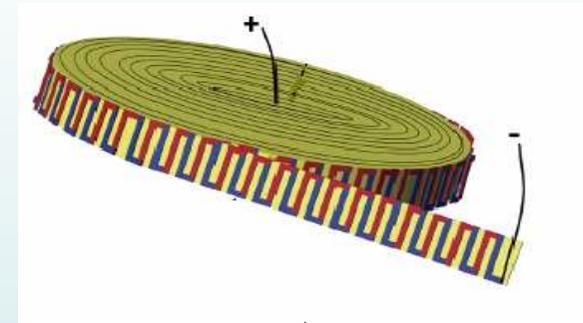
- Le choix et la proportion de chaque éléments est optimisé en fonction de la technique d'impression et de la géométrie requise
- Faible proportion d'additifs (polymère, solvant) pour limiter la dégradation des propriétés thermoélectriques

# Technologie d'impression

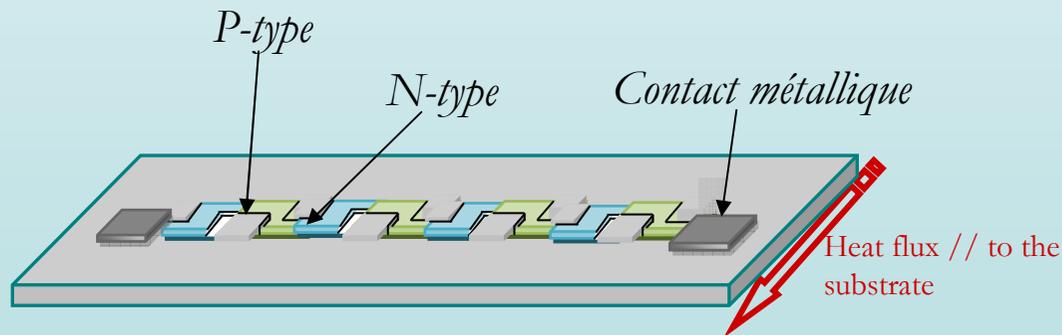
## 2 Architectures



Heat flux  
 $\perp$  substrat



### Architecture tridimensionnelle



### Architecture planaire

# Technologies d'impression

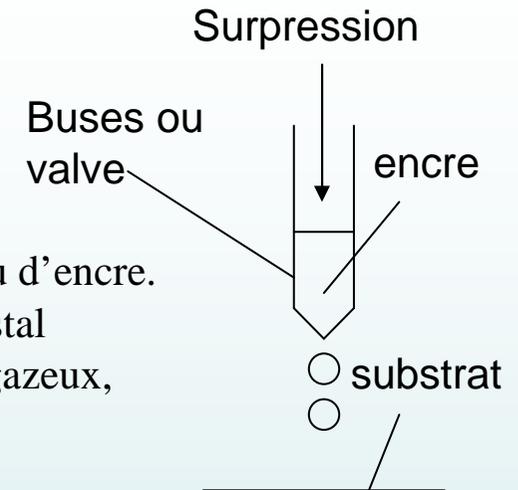
## - Impression sans contact

### Technologie jet d'encre

Un réservoir d'encre liquide est comprimé extérieurement.

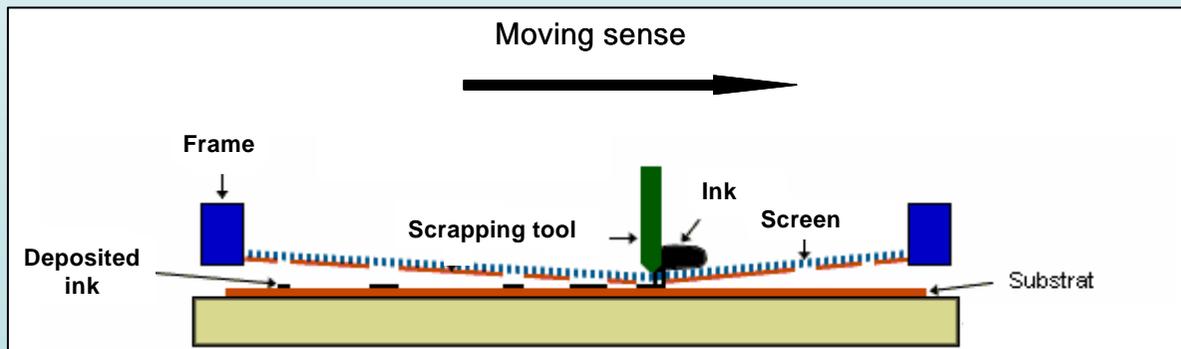
Cette surpression provoque l'évacuation d'une goutte ou d'un jet continu d'encre.

Cette pression est effectuée soit mécaniquement avec le recours à un cristal piézoélectrique électrique, à un piston ou par l'intermédiaire d'un flux gazeux, soit thermiquement par dilatation ou vaporisation.



## - Impression avec contact (architecture planaire)

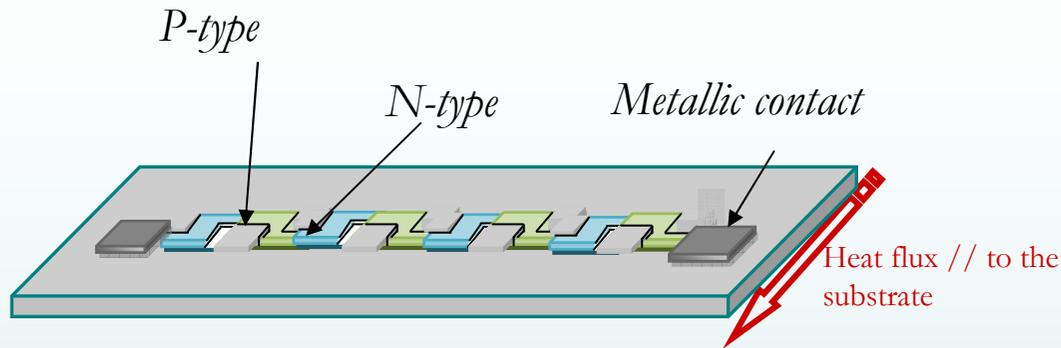
Sérigraphie, flexographie, héliographie



Technologie Spray et Microdispense : Architecture tridimensionnelle

Sérigraphie : architecture planaire

# Architecture planaire



## Modules thermoélectriques imprimés

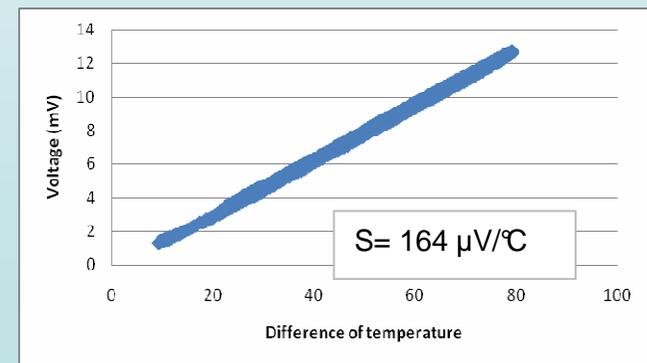


### Impression de couches thermoélectriques par sérigraphie

- Pâtes thermoélectriques  $\nu = 1-1.5 \text{ Pa.s}$  at  $25^\circ\text{C}$
- Adhésion et flexibilité des dépôts



## Caractérisation



### Caractérisations thermoélectriques des dépôts:

Type p:  $\sigma = 1-10 \text{ S/m}$

Type n:  $\sigma = 1-10 \text{ S/m}$

$S = 164 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$

$S = -100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$

# Architecture planaire

## Traitement des dépôts : traitement thermique

Evaporation du solvant + Dégradation du polymère + densification

Challenge: Adhesion des dépôts/ Conductivité électrique

*Contraintes: Dépôt épais  $\sim 100 \mu\text{m}$  / Faible concentration de polymère*

### Recuit sous atmosphère d'argon :

→  $T > 250^\circ\text{C}$  : Fissuration et délamination des dépôts

→ A  $250^\circ\text{C}$  : Conductivité électrique =  $800 \text{ S.m}^{-1}$

### Recuit laser (pulse à $473 \text{ mJ.cm}^{-2}$ et $f=1\text{Hz}$ ) :

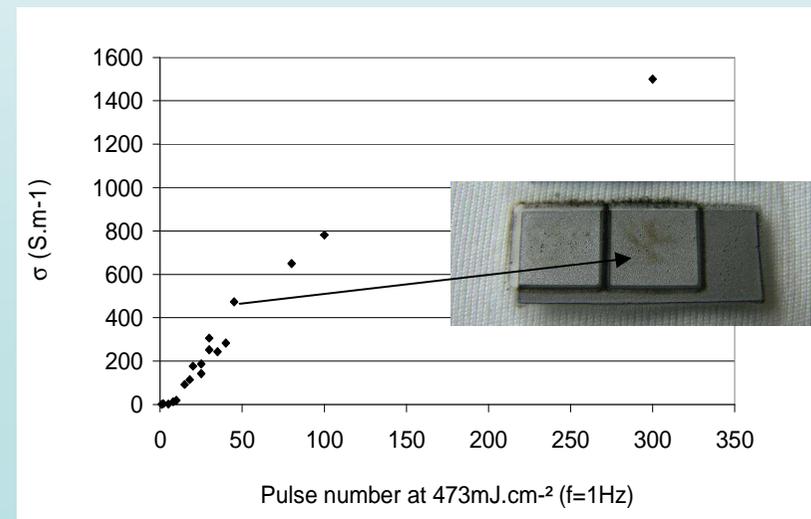
- Sous air
- Compatibilité avec substrat polymère

Type p:

→ Conductivité électrique =  $1400 \text{ S.m}^{-1}$

→ Diminution du coefficient Seebeck =  $90 \mu\text{V/K}$

( $\sigma S^2 = 0,11 \mu\text{W/K}^2.\text{cm}^{-1}$ )



# Architecture planaire

## Modules thermoélectriques

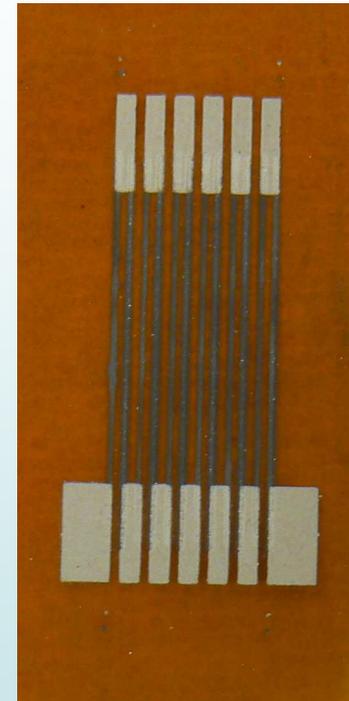


Flexibilité des modules imprimés



Thermocouple imprimé

Capteur à haute sensibilité de mesure et peu intrusifs



Capteur de flux

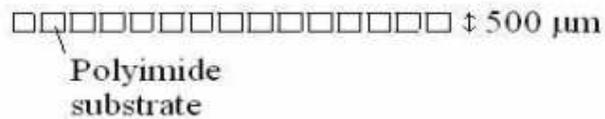
Sensibilité du capteur > capteur de flux commerciaux

Dépôt de brevet en cours

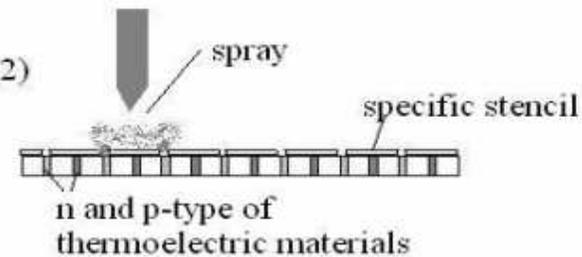
# Architecture tridimensionnelle

## Description des étapes technologiques

(1)

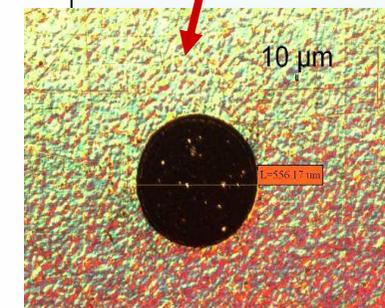
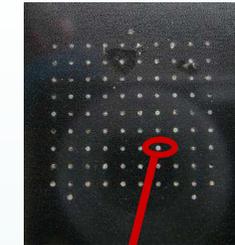
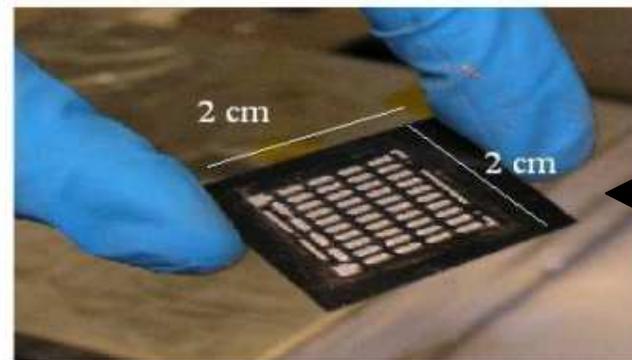
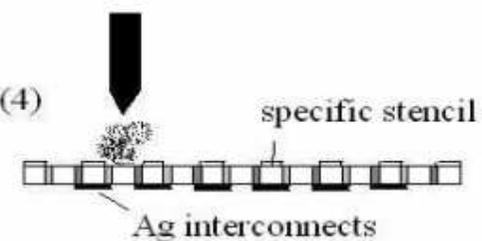


(2)



(3) densification step: uniaxial pressure + heat treatment

(4)

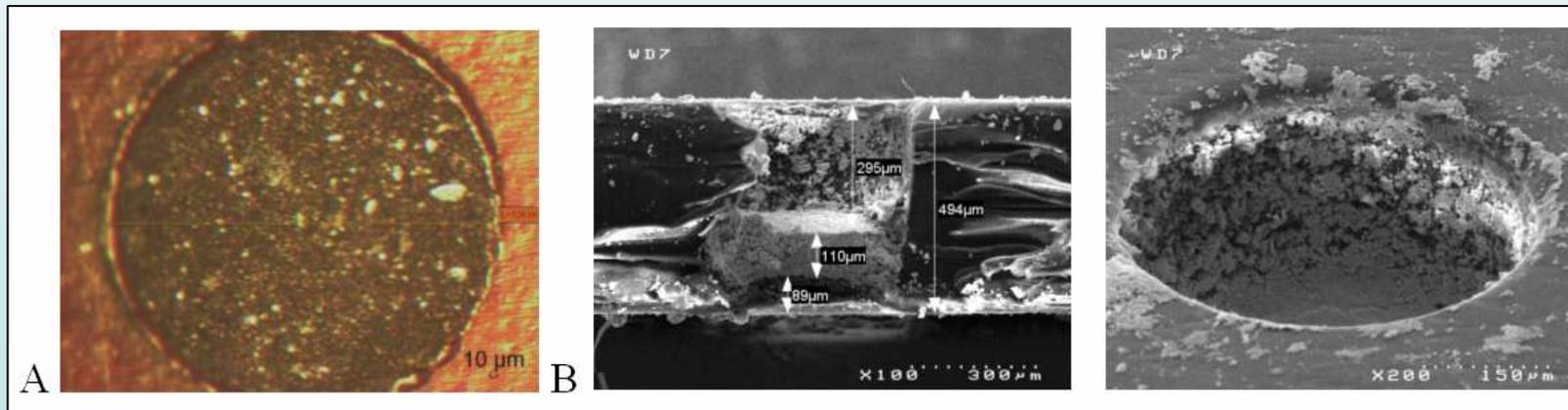
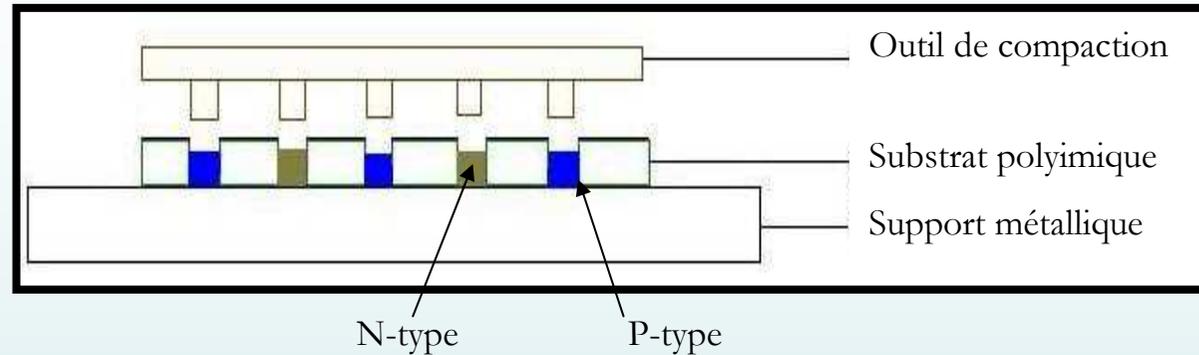


Impression des encres

Modules  
thermoélectriques  
imprimés  
(45 jonctions)

## Architecture tridimensionnelle

Etape de densification = Pressage uni-axial + recuit (350°C sous atmosphère Ar)

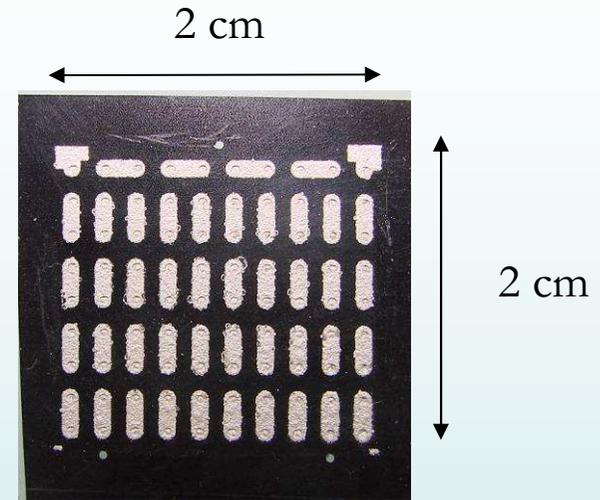
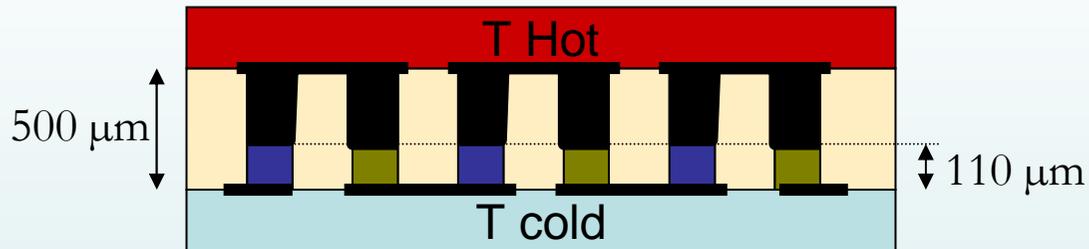


- Avant densification (A): Bonne résolution des motifs (validation de l'étape d'impression)
- Après densification (B):
  - Préservation du substrat
  - Adhérence des éléments thermoélectriques
  - Retrait important → 3 étapes de densification/impression<sup>13</sup> sont nécessaires pour atteindre 500µm d'épaisseur

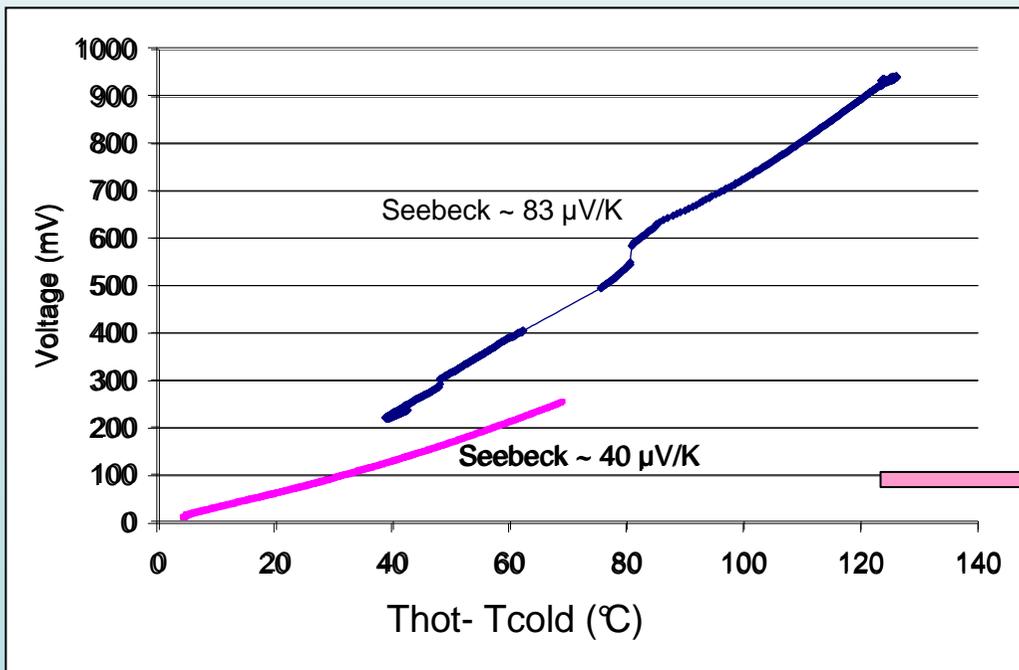
# Architecture tridimensionnelle

## Caractérisation

Après 1 étape d'impression/densification :



**Module  
thermoélectrique  
(45 jonctions n/p)**



$$\Delta T_{TE} \neq T_{hot} - T_{cold}$$

Coefficient Seebeck mesuré < coefficient seebeck du matériau

## Conclusions

- Développement d'une technologie de réalisation de modules thermoélectriques bas coût
  - Développement des encres thermoélectriques / process
  - Preuves de concept réalisés sur 2 architectures de module et présentant de fortes épaisseurs d'éléments thermoélectriques (100-500  $\mu\text{m}$ )
- Caractérisation thermoélectrique:
  - Coefficients Seebecks: 90-160  $\mu\text{V/K}$

*Applications visées: capteurs (thermocouples, fluxmètres)*

  - Conductivités électriques

Etape critique: densification des matériaux imprimés

*Applications visées: génération de puissance/ refroidissement*

## Perspective

- Optimisation des étapes de post-traitement (recuit/compaction)
- Evaluation des résistances de contact
- Mesure des conductivités thermiques
- Transfert de la technologie sur des équipements industriels
- Synthèse et intégration d'une encre thermoélectrique à base de nanopoudres  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$   
(collaboration avec l'université de Montpellier- Projet Nanomicrostil / Thèse d'Athur Denoix)

Merci pour votre attention...

# Architectures tridimensionnelles

Perspective: industrial machine

Spray



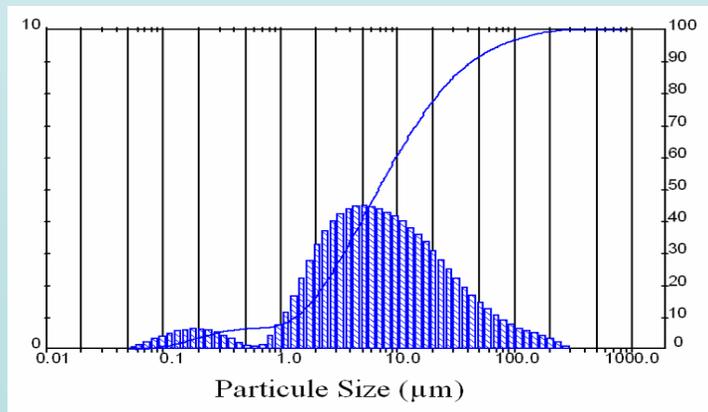
Machines industrielles



- Production de masse
- Absence de masque

Poudres commerciales

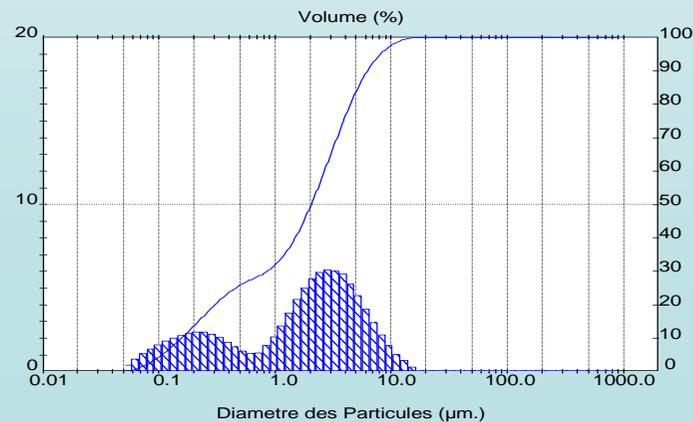
Distribution : 50nm - 100µm



Poudres commerciales

µ-dispense

Ø Particules < 1/10 Ø Buses



Nanoparticules

TEM image of CEA p-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  powders

