

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

Sommaire

❑ Contexte de l'étude

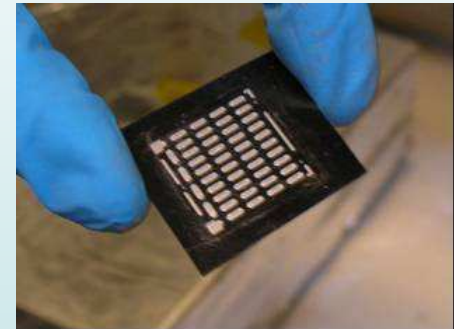
❑ Procédé d'impression

- 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

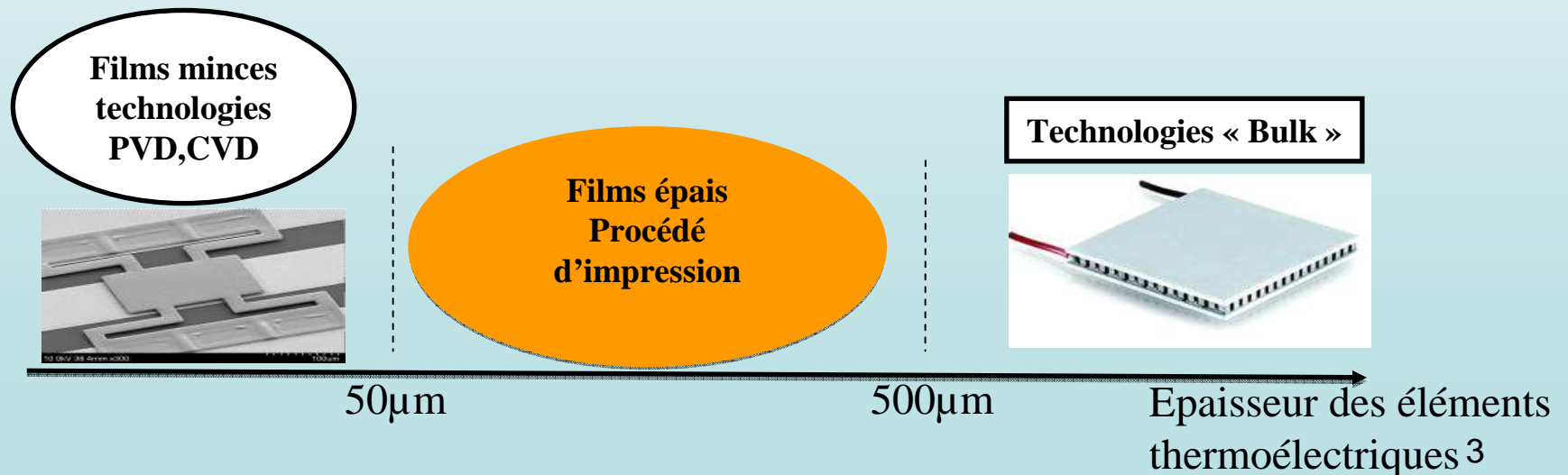
Technologies "Bulk": automatisation difficile (étape d'assemblage et de découpe)

Procédé d'impression: compatibilité avec une production de masse

- Compatibilité grande surface et substrat flexible: nouvelle application

- Films épais :

Epaisseurs visées : 50-500 μm

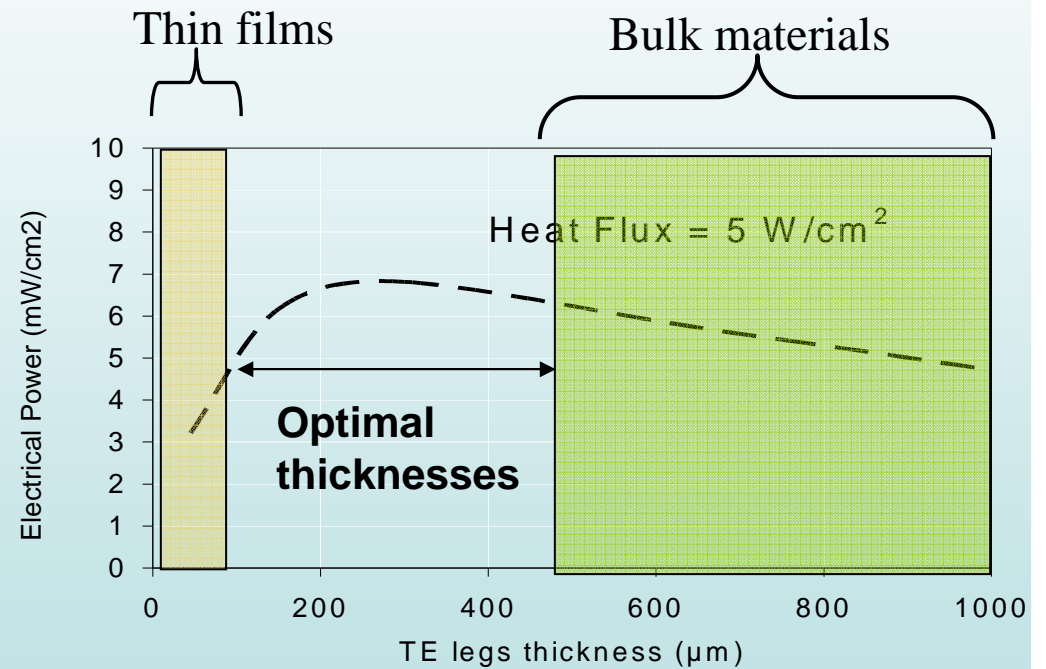
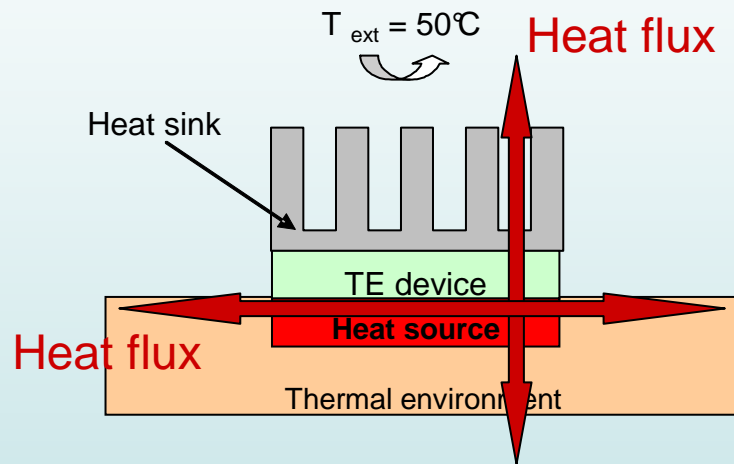


Pourquoi des films épais ?

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:
 ΔT est minimisée
- Matériau "bulk":

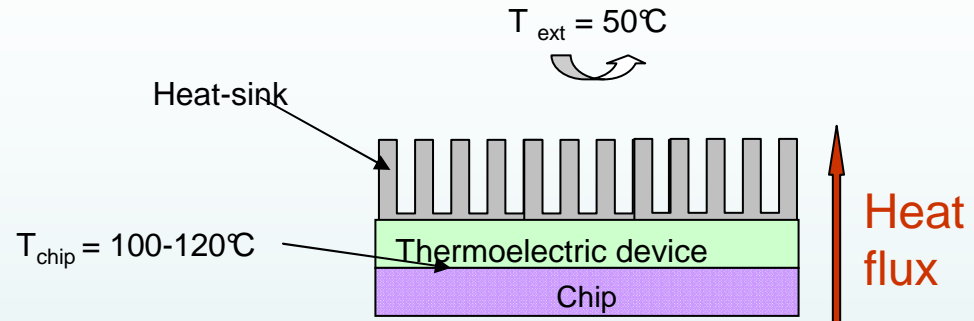
Résistance thermique augmente:
→ diminution du flux thermique
traversant le module

Pourquoi des films épais ?

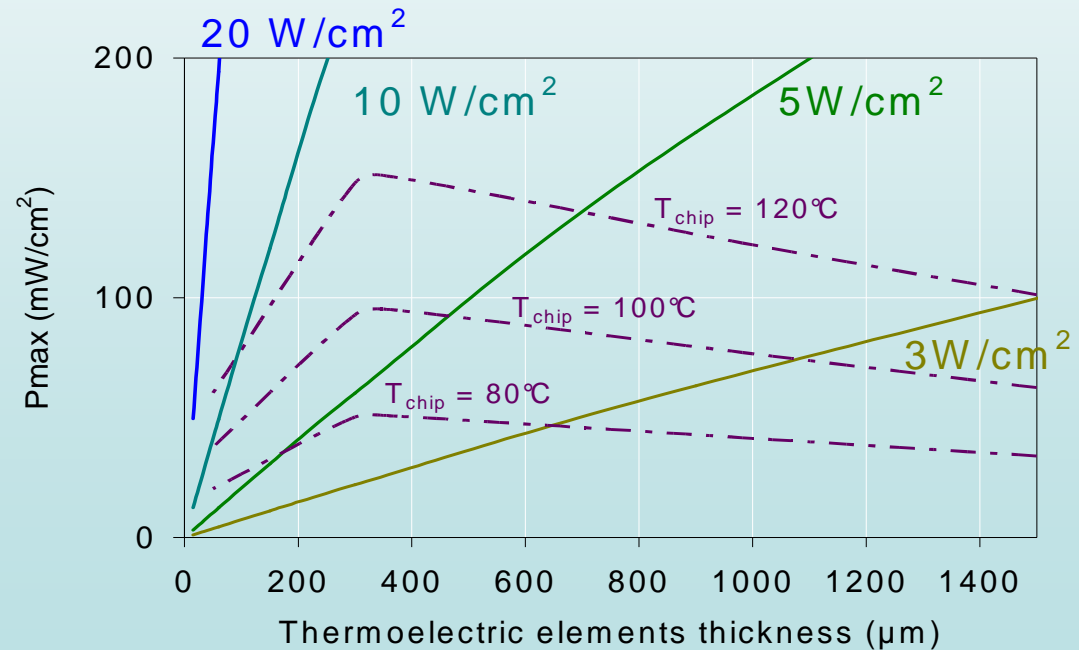
Eviter un échauffement critique

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 μm 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 Bi_2Te_3

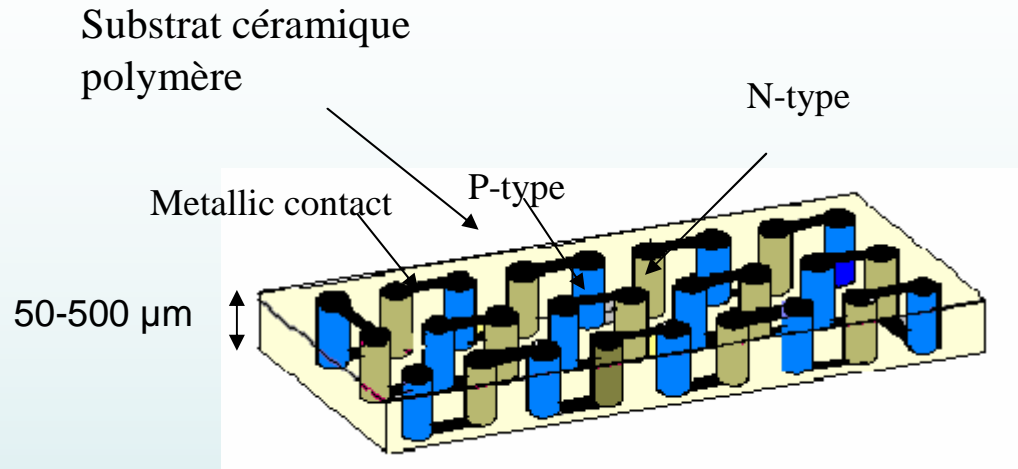
- Polymère: confère une intégrité structurale et l'adhésion des couches imprimées
- Solvant: - adaptation de la viscosité de l'encre
 - forte mouillabilité des poudres pour limiter la formation d'agrégats
 - T° évaporation compatible avec le procédé d'impression.

□ Formulation

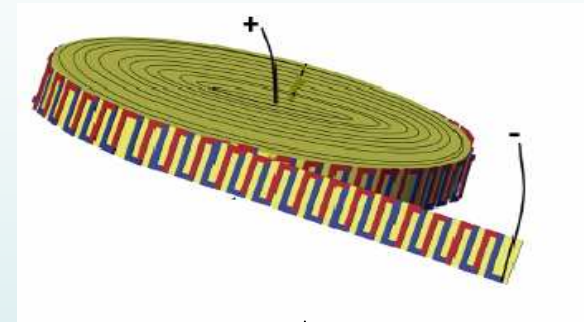
- Le choix et la proportion de chaque éléments est optimisé en fonction de la technique d'impression et de la géométrie requise
- Faible proportion d'additifs (polymère, solvant) pour limiter la dégradation des propriétés thermoélectriques

Technologie d'impression

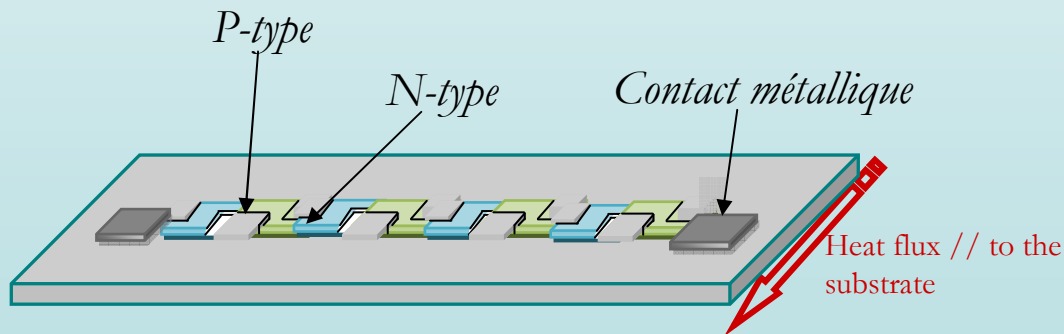
2 Architectures



Heat flux
 \perp substrat



Architecture tridimensionnelle



Architecture planaire

Technologies d'impression

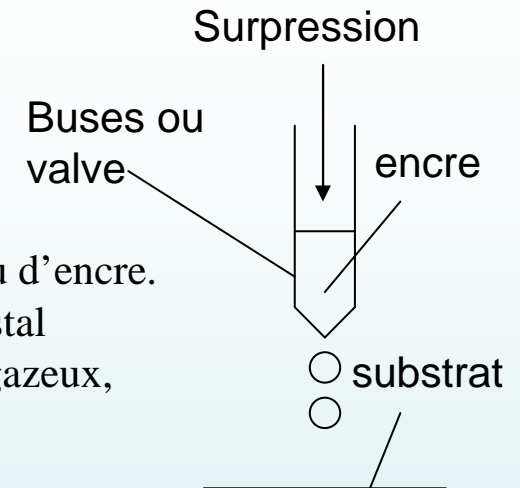
- Impression sans contact

Technologie jet d'encre

Un réservoir d'encre liquide est comprimé extérieurement.

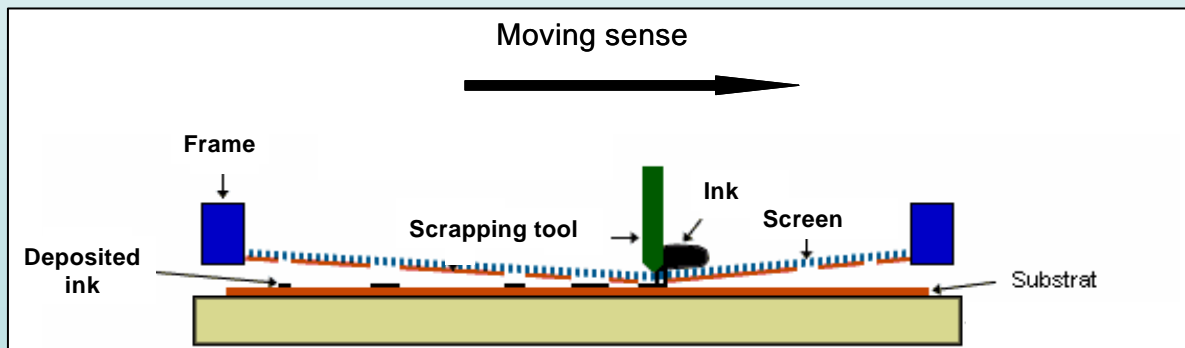
Cette surpression provoque l'évacuation d'une goutte ou d'un jet continu d'encre.

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)

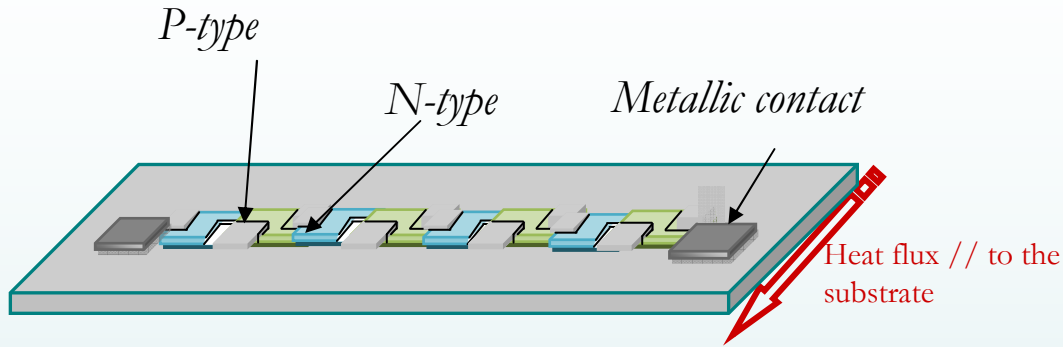
Sérigraphie, flexographie, héliographie



Technologie Spray et Microdispense : Architecture tridimensionnelle

Sérigraphie : architecture planaire

Architecture planaire



Modules thermoélectriques imprimés

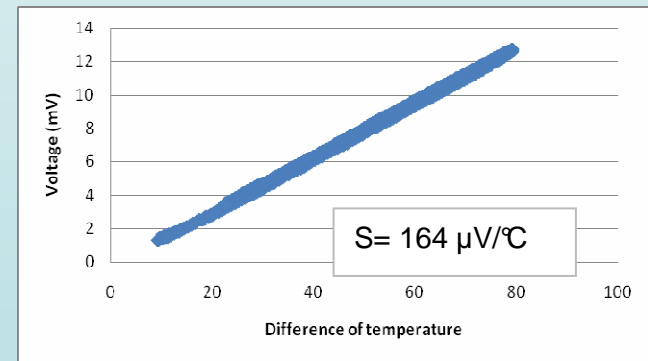


Impression de couches thermoélectriques par sérigraphie

- Pâtes thermoélectriques $\nu = 1-1.5 \text{ Pa.s}$ at 25°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°C : Conductivité électrique = 800 S.m^{-1}

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

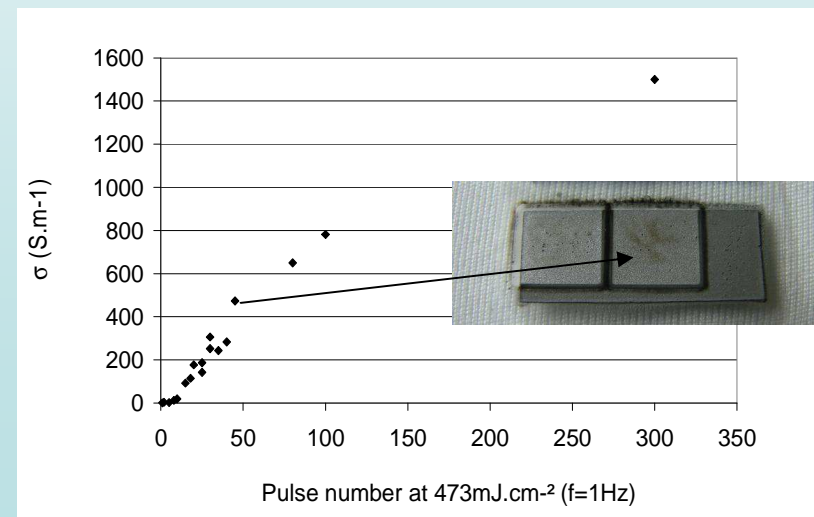
- Sous air
- Compatibilité avec substrat polymère

Type p:

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

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

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

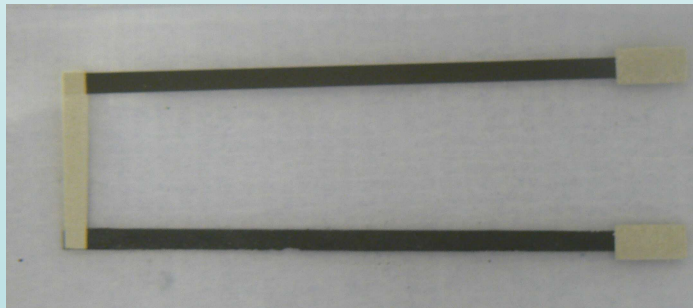


Architecture planaire

Modules thermoélectriques

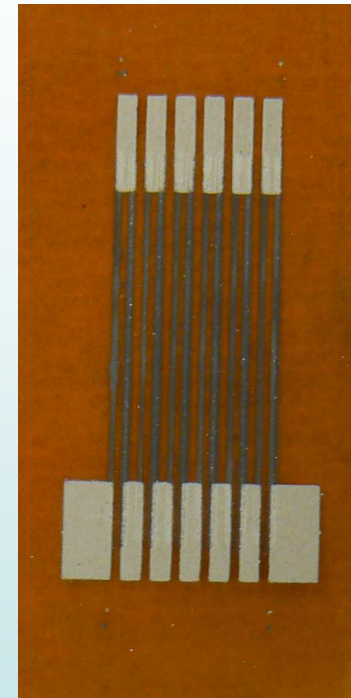


Flexibilité des modules imprimés



Thermocouple imprimé

Capteur à haute sensibilité de mesure et peu intrusifs



Capteur de flux

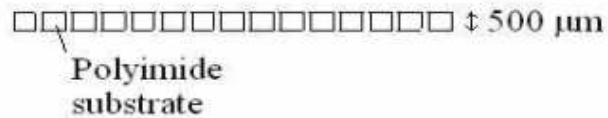
Sensibilité du capteur > capteur de flux commerciaux

Dépôt de brevet en cours

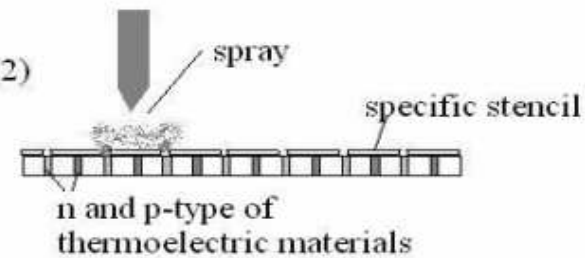
Architecture tridimensionnelle

Description des étapes technologiques

(1)

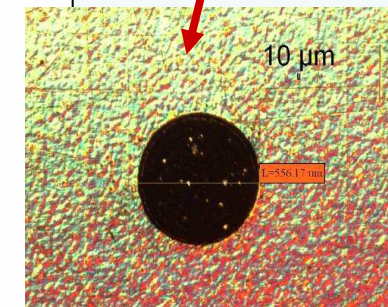
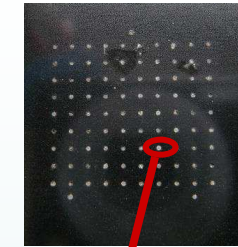
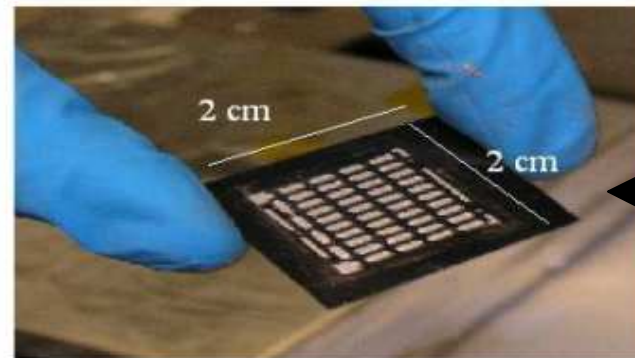
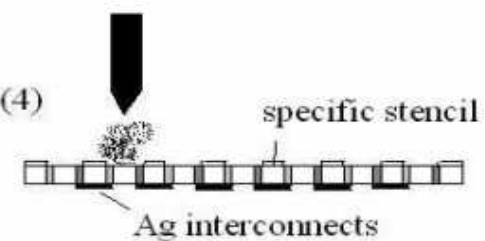


(2)



(3) densification step: uniaxial pressure + heat treatment

(4)

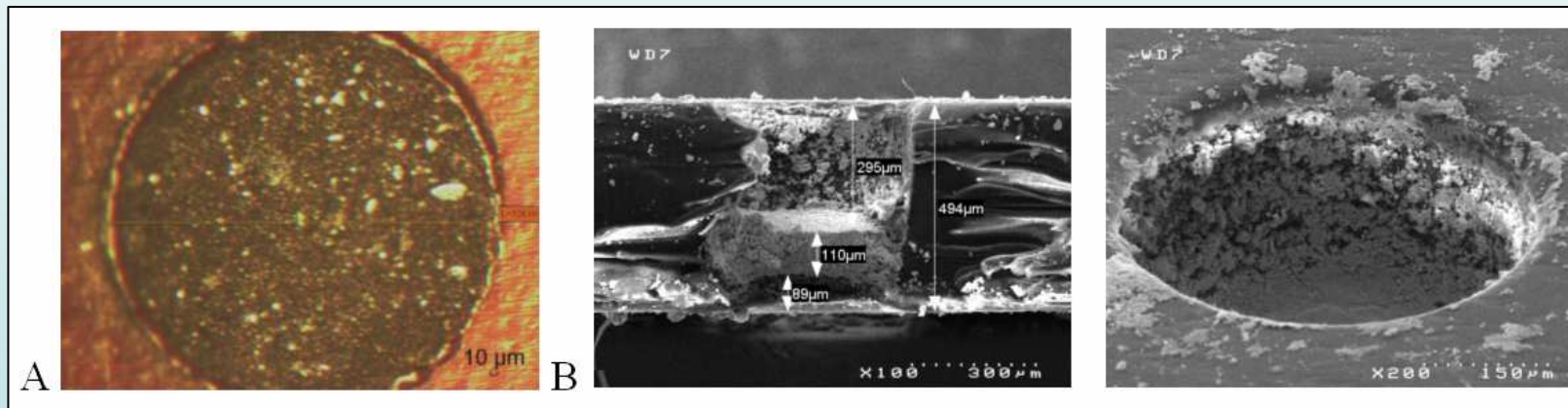
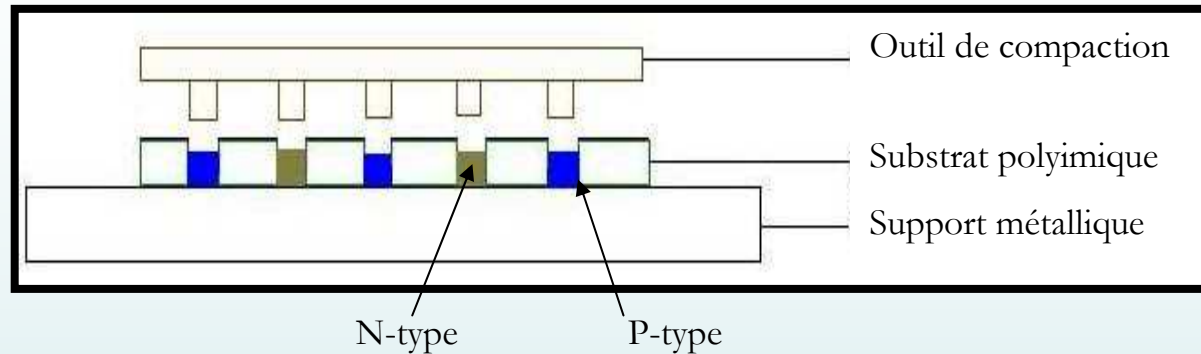


Impression des encres

Modules
thermoélectriques
imprimés
(45 jonctions)

Architecture tridimensionnelle

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

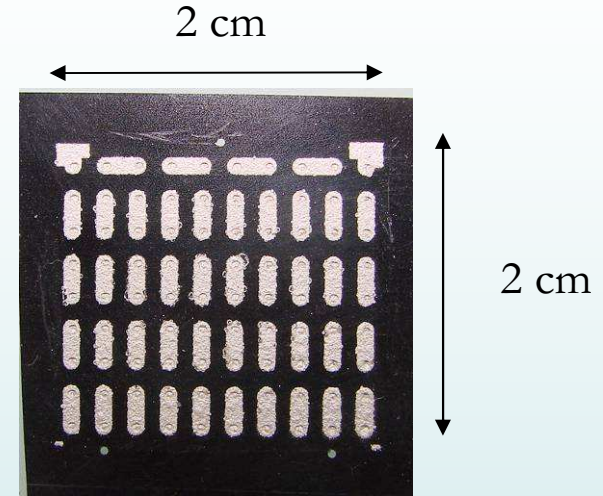
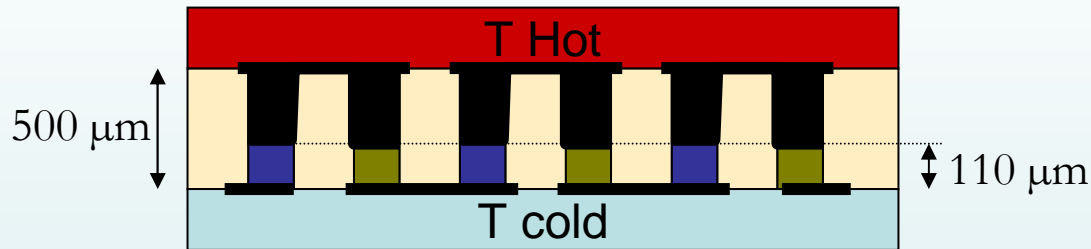


- Avant densification (A): Bonne résolution des motifs (validation de l'étape d'impression)
- Après densification (B):
 - Préservation du substrat
 - Adhérence des éléments thermoélectriques
 - Retrait important → 3 étapes de densification/impression¹³ sont nécessaires pour atteindre 500 μm d'épaisseur

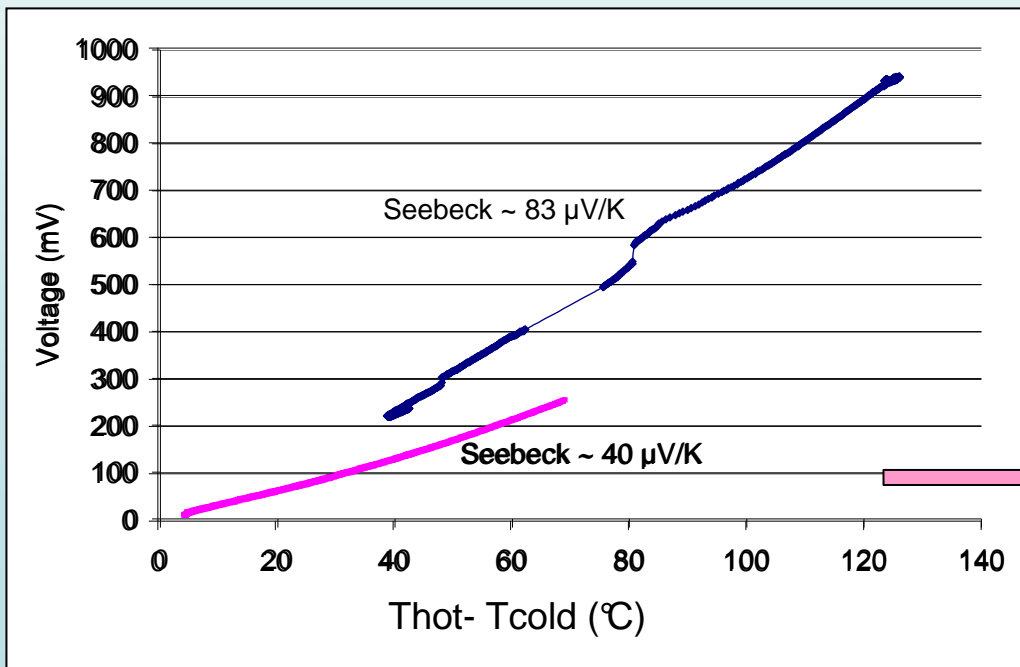
Architecture tridimensionnelle

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 μm)
- 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

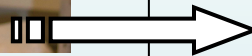
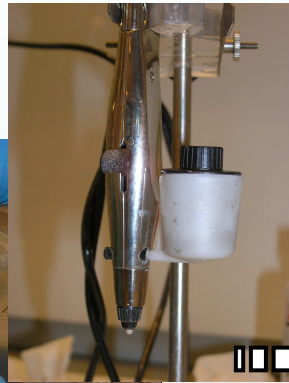
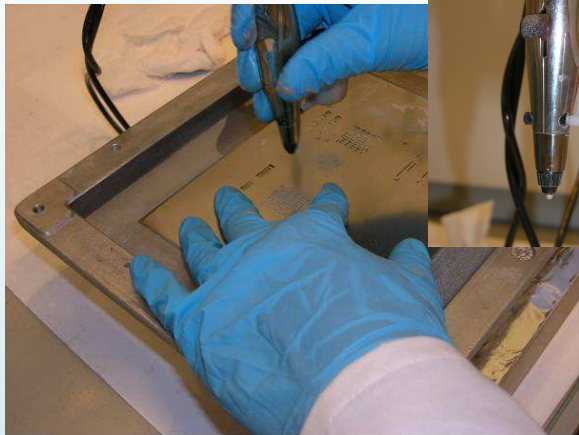
- Optimisation des étapes de post-traitement (recuit/compaction)
- Evaluation des résistances de contact
- Mesure des conductivités thermiques
- Transfert de la technologie sur des équipements industriels
- Synthèse et intégration d'une encre thermoélectrique à base de nanopoudres Zn_4Sb_3
(collaboration avec l'université de Montpellier- Projet Nanomicrostil / Thèse d'Athur Denoix)

Merci pour votre attention...

Architectures tridimensionnelles

Perspective: industrial machine

Spray



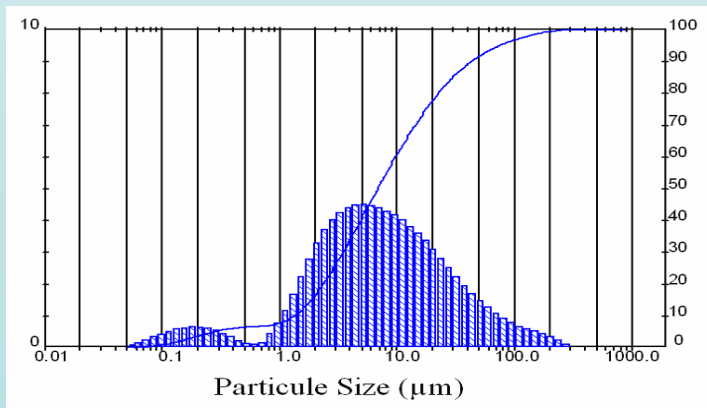
Machines industrielles



- Production de masse
- Absence de masque

Poudres commerciales

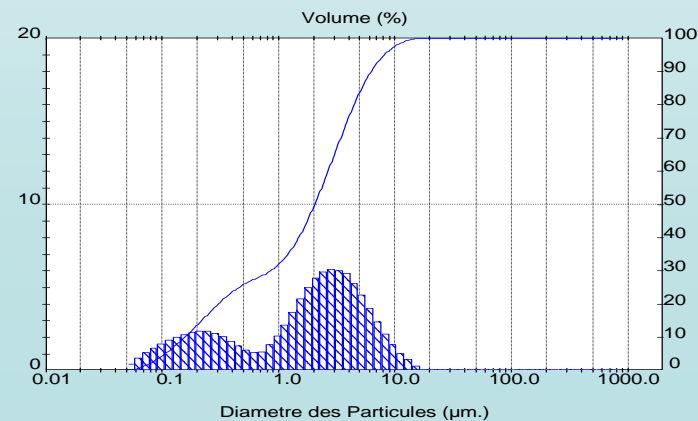
Distribution : 50nm - 100µm



Poudres commerciales

µ-dispense

Ø Particules < 1/10 Ø Buses



Nanoparticules

TEM image of CEA p-type Bi_2Te_3 powders

