

Titre: Utilisation de procédés de microfabrication pour la réalisation de modules thermoélectriques à base d'alliages (Bi,Sb)2(Te,Se)3
Title: [modules thermoélectriques à base d'alliages \(Bi,Sb\)2\(Te,Se\)3](#)

Auteur: Siamak Kashi
Author:

Date: 2013

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Kashi, S. (2013). Utilisation de procédés de microfabrication pour la réalisation de modules thermoélectriques à base d'alliages (Bi,Sb)2(Te,Se)3 [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/1084/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1084/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Sylvain Turenne, & Rémo A. Masut
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

UTILISATION DE PROCÉDÉS DE MICROFABRICATION POUR LA
RÉALISATION DE MODULES THERMOÉLECTRIQUES À BASE
D'ALLIAGES $(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3$

SIAMAK KASHI

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)

MARS 2013

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

UTILISATION DE PROCÉDÉS DE MICROFABRICATION POUR LA RÉALISATION DE
MODULES THERMOÉLECTRIQUES À BASE D'ALLIAGES $(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3$

présenté par : KASHI Siamak

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme SANTATO Clara, Ph. D., présidente

M. MASUT Remo A., Ph. D., membre et directeur de recherche

M. TURENNE Sylvain, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. TEYSSEDOU Alberto, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Je souhaiterais avant tout remercier mon directeur de recherche, Monsieur Remo Masut, qui m'a donné la chance de pouvoir effectuer ce projet et m'a conseillé à maintes reprises afin de le mener à bien. Sa disponibilité ainsi que ses connaissances m'ont été très utiles tout au long de ce processus afin de résoudre beaucoup de problèmes qui se sont présentés.

Je tiens ensuite à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur Dimitri Vasilevskiy, qui m'a encadré tout au long de ce projet et m'a formé au travail en laboratoire. Ses conseils et ses commentaires, ainsi que ses connaissances en thermoélectricité m'ont donné les moyens de pouvoir surmonter beaucoup de problèmes auxquels j'ai été confronté et d'approfondir grandement mes connaissances (tant théoriques que pratiques) dans ce domaine.

Je voudrais également remercier mon co-directeur de recherche, Monsieur Sylvain Turenne, qui m'a énormément aidé à comprendre la mécanique des matériaux thermoélectriques, de leur fabrication jusqu'aux mécanismes de rupture. Sa disponibilité, son écoute et ses réponses à mes questions m'ont permis de mieux comprendre cet aspect si important dans ce domaine.

Je tiens également à remercier Madame Carole Massicotte, pour son aide précieuse et sa bonne humeur, mais aussi Madame Marie-Hélène Bernier et toute l'équipe du LMF pour leur aide en salle blanche.

Ce projet n'aurait pu être possible sans l'aide de Monsieur Mohsen Keshavarz, qui m'a donné une grande partie de son temps et beaucoup d'idées constructives, et de Monsieur François René, qui m'a aidé à fabriquer le système d'assemblage et m'a conseillé dans ces étapes. Un grand merci pour votre aide généreuse.

Merci aussi à tous les étudiants du laboratoire, Hao, Ouaheb et Thibault pour leur accueil et leurs conseils. Je remercie tous mes proches (famille, amis, colocataires) pour m'avoir supporté pendant tout le temps de cette maîtrise.

Enfin, je remercie le CRSNG et le FQRNT pour le financement de mes recherches.

RÉSUMÉ

La fabrication des modules thermoélectriques (MTE) se résume la plupart du temps à des techniques presque manuelles et ne conviennent pas pour des modules à haute densité de puissance et donc de petites dimensions, dont la longueur des pattes est inférieure au millimètre. Une grande partie de la recherche essaie de diminuer au maximum la hauteur des pattes des MTE, certaines approches allant même jusqu'à la déposition de couches minces de matériau thermoélectriques (TE). Toutefois, encore aujourd'hui, les meilleures performances de modules produits à l'échelle industrielle sont obtenues sur des MTE fabriqués à base de matériaux massifs. Plusieurs essais ont été faits dans le but de miniaturiser ce type de module, mais jusqu'à maintenant, ils n'avaient pas réussi à rivaliser en termes de performances avec les modules conventionnels.

Le but de ce projet est d'utiliser des outils et des méthodes issues de la microfabrication pour les appliquer à la fabrication de MTE à haute densité de puissance fabriqués sur des alliages TE produits par mécano-synthèse et extrusion à chaud. La précision découlant de la microfabrication, couplée avec une certaine automatisation réalisée au cours de ce projet, permettrait d'améliorer les performances et la production à l'échelle industrielle de ces dispositifs.

Une succession d'étapes a été élaborée et testée en laboratoire afin de réaliser des MTE de 6,6 mm de côtés et de 1 mm de hauteur de pattes, basés sur des alliages de $(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3$ de type p et n produits par extrusion à chaud. Cette succession d'étapes comprend trois grandes parties : les traitements de surface, les méthodes de microfabrication et les assemblages par chauffage dans une structure en acier créée pour l'occasion. Après avoir découpé des gaufres des deux types (p et n), nous les avons polis, faits subir un électropolissage et une attaque chimique avant de déposer une couche de nickel qui sert (entre autres) de barrière à la diffusion. Une photolithographie utilisant deux résines a permis de définir un motif sur ces gaufres où l'on a fait venir croître par dépôt électrolytique de l'étain pur. Le premier assemblage a alors permis de souder les gaufres (p et n) à des plaques d'alumine avant de libérer par sciage les pattes TE. L'assemblage final a permis de créer les modules finaux par soudage des parties contenant les pattes de type p et n. Cette méthode donne une précision de quelques dizaines de μm pour les étapes les moins précises.

Les modules produits étaient fonctionnels, validant ainsi les étapes de fabrication imaginées. Les tests électriques ont montré une force électromotrice (pour le meilleur des MTE produits) équivalente à un module commercial soumis aux mêmes conditions. Cependant, les tests en refroidissement donnent une efficacité 5 fois inférieure à celle des modules commerciaux comparables.

Ce protocole de fabrication permet une plus grande miniaturisation des pattes TE et ouvre la voie à une automatisation de la fabrication. Toutefois, de futures étapes de développement seront nécessaires pour arriver à cet objectif, notamment un meilleur contrôle de la pression exercée lors de l'assemblage final.

ABSTRACT

The production of thermoelectric devices uses nearly handmade techniques as an industry standard. These techniques are not suitable for the fabrication of smaller devices, where thermoelements are shorter than 1 millimetre. Researchers are focusing on how to decrease the height of thermoelements in a device, to the extent of depositing thermoelectric thin films. However, the best thermoelectric performances are obtained on modules fabricated from bulk material. Many tests were made to decrease the overall size of these devices, but until now, they would not permit to obtain the same range of performances as industrial devices.

The aim of this project is to use microfabrication processes to obtain high power density thermoelectric devices. The precision obtained with the use of microfabrication techniques and automated methods has the potential to increase the performance and the industrial production of these devices.

Fabrication steps were designed and tested in the facilities of the *École Polytechnique de Montréal* to create hot extruded p-type and n-type $(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3$ alloy based thermoelectric devices. These steps can be listed in three different categories, surface treatments, microfabrication methods and hot assembly. After cutting, p-type and n-type wafers were polished, underwent electropolishing and chemical etching before a diffusion barrier layer of nickel was deposited. Photolithography printed a pattern on the samples, where tin was then electroplated. A first assembly allowed soldering samples of each conduction type to alumina plates, before cutting the sample to free the thermoelements. A final assembly then created the finished devices by soldering of the two parts containing p-type and n-type thermoelements.

The produced devices were functional, validating the designed steps. Electrical characterization of the best modules obtained indicate that the electromotive force is comparable to that of commercial modules under the same conditions; however the efficiencies are still a factor of five lower. This fabrication process leads to a greater miniaturization of thermoelements and also has a potential for automation, with further developments needed (in particular concerning the final assembly) to achieve this goal.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	VI
TABLE DES MATIÈRES	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES FIGURES	XI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVIII
LISTE DES ANNEXES.....	XIX
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 CONCEPTS ET APPLICATION DE LA THERMOÉLECTRICITÉ	4
1.1 Concepts généraux sur les modules thermoélectriques.....	4
1.1.1 Notions élémentaires de la thermoélectricité	4
1.1.2 Les modules thermoélectriques conventionnels et leurs applications.....	8
1.1.3 Aspects technologiques importants sur les modules thermoélectriques	15
1.2 Microfabrication de modules thermoélectriques.....	21
1.2.1 Les micromodules thermoélectriques.....	21
1.2.2 L'approche « Bottom-up »	24
1.2.3 L'approche « Top-down »	28
1.3 Revue de littérature sur les étapes du projet.....	31
1.3.1 Les traitements mécaniques dans le matériau	31
1.3.2 Les traitements chimiques des surfaces	33
1.3.3 Métallisation des contacts et brasage	36
1.4 Justification du choix de la méthode de fabrication utilisée	39

1.4.1	Objectifs à atteindre	39
1.4.2	Présentation générale.....	40
CHAPITRE 2 ÉTAPES DU PROCESSUS DE FABRICATION DE MODULES THERMOÉLECTRIQUES ET TESTS		42
2.1	Introduction et présentation du processus	42
2.2	Traitements mécaniques des échantillons	46
2.2.1	Découpe des tiges des alliages thermoélectriques.....	46
2.2.2	Polissage des échantillons	47
2.3	Traitements chimiques des échantillons.....	49
2.3.1	L'électropolissage	49
2.3.2	L'attaque chimique.....	51
2.4	Dépôts de couches minces et photolithographie	53
2.4.1	Dépôt anélectrolytique de nickel.....	53
2.4.2	Photolithographie	55
2.4.3	Dépôt électrolytique d'étain pur.....	58
2.4.4	Brasage de l'alliage d'étain sur les plaques céramiques	61
2.5	Assemblages et découpes	62
2.5.1	Présentation du système d'assemblage	62
2.5.2	Équarrissage des échantillons.....	64
2.5.3	Premier assemblage	65
2.5.4	Découpe des échantillons	68
2.5.5	Assemblage final	70
2.6	Présentation du protocole des tests mécaniques.....	72
CHAPITRE 3 RÉSULTATS OBTENUS ET ANALYSES		75
3.1	États de surface générés	75

3.1.1	Après les traitements mécaniques	75
3.1.2	Impact des traitements chimiques de surface	76
3.2	Qualité des procédés de métallisation	80
3.3	Étude de la résistance aux contraintes mécaniques	82
3.4	Échantillons avant le premier assemblage	86
3.4.1	La photolithographie et le dépôt d'étain pur	86
3.4.2	Le dépôt d'alliage d'étain sur le cuivre des plaques céramiques	94
3.5	Les assemblages et la découpe	96
3.5.1	Du premier assemblage à la découpe	96
3.5.2	L'assemblage final	100
3.5.3	Taux de réussite	104
3.6	Les dispositifs obtenus	105
3.6.1	Clichés des modules thermoélectriques	105
3.6.2	Tests et analyses de modules	107
CHAPITRE 4	DISCUSSION ET PERSPECTIVES	111
4.1	Analyse générale des étapes du processus	111
4.2	Les limites de cette méthode de fabrication	115
4.3	Améliorations proposées pour le procédé de fabrication	117
CONCLUSION	121	
BIBLIOGRAPHIE	124	
ANNEXES	128	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Comparaison entre différents substrats utilisées pour les plaques des modules thermoélectriques [SEM 2006].	20
Tableau 1.2 : Comparaison entre différents types de modules thermoélectriques [SEM 2006]....	22
Tableau 1.3 : Comparatif entre le sciage et le polissage [DEV 1992].	33
Tableau 1.4 : Comparaison entre les étapes de microfabrication d'un module thermoélectrique de Chen [CHE 2010] et du projet actuel.	41
Tableau 3.1 : Rugosité RMS mesurée sur une surface de 10 µm x 10 µm par AFM pour les 4 échantillons.....	80
Tableau 3.2 : Résultats des tests de tractions.	86
Tableau 3.3 : Caractéristiques des modules thermoélectriques testés (les différences sont indiquées en gras).....	107
Tableau 3.4 : Comparaison des modules pour le premier test.	108

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma explicatif de l'effet Seebeck.....	4
Figure 1.2 : Schéma explicatif de l'effet Peltier.....	5
Figure 1.3 : Figures de mérite de différents matériaux thermoélectriques [ROW 2006].....	7
Figure 1.4 : A) Vue schématique du circuit électrique formé par les thermocouples dans un module thermoélectrique, sans les plaques céramiques. B) Vue en coupe d'un module thermoélectrique et d'un thermocouple, constitué d'une patte d'alliage de type n et l'autre de type p.	9
Figure 1.5 : Variation de P_g/AN et de l'efficacité de conversion en fonction de la hauteur des pattes TE (en mm sur l'axe horizontal) [MIN 2006].	11
Figure 1.6 : Variation de la quantité de chaleur absorbée par unité de surface en fonction de la hauteur des pattes TE et de r ($r = \lambda / \lambda_c$) [MIN 2006].	12
Figure 1.7 : Exemples de MTE de différentes hauteurs de patte TE (de 1,5 à 0,2 mm de gauche à droite) et à simple (a) ou multi-étages (b, c et d) [SEM 2006].	13
Figure 1.8 : Performances pour différents modules thermoélectriques de refroidissement (TEC) multi-étages en fonction de la hauteur des pattes TE [SEM 2006].	14
Figure 1.9 : Exemple d'encapsulation de modules thermoélectriques pour des applications électro-optiques [SEM 2006].	15
Figure 1.10 : Distribution des contraintes de Von Mises dans un module thermoélectrique carré de 7 mm de côtés et soumis à une différence de température de 100 K [CLI 2009].	17
Figure 1.11 : Imagerie EDS d'une barrière à la diffusion en nickel, ayant subi un court recuit dû au brasage de l'alliage de soudure à 220°C pendant 1 min 40s. [LAN 2008].	19
Figure 1.12 : Étapes de fabrication conventionnelles d'un module thermoélectrique [TAK 2004].	22
Figure 1.13 : Pattes TE de 20 µm de hauteur, fabriquées en alliage $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ déposé par pulvérisation cathodique. Les électrodes sont en or et font 5 µm de hauteur [BOT 2004]....	25

Figure 1.14 : Pattes TE en $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ de 20 μm de hauteur et 60 μm de diamètre déposés par procédé LIGA sur un substrat en Si [SNY 2003].....	26
Figure 1.15 : Exemple de géométrie de module thermoélectrique planaire multi-étages [HWA 2009].....	27
Figure 1.16 : Exemple de procédé de fabrication de module thermoélectrique par approche <i>top-down</i> à base de Bi_2Te_3 [RUS 1997].	29
Figure 1.17 : Autre procédé de fabrication par approche <i>top-down</i> [KIS 1999].	30
Figure 1.18 : Illustration du principe de l'électropolissage [ELH 2005].	35
Figure 1.19 : Courbe courant-tension lors de l'électropolissage du type p [TEW 2001].	36
Figure 1.20 : Morphologie de la surface de nickel déposé anélectrolytiquement sur un substrat d'alumine avec comme pH de solution : (a) 3,9 ; (b) 4,0 ; (c) 5,2 ; (d) 6,0 [YOU 2001].....	38
Figure 2.1 : Schéma du procédé de fabrication utilisé lors de ce projet.	44
Figure 2.2 : Schéma de l'interconnexion électrique des pattes TE dans un module fini, avec le sens du courant électrique marqué par des flèches (bleue dans les pattes TE et rouge dans les contacts de cuivre) (tiré de [ROW 2006])......	45
Figure 2.3 : Illustration de la machine de découpe utilisée.	47
Figure 2.4 : Résultats après les étapes de : découpe (a), polissage fin (b) et polissage ultrafin (c). Le polissage ultrafin (c) laisse une rugosité de quelques μm . Le diamètre des échantillons est de 2,54 cm (1 pouce)......	49
Figure 2.5 : Schéma du montage d'électropolissage. L'échantillon est relié à la borne positive et est placé à égale distance (5cm) entre deux électrodes de nickel, qui sont reliées à la borne négative de la source de courant. Comme la vitesse de gravure dépend de la distance entre l'échantillon et les électrodes, le choix de travailler avec deux électrodes permet de graver les deux surfaces de manière uniforme. L'échantillon est entièrement immergé dans la solution électrolytique et est maintenu par le porte-échantillon.	50
Figure 2.6 : État de surface des échantillons après l'étape d'électropolissage pour le type p (a) et le type n (b). Il n'y a pas de trace du porte-échantillon car celui-ci a été conçu pour avoir un	

impact nul sur ces surfaces (tige d'acier courbée maintenant les échantillons sur leur tranche).....	51
Figure 2.7 : État de surface des échantillons après l'attaque chimique pour le type p (a) et le type n (b). Les traces du porte-échantillon se retrouvent en périphérie de la surface des échantillons. Les cadres superposés représentent la zone de travail (zone où le motif sera imprimé lors de la microfabrication).....	53
Figure 2.8 : État de surface des échantillons après le dépôt anélectrolytique de nickel pour le type p (a) et le type n (b).	55
Figure 2.9 : le masque utilisé lors de ce projet (a) et celui du projet précédent (b) [CHE 2010]. Les 17 carrés définiront la section des pattes TE sur un module de 6,6 mm de côté.....	56
Figure 2.10 : Résultats de la photolithographie sur les échantillons pour le type p (a) et le type n (b). L'impression du motif fait ressortir les futurs emplacements des pattes TE (carrés) où le nickel apparaît (couleur grise). Les marqueurs sont indiqués par des flèches. Les deux couches de résine sont visibles (couleur jaune) partout ailleurs sur la surface des échantillons. Une photo plus précise des futurs emplacements des pattes TE est montrée à la figure 3.8.	58
Figure 2.11 : Schéma du montage du plaquage électrolytique d'étain.	60
Figure 2.12 : Résultats du plaquage électrolytique d'étain sur les échantillons pour le type p (a) et le type n (b). L'étain apparaît blanc (carrés) et la résine est toujours de couleur jaune. Des clichés plus détaillés sont présentés aux figures 3.9 et 3.10.	60
Figure 2.13 : Comparaison entre des plaques d'alumine et les conducteurs de cuivre sans alliage (a), après le brasage d'alliage au fer à souder (b) et après le passage dans le système d'assemblage (c). Les plaques d'alumine font 6,6 mm de côtés, à comparer avec un échantillon d'alliage TE qui mesure 20 mm de côtés. Chaque disque d'alliage TE devra être associé à quatre plaques d'alumine. Une vue en coupe d'un contact de cuivre à travers les trois étapes est présenté à la figure 3.12.....	62
Figure 2.14 : système d'assemblage monté au complet (a), plaque supportant les plaques en alumine (b) et plaque supportant l'échantillon de matériau TE (c). Pour rappel, l'échantillon d'alliage TE dans (c) mesure 20 mm de côtés et chaque plaque d'alumine dans (b) a des	

côtés de 6,6 mm. Le système une fois monté (a) mesure une vingtaine de cm en hauteur (30 cm avec la vis verticale) et les plaques en acier inoxydable font $10 \times 10 \times 2 \text{ cm}^3$	63
Figure 2.15 : Échantillons d'alliage de tellurure de bismuth de type p (a) et n (b) après l'équarrissage. Les échantillons font 20 mm de côtés et ont des bords arrondis.	65
Figure 2.16 : Schéma du système et illustration du premier assemblage. La résine (en jaune, déposée sur l'échantillon TE) joue le rôle de séparateur. Les morceaux de caoutchouc sont situés entre le support des plaques céramiques et la vis centrale de maintien en hauteur.	66
Figure 2.17 : Exemple de résultat après le premier assemblage. La plaquette de matériau TE (milieu sur la photo) est soudée aux plaques céramiques (non visibles ici car en dessous de la plaquette TE) qui sont collées à la plaque en inox du système d'assemblage (visible en dessous de la plaquette de matériau TE).	67
Figure 2.18 : Schéma de la découpe après le premier assemblage sur une plaque céramique utilisée pour un alliage de type p.....	69
Figure 2.19 : Plaques céramiques avec pattes TE libérées juste après la découpe. La plaque en haut à gauche reprend de manière identique le motif du masque, les 17 pattes TE qui devaient être soudées l'on été sans qu'une patte ne se dessoude ou qu'un résidu reste. C'est par exemple le cas dans les autres plaques céramiques où on retrouve un ou deux résidus indésirables par plaque (montrés par des cercles).	70
Figure 2.20 : Schéma illustrant l'assemblage final.	71
Figure 2.21 : Exemple de module thermoélectrique produit. Les pattes TE sont soudées aux plaques céramiques de chaque côté et assurent l'interconnexion électrique de l'ensemble. On remarque une légère déformation des pattes TE. Ce phénomène sera traité plus en détails dans la partie 3.5.2.....	72
Figure 2.22 : Schéma du dispositif de test de traction mécanique [KAS 2012]. La partie de droite montre le système d'essai avec au centre un échantillon soudé à deux blocs de cuivre. La partie de gauche est un agrandissement de l'échantillon soudé entre deux blocs de cuivre, avec le matériau thermoélectrique, les couches de nickel de chaque côté et l'alliage de soudure au SnPb.....	74

Figure 3.1 : Clichés pris au microscope électronique à balayage en électrons secondaires de la surface des échantillons après l'électropolissage sur le type n (a) et le type p (c) et après l'attaque chimique sur le type n (b) et le type p (d) [KAS 2012].....	77
Figure 3.2 : Imagerie des surfaces des échantillons pris au microscope à force atomique après l'électropolissage sur le type n (a) et le type p (c) et l'attaque chimique sur le type n (b) et le type p (d) [KAS 2012].....	79
Figure 3.3 : Vue en coupe de l'interface entre l'alliage thermoélectrique de type n, le nickel et l'étain pur. Image obtenue par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés.....	81
Figure 3.4 : Deux types de rupture différents des échantillons (soudés en haut des blocs de cuivre) ; en profondeur dans le matériau thermoélectrique (a) et à l'interface avec le nickel (b). ..	83
Figure 3.5 : Distribution du nombre d'échantillons testés en fonction des valeurs de la résistance mécanique obtenues en MPa pour le type p (en haut) et le type n (en bas) [KAS 2012]. Les valeurs de résistance mécanique à la rupture indiquées en abscisses correspondent à la médiane de leur intervalle. Les résultats nommés « ECE » correspondent aux échantillons ayant seulement subi un électropolissage et ceux nommés « ECE + CE » à ceux ayant subi un électropolissage et une attaque chimique.	84
Figure 3.6 : Échantillon de matériau thermoélectrique après le premier assemblage, avec seulement une résine de type SPR220 (a) et deux résines : la sous-couche LOR5A et la résine photosensible de type SPR220 par dessus (b).	88
Figure 3.7 : Comparaison de l'étape de photolithographie et de dépôt électrolytique d'étain avec une résine (droite) et deux résines (gauche). L'étape choisie avec deux résines possède 2 fois plus d'étape que dans le cadre du projet précédent [CHE 2010] mais elle permet d'avoir un ensemble de résines (LOR5A et SPR 220-3) qui résistent à des températures de plus de 200 °C et une épaisseur suffisante pour recouvrir entièrement les plaquettes de matériau TE. ...	89
Figure 3.8 : Cliché pris au MEB en électrons secondaires d'une section de patte TE entourée de résine après la photolithographie. La taille initiale de cette section sur le masque est des 650	

μm. La photolithographie a agrandie la taille de cette section sur les plaquettes TE de quelques dizaines de μm.	90
Figure 3.9 : Cliché pris au MEB par électrons secondaires d'une section de patte TE avec une couche d'étain pur de 27 μm, entourée de résine. Là encore, la taille des sections est encore plus importante qu'après la photolithographie (autour de 700 μm sur certains côtés).	91
Figure 3.10 : Détail d'un coin de patte TE avec de l'étain pur déposé dessus. Image prise avec un MEB en électrons secondaires. La figure montre un profil assez droit, tant au niveau de l'angle que de la marche d'étain.	92
Figure 3.11 : Vue en coupe par MEB en électrons rétrodiffusés d'une zone à l'interface étain-résine. L'épaisseur mesurée est celle de la résine (non visible car isolante électrique). Les débris visibles en haut du cliché sont dus à la technique de préparation de l'échantillon.	93
Figure 3.12 : Vues en coupe prises au microscope électronique à balayage d'un contact de cuivre seul (a), après brasage (b) et à la fin de l'étape de compression dans le système d'assemblage en aluminium (c).	95
Figure 3.13 : Résultats obtenus après le premier assemblage (a), pendant la découpe (b et c) et en toute fin (d) sur un échantillon de type p. Comme expliqué dans la partie 2.5.4, il reste sur la photo (c) des résidus collés qui ont été enlevés par la suite afin de donner la retranscription parfaite du motif des pattes TE (d).	97
Figure 3.14 : Vue en coupe par MEB avec capteur d'électrons rétrodiffusés de la face non soudée aux plaques céramiques lors du premier assemblage. Bien que la rugosité sur de grandes distances de la couche d'étain semble importante, il n'y a pas de pertes majeurs de l'étain pur sur cette face de la plaquette TE.	98
Figure 3.15 : Cliché (vue de haut) pris au microscope électronique à balayage d'une partie de demi-module thermoélectrique. Il y a six emplacements de pattes TE dont seulement trois sont occupés (formes carrées) et trois sont libres (formes arrondies). La mise au point est faite sur les pattes TE.	99
Figure 3.16 : Photo de MTE prise au microscope optique lors de l'assemblage final, dans le système d'assemblage en acier inoxydable. Les pattes TE de type n n'ont aucun contact physique direct avec ceux de type p et toutes sont parfaitement alignées.	100

Figure 3.17 : Prises de vue en coupe de MTE fabriqués et agrandissement au microscope électronique des parties encadrées (pattes TE et contacts de cuivre plus visibles) pour un serrage de vis de maintien en hauteur acceptable (a), trop fort mais permettant au module de fonctionner (b) et trop fort et menant au bris du module (c).....	102
Figure 3.18 : Agrandissement (à droite) d'une zone de contact d'une patte TE (en médaillon en haut à gauche) et d'un contact de cuivre pour une patte TE fissurée mais laissant passer le courant électrique (partie d'un module fonctionnel)	103
Figure 3.19 : Résultats obtenus après la découpe précédent l'assemblage final pour le type p (a) et le type n (b). Il ne manque que deux pattes TE sur le type n dans le module en bas à droite.	104
Figure 3.20 : Photos prises des modules thermoélectriques fabriqués n'ayant pas subi de nettoyage (en haut) comparé à deux modules thermoélectriques commerciaux ayant subi un nettoyage (en bas) de dimensions et caractéristiques semblables à ceux produits au laboratoire de thermoélectricité de l'École Polytechnique de Montréal	106
Figure 3.21 : Courbe des résultats des tests de refroidissement en fonction du courant appliqué. La différence de température est mesurée entre la face chaude et la face froide du module thermoélectrique.....	109
Figure 3.22 : Courbe de puissance des modules en fonction du courant appliquéd	109
Figure 4.1 : Schéma des différentes zones affectées par la température de fonctionnement de l'EDM (de 8000°C à 12000°C) dans un matériau [ELH 2005].	119

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFM	Microscopie à force atomique
EDS	Analyse spectroscopique en rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
MTE	Module thermoélectrique
RMS	Moyenne quadratique de rugosité
TE	Thermoélectrique
α	Coefficient de Seebeck (V.K ⁻¹)
π	Coefficient de Peltier (V)
V	Tension électrique (V)
I	Courant électrique (A)
J	Densité de courant électrique (A.m ⁻²)
Q	Flux de chaleur ou flux thermique (J. cm ⁻² . s ⁻¹)
T	Température (K)
Z	Figure de mérite (K ⁻¹)
λ	Conductivité thermique (W. K ⁻¹ . m ⁻¹)
ρ	Résistivité électrique (Ω .m ⁻¹)
N	Nombre de thermocouples dans un module thermoélectrique
A	Aire des sections de pattes thermoélectriques (m ²)
P_g	Puissance générée par un module thermoélectrique générateur (W)
ϕ	Efficacité de conversion d'un module thermoélectrique générateur
η	Coefficient de performance d'un module thermoélectrique refroidisseur

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – La découpe et le polissage	128
ANNEXE 2 – L'électropolissage	130
ANNEXE 3 – L'attaque chimique	133
ANNEXE 4 – Le plaquage non-électrolytique de nickel	136
ANNEXE 5 – La photolithographie	139
ANNEXE 6 – Le plaquage électrolytique d'étain	142
ANNEXE 7 – La préparation des plaques céramiques	144
ANNEXE 8 – La première soudure	146
ANNEXE 9 – La découpe de module	149
ANNEXE 10 – L'assemblage final	151
ANNEXE 11 – Effect of Surface Preparation on Mechanical Properties of Ni Contacts on Polycrystalline $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ Alloys	153

INTRODUCTION

Les demandes d'énergies au XXI^{ème} siècle n'ont jamais été aussi importantes que par le passé. Les énergies fossiles restent encore les plus importantes parmi toutes les sources primaires de production d'énergie. Cependant, d'autres alternatives doivent être trouvées comme les énergies renouvelables, que ce soit l'éolien, hydroélectrique ou le solaire. Dans une autre mesure, les économies d'énergie peuvent faire baisser la consommation totale d'énergie dans le monde et ainsi diminuer l'empreinte environnementale humaine.

Diverses technologies sont à notre portée afin de pouvoir réaliser ces économies d'énergie. Parmi ces options, les phénomènes thermoélectriques (TE) permettent de convertir directement tout gradient de température en énergie électrique. Ces phénomènes pourraient donc être utilisés pour récolter de la chaleur perdue et la transformer directement en énergie électrique. Cependant l'efficacité de matériaux thermoélectriques reste encore relativement faible pour pouvoir espérer toutes applications systématiques à grande échelle.

Ces matériaux sont utilisés dans des dispositifs appelés modules thermoélectriques (MTE). Ils permettent soit de convertir de la chaleur reçue en énergie électrique, soit de générer une différence de température (donc un refroidissement) lorsqu'ils sont alimentés en électricité. Ces dispositifs sont constitués de plusieurs paires de pattes de matériaux TE de types p et n, reliées (la plupart du temps) en série électriquement mais thermiquement en parallèle. La quantité de pattes TE par unité de surface dans les modules thermoélectriques permet d'évaluer leur efficacité. Ainsi, plus un module thermoélectrique aura de pattes TE par cm² (tout en réduisant au maximum les distances entre les pattes) plus son efficacité va augmenter. De plus, le pouvoir refroidisseur est optimal pour des longueurs de pattes TE autour de 100 µm. Il est donc essentiel de veiller à trouver des façons de diminuer la taille des pattes TE et donc de miniaturiser les modules thermoélectriques.

La recherche et le développement dans le domaine des matériaux thermoélectriques est donc un enjeu crucial car il pourrait devenir à terme un allié de poids dans l'objectif d'atteindre des économies d'énergie substantielles afin de pouvoir s'affranchir de sources d'énergie polluante. Cette recherche s'oriente suivant deux axes principaux : le premier consiste à rechercher de nouveaux matériaux performants, tandis que le second s'axe sur la miniaturisation des modules thermoélectriques.

Si la recherche de matériaux performants a déjà montré des résultats intéressants ces dernières années, notamment avec les clathrathes et les skutterudites, leur utilisation reste du domaine de la recherche car leur prix est encore très élevé et les structures utilisées sont incompatibles avec les procédés de fabrication actuels [IVE 2000, GOL 2001].

C'est donc pour cette raison qu'il est encore judicieux de pousser la recherche dans le domaine de la miniaturisation de modules faits à partir de matériaux utilisés couramment dans l'industrie de la thermoélectricité. L'un de ces matériaux est constitué d'un alliage quaternaire polycristallin à base de tellurure de bismuth dont la formule générale est : $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$. Ces alliages, produits par mécanosynthèse et extrusion à chaud, possèdent des propriétés thermoélectriques supérieures aux nouveaux matériaux cités précédemment à la température ambiante et possèdent les meilleures propriétés mécaniques et résistent à des contraintes thermomécaniques plus intenses.

Les procédés de fabrication actuels des modules thermoélectriques ne sont quasiment pas automatisés et du fait de l'imprécision des méthodes de fabrication manuelles, ils n'autorisent pas la fabrication de modules ayant des épaisseurs inférieures à 200 µm. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux outils et procédés de fabrication pour automatiser la fabrication de modules thermoélectriques tout en leur assurant une miniaturisation qui permet d'intégrer le maximum de jonctions au sein d'un même module.

Le but de ce mémoire de maîtrise est de décrire des procédés adaptés à ces alliages polycristallins, allant vers cette automatisation et cette miniaturisation des MTE. Il sera notamment question de la préparation de la surface du matériau thermoélectrique utilisé, permettant une meilleure résistance aux contraintes thermomécaniques du module pendant son fonctionnement, ainsi que des contacts métalliques garantissant les connexions électriques sur les dispositifs.

Nous utiliserons plusieurs résultats de recherches précédentes, notamment deux projets menés au sein du Laboratoire de thermoélectricité de l'École Polytechnique de Montréal. Le premier concerne une étude sur les dépôts de contacts métalliques et les préparations de surface d'échantillons de matériaux TE produits par mécanosynthèse et extrusion à chaud, identiques à ceux utilisés dans ce projet [ROY 2007]. Le second concerne plus directement le cœur du sujet de

ce projet car il portait sur la création d'une suite d'étapes visant à fabriquer un MTE basé sur les mêmes matériaux TE cités précédemment [CHE 2010].

Dans le premier chapitre du document nous introduirons des notions élémentaires concernant la thermoélectricité, nécessaires à la compréhension de ce projet. Nous verrons notamment les équations de base régissant la thermoélectricité, comment se présente un module thermoélectrique et enfin les contraintes mécaniques à l'intérieur d'un module en fonctionnement. La revue de bibliographie s'attardera à regarder les différentes façons de créer des modules grâce à la microfabrication. Il sera également question de plusieurs points pratiques importants du processus de fabrication de modules thermoélectriques.

Le deuxième chapitre s'intéressera quant à lui au cœur du sujet c'est-à-dire la fabrication du module en lui-même. Il sera notamment question de la préparation de la surface de l'échantillon du matériau thermoélectrique utilisé, de la déposition de couches minces, notamment de nickel comme barrière de diffusion, de l'utilisation de la photolithographie pour y imprimer un motif bien défini, de la croissance d'étain pur et enfin d'assemblage et de découpe de demi module et de l'assemblage final pour obtenir en toute fin un module thermoélectrique.

Les troisième et quatrième chapitres porteront respectivement sur les résultats et leur analyse afin de voir l'exactitude et la précision du procédé utilisé. Il sera notamment question de tests électriques mais également de tests mécaniques pour vérifier si ces modules peuvent supporter les contraintes thermomécaniques engendrées durant leur utilisation. Enfin, nous discuterons des limites de ce procédé ainsi que des améliorations à apporter.

CHAPITRE 1 CONCEPTS ET APPLICATION DE LA THERMOÉLECTRICITÉ

1.1 Concepts généraux sur les modules thermoélectriques

1.1.1 Notions élémentaires de la thermoélectricité

Découverte dans la première moitié du XIX^{ème} siècle, la thermoélectricité est un phénomène physique qui fut analysé pour la première fois par Thomas J. Seebeck, qui s'aperçut qu'une force électromotrice pouvait être créée en chauffant une jonction de deux conducteurs électriques différents. Cet effet est appelé l'effet Seebeck et constitue le premier effet thermoélectrique observé dans l'histoire. Cette jonction de deux conducteurs est appelée thermocouple.

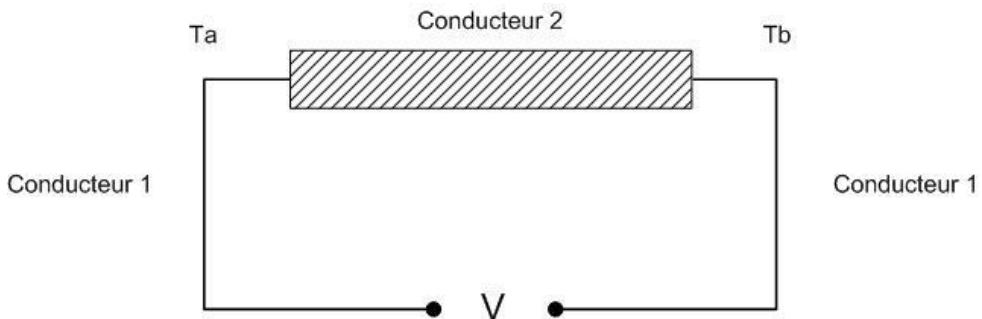


Figure 1.1 : Schéma explicatif de l'effet Seebeck.

On peut dès lors définir le coefficient de Seebeck noté α :

$$V = (\alpha_2 - \alpha_1)(T_a - T_b) = \alpha_{21} \Delta T \quad (\text{équation 1.1})$$

Le second effet thermoélectrique fut découvert par J. Peltier quelques années plus tard. Il s'aperçut que lorsqu'une même jonction est parcouru par un courant électrique, il se produit un réchauffement ou un refroidissement de cette jonction dépendamment du sens du courant appliqué. Cet effet est appelé l'effet Peltier et constitue le second effet thermoélectrique observé.

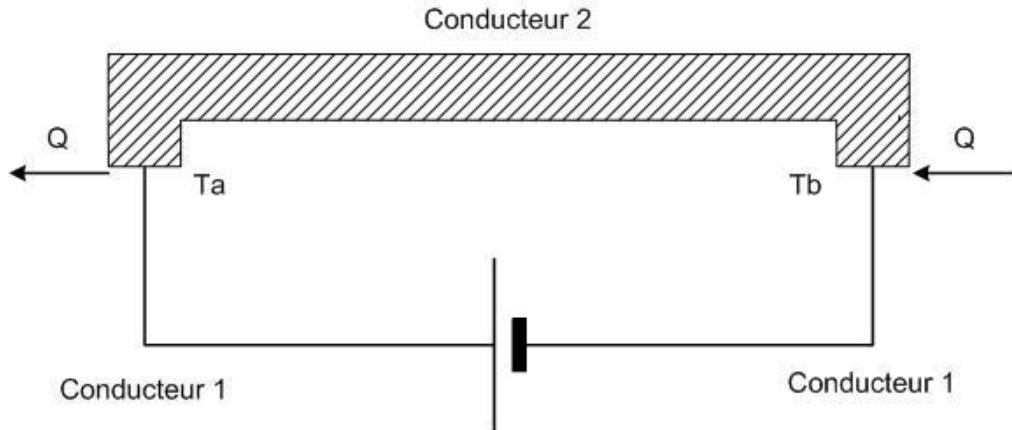


Figure 1.2 : Schéma explicatif de l'effet Peltier.

Si Q définit le flux de chaleur généré et J la densité de courant électrique circulant à travers le circuit, on peut définir le coefficient de Peltier pour chaque conducteur noté π :

$$Q = (\pi_1 - \pi_2) \times J = \pi_{12} \times J \quad (\text{équation 1.2})$$

Quelques années après la découverte de ces deux effets, W.Thomson (ou Lord Kelvin) permit de faire le lien entre ces deux coefficients en expliquant l'effet Thomson. Il explique que lorsqu'un conducteur homogène est utilisé, et qu'il est soumis à un gradient de température et à un courant électrique, il se produit un refroidissement ou un réchauffement. Cette découverte a permis de mettre en relation les coefficients de Seebeck et de Peltier par la relation :

$$\pi_{12} = \alpha_{12} T \quad (\text{équation 1.3})$$

De plus amples informations concernant ces trois effets peuvent être trouvées dans des ouvrages de référence sur la thermoélectricité [ASH 1976, GOL 2010, ROW 2006].

La caractérisation de la performance d'un matériau thermoélectrique ne s'arrête toutefois pas à la valeur du coefficient de Seebeck α , ce coefficient ayant été défini précédemment pour une jonction, il est toutefois possible de mesurer directement le coefficient de Seebeck comme une propriété intrinsèque au matériau [ASH 1976]. En effet, d'autres paramètres intrinsèques au matériau évalué doivent être pris en compte, comme ses conductivités thermique et électrique. La figure de mérite Z [GOL 2010, ROW 2006] a été introduite afin de prendre en compte ces autres

paramètres et se définit comme suit, où ρ et λ représentent respectivement la résistivité électrique et la conductivité thermique du matériau :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} \quad (\text{équation 1.4})$$

Toutefois, cette performance est exprimée généralement par la figure de mérite adimensionnelle ZT , où T est exprimée en degré Kelvin.

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} \times T \quad (\text{équation 1.5})$$

Les matériaux utilisés pour les domaines d'applications présentés dans la suite de ce mémoire ont un facteur de mérite adimensionnel ZT autour de 1.

On voit donc grâce à cette formule liant α , ρ et λ , que les meilleurs matériaux pour des applications thermoélectriques doivent avoir une faible conductivité thermique et une faible résistivité électrique afin de maximiser ZT . Les métaux se sont donc assez vite révélés de mauvais candidats pour augmenter la valeur de ZT . L'arrivée des semi-conducteurs dans la deuxième moitié du XX^{ième} siècle a radicalement transformé la recherche sur les matériaux thermoélectriques car il était enfin possible d'avoir des conductivités thermiques faibles et des conductivités électriques élevées au sein d'un même matériau.

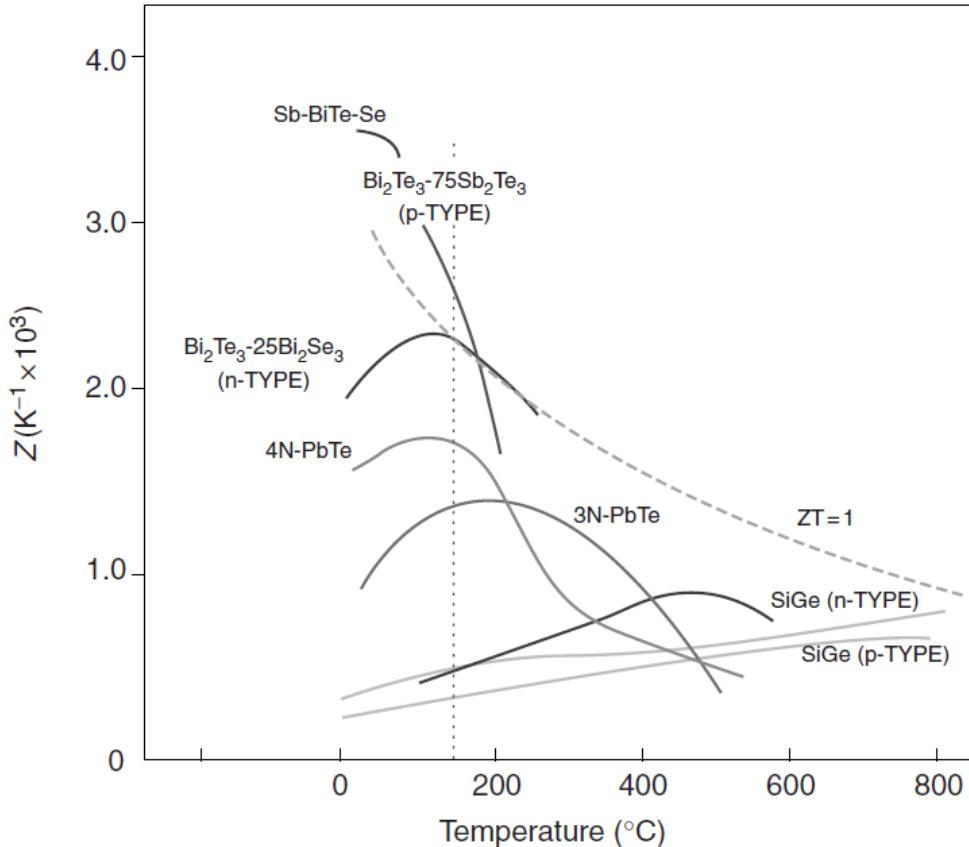


Figure 1.3 : Figures de mérite de différents matériaux thermoélectriques [ROW 2006].

De plus, il était devenu facile grâce au dopage d'obtenir des propriétés électriques différentes avec un seul matériau (dopage n et p). Les recherches se sont donc concentrées sur des alliages à base de tellure de bismuth, de silicium-germanium ou encore de tellure de plomb. D'autres matériaux ont été étudiés ou font encore l'objet de recherche à l'heure actuelle, toutefois, ces trois exemples d'alliages donnent parmi les meilleures performances dans leur gamme de température à l'heure actuelle (voir figure 1.3 [ROW 2006]).

Le matériau avec les meilleures performances autour de la température ambiante comme température de fonctionnement sont les alliages quaternaires à base de tellure, de bismuth, d'antimoine et de sélénium $(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3$. Ils sont donc aujourd'hui utilisés dans la plupart des applications thermoélectriques de refroidissement. Les recherches sur l'optimisation de la composition de ces alliages ont été faites à partir des années 1950 et de récentes études sur

l'amélioration des propriétés mécaniques de ces alliages ont permis d'améliorer la fiabilité des produits thermoélectriques fabriqués avec ces matériaux [VAS 2002].

1.1.2 Les modules thermoélectriques conventionnels et leurs applications

Pour pouvoir définir ce qu'est concrètement un module thermoélectrique, il faut revenir à l'élément de base que constitue le thermocouple. En effet, le thermocouple constitue l'élément fondamental d'un module à ceci près qu'un module thermoélectrique est un « circuit électrique » reliant plusieurs thermocouples. Ces thermocouples peuvent être reliés en série électriquement et en parallèle thermiquement (cas général). Toutefois, il se peut qu'ils n'obéissent pas à ce schéma et soient aussi reliés en parallèle électriquement et en série thermiquement. Il est important de noter que les matériaux assurant la liaison entre les différents thermocouples du module thermoélectrique soient de très bons conducteurs électriques afin de limiter au maximum l'effet joule qui parasite la performance du module. À cet effet, le matériau le plus couramment utilisé pour ce rôle est le cuivre.

Concrètement, un module thermoélectrique se présente géométriquement comme un assemblage en « serpent » de thermocouples pris en sandwich par deux plaques isolantes électriquement. Ces plaques jouent plus un rôle structurel dans la mesure où elles permettent de maintenir en place le circuit de thermocouples tout en évitant les courts-circuits. Idéalement, du fait qu'il y a des transferts de chaleur de part et d'autres des thermocouples, ces plaques doivent être conductrices de chaleur. Cependant, la plupart des modules commerciaux utilisent des plaques de céramiques (alumine en majorité) pour des raisons de simplicité et de coût. Bien qu'elles remplissent parfaitement leur rôle de support et d'isolant électrique, elles n'ont pas une conductivité thermique aussi élevée que les métaux. Certaines fois, ces plaques sont donc métallisées sur leur surface extérieure afin de mieux répartir la chaleur en surface et faciliter la jonction avec des puits ou des sources de chaleur.

La figure 1.4 donne un aperçu d'un module thermoélectrique [GOL 2010].

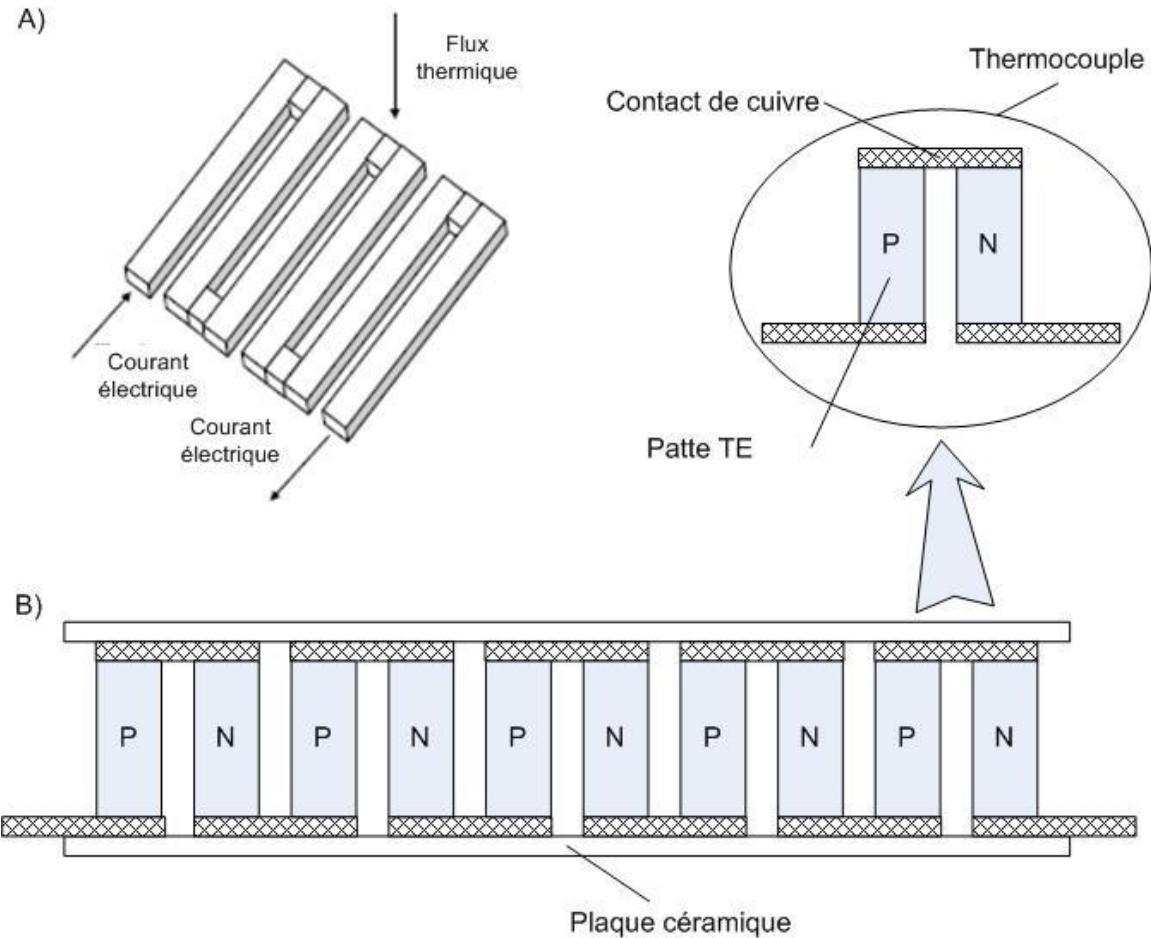


Figure 1.4 : A) Vue schématique du circuit électrique formé par les thermocouples dans un module thermoélectrique, sans les plaques céramiques. B) Vue en coupe d'un module thermoélectrique et d'un thermocouple, constitué d'une patte d'alliage de type n et l'autre de type p.

Les modules thermoélectriques, comme les thermocouples, peuvent être utilisés pour générer un courant électrique via un gradient de température ou créer des flux de chaleur (chauffage ou refroidissement) en fonction du sens du courant qui le traverse. Pour un module générateur, la puissance électrique générée par le module dépend de plusieurs facteurs comme le nombre de thermocouples N, la température des faces [froide (T_f) et chaude (T_c)], la section A des pattes TE et aussi des propriétés électriques et thermiques des pattes TE et des contacts utilisés pour relier les pattes TE aux plaques de cuivre. Pour ce faire, on définit plusieurs valeurs : l et l_c sont respectivement la longueur des pattes TE et l'épaisseur des contacts métalliques, ρ et ρ_c sont

la résistivité électrique du matériau thermoélectrique et des contacts métalliques, λ et λ_c sont les conductivités thermiques du matériau et des contacts. De plus, on définit n et r comme étant $n = 2 \rho_c / \rho$ et $r = \lambda / \lambda_c$.

On peut dès lors démontrer [ROW 1996] que la puissance générée par le module en circuit fermé s'exprime par :

$$P_g = \frac{\alpha^2}{2\rho} \frac{AN(T_c - T_f)^2}{(n+l)(1 + \frac{2rl_c}{l})^2} \quad (\text{équation 1.6})$$

On peut aussi montrer que l'efficacité de conversion ϕ (rapport de la puissance générée sur la quantité de chaleur absorbée) de ce module dépend du facteur de mérite Z :

$$Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{[(\rho_p \lambda_p)^{\frac{1}{2}} + (\rho_n \lambda_n)^{\frac{1}{2}}]^2} \quad (\text{équation 1.7})$$

et s'exprime comme :

$$\phi = \frac{\left(\frac{T_c - T_f}{T_c}\right)}{\left(1 + \frac{2rl_c}{l}\right)^2 \left[2 - \frac{1}{2} \left(\frac{T_c - T_f}{T_c}\right) + \left(\frac{4}{ZT_c}\right) \left(\frac{l+n}{l+2rl_c}\right)\right]} \quad (\text{équation 1.8})$$

Pour ce qui est d'un module refroidisseur (module à effet Peltier), on peut calculer de manière similaire deux grandeurs permettant de rendre compte de la performance de ce module en utilisant les mêmes notations et en introduisant la grandeur T_m comme étant la température moyenne dans le module, $T_m = (T_c + T_f)/2$, et $\Delta T_{max} = ZT_f^2/2$ comme étant la différence de température maximum quand la quantité de chaleur absorbée est nulle.

On exprime alors la quantité de chaleur absorbée par unité de surface (flux thermique) :

$$q = \frac{\lambda(\Delta T_{max} - \Delta T)}{l + 2rl_c + rl_c/\eta} \quad (\text{équation 1.9})$$

Où η est appelé le coefficient de performance (ratio de la quantité de chaleur absorbée sur la puissance électrique fournie au module) et s'écrit comme suit :

$$\eta = \frac{l}{l+2rl_c} \left(\frac{\frac{T_c - T_f}{T_c}}{\frac{\left(1 + \frac{zT_m l}{n+l}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{T_c}{T_f}}{\left(1 + \frac{zT_m l}{n+l}\right)^{\frac{1}{2}} + 1}} - \frac{rl_c}{l} \right) \quad (\text{équation 1.10})$$

Avec ces quatre équations on peut alors voir quels paramètres influencent les performances des deux types de modules (générateur et refroidisseur) et quels sont les voies à suivre pour maximiser ces performances.

En revenant sur l'expression de P_g , et en oubliant les valeurs liées au matériau et aux conditions externes (les propriétés intrinsèques et les températures des différentes faces), les facteurs géométriques sur lesquels il faut jouer pour une optimisation de sa valeur sont A , N , l et l_c . Si l'on garde la même dimension globale du module, on voit que diminuer la section A des pattes TE revient à augmenter le nombre de thermocouples N . Pour s'affranchir de cela, on introduit la puissance par unité de surface P_g/AN . Il reste donc l et l_c . Pour obtenir une maximisation de P_g/AN , on remarque [MIN 2006] que la hauteur des pattes TE doit être assez courte (voir figure 1.5).

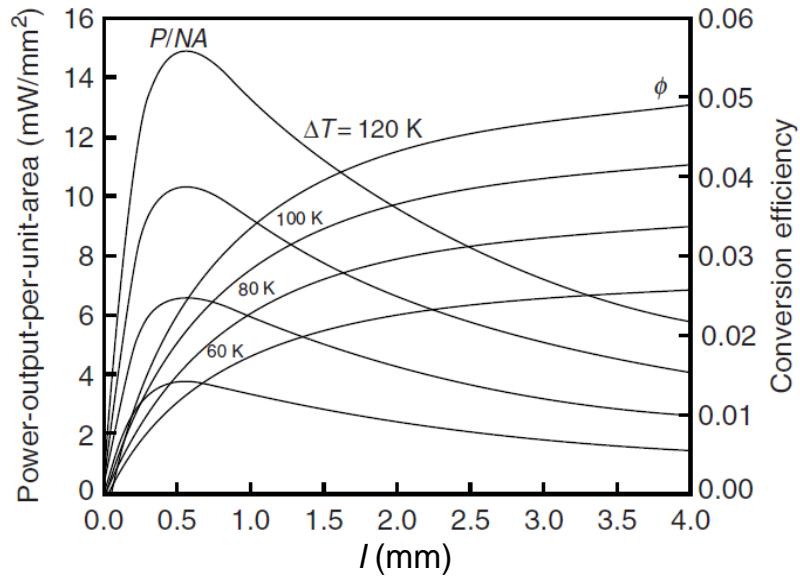


Figure 1.5 : Variation de P_g/AN et de l'efficacité de conversion en fonction de la hauteur des pattes TE (en mm sur l'axe horizontal) [MIN 2006].

Donc pour un module générateur, le maximum de puissance par unité de surface délivrée interviendra avec des pattes TE plus courtes. En revanche, suivant l'expression de ϕ , c'est le contraire et une meilleure efficacité de conversion sera obtenue avec des pattes TE plus longues. En regardant le comportement de l'efficacité de conversion pour des hauteurs de pattes TE de plus en plus grandes, on remarque une quasi-saturation. Ceci peut être expliqué en regardant l'équation 1.8 qui sous entend que pour des valeurs de hauteur l de pattes TE tendant vers l'infini, l'efficacité de conversion ne dépend plus que de la valeur des températures T_c , T_f et de Z (qui sont fixés dans la figure 1.5).

Pour ce qui est de la réfrigération, la quantité de chaleur absorbée dépend aussi d'une diminution de la hauteur des pattes TE et d'une maximisation de η . Or, des calculs donnent une augmentation de η pour des hauteurs de pattes des thermocouples élevées alors que la quantité de chaleur pompée augmente pour des hauteurs plus courtes [MIN 2006]. Il faut donc jouer sur d'autres paramètres comme les résistivités électrique et thermique des contacts qui deviennent de plus en plus importants au fur et à mesure que la hauteur des pattes diminue (voir figure 1.6).

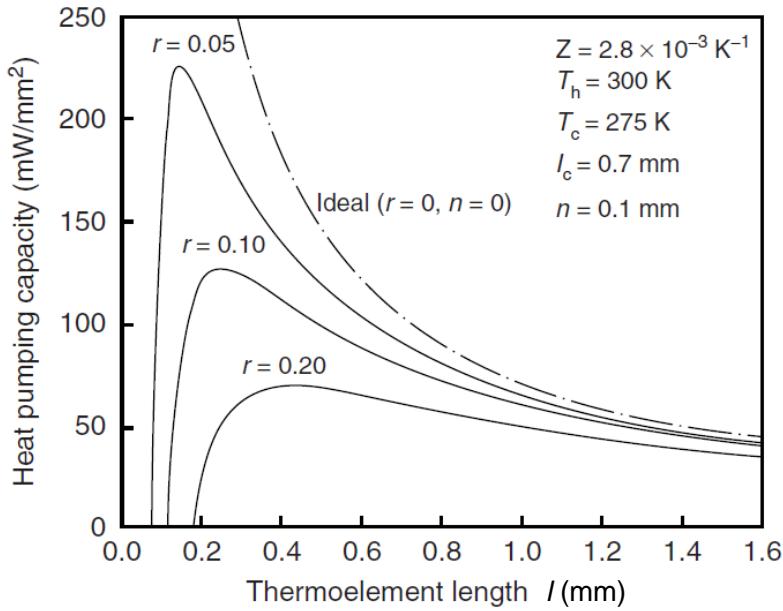


Figure 1.6 : Variation de la quantité de chaleur absorbée par unité de surface en fonction de la hauteur des pattes TE et de r ($r = \lambda / \lambda_c$) [MIN 2006].

Il est donc essentiel d'optimiser la résistance thermique et électrique des contacts quand on va vers de plus en plus petites dimensions de pattes TE. La figure 1.6 montre en outre une capacité de pompage de chaleur maximale pour une hauteur de pattes TE comprise entre 200 et 400 µm. Il s'agit donc d'une taille qu'il est possible d'atteindre avec des procédés de fabrication de modules traditionnels.

Au fil des années et en fonction des outils disponibles, les tailles des pattes TE ont atteint des valeurs jusqu'à 200 µm pour des modules de fabrication industrielle (voir figure 1.7). Le problème avec ces tailles est dû à la fragilité du matériau utilisé (tellurure de bismuth) qui empêche de miniaturiser encore plus avec ces techniques conventionnelles.



Figure 1.7 : Exemples de MTE de différentes hauteurs de patte TE (de 1,5 à 0,2 mm de gauche à droite) et à simple (a) ou multi-étages (b, c et d) [SEM 2006].

Il est à noter que la structure à plusieurs étages observée à la figure 1.7 est particulièrement utilisée dans le refroidissement de composé électro-optique comme des diodes, lasers, CCD ou des récepteurs infrarouges. Elle permet entre autre une meilleure dissipation de la chaleur évacuée par la face chaude par l'utilisation de plusieurs modules en cascades. L'élément à refroidir se trouve au sommet de la « pyramide » et le bas est relié à un puits thermique (voir figure 1.7).

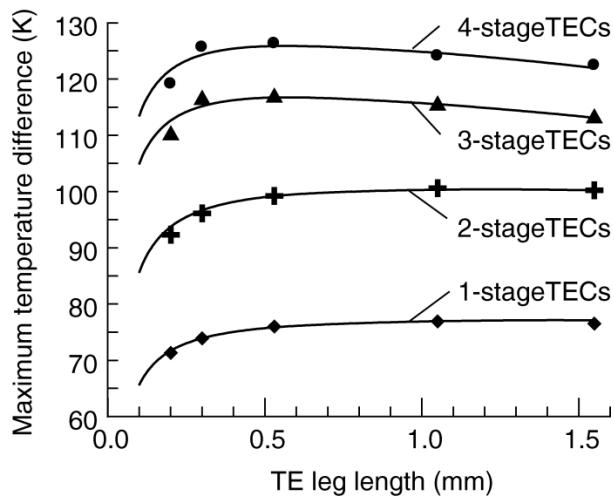


Figure 1.8 : Performances pour différents modules thermoélectriques de refroidissement (TEC) multi-étages en fonction de la hauteur des pattes TE [SEM 2006].

En effet, la température de fonctionnement des dispositifs électro-optiques a une grande influence sur leurs performances et dans la majeure partie des cas, un couplage avec un module à effet Peltier permet de maintenir une température constante permettant des performances optimales. Par exemple, la plage d'utilisation de ces éléments est située de manière large entre 140 et 310 K, ce qui rend un module thermoélectrique à base de tellure de bismuth tout à fait adéquat (voir figure 1.8). L'intégration de ces modules dans les pièces électro-optiques est schématisée dans la figure 1.9 et montre une encapsulation sous vide avec au sommet l'objet à refroidir et le puits de chaleur sur la face du bas. Les dimensions des faces chaudes et froides sont de l'ordre de quelques mm².

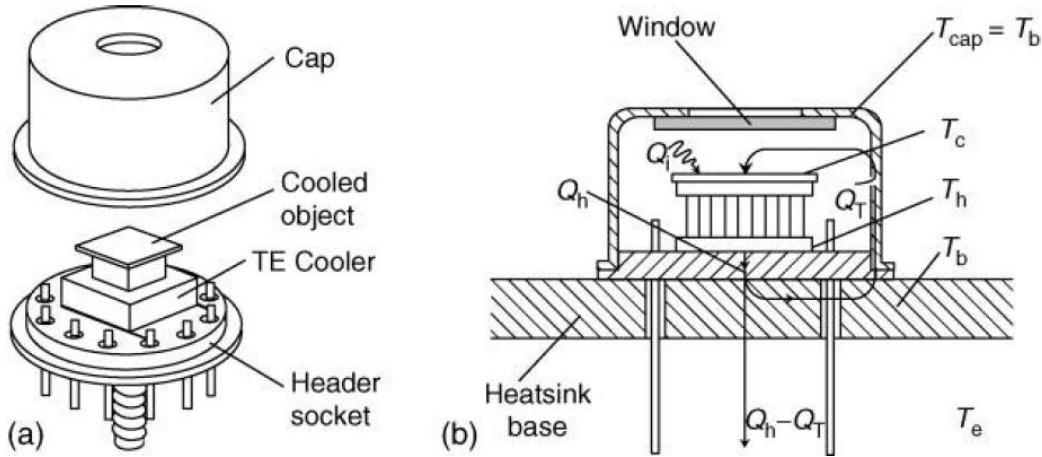


Figure 1.9 : Exemple d'encapsulation de modules thermoélectriques pour des applications électro-optiques [SEM 2006].

Les modules thermoélectriques sont utilisés dans ces applications car ils ne génèrent pas de vibrations et sont assez fiables, comparativement à des systèmes de réfrigération mécaniques.

Les modules générateurs sont très peu utilisés du fait qu'ils ne présentent pas des taux d'efficacité suffisants pour pouvoir concurrencer les convertisseurs d'énergie classiques. Ils sont cependant appliqués à des cas très particuliers où leurs autres atouts les rendent indispensables, notamment dans le cas de l'industrie spatiale pour des missions de longue distance. Leur fiabilité sur plusieurs dizaines d'années permet d'envoyer des sondes telles que Voyager 1 qui est désormais hors du système solaire et en service depuis plus de 30 ans.

1.1.3 Aspects technologiques importants sur les modules thermoélectriques

Il existe d'autres aspects concernant les modules thermoélectriques qui méritent d'être abordés plus en détails. Parmi ceux-ci, il faut souligner l'importance de la présence de contraintes thermomécaniques.

Un module thermoélectrique, qu'il soit à effet Seebeck ou Peltier, est constamment soumis à un gradient de température entre ses faces froide et chaude. Ce gradient peut aller jusqu'à environ 70 K dans le meilleur des cas pour un seul étage. Comme la longueur des pattes TE est souhaitée de plus en plus vers la centaine de μm pour de tels gradients de température, on

comprend que la question des contraintes thermomécaniques devient de plus en plus omniprésente dans les choix d'ingénierie de modules. De plus, un module contient plusieurs matériaux différents (cuivre, alumine, étain, tellurure de bismuth dans la majeure partie des cas) qu'il convient de choisir avec soin afin de minimiser les contraintes internes. En effet, de trop grands écarts entre les différents coefficients d'expansion thermique de ces matériaux causeraient de trop grandes contraintes susceptibles d'endommager voire de briser le module thermoélectrique.

Une récente étude [CLI 2009] fait état de simulations numériques afin de montrer les contraintes existantes dans un module thermoélectrique de petite dimension ($7 \times 7 \text{ mm}^2$) contenant 17 thermocouples (34 pattes TE). Les matériaux utilisés sont l'alumine pour les plaques céramiques, le cuivre pour les connecteurs électriques, un alliage étain antimoine pour l'alliage de soudure, un alliage quaternaire pour le matériau thermoélectrique de type n (bismuth, tellure, antimoine et sélénium) et un alliage ternaire (bismuth, tellure et antimoine) pour le type p. La face froide est fixée à 20°C et la différence de température appliquée est de 40 K, 70 K et 100 K. Tous les résultats de simulation sont donnés pour le régime permanent. La figure 1.10 montre la représentation des contraintes de Von Mises et la déformation (amplifiée) du module résultant de l'application de la différence de température de 100 K.

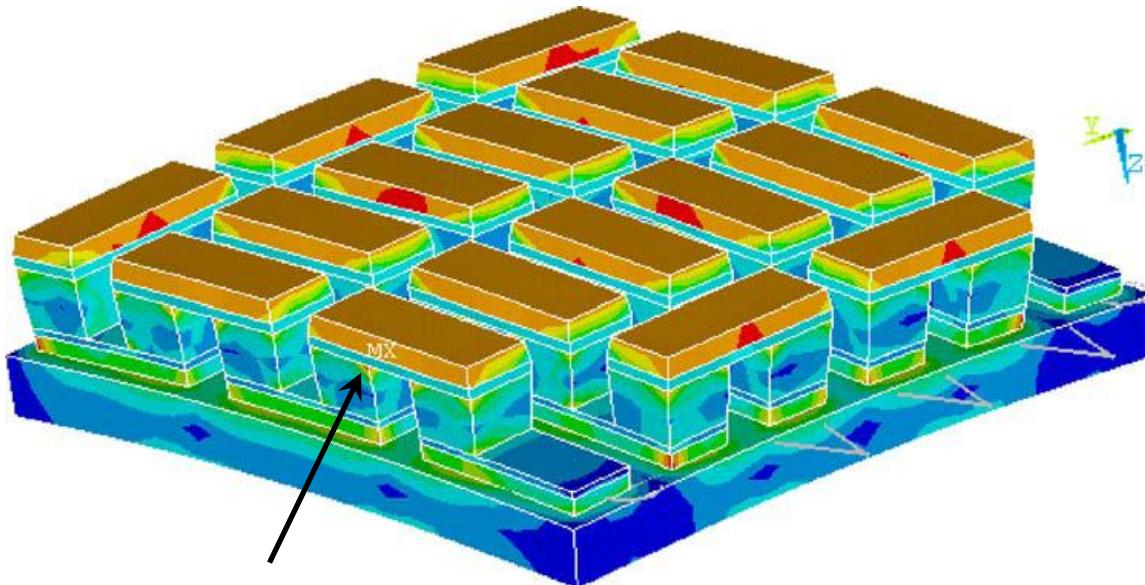


Figure 1.10 : Distribution des contraintes de Von Mises dans un module thermoélectrique carré de 7 mm de côtés et soumis à une différence de température de 100 K [CLI 2009].

Pour une différence de température de 100 K, la déformation calculée est de l'ordre de 2 μm entre le centre du module et les bords. La plaque céramique du haut est prise en considération dans le calcul bien qu'elle ne soit pas visible sur la figure 1.10. Les contraintes de Von Mises apparaissent dans un code de couleur allant du bleu foncé (contrainte minimale de 30 MPa) au rouge (contrainte maximale de 50 MPa). On remarque très nettement que les contraintes les plus importantes sont situées à l'interface entre les pattes TE et les contacts métalliques (contrainte maximale notée *MX* et indiquée par une flèche sur la figure).

La valeur des contraintes de Von Mises dépend des paramètres appliqués. Ainsi, les modules avec des pattes TE plus longues (1 mm) génèrent des contraintes maximales plus faibles que lorsque ces pattes TE mesurent 500 μm ou 250 μm . Les contraintes maximales sont également différentes en fonction du gradient de température appliqué, augmentant avec ce dernier.

Dans des conditions réalistes d'utilisation d'un module à effet Peltier d'un seul étage (ΔT de 70 K) avec des pattes TE en dessous de 1mm de longueur, la valeur maximale de la contrainte de Von Mises obtenue est autour de 40 MPa. Cette valeur est importante à retenir car elle définira la limite maximale de contrainte au dessus de laquelle on dépasse la résistance mécanique de

l'alliage thermoélectrique et la contrainte de cohésion entre les pattes TE et les conducteurs de cuivre.

Ces contacts métalliques sont un véritable défi pour toute fabrication de modules thermoélectriques. Il faut se souvenir que le lien entre les pattes TE et les contacts de cuivre constituant le circuit électrique est fait (la plupart du temps) par un alliage à base d'étain. Le plus commun est le SnSb (95/5) mais l'alliage PbSn (40/60) peut aussi être utilisé, quoique la présence de plomb est bannie par plusieurs législations internationales. Dans tous les cas, l'étain, dont le point de fusion est situé autour de 230°C, pose problème pour deux raisons.

La première est que l'étain ne mouille pas sur les alliages de tellurure de bismuth, ce qui rend impossible toute liaison électrique entre la patte TE et le cuivre. Deuxièmement, l'étain diffuse dans les alliages de tellurure de bismuth, ce qui a pour effet de dégrader les performances du matériau thermoélectrique. Il faut donc trouver une solution à ces deux problèmes, tout en gardant les alliages à base d'étain pour leur bas point de fusion et leur facilité d'utilisation.

La solution utilisée depuis de nombreuses années est d'adoindre une couche mince de nickel entre la patte TE et l'alliage de soudure. Cette méthode permet de remplir les deux objectifs, à savoir empêcher l'interdiffusion d'autres éléments dans le matériau thermoélectrique et assurer un bon mouillage de part et d'autre. En effet, le nickel se dépose facilement sur le tellurure de bismuth et offre un bon mouillage pour l'alliage à base d'étain. La figure 1.11 montre une analyse spectroscopique en rayons X (EDS) couplée à une image en microscopie électronique à balayage (MEB) de cette interface Bi₂Te₃-Ni-SnBi [LAN 2008].

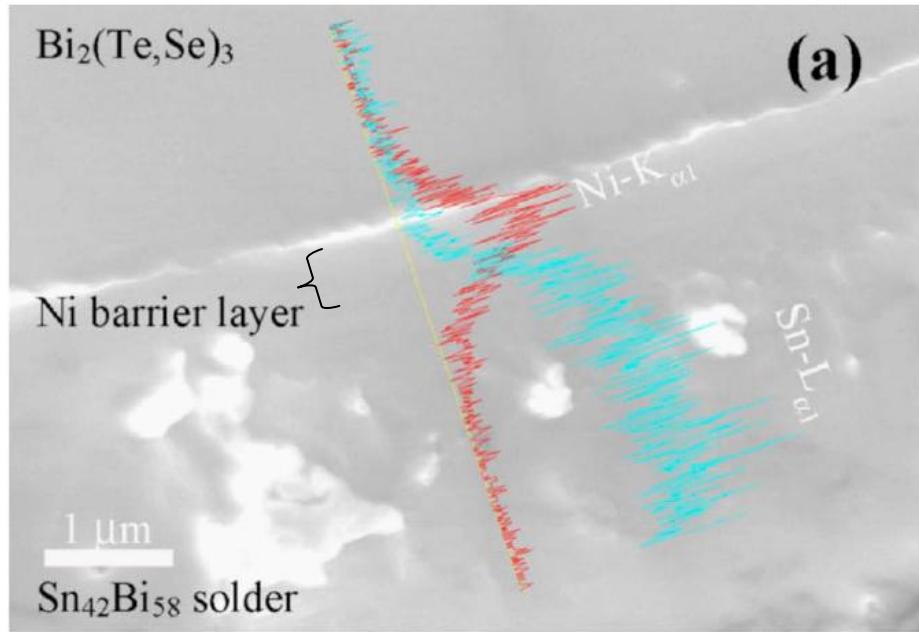


Figure 1.11 : Imagerie EDS d'une barrière à la diffusion en nickel, ayant subi un court recuit dû au brasage de l'alliage de soudure à 220°C pendant 1 min 40s. [LAN 2008].

L'image EDS montre bien que le nickel agit comme barrière efficace en ne permettant pas la diffusion de l'étain dans l'alliage thermoélectrique, même après un court recuit de 1 minute 40s à 220°C. Les différents critères de dépôt (type, durée,...) pour une barrière à la diffusion optimale seront explicités dans la partie 1.3.3.

Enfin, il faut cependant souligner que cette solution n'est pas une solution miracle car elle nécessite une meilleure préparation de surface de l'alliage thermoélectrique pour assurer un bon ancrage mécanique et une résistivité des contacts la plus faible possible. Ces traitements, qui peuvent être mécaniques, chimiques ou électrochimiques, sont explicités dans les parties 1.3.1 et 1.3.2.

Un dernier aspect important qu'il convient d'aborder concerne les transferts thermiques ayant lieu entre les deux faces chaude et froide du module. Afin d'assurer qu'il y ait le moins possible de conduction de chaleur parasites entre ces deux faces, celles-ci doivent être le plus possible isolées thermiquement l'une de l'autre. Si les matériaux thermoélectriques possèdent une résistivité thermique importante (plus élevée que la silice dans le cas du tellurure de bismuth), il est normal de trouver entre les pattes TE le meilleur isolant possible : l'air ou le vide dans

certains cas. Ajouter un matériau même très peu conducteur thermiquement entre les pattes TE pour jouer un rôle de support structurel reviendrait inévitablement à diminuer les performances du module thermoélectrique ainsi fabriqué.

Cependant, il est possible de modifier les matériaux qui jouent le rôle de support mécanique, les plaques céramiques. Il a été dit précédemment que l'alumine est le matériau le plus couramment utilisé pour ce rôle. Cependant, sa forte résistivité thermique l'empêche de bien drainer la chaleur et de l'évacuer facilement, ce qui limite les performances des modules. D'autres solutions existent, comme celles entre autres réunies dans le tableau 1.1 [SEM 2006].

Tableau 1.1 : Comparaison entre différents substrats utilisées pour les plaques des modules thermoélectriques [SEM 2006].

Paramètre	Matériau du substrat			
	Diamant	AlN, BeO	Silicium	Alumine
Resistance thermique minimale du côté chaud (K.cm²/W)	0,0016	0,026	0,033	0,095
Hauteur minimale des pattes TE (µm)	13	18	21	42
Pouvoir de refroidissement maximum absolu (W/cm²)	347	280	248	130
Différence de température maximale avec une charge thermique nulle (K)	23	23	23	22

On voit donc que d'autres options sont envisageables, comme l'AlN, le BeO, le silicium ou encore le diamant. On notera cependant une petite réserve pour ce dernier qui ne devrait être utilisé que pour des cas très spéciaux, à cause de son coût et de sa difficile intégration aux systèmes de production actuels.

L'AIN est de plus en plus utilisé dans des applications de refroidissement qui nécessitent de meilleures capacités de refroidissement pour des petites tailles de modules. Le silicium (non dopé) quant à lui pourrait être facilement intégré à des systèmes incluant des procédés de microfabrication étant donné qu'il est à la base de toute l'industrie des semi-conducteurs. Cependant, le silicium pur possède une résistivité électrique assez faible par rapport aux autres substrats mentionnés (10^2 contre plus de 10^{14} Ω.cm) ce qui pourrait poser des problèmes d'isolation électrique. Il suffirait alors de faire croître une couche de SiO₂ (résistivité électrique

d'environ 10^{14} $\Omega \cdot \text{cm}$) sur ce substrat de silicium pour régler ce problème. Pour des modules conventionnels, tout type de substrat suffit à avoir des performances acceptables mais dès lors que l'on s'approche de petites dimensions, l'alumine est à éviter pour offrir les meilleures performances possibles.

On peut donc penser que la miniaturisation des modules thermoélectriques permettrait d'aller chercher des performances intéressantes.

1.2 Microfabrication de modules thermoélectriques

1.2.1 Les micromodules thermoélectriques

Comme il a été vu dans la première partie, la réduction de la longueur des pattes TE est cruciale pour que les modules thermoélectriques améliorent leurs performances en refroidissement. La taille optimale a été calculée entre 50 et 200 μm [SEM 2006]. Si les modules conventionnels arrivent à des tailles de pattes TE de 200 μm au minimum, on se rend compte qu'il faut chercher d'autres façons de fabriquer des modules thermoélectriques avec des dimensions plus petites. Le tableau 1.2 [SEM 2006] résume les différentes propriétés des modules thermoélectriques en fonction de la longueur des pattes TE.

Tableau 1.2 : Comparaison entre différents types de modules thermoélectriques [SEM 2006].

Longueur des pattes TE (μm)	< 10	10-60	60-100	100-200	200-300	> 300
Technologie disponible	Couches minces	Couches épaisses	Indisponible		Conventionnelle (Bulk)	
Substrats recommandés	Diamant	Diamant, AlN			AlN	AlN, Al_2O_3
ΔT_{\max} (K)	< 20	20 - 55	55 - 65	65 - 70	> 70	
q_{\max} (W/cm ²)	< 300	330 - 200	200 - 140	140 - 80	80 - 50	< 50
Possibilité d'avoir de hautes performances pour du refroidissement	Impossible	Région de détérioration des performances	Potentiellement possible		Possible	

Différentes technologies peuvent être utilisées pour parvenir à des dimensions optimales. Si la technologie de fabrication conventionnelle convient pour des tailles de pattes TE jusqu'à 200 μm , elle n'est pas adaptée lorsque cette taille passe en dessous de quelques centaines de μm . En effet, comme montrée sur la figure 1.12 [TAK 2004], cette méthode implique beaucoup de manipulations manuelles (placement des pattes TE et soudure sur les électrodes) et n'est donc pas possible lorsque les pattes de matériau thermoélectrique sont très petites.

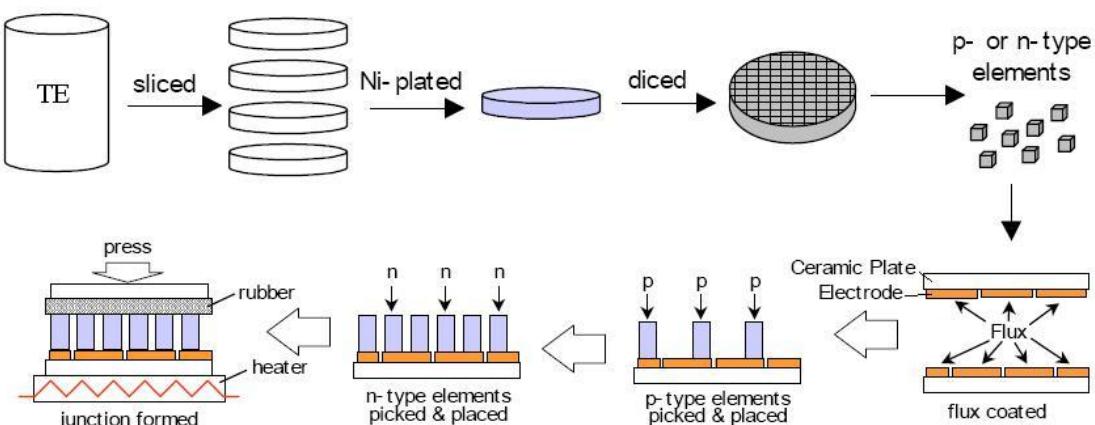


Figure 1.12 : Étapes de fabrication conventionnelles d'un module thermoélectrique [TAK 2004].

Pour obtenir des modules thermoélectriques dont les épaisseurs de pattes sont en dessous de la centaine de μm , il faut recourir à des techniques de microfabrication. Il en existe principalement deux, qui seront vues dans le chapitre suivant, et qui permettent d'avoir des longueurs de pattes TE inférieures ou égales à $60 \mu\text{m}$. Il s'agit de méthodes de croissance ou de dépôt de couches minces (jusqu'à $10 \mu\text{m}$) ou de couches épaisses (entre 10 et $60 \mu\text{m}$) de matériau thermoélectrique.

L'atteinte de ces dimensions permet d'avoir des capacités d'absorption de chaleur élevée mais des gradients de température faibles, ce qui limite leurs performances. Un compromis pourrait être trouvé en fabriquant des micromodules thermoélectriques ayant des tailles de pattes TE compris entre 60 et $200 \mu\text{m}$. Cependant, à l'heure actuelle, il n'existe pas de technologie disponible permettant ceci, l'approche conventionnelle étant trop imprécise et les méthodes par dépôt et croissance de couches minces et épaisses n'étant pas adaptées.

On remarque donc qu'il reste un pan entier de catégorie de modules thermoélectriques qui ne peut pas être produit aujourd'hui, faute de technologie adéquate. La recherche actuelle se concentre donc sur de nouvelles façons de concevoir ces modules en adoptant plusieurs approches :

- La première se caractérise par l'utilisation d'éléments de fabrication conventionnelle en les améliorant avec des techniques nouvelles (micro-usinage,...). Elle reprend la transformation du matériau thermoélectrique massif et est limitée par la précision des méthodes de coupe et d'assemblage de ces pièces, et par la fragilité du matériau thermoélectrique utilisé. Cette approche est qualifiée comme étant du « haut vers le bas » (Top-down en anglais).
- La seconde approche emprunte toutes ses techniques de fabrication à l'univers de la microélectronique (microfabrication) : croissance de couches minces ou épaisses de matériau thermoélectrique sur des motifs définis par photolithographie et gravure de matériau indésirable. Les limitations qui y sont rattachées proviennent de la plus faible performance d'un matériau thermoélectrique issue de dépôt ou de croissance par rapport à un matériau massif [KIM 2000, TAK 2008]. Cette approche est donc définie comme étant du « bas vers le haut » (Bottom-up).

Il existe à notre disposition deux méthodes de fabrication qui tendent toutes les deux, de manière opposées, vers la faisabilité de micromodules dont la taille des pattes TE est située entre 60 et 200 µm. Ces méthodes, outre la possibilité de diminuer les tailles de pattes TE, permettent aussi d'augmenter l'automatisation de la fabrication, de diminuer les sections de pattes et de minimiser les espaces vides entre les pattes TE. Toutefois, dans les deux cas, il faut se rappeler que la diminution de la longueur des pattes TE rend encore plus important la diminution de la valeur de la résistance (thermique et électrique) des contacts. Si la résistivité de contact typique pour un module conventionnel est de l'ordre de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, la diviser par dix permettrait pour des modules avec des pattes TE entre 25 et 60 µm de générer des différences de température maximum acceptables (60K) et des capacités de pompage de chaleur deux fois plus élevées qu'actuellement [SEM 2006].

1.2.2 L'approche « Bottom-up »

Plusieurs groupes de recherche ont déjà réalisé des modules grâce à des méthodes de microfabrication. De toute cette bibliographie, nous en retiendrons trois qui résument bien les grands axes pris par cette voie. Dans cette approche, deux types de croissance de matériaux thermoélectriques sont utilisés, à savoir la croissance par procédés physico-chimiques (MOCVD, PLD,...) ou par procédés électrochimiques. Dans le premier cas, la machinerie complexe, le coût élevé et la précision obtenue tendent à cantonner ces procédés à la fabrication de couches minces (jusqu'à 10 µm). Les procédés électrochimiques sont plus largement utilisés pour des couches épaisses (entre 10 et 60 µm) du fait de leurs coûts d'utilisation plus faibles et de leur rapidité bien que la précision du contrôle de la hauteur des couches minces obtenues soit moins bonne.

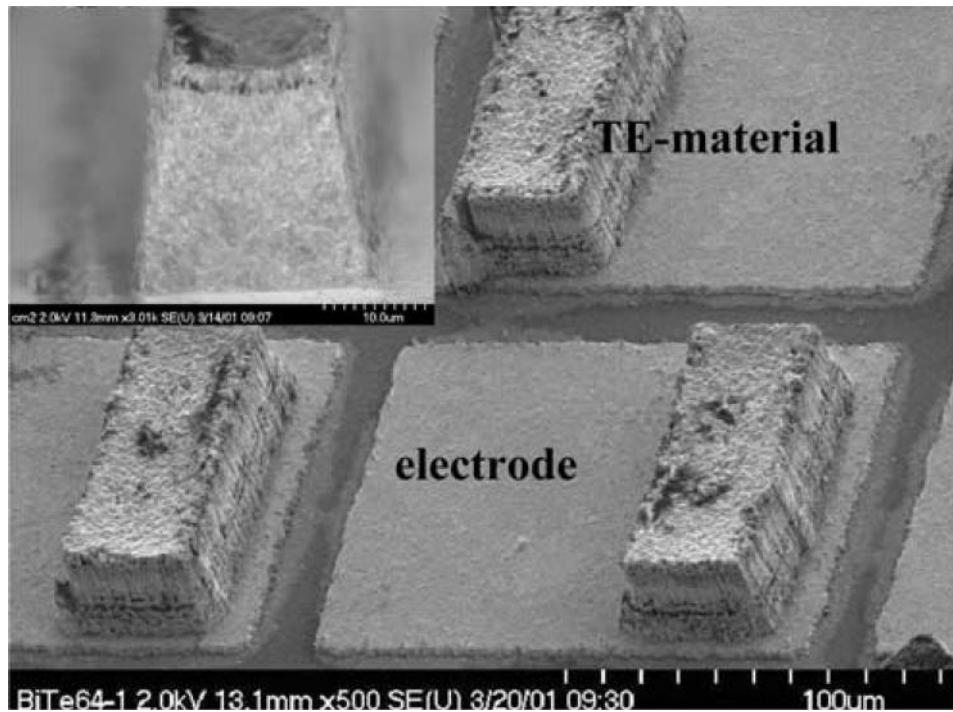


Figure 1.13 : Pattes TE de 20 μm de hauteur, fabriquées en alliage $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ déposé par pulvérisation cathodique. Les électrodes sont en or et font 5 μm de hauteur [BOT 2004].

La figure 1.13 montre un exemple de fabrication de couches minces thermoélectriques par des procédés physico-chimiques (ici par pulvérisation cathodique). Le cliché pris au MEB montre quatre pattes de matériaux thermoélectriques (dont une vue rapprochée) et les électrodes assurant la connexion électrique.

Dans un article plus récent [BOT 2005], ces mêmes modules ont été faits avec 140 paires de pattes de 10 μm de long et des substrats en silicium. Les résultats, bien qu'en retrait par rapport aux modules conventionnels étaient encourageants. La différence de température générée était de 48 K maximum mais la capacité de pompage de chaleur avoisinait les 100 W/cm² (pour un MTE conventionnel, ces valeurs maximales sont de 70 K et 50 W/cm²). Le point intéressant dans ce format de module est le court temps de réponse (100 ms) du fait de la petite taille des pattes TE. Cependant, le prix de fabrication unitaire élevé (près de 100\$) limite l'utilisation de ce genre de modules.

C'est pour cette raison que d'autres procédés de dépôt ont été envisagés comme l'électrochimie. Snyder et al. [SNY 2003] ont créé des modules thermoélectriques grâce à ce

procédé. L'électrochimie a été utilisée dans le cadre d'un processus LIGA (acronyme allemand pour *Lithography, electroplating and moulding*) qui permet d'obtenir des hauts facteurs de forme. Le module thermoélectrique est ainsi constitué de 126 paires p-n mesurant 20 µm de haut pour 60 µm de diamètre. La figure 1.14 montre plusieurs paires p-n sans connecteurs au dessus et de formes différentes entre les pattes p et n, et le module dans sa totalité.

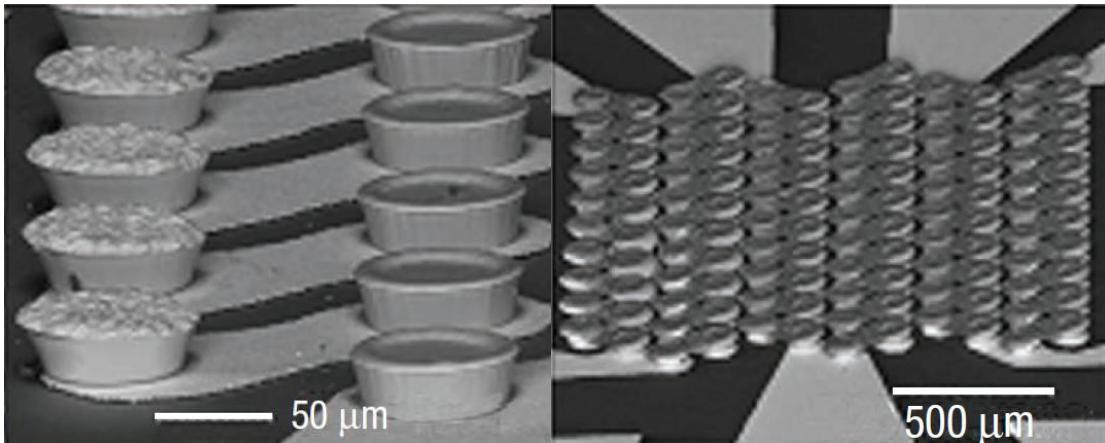


Figure 1.14 : Pattes TE en $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ de 20 µm de hauteur et 60 µm de diamètre déposés par procédé LIGA sur un substrat en Si [SNY 2003].

L'alliage TE $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ déposé par électrodéposition à partir d'acide nitrique, possède un coefficient de Seebeck inférieur de plus de 50% par rapport à un matériau thermoélectrique massif produit de manière conventionnelle. Il en résulte des performances en dessous de celles de modules conventionnels. En effet, le module ainsi produit par le procédé LIGA permet un refroidissement moyen d'environ 2 K et une capacité de pompage de la chaleur de 7 W/cm², ce qui est très loin des valeurs obtenues par des modules thermoélectriques fabriqués de manière conventionnelle (70 K et 50 W/cm²). Cependant et comme pour le précédent exemple, la petite taille des pattes TE et du micromodule lui-même permet d'avoir des temps de réponse plus courts (quelques centaines de ms) et autorise une meilleure intégration pour quelques applications de refroidissement, comme des détecteurs infrarouges par exemple [SNY 2003].

Aplanir des modules thermoélectriques permet donc une meilleure intégration de ces derniers dans des composants microélectronique, de fait de leur fabrication à partir de technologies compatibles avec le silicium. Cependant, cet aplatissement sous-entend une

difficulté à obtenir des modules multi-étages efficaces, pourtant largement utilisés dans des applications optoélectroniques. Pour remédier à ce problème, des recherches ont été effectuées [YAN 2004, HWA 2009] et nous retiendrons ici un exemple de simulation de module multi-étage planaire [HWA 2009] car il permet de visualiser les avancées en termes de géométries nouvelles pour les MTE utilisant cette approche.

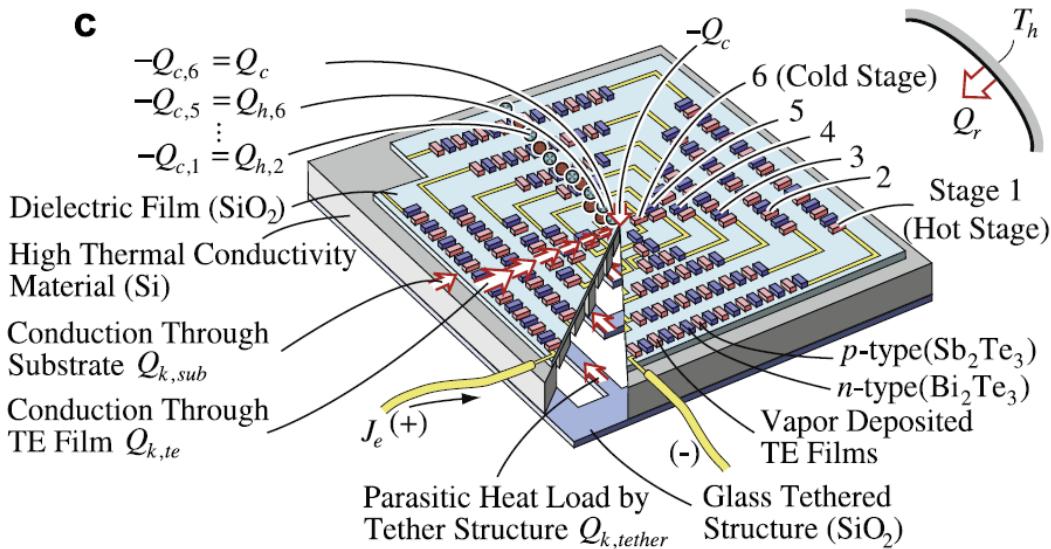


Figure 1.15 : Exemple de géométrie de module thermoélectrique planaire multi-étages [HWA 2009].

Cette étude en simulation prédit un refroidissement maximum de 51 K pour une puissance de 61 mW, ce qui en fait une alternative intéressante face aux modules conventionnels car très peu consommatrice d'énergie. Cependant, ces résultats restent à valider par la fabrication d'un module réel. On voit cependant que des modules thermoélectriques planaires permettent de nombreuses possibilités comme également une « pixellisation » des thermocouples [GON 2008], une « clusterisation » [HUA 2008] ou encore l'utilisation de substrats souples, à base de polymères [BUC 2008, GON 2010, CAR 2010].

Bien que l'approche *bottom-up* apporte beaucoup de possibilités dans la fabrication de modules thermoélectriques, son principal défaut réside dans le fait que les matériaux thermoélectriques produits à l'échelle industrielle avec des techniques de dépôts suivant cette

approche, sont moins performants que les matériaux massifs correspondants. Il est donc intéressant de voir quelles sont les possibilités que peuvent apporter l'autre approche, *top-down*.

1.2.3 L'approche « Top-down »

Il est intéressant de noter que malgré la possibilité d'avoir de bonnes performances, cette approche n'est pas vraiment à l'heure actuelle privilégiée par les groupes de recherche dans le monde. En effet, il faut remonter au courant de la décennie 1990 – 2000 pour pouvoir trouver de réelles avancées dans cette approche, même si la littérature la concernant n'est pas très foisonnante.

Nous retiendrons deux exemples pour illustrer ces avancées. La première [RUS 1997] propose de joindre une succession de plaquettes de matériaux thermoélectriques à base de Bi_2Te_3 collées entre elles par une colle époxy. La figure 1.16 résume ce procédé de fabrication à travers les étapes a, b, d, e et f. Ce nouveau matériau « sandwich » (a) est alors coupé une première fois (b) pour former une nouvelle plaquette dont l'épaisseur est définie en fonction de l'épaisseur de la coupe voulue. Une fois que plusieurs gaufres sont fabriquées de cette manière, un autre collage avec de l'époxy permet de créer un autre assemblage de matériau périodique alternant type p et type n (d).

La découpe effectuée alors (e) permettra de définir la longueur des pattes TE et cet assemblage sera relié électriquement pour formé un module thermoélectrique (f). Afin de bien connecter les bons éléments entre eux, un processus incluant la photolithographie UV, l'évaporation et le dépôt de nickel suivi de l'or est effectué sur les deux faces des pattes TE formées. Un substrat en BeO est alors adjoint des deux côtés du module. Ce matériau est choisi pour son excellente conductivité thermique et son isolation électrique.

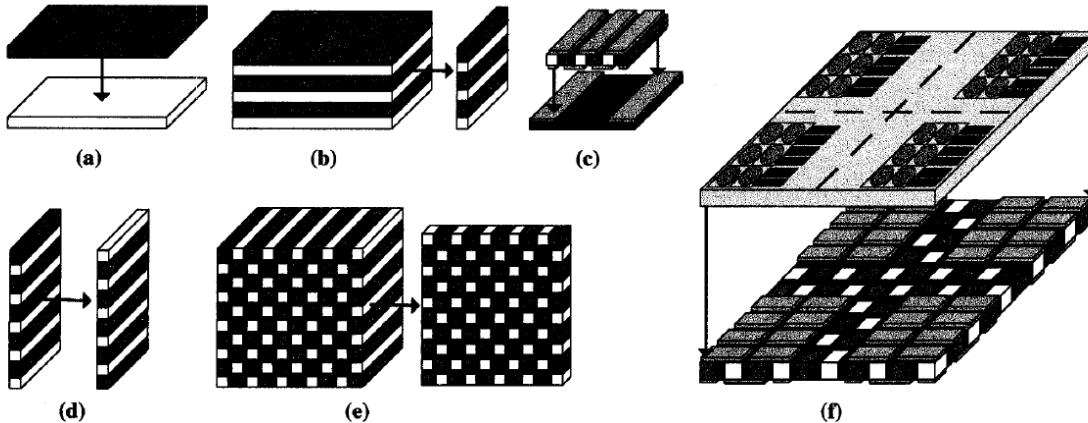


Figure 1.16 : Exemple de procédé de fabrication de module thermoélectrique par approche *top-down* à base de Bi_2Te_3 [RUS 1997].

Les résultats obtenus ne sont pas conformes aux attentes prévues. En effet, une différence de température maximum de 10 K a été atteinte pour un prototype de 6 barres (c dans la figure 1.16) alors que les simulations en annonçaient 44 K. On peut supposer un problème de contact électrique, comme expliqué dans l'article, pour comprendre cette faible performance. Cependant, on peut aussi se demander si l'époxy utilisé ne vient pas jouer un rôle en augmentant la conductivité thermique dans le module par rapport à un module où les pattes TE sont séparées par de l'air.

Le second exemple [KIS 1999] a été développé dans le cadre d'un projet de micromodule thermoélectrique générateur pour une montre bracelet. L'intérêt du procédé de fabrication utilisé est de vouloir le plus possible correspondre à l'architecture des modules conventionnels (air ou vide entre les pattes TE, ratio section/longueur des pattes TE,...) ce qui permet de mieux comparer cette nouvelle technique face à des données existantes. Ces étapes sont illustrées dans la figure 1.17.

Le principe de fabrication est de développer par photolithographie un motif sur le matériau thermoélectrique massif (p et n séparément) afin de faire croître par électrodéposition les contacts en nickel pour les souder ensuite sur les électrodes déposées sur un substrat de silicium. Après un premier assemblage et une découpe du matériau non-désiré, un deuxième assemblage vient souder les parties p et n du module afin de compléter la fabrication.

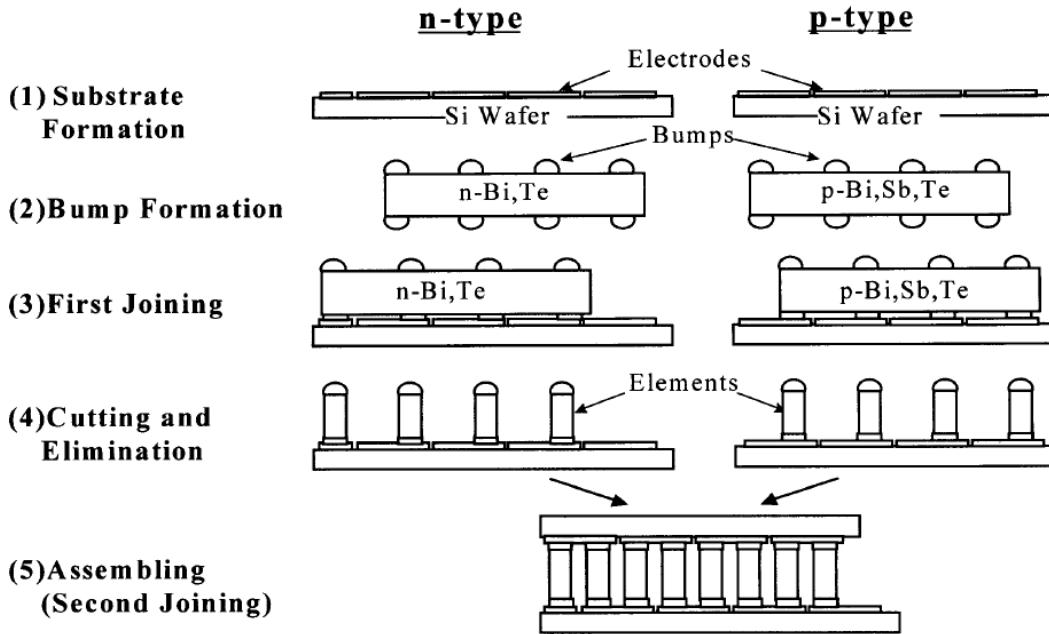


Figure 1.17 : Autre procédé de fabrication par approche *top-down* [KIS 1999].

L'épaisseur des gaufres de matériau thermoélectrique, définissant la longueur des pattes TE est de 300 ou 600 µm. Pour 300 µm, la différence de température maximale obtenue entre les deux faces est de 56 K contre 62 K pour 600 µm. Ces valeurs sont proches des valeurs maximales obtenues sur les meilleurs modules conventionnels (70 K) et en sont probablement plus faibles en raison de la résistance élevée des modules obtenus (plus de 100 Ω pour certains). Cela a pour effet d'augmenter encore plus l'effet joule, qui est néfaste aux bonnes performances des modules refroidisseurs, car cela génère une chaleur parasite au sein des pattes TE.

Ces modules ont été faits comme générateurs d'énergie de telle sorte qu'aucune donnée n'est disponible sur la quantité de chaleur maximum absorbée. Les sections des pattes TE ont été diminuées jusqu'à 80 µm de côtés, ce qui indique que cette méthode permet d'arriver à des dimensions compatibles avec une miniaturisation plus poussée encore (longueur des pattes TE sous les 300 µm).

Cette approche présente beaucoup d'intérêt en termes de performances car elle utilise des matériaux massifs présentant les meilleures performances encore à l'heure actuelle. De plus, elle permet une miniaturisation acceptable, une simplicité et un coût de fabrication unitaire intéressant

(estimé à une dizaine de dollars). C'est cette approche qui a été choisie au laboratoire de thermoélectricité de l'École Polytechnique lors d'une recherche précédente [CHE 2010] et qui sera utilisée dans le cadre de ce projet de maîtrise.

1.3 Revue de littérature sur les étapes du projet

1.3.1 Les traitements mécaniques dans le matériau

Les premières étapes dans le processus de fabrication d'un module thermoélectrique avec une approche descendante (top-down) sont la découpe et la préparation de surface du matériau brut.

Il faut donc choisir des techniques de découpes et de préparations de surface en fonctions de plusieurs facteurs : dureté du matériau de la scie, vitesse de coupe, rugosité et faiblesses mécaniques engendrées dans le matériau. De plus amples précisions sur le choix de ces paramètres sont apportées dans plusieurs ouvrages, notamment dans le livre de DeVries [DEV 1992] et dans le mémoire de maîtrise cité précédemment [CHE 2010].

Nous pouvons nous baser sur ces facteurs pour établir le choix des traitements mécaniques appliqués au matériau thermoélectrique brut. Par exemple, le fait que le produit d'extrusion soit sous la forme d'une tige et que des rondelles de ce matériau doivent former des gaufres (comme indiqué sur la figure 1.12) élimine d'emblée les techniques de forage et de fraisage. La découpe par sciage reste donc la plus simple et efficace pour cette opération.

Le choix se porte ensuite sur le type de matériau de la scie qu'il est important de ne pas sous-estimer. En effet, tous les matériaux n'ont pas les mêmes caractéristiques en termes de conduction de chaleur et de vitesse de coupe. Ainsi, les alliages à base de tellurure de bismuth sont très fragiles et ont une dureté faible (autour de 2 sur l'échelle Mohs). Il n'est donc pas nécessaire de recourir à des matériaux très durs comme le diamant ou le nitride de bore pour la découpe, de l'acier ferait parfaitement l'affaire. Toutefois, comme indiqué dans l'ouvrage de Rai [RAI 1997], la conductivité thermique du diamant est plus de 26 fois plus élevée que celle de l'acier à température ambiante. Cela permet donc d'évacuer entre 80 et 90 % de la chaleur générée par la coupe très rapidement. Ce facteur est très important car le tellurure de bismuth est

extrudé à des températures assez faibles (autour de 500°C) ce qui implique qu'une augmentation de température due à la friction pourrait facilement générer de l'expansion thermique voire mener à la rupture ou peut être même la fusion du matériau. Le choix du diamant ou de tout autre matériau similaire comme matériau de découpe semble donc s'imposer.

Il reste encore à déterminer le fluide choisi pour le procédé de sciage. Là encore, le facteur le plus important à considérer est l'évacuation de la chaleur provoquée par friction. Le livre de DeVries [DEV 1992] répond à cette question en mentionnant que l'eau est utilisée pour des applications à vitesse normale. Le fluide agit principalement comme refroidissant, et des émulsions à base d'eau pour prévenir la formation de rouille sont la plupart du temps utilisées. Toutefois, le sciage de tellurure de bismuth ne force pas à de telles précautions couramment utilisés pour des aciers : l'eau distillée reste donc le premier choix pour évacuer la chaleur et jouer le rôle de lubrifiant.

La découpe par sciage n'est pas le seul traitement mécanique nécessaire sur le matériau thermoélectrique. En effet, un sciage laisse quelques inconvénients comme des débris sur la surface, une couche interne affectée mécaniquement et une microstructure de surface déformée avec une rugosité importante jusqu'à 2 µm [DEV 1992]. Pour enlever les débris de matériau à la surface, et diminuer la rugosité en dessous du µm, le polissage est la technique la plus adaptée.

Lors du polissage de la surface d'un matériau, il y a de la friction entre la surface à polir et l'abrasif utilisé. Le polissage n'est donc pas exempt de désavantages et génère lui aussi des défauts (débris, microstructure, couche affectée mécaniquement). Toutefois, ces défauts sont en général minimes par rapport à ce que génère le sciage, et plus l'abrasif est fin, moins les défauts seront importants. Il est donc recommandé d'effectuer plusieurs étapes de polissage successives avec des abrasifs de plus en plus fins.

Comme dans le cas de la découpe par sciage, l'eau apparaît comme le fluide le plus adapté pour ce traitement. Il faut adapter certains autres paramètres au matériau traité, notamment la force appliquée lors du polissage. Le tableau 1.3 dresse un comparatif entre le sciage et le polissage [DEV 1992].

Tableau 1.3 : Comparatif entre le sciage et le polissage [DEV 1992].

Paramètre	Sciage	Polissage
Énergie spécifique (J/mm ³)	1 à 2	2 à 10
Tolérance (μm)	100 à 1000	10 à 100
Rugosité de la surface RMS (μm)	1 à 2	0.1 à 0.2
Taille des fragments résiduels (μm)	100 à 1000	10 à 100
Vitesse (m/s)	0.5 à 5.0	5.0 à 50

1.3.2 Les traitements chimiques des surfaces

L'étape du polissage laisse des défauts et des débris de plusieurs dizaines de microns à la surface du matériau, ce qui demande un autre type de traitement afin de rendre aux échantillons une surface plane (rugosité maximum de 1 μm), et surtout, débarrassée de résidus. Cette étape ne doit donc pas être un traitement mécanique, qui implique un contact avec la surface. La méthode choisie est une succession d'électropolissages et d'attaques chimiques.

Cette méthode est directement tirée de travaux antérieurs menés sur des matériaux thermoélectriques par Ilzycer [ILZ 1980] et améliorée par les travaux de Tewari [TEW 2001] et de Chen [CHE 2010].

Lors de ses expériences, Ilzycer utilisait une succession d'électropolissage de tellure de bismuth et une attaque chimique de plusieurs bains consécutifs dans des acides (nitrique HNO_3 , chlorhydrique HCl , sulfurique H_2SO_4 et acétique CH_3COOH). La solution utilisée pour l'électropolissage était constituée de soude (NaOH) et d'acide tartrique. Pour l'attaque chimique, le premier bain était constitué d'un mélange d'eau régale, d'acides nitrique et chlorhydrique ($\text{HNO}_3\text{-HCl}$ 1 : 1) suivi par un bain d'acide sulfurique pur et enfin d'un bain d'acide acétique pur. Un rinçage à l'eau distillée venait terminer le processus. Le rôle de chaque acide est défini comme suit : l'acide nitrique est un agent oxydant qui vient réagir avec le bismuth, l'acide chlorhydrique forme des complexes avec le tellure et le sélénium en solution, l'acide sulfurique vient dissoudre les oxydes de tellure et de sélénium ainsi que les sels de bismuth et d'antimoine formés par l'eau régale et l'acide acétique vient finalement dissoudre les complexes formés par

l'acide sulfurique [ILZ 1980]. Cette succession d'étapes est donc primordiale pour laisser une surface propre et non oxydée, favorable au dépôt de contacts métalliques.

Dans son mémoire, Chen [CHE 2010] utilise une variante plus complexe de l'attaque chimique avec une succession de trois bains à l'eau régale (3 : 1 - 1 : 1 - 1 : 3) ce qui porte le total à sept bains (le dernier étant l'eau distillée).

Comme le mentionne Ilzycer, l'attaque chimique seule ne permet pas d'enlever beaucoup de matériau endommagé par les traitements mécaniques précédents (5 µm enlevé contre une couche endommagée estimée supérieure à 10 µm). Il est donc important de trouver un processus qui enlève rapidement et de manière uniforme une grande couche de matériau thermoélectrique affecté mécaniquement. Ce rôle est rempli par l'étape d'électropolissage.

Comme l'indique El-Hofy dans son livre [ELH 2005], l'électropolissage est l'inverse du plaquage électrolytique, les anodes et cathodes étant inversées. Ainsi, le matériau à enlever se trouve sur l'échantillon qui sert d'anode et la cathode est en général une plaque de métal (ici du nickel). Comme c'est un processus électrochimique, le potentiel de gravure dépend grandement de la distance entre l'anode et la cathode. Ainsi, les régions situés sur le matériau thermoélectrique rapprochées de la cathode seront gravés plus rapidement que les zones éloignées ce qui laissera un fini poli et plat (figure 1.18). Le taux de gravure augmente en fonction de l'intensité du courant.

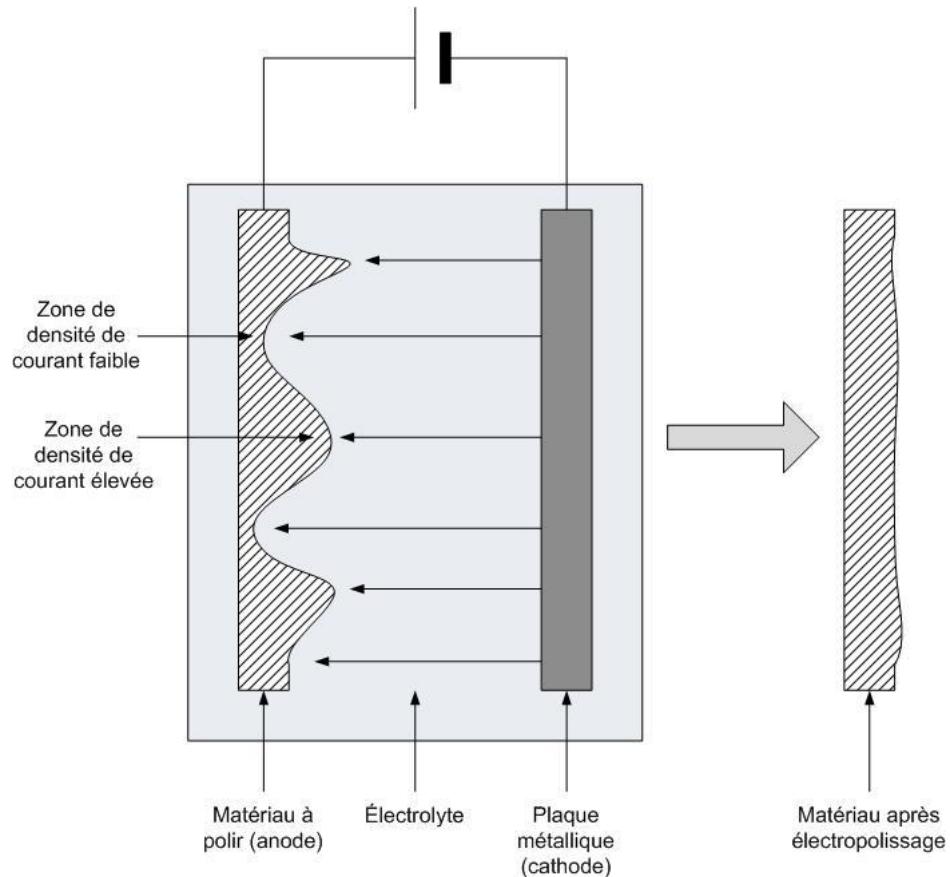


Figure 1.18 : Illustration du principe de l'électropolissage [ELH 2005].

Tewari [TEW 2001] suggère deux solutions pour le matériau de type p et de type n. Pour les deux types, elles contiennent de l'acide tartrique, du glycérol et de l'eau distillée. Pour le type n, il recommande de la soude (NaOH) et pour le type p de la potasse (KOH). Cette différence est due au sélénium présent uniquement dans le type n et qui forme un oxyde avec le sodium uniquement. La glycérine est ici utilisée comme régulateur de l'attaque anodique et du polissage, du fait de sa plus faible conductivité électrique. Pour connaître la densité de courant à appliquer, la courbe courant-tension obtenue lors de l'électropolissage du type p est donnée en exemple (courant mesuré, tension fixée). Les phases de polissage sont situées à CD et EF, tel qu'indiqué sur la Figure 1.19.

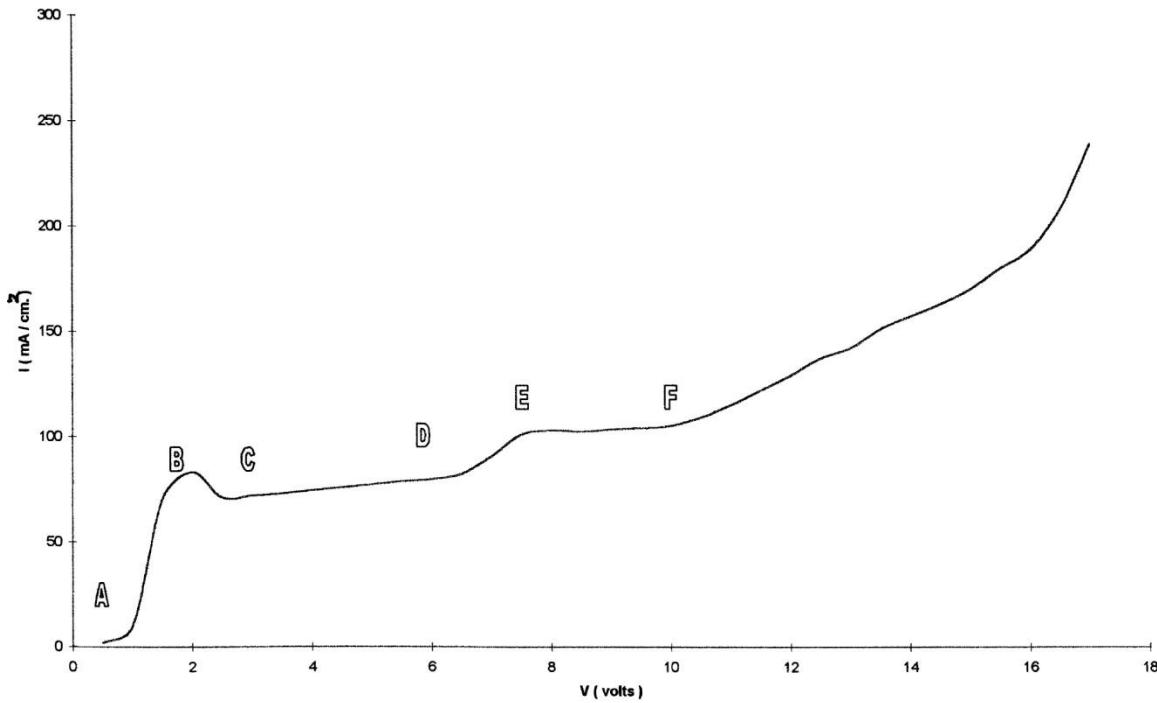


Figure 1.19 : Courbe courant-tension lors de l'électropolissage du type p [TEW 2001].

Cette méthode permet donc d'enlever plus facilement des couches de matériau endommagé mécaniquement que l'attaque chimique. Cependant, l'attaque chimique vient ici jouer le rôle d'ultime préparation de surface avec métallisation des contacts car elle permet, tout en gardant une surface plane (rugosité RMS < 1 μm) de générer une rugosité (supérieure à 200 nm) propice à l'ancrage mécanique de ces couches minces déposées par la suite.

1.3.3 Métallisation des contacts et brasage

Comme expliqué à la partie 1.1.3, l'utilisation d'alliages à base d'étain est récurrente dans la fabrication de modules thermoélectriques. Ces alliages permettent d'assurer l'interconnexion électrique entre les pattes TE et les contacts de cuivre et sont faciles à employer avec des points de fusion assez bas (inférieur à 240°C). Toutefois, leurs deux problèmes qui persistent sont une mouillabilité inexistant sur tellurure de bismuth et une diffusion d'étain dans ces alliages, réduisant ainsi les propriétés thermoélectriques.

Pour contrecarrer ces obstacles, on vient déposer une barrière à la diffusion, la plupart du temps composée d'une couche mince des 3 à 5 µm de nickel pur. Pour ce faire, il existe plusieurs méthodes mais les deux plus adaptées sont les plaquages électrolytique et anélectrolytique de nickel.

Si le premier type de plaque implique une électrodéposition de nickel, le second nécessite seulement l'utilisation d'un catalyseur. Le plaqueage électrolytique est très fiable, rapide et donne de bons résultats. Toutefois, comme l'indique plusieurs sources [ROY 2007 et VAS 2006], la technique anélectrolytique possède ses propres avantages à savoir un ancrage mécanique des couches déposées accru pour des résistivités électriques comparables. C'est cette dernière qui sera privilégiée pour la suite de ce projet, du fait de sa simplicité et des propriétés mécaniques des couches déposées supérieures au plaqueage électrolytique, pour des résistivités électriques semblables.

Le plaqueage anélectrolytique demande une immersion dans un électrolyte contenant du nickel en solution et porté à des températures proches du point d'ébullition. Le début de la réaction de dépôt est amorcé par un catalyseur solide, touchant la surface des échantillons à plaquer.

Une fois la réaction enclenchée, le catalyseur est enlevé de la solution d'électrolyte et le dépôt continue de se faire. Il est important de garder une température identique ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) tout au long du processus, sans quoi les différences de morphologies de la couche déposée, dépendantes de la température de la solution, risquent de nuire à l'homogénéité de la microstructure de la couche mince déposée.

Il existe d'autres paramètres de contrôle de la réaction, comme notamment le pH de la solution de dépôt (voir figure 1.20).

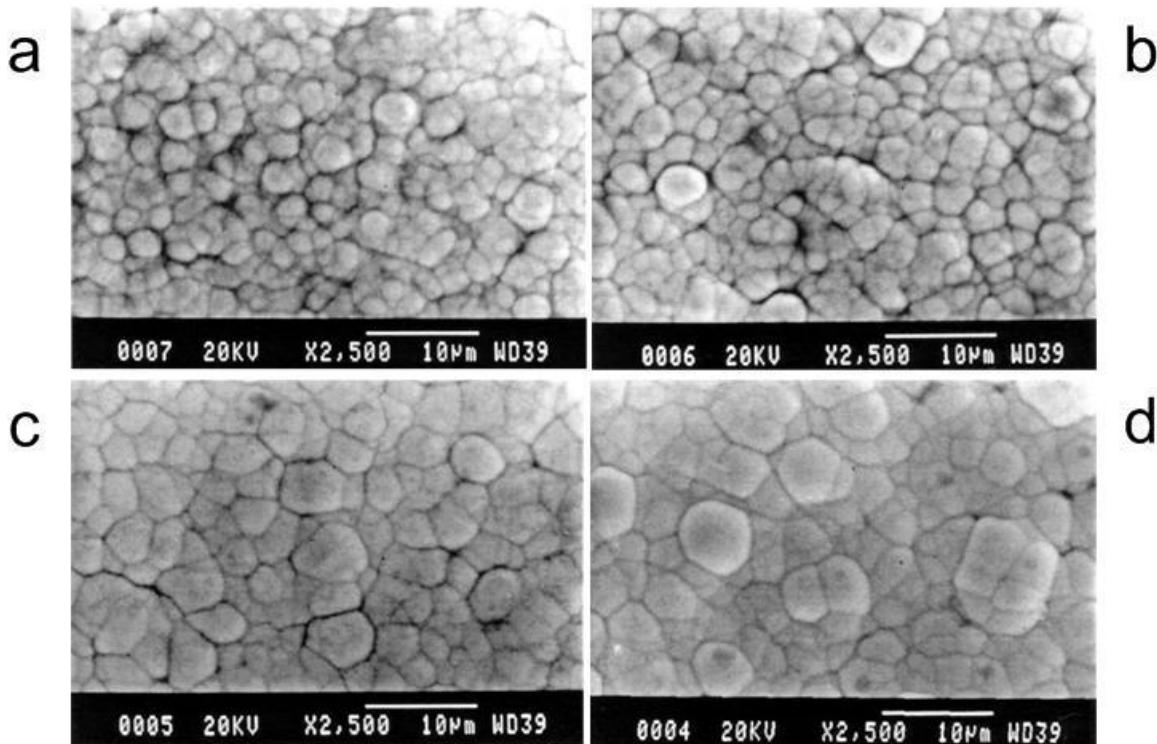


Figure 1.20 : Morphologie de la surface de nickel déposé anélectrolytiquement sur un substrat d'alumine avec comme pH de solution : (a) 3,9 ; (b) 4,0 ; (c) 5,2 ; (d) 6,0 [YOU 2001].

On remarque donc que comme pour l'alliage de tellurure de bismuth, on cherche un meilleur ancrage mécanique possible donc une rugosité plus importante, ce qui nous fait dire que le pH de la solution d'électrolyte devra être inférieur à 4,0.

Une fois que la couche de nickel est déposée, il faut braser l'alliage à base d'étain. Là encore, plusieurs techniques sont disponibles comme le simple brasage avec un fer à souder, la trempe dans de l'alliage d'étain liquide ou encore le plaquage électrolytique. Les deux premières méthodes sont très simples et ne nécessitent pas beaucoup de matériel et de temps [VAS 2006]. Cependant, leur imprécision les rend inutilisables dans le cadre de ce projet qui requiert une très grande précision dans l'épaisseur du dépôt. De plus, ces deux techniques nécessitent de faire subir à l'échantillon un chauffage qui n'est pas sans risque. En effet, tout type de recuit peut engendrer la formation de composés intermétalliques tels que le Ni_3P et le NiO qui diminuent la capacité de mouillage des alliages à base d'étain [YOU 2001].

C'est pour ces raisons que le plaquage électrolytique d'étain sera préconisé pour la suite de ce projet. Toutefois, le dépôt électrolytique ne concerne que l'étain pur, qui a un point de fusion plus élevé que les alliages à base d'étain traditionnellement utilisés. Pour parvenir à résoudre ce problème, comme il a été fait dans un projet antérieur [CHE 2010], les contacts de cuivre sur les plaques céramiques qui viendront se souder avec les échantillons d'alliages thermoélectriques seront brasés avec un alliage d'étain plomb (Sn60-Pb40) afin de permettre une diffusion de cet alliage de soudure plus facilement dans l'étain pur et ainsi améliorer la qualité du soudage.

1.4 Justification du choix de la méthode de fabrication utilisée

1.4.1 Objectifs à atteindre

Les objectifs de ce projet sont fixés : il s'agit de trouver une séquence d'étapes de fabrication de modules thermoélectriques qui puissent être reproductibles, fiables et permettant d'avoir des modules fabriqués avec des performances comparables à des MTE commerciaux. Le but ultime, au-delà de ce projet, serait de pouvoir trouver une manière d'automatiser ce processus et faire en sorte que les modules produits soient dotés de meilleures performances que les modules thermoélectriques traditionnels. Pour ce faire, il y a à disposition plusieurs sources ayant travaillé sur la fabrication de modules par approche top-down.

Depuis les travaux de Kishi [KIS 1997 et KIS 1999] sur la fabrication de micromodules thermoélectriques par approche top-down, d'autres projets ont été menés et notamment celui antérieur à ce projet-ci basé sur l'idée de Kishi. Ces étapes développées par Chen [CHE 2010] ont permis la fabrication d'un prototype de module fonctionnel mais avec des performances faibles dues à une résistance électrique du module trop grande (75 fois supérieure à la normale). Les principales raisons invoquées par Chen pour expliquer cet écart est le manque de précision de son système d'assemblage. Toutefois, cette raison n'explique pas tout.

Si l'on revient sur les étapes critiques du processus de fabrication, il y en a deux qui doivent attirer notre attention. En effet, si pour des matériaux égaux, les performances sont si différentes, c'est qu'il y a sûrement dû avoir un problème lors de la préparation de surface des échantillons ou lors de la métallisation des contacts. Si les méthodes et matériaux choisis

semblent être bons (attaque chimique à 7 bains et dépôts anélectrolytique de nickel et électrolytique d'étain), la suite du processus ne permet pas de dire qu'il ne comporte pas de risque concernant résistivité des contacts métalliques. En effet, du fait du processus choisi, l'échantillon passe par deux gravures successives (étain pur et nickel) qui ne sont pas sans risques sur les contacts. Comme explicité par Chen [CHE 2010], le problème majeur lors de cette étape est la possibilité de sur-gravure, venant diminuer la surface des contacts métalliques (et ainsi augmenter la résistance du module ainsi produit). De plus, ces étapes mériteraient d'être étudiées plus en profondeur pour les comprendre et découvrir si elles n'ont pas un impact direct sur les matériaux en présence (infiltration sous une couche mince, diffusion dans les matériaux, formation de composés indésirables,...). Une possibilité serait alors de s'affranchir de ces étapes de gravure en simplifiant le processus de fabrication tel qu'imaginé par Chen.

1.4.2 Présentation générale

Pour illustrer cette nouvelle procédure de fabrication, un comparatif avec la méthode précédente [CHE 2010] est présenté dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Comparaison entre les étapes de microfabrication d'un module thermoélectrique de Chen [CHE 2010] et du projet actuel.

Étapes de fabrication	Projet antérieur [CHE 2010]	Projet actuel	Avantages par rapport au projet antérieur
Découpe et polissage	Sciage avec lame en diamant et polissage manuel avec différents grains	Sciage avec lame en diamant et polissage manuel avec différents grains	Identiques
Préparation de surface	Attaque chimique de 7 bains successifs	Électropolissage suivi d'une attaque chimique à 4 bains	Meilleur contrôle de l'épaisseur enlevée, étape plus rapide et mêmes propriétés mécaniques
Métallisation des contacts	Dépôt anélectrolytique de Ni et électrolytique de Sn	Dépôt anélectrolytique de Ni et électrolytique de Sn	Identiques
Photolithographie	Résine positive épaisse	Résine positive épaisse et sous-résine	Meilleure résistance à la chaleur (sous-résine)
Gravure de Ni et Sn	Gravures chimiques	Étapes supprimées dans ce projet	Processus plus rapide et plus fiable
Assemblage	Outil de quelques 100 µm de précision	Outil de quelques µm de précisions	Assemblage plus fiable

Maintenant que les étapes sont fixées, il reste à savoir concrètement comment procéder pour fabriquer un module avec ce processus.

CHAPITRE 2 ÉTAPES DU PROCESSUS DE FABRICATION DE MODULES THERMOÉLECTRIQUES ET TESTS

2.1 Introduction et présentation du processus

Ce chapitre a pour but de présenter en deux temps le processus de fabrication développé au sein de l'École Polytechnique de Montréal. En premier lieu, une présentation succincte des étapes et du procédé dans son ensemble est montrée, avant de revenir en détails sur chaque étape.

Ce procédé de fabrication complet va de la découpe de matériau thermoélectrique brut à l'assemblage final qui donne un module thermoélectrique fonctionnel. Chaque étape a été déterminée en fonction de plusieurs paramètres comme notamment la facilité d'exécution, la reproductibilité espérée et la fiabilité qu'elles procurent au module fabriqué (une étape de fabrication ne doit pas venir diminuer les performances du module en fin de fabrication). Les alliages TE utilisés sont obtenus par une méthode de métallurgie des poudres et fabriqués à l'École Polytechnique de Montréal. Nous travaillons séparément sur deux types de plaquettes (n et p) en même temps tout au long du processus, jusqu'à la dernière étape.

Basé sur une version modifiée des successions d'étapes développées lors d'un projet antérieur [CHE 2010], le plus grand soin a été apporté dans la réalisation de ces étapes. Tout ceci a été fait dans le cadre des disponibilités en termes d'équipement, d'appareillage et de technique de fabrication qui sont à la disposition du laboratoire de thermoélectricité et du laboratoire de microfabrication du département de génie physique de l'École Polytechnique de Montréal.

La figure 2.1 montre un schéma résumant la fabrication de modules thermoélectriques telle que proposée lors de ce projet. Pour simplifier la compréhension du schéma, un seul type de plaquette y est représenté (n ou p) car les étapes avant l'assemblage final sont les mêmes pour les deux types d'alliage TE.

Les premières étapes de fabrication concernent la préparation de surface des plaquettes d'alliages TE de types p et n (découpe, polissage, électropolissage et attaque chimique) afin de préparer la surface des plaquettes aux dépôts qui suivent (dépôt de nickel, photolithographie et dépôt d'étain). La photolithographie permet de déterminer les emplacements des pattes TE sur les plaquettes de types n et p : ainsi, chaque plaquette d'alliage TE servira à créer quatre modules

thermoélectriques contenant chacun 17 pattes TE de chaque type, pour un total de 34 pattes TE. Il faut donc préparer quatre plaques d'alumine pour chaque plaquette de type p ou n. Parmi les dernières étapes de fabrication, il convient de préciser ici la définition donnée à deux d'entre elles : le premier assemblage et l'assemblage final. Le premier assemblage est l'étape où les plaquettes (de types p et n) sont soudées à leur plaque d'alumine respectives. Cette soudure se fait entre de l'étain pur (emplacement d'une patte TE sur la plaquette p ou n) et de l'alliage Pb-Sn déposé sur les contacts de cuivre de la plaque d'alumine. Cette étape est suivie par la découpe de chaque ensemble (de types p et n) alliage TE – alumine libérant ainsi les pattes TE. L'assemblage final vient ensuite souder les pattes TE de types p et n aux contacts de cuivre correspondants (situés sur l'autre plaque céramique) afin de former un module thermoélectrique. Ces deux étapes d'assemblage permettent l'interconnexion électrique entre les différentes pattes TE (de types p et n) en série et le fonctionnement du module thermoélectrique. Toutes ces étapes de fabrication sont détaillées en annexe.

Le substrat utilisé est fait d'alumine. Tel que mentionné dans la partie 1.1.3, il ne s'agit pas de la meilleure option car d'autre matériaux comme le BeO ou le nitre d'aluminium sont de meilleurs conducteurs de la chaleur que l'alumine. Toutefois, le choix de l'alumine est dû au fait que ces plaques céramiques étaient déjà disponibles lorsque ce projet a débuté. Il était donc plus aisément d'utiliser ces plaques d'alumine plutôt que de devoir attendre d'autres plaques céramiques. De plus, la majorité des modules ont des substrats d'alumine, ce qui rendra plus aisée la comparaison finale avec les performances des modules thermoélectriques commerciaux. Ces plaques céramiques définissent les dimensions générales des modules fabriqués qui sont des carrés de 6,6 mm de côtés.

Sur ces plaques d'alumine ont été déposées des contacts de cuivre, qui jouent le rôle de conducteur du circuit électrique formé par la cascade des pattes TE. Le cuivre est choisi car il conduit à la fois bien la chaleur et surtout l'électricité. Il est important qu'aucune conduction électrique entre deux contacts de cuivre ne se produise en dehors de ceux permis par les pattes TE, sinon un court-circuit apparaîtra et les performances du module seront diminuées.

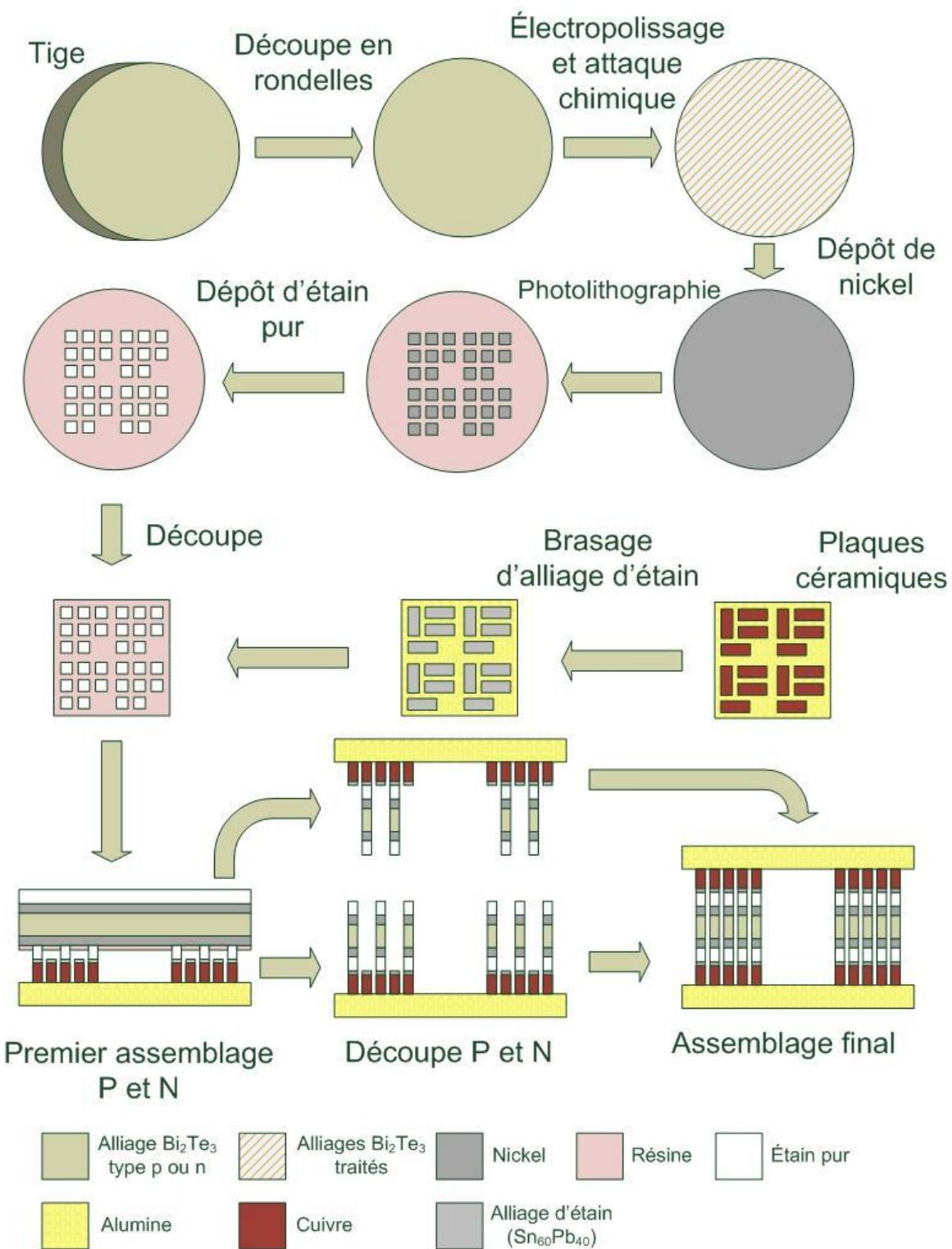


Figure 2.1 : Schéma du procédé de fabrication utilisé lors de ce projet.

Sur ces contacts de cuivre, un alliage d'étain est déposé pour permettre la soudure entre les plaques céramiques et l'échantillon thermoélectrique (de type n ou p). Une explication des raisons de ce dépôt est traitée à la partie 1.3.3. Une explication de la méthode de déposition de cet alliage est explicitée à la partie 2.4.4.

Le premier assemblage permet donc de souder les plaques céramiques aux échantillons de types p et n, la découpe permettant d'enlever toutes les parties indésirables pour ne laisser que les pattes TE soudées aux plaques céramiques. Enfin, l'assemblage final vient souder les parties p et n pour former le module thermoélectrique final.

La figure 2.2 illustre la disposition détaillée des pattes TE et la façon dont se font les interconnexions électriques au moment de l'assemblage final.

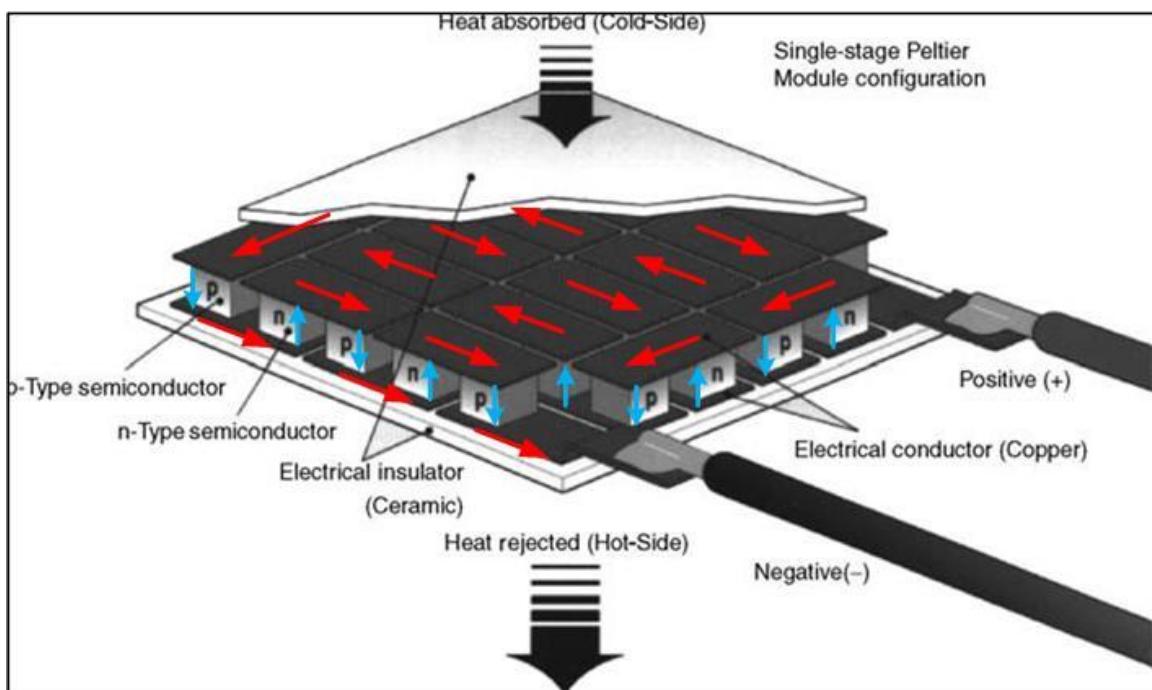


Figure 2.2 : Schéma de l'interconnexion électrique des pattes TE dans un module fini, avec le sens du courant électrique marqué par des flèches (bleue dans les pattes TE et rouge dans les contacts de cuivre) (tiré de [ROW 2006]).

La découpe du matériau brut (par exemple l'alliage de type n) est la première étape de fabrication sur l'échantillon, suivi par les traitements de surface (polissage, électropolissage, attaque chimique), le dépôt de nickel, la photolithographie, le dépôt d'étain pur et l'équarrissage de l'échantillon.

2.2 Traitements mécaniques des échantillons

2.2.1 Découpe des tiges des alliages thermoélectriques

Le matériau brut utilisé se présente sous forme de tige de 2,54 cm de diamètre (1 pouce). Chaque tige, de type n et de type p, est produite au sein du laboratoire de thermoélectricité de l'École Polytechnique de Montréal. Pour plus d'informations concernant les propriétés et les méthodes de fabrication de ces alliages, se reporter au mémoire de Roy [ROY 2007]. Pour découper ces tiges, nous utilisons une première scie à basse vitesse (500 tr/min) *Buehler Isomet* avec une lame d'acier recouverte de particules de diamants. Le choix de cette scie plutôt qu'une scie à haute vitesse se justifie par deux aspects : tout d'abord, contrairement au projet antérieur, les échantillons seront circulaires et non pas carrées [CHE 2010]. Il faut donc trouver une scie avec des mors adéquats. Ensuite, utilisée de manière délicate, elle permet d'obtenir des surfaces moins rugueuses qu'avec une scie à haute vitesse. En effet, le seul poids de la tige permet de faire avancer la lame dans le matériau, avec une vitesse de l'ordre de 85 $\mu\text{m/s}$ contre 300 $\mu\text{m/s}$ au minimum pour la scie à haute vitesse.

Le problème qui se pose vient de la précision et de la régularité de l'épaisseur obtenue. En effet, au mieux, des plaques de 500 μm d'épais pour le type n ont pu être découpées avec cette scie. Concernant le type p (qui est plus fragile que le type n), cette scie n'était pas adaptée pour obtenir des plaques de 500 μm d'épais. Pour éviter la rupture des échantillons, les tailles de pattes TE visées (donc l'épaisseur des échantillons) a été fixée à 1 mm (1000 μm) pour les deux types p et n.

La figure 2.3 donne une illustration de cette scie tandis qu'un exemple d'échantillon après découpe est montré dans la partie 2.2.2.

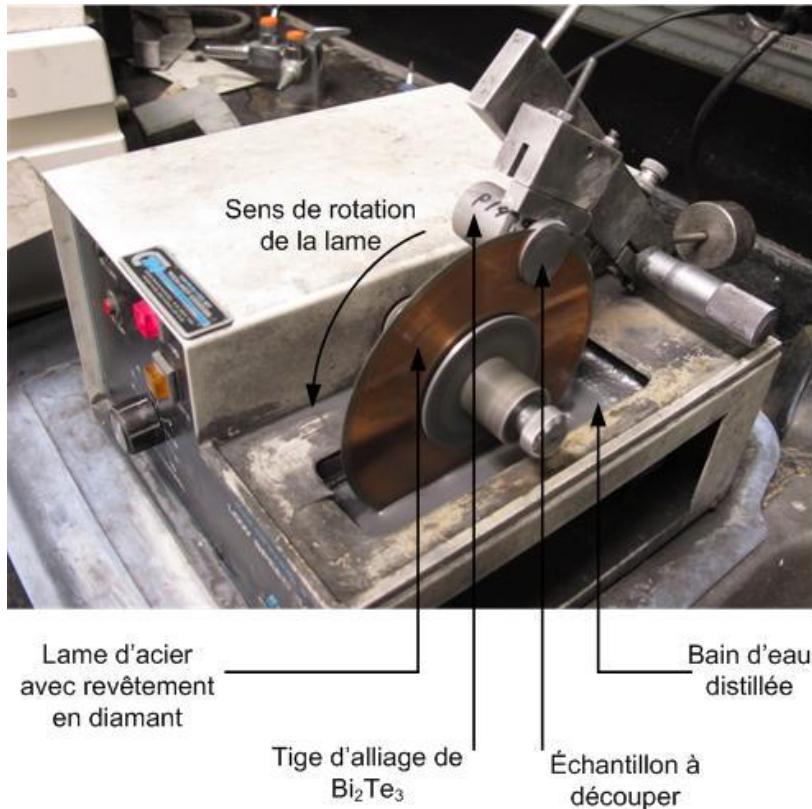


Figure 2.3 : Illustration de la machine de découpe utilisée.

2.2.2 Polissage des échantillons

La découpe laisse des surfaces encore trop irrégulières (différences d'épaisseurs de quelques dizaines de μm dans certains cas) pour pouvoir faire déposer des couches minces dessus. Ces irrégularités de l'épaisseur des échantillons peuvent être enlevées par le polissage, qui a également pour tâche d'uniformiser un peu plus la surface et de diminuer l'épaisseur des échantillons à 1000 μm .

Le polissage se fait en général à l'aide d'une plaque tournante de vitesse variable. Cependant, les gaufres découpées sont relativement fines (autour de 1 mm d'épaisseur) et leur maniement est assez délicat. Tenues à la main, elles risqueraient de glisser et de tomber en utilisant une plaque tournante, engendrant encore plus de contraintes internes voire des fissures et des ruptures. Dans le cadre de ce projet, un polissage manuel sans l'utilisation d'une plaque

tournante est donc utilisé, même s'il serait préférable de trouver les moyens de rendre cette étape automatisée dans le cadre d'une production industrielle.

Ce traitement doit s'effectuer sous un filet d'eau afin de lubrifier et de refroidir l'échantillon poli. Après chaque passage avec des grains en carbure de silicium de plus en plus fins, il faut nettoyer l'échantillon sous un jet d'eau afin d'enlever les résidus collés à la surface. Un polissage idéal passerait par plusieurs étapes avec des grains de plus en plus petits afin d'assurer une surface plane et exempte de résidus. Le temps passé serait malheureusement trop long, et pour accélérer ce traitement, deux étapes seront suffisantes : la première visera à uniformiser la surface après la coupe et enlever le maximum de résidus tandis que la seconde lissera plus finement la surface. Le premier polissage se fait avec un papier sablé de grains fins 400 grit (taille de grain moyenne de 23,6 µm). Ce premier polissage permet d'enlever une couche de matériau (environ 40 µm) tout en uniformisant la surface polie. Toutefois, l'aspect est encore trop rugueux pour le dépôt de couches minces subséquentes. Il faut donc procéder à un second polissage, plus fin. Du papier sablé de grains ultrafins FEPA 4000 (taille de grain moyenne inférieure ou égale à 5,0 µm) est alors utilisé, ce qui rend la surface avec un aspect plus miroir qu'auparavant. Il reste néanmoins beaucoup de stries laissées par le premier polissage et des débris à la surface de l'échantillon. Il faudra par la suite réaliser d'autres traitements de surface; ce point est traité dans la partie 2.3.

L'eau est utilisée pour le refroidissement lors du polissage sur l'échantillon. Elle sert aussi comme lubrifiant et comme vecteur d'évacuation de débris situés à la surface des échantillons. Le matériau abrasif de polissage est le carbure de silicium. L'annexe 1 détaille les étapes de découpe et de polissage. La figure 2.4 présente les différents résultats des polissages en partant d'un échantillon de type n découpé à la scie basse vitesse.

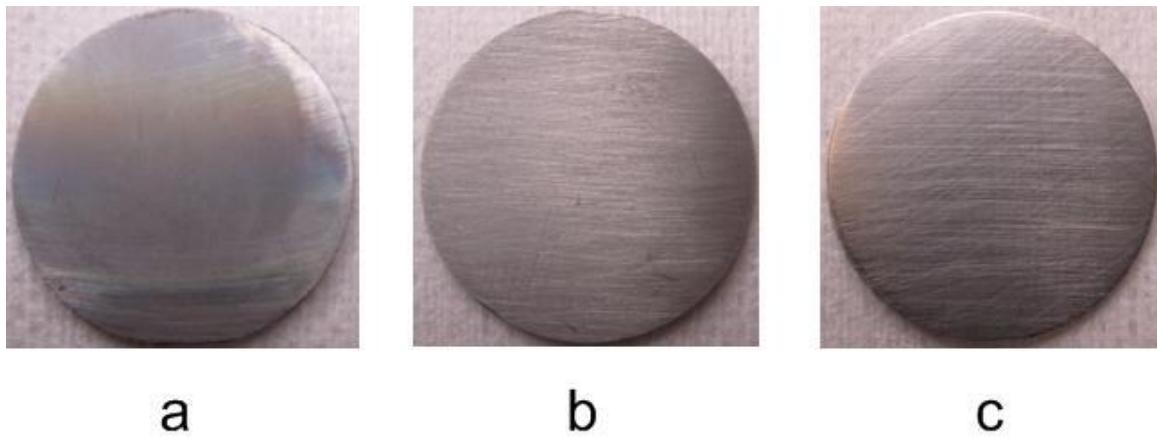


Figure 2.4 : Résultats après les étapes de : découpe (a), polissage fin (b) et polissage ultrafin (c). Le polissage ultrafin (c) laisse une rugosité de quelques μm . Le diamètre des échantillons est de 2,54 cm (1 pouce).

2.3 Traitements chimiques des échantillons

2.3.1 L'électropolissage

L'électropolissage est réalisé à la suite du polissage manuelle. Cette étape a pour but d'enlever une couche dans le matériau qui a été affaibli mécaniquement lors des étapes de traitement mécanique de la surface (découpe et polissage) et aussi pour nettoyer la surface de débris, défauts et oxydation possible.

Pour réaliser cette étape, nous avons besoin de :

- Une hotte, une plaque avec agitateur magnétique, un chronomètre et un bain à ultrasons
- Une source de courant jusqu'à 5A, des fils électriques
- 2 bêchers de 400 ml pour les solutions du type p et du type n
- Un montage avec un porte bécher de 400 ml, un porte-échantillon en métal, deux électrodes en nickel
- Pour les solutions électrolytiques : du glycérol, de l'acide tartrique en poudre, de l'eau distillée, des granules de NaOH (pour le type n) et de KOH (pour le type p)

La figure 2.5 montre une illustration simplifiée du montage utilisé pour l'électropolissage.

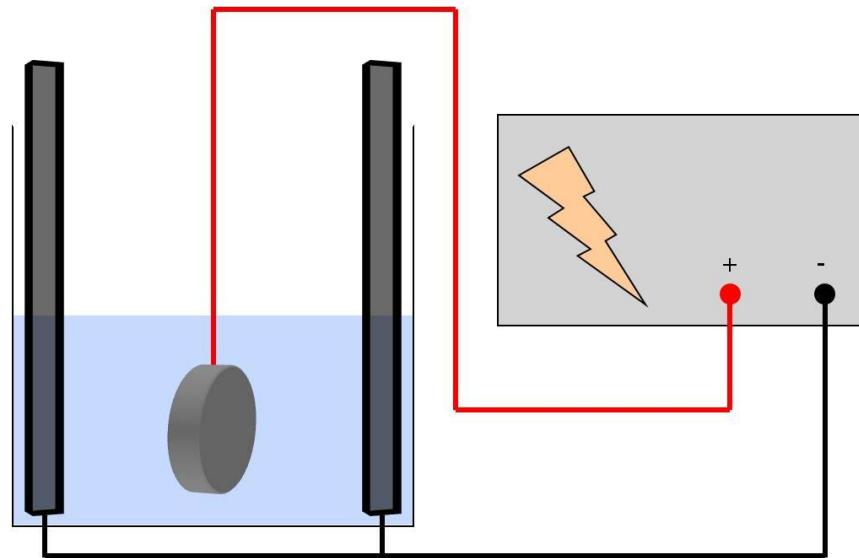


Figure 2.5 : Schéma du montage d'électropolissage. L'échantillon est relié à la borne positive et est placé à égale distance (5cm) entre deux électrodes de nickel, qui sont reliées à la borne négative de la source de courant. Comme la vitesse de gravure dépend de la distance entre l'échantillon et les électrodes, le choix de travailler avec deux électrodes permet de graver les deux surfaces de manière uniforme. L'échantillon est entièrement immergé dans la solution électrolytique et est maintenu par le porte-échantillon.

Les solutions électrolytiques utilisées pour le type n et le type p sont celles tirées des travaux de Tewari [TEW 2001]. L'étape d'électropolissage est expliquée dans l'annexe 2.

Lors de la réaction d'électropolissage, des complexes formés par l'acide tartrique, le sodium et le potassium avec les différents composants des alliages thermoélectriques se retrouvent en suspension dans la solution électrolytique. Ce phénomène ne nuit pas à l'électropolissage mais fait varier la vitesse de gravure de l'échantillon. Il est important de se souvenir que lorsqu'on effectue un électropolissage pour la fabrication d'un module, les échantillons de types p et n doivent être traités dans les mêmes conditions, sous peine d'avoir une différence d'épaisseur entre les deux types d'échantillons qui risque de nuire au soudage lors de l'assemblage final.

Il est normal que les états de surface diffèrent entre le type p et le type n, car les alliages n'ont pas la même composition chimique et la solution électrolytique n'est pas la même dans les

deux cas. Pour le type p, l'aspect aura plus l'air d'un fini miroir que le type n, qui sera lui plus mat. La figure 2.6 montre les résultats de l'électropolissage pour les types p et n.

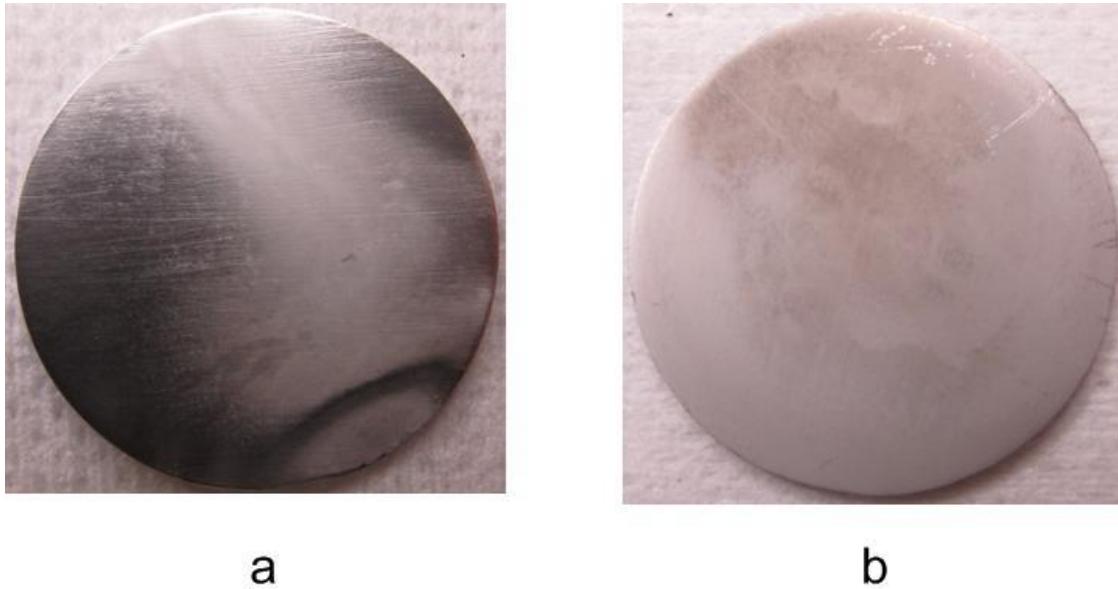


Figure 2.6 : État de surface des échantillons après l'étape d'électropolissage pour le type p (a) et le type n (b). Il n'y a pas de trace du porte-échantillon car celui-ci a été conçu pour avoir un impact nul sur ces surfaces (tige d'acier courbée maintenant les échantillons sur leur tranche).

Cette différence d'aspect (mat et réfléchissant) de la surface visible à l'œil nu indique une différence de rugosité de ces surfaces. Cette différence est traitée plus en détails dans la partie 3.1.2 mais il est pertinent de penser que ces différentes rugosités peuvent amener des ancrages mécaniques non égaux des couches minces déposées ultérieurement. Il faut donc une seconde étape permettant de rendre la rugosité de surface plus homogène entre les deux types p et n.

2.3.2 L'attaque chimique

Cette étape représente l'ultime préparation des surfaces des échantillons en vue des dépôts de couches minces métalliques et de la photolithographie. Si l'électropolissage enlève tout ce qu'il y a d'indésirable à la surface des échantillons de matériau thermoélectrique, l'attaque chimique permet quant à elle d'uniformiser l'aspect de surface entre les types p et n pour permettre un ancrage mécanique des contacts homogène.

Pour réaliser cette attaque, nous avons besoin des équipements suivants :

- Une hotte, un bain à ultrasons et un chronomètre
- 4 bêchers de 150 ml
- Des pinces porte-échantillon en plastique
- 3 solutions : eau régale (HNO_3 : HCl , 1 – 3), acide sulfurique (H_2SO_4 à 99%) et acide acétique glacial (CH_3COOH à 99,7%) et de l'eau distillée

Chaque échantillon doit être préalablement rincé à l'acétone puis séché à l'air comprimé. Ils doivent ensuite être placés dans les pinces puis bloqués dedans afin de ne pas tomber au fond des bêchers pendant l'attaque. Il faut ensuite ces bêchers dans le bain à ultrasons qui est situé sous la hotte. Le protocole complet de l'attaque est précisé dans l'annexe 3.

Il est à noter que l'eau régale est très réactive et devient trop corrosive après 45 minutes environ. De plus, lorsqu'on mélange l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique, la mixtion met un certain temps pour avoir sa couleur normale orangée, signifiant que la réaction de mélange n'est pas immédiate. Il faut en effet attendre 15 minutes avant que l'eau régale ne soit prête pour l'attaque chimique. Cela fait en sorte que cette étape ne peut durer que 30 minutes maximum avant qu'il soit nécessaire de changer à nouveau la solution d'eau régale.

Comme cité dans le travail de Chen [CHE 2010], les ultrasons ont un effet de cavitation qui permet d'arracher beaucoup plus de résidus fragiles attachés à la surface mais aussi d'uniformiser sur toute la surface d'un échantillon la réaction d'attaque chimique.

Chaque acide a un effet bien précis lors de l'attaque chimique :

- L'eau régale vient graver l'alliage de tellurure de bismuth
- L'acide sulfurique joue un rôle de nettoyant de la couche de passivation de la surface provoquée par l'acide nitrique
- L'acide acétique permet d'éliminer l'oxydation à la surface des échantillons

Les résultats sont illustrés par la figure 2.7 qui montre un échantillon de type p et de type n après une attaque chimique.

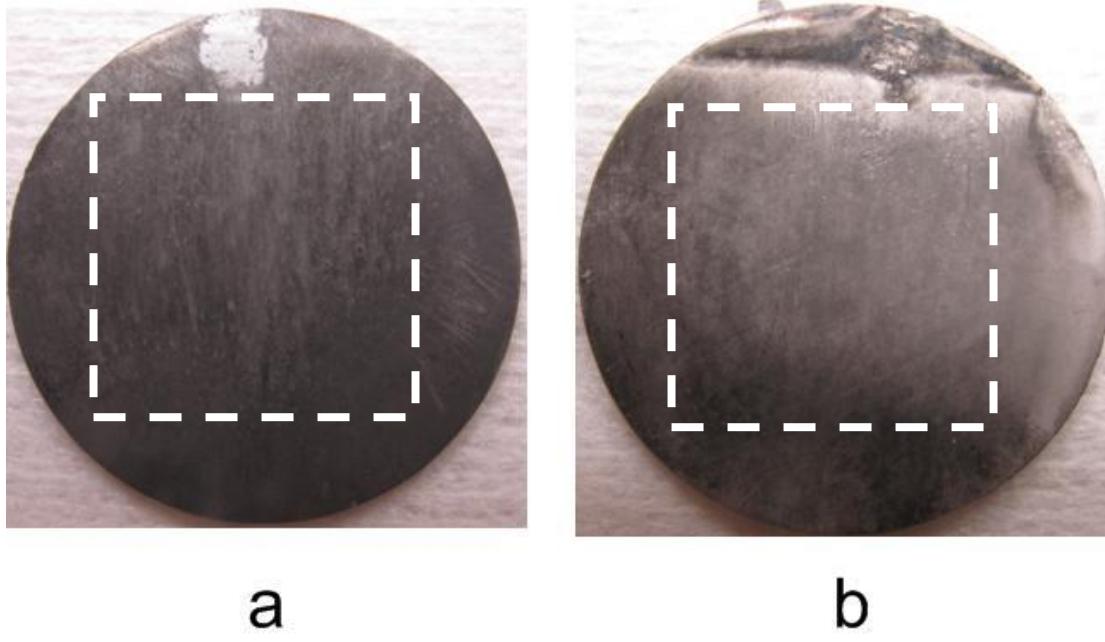


Figure 2.7 : État de surface des échantillons après l'attaque chimique pour le type p (a) et le type n (b). Les traces du porte-échantillon se retrouvent en périphérie de la surface des échantillons. Les cadres superposés représentent la zone de travail (zone où le motif sera imprimé lors de la microfabrication).

La différence entre la surface du type p et du type n est moins marquée qu'après l'électro-polissage. Ceci pourrait indiquer que la rugosité et l'état de surface sont similaires entre les deux types. De plus amples informations sont données dans la partie 3.1.2.

Les échantillons sont maintenant prêts pour la métallisation des contacts avec les dépôts de nickel et d'étain pur.

2.4 Dépôts de couches minces et photolithographie

2.4.1 Dépôt anélectrolytique de nickel

La couche de nickel joue un rôle important car elle sert de barrière à la diffusion d'éléments comme l'étain dans le matériau thermoélectrique. Une épaisseur importante améliorera la qualité de cette barrière qui pourra limiter beaucoup plus la diffusion d'éléments

indésirables. Toutefois, une épaisseur plus grande est également synonyme d'affaiblissement de la couche de soudure sur l'alliage de tellurure de bismuth. Il faut donc trouver un compromis entre le rôle de barrière à la diffusion et l'ancrage mécanique.

En consultant la bibliographie, une valeur d'épaisseur de 5 µm est utilisée à plusieurs reprises afin de satisfaire à ces deux critères. Les modules thermoélectriques utilisent traditionnellement des couches de nickel entre 3 et 5 µm [LAN 2008] et une couche de nickel jusqu'à 5 µm n'altère pas les propriétés mécaniques des modules [CHE 2010]. De plus, Yamamaki et Kajihara [YAM 2009] ont estimé la valeur du coefficient d'interdiffusion de l'étain dans le nickel à une température de 200°C ($D=8,01 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$). Ceci permet de calculer qu'à cette température, une couche de nickel de 5 µm permet d'éviter que l'étain ne diffuse dans l'alliage TE pendant 31 211 secondes, soit environ 8 heures et 40 minutes. Cette température est extrême car elle se situe entre les températures de fusion de l'alliage SnPb (180°C) et de l'étain pur (230°C). Par exemple, les MTE utilisés pour le refroidissement dépassent rarement la température de 50°C sur leur face chaude. Les MTE générateurs pourraient être soumis à des températures plus élevées mais encore une fois, l'utilisation d'alliage de soudure SnPb impose une température d'utilisation maximale autour de 150°C. Le dépôt d'une couche de nickel de 5 µm semble donc approprié pour ce procédé de fabrication.

Pour effectuer cette opération, nous avons besoin du matériel suivant :

- Une hotte, une plaque chauffante avec un système précis de contrôle de la température et un chronomètre
- 1 cristallisoir pouvant contenir jusqu'à 300 ml, 1 bécher de 150 ml
- Des porte-échantillons en Téflon, des fils d'acier
- 3 solutions contenant du nickel, fournies par l'entreprise Caswell et nommées A, B et C

Les 3 solutions font partie d'un kit de plaquage disponible au laboratoire de thermoélectricité de l'École Polytechnique de Montréal. La composition exacte de ces solutions n'a pas été divulguée par l'entreprise qui la produit. Toutefois, la solution de plaquage est un mélange de ces trois solutions : A et B servent à faire la solution en elle-même, A et C servent à reconditionner le mélange après un plaquage (reconditionnement en ions de nickel pour garder la

même vitesse de plaquage). Ce reconditionnement a été estimé et est détaillé dans l'annexe 4, qui revient en détails sur ce protocole expérimental.

La figure 2.8 montre le résultat du dépôt anélectrolytique de nickel sur le type p et le type n.

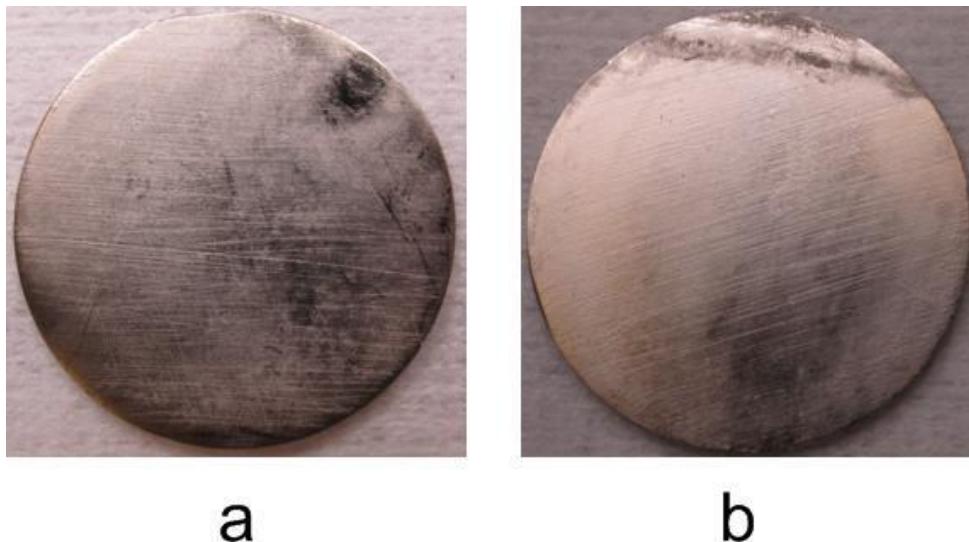


Figure 2.8 : État de surface des échantillons après le dépôt anélectrolytique de nickel pour le type p (a) et le type n (b).

Le dépôt anélectrolytique de nickel donne une apparence réfléchissante à la surface des échantillons et il n'existe pas (à l'œil nu) de différences notables entre les deux types d'échantillons après ce dépôt. On peut remarquer que cet aspect miroir fait mieux ressortir les stries dues à l'étape de polissage.

2.4.2 Photolithographie

L'étape de la photolithographie permet d'imprimer un motif sur les échantillons pour permettre le premier assemblage. De ce fait, la création d'un masque de photolithographie est nécessaire pour arriver à ce résultat. Les caractéristiques de ce masque doivent prendre en compte plusieurs aspects comme le type de résine utilisée, la géométrie des contacts de cuivre sur les plaques céramiques, la résolution et les tolérances du procédé.

Le masque doit faire apparaître 17 carrés qui représenteront l'emplacement des futurs pattes TE. Logiquement, deux masques sont nécessaires (un pour le type p et un pour le type n). Toutefois, au vu de la géométrie des plaques céramiques et du module en général, un seul masque suffit pour les 2 types (il suffit de tourner un type de 90° par rapport à l'autre lors de l'assemblage).

Le masque qui est utilisé lors de ce projet est dérivé de celui utilisé lors d'une expérimentation antérieure [CHE 2010]. La différence vient du fait que pour conserver la même résine, le masque est inversé par rapport au projet précédent (voir figure 2.9) de telle sorte que les pattes soient maintenant exposées.

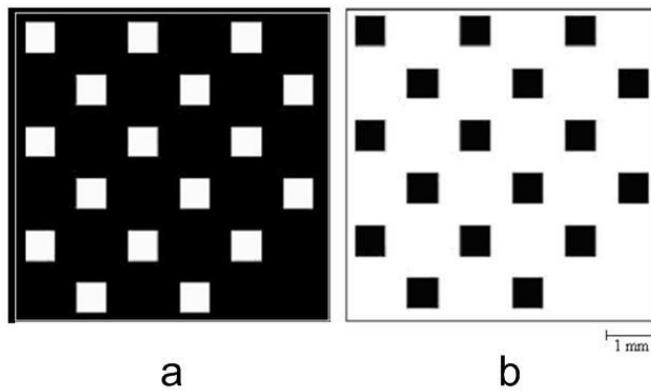


Figure 2.9 : le masque utilisé lors de ce projet (a) et celui du projet précédent (b) [CHE 2010]. Les 17 carrés définiront la section des pattes TE sur un module de 6,6 mm de côté.

La résine utilisée étant positive, ceci veut dire qu'à la fin du procédé les parties non couvertes par le masque (carrés dans la fig. 2.9 (a)) ne seront pas recouvertes d'une couche de résine. Le dépôt d'étain pur pourra alors avoir lieu à ces endroits, formant ainsi les contacts électriques des pattes TE, sur chaque plaquette n et p. Ces contacts auront une taille de $650 \mu\text{m}$ de côtés. Le masque utilisé est souple, ce qui le rend plus facile d'utilisation mais aussi moins durable qu'un masque dur. Cela est cependant adéquat pour un projet de recherche car la durée de vie du masque souple est supérieure à son nombre d'utilisations. Ce motif est reproduit quatre fois sur la surface du masque afin de maximiser la surface d'échantillon utilisable par assemblage. Enfin, des marqueurs sont imprimés dans le masque pour délimiter une zone de travail carrée sur la surface des échantillons de 20 mm de côtés.

Pour effectuer la photolithographie, il faut les équipements suivants :

- Salle blanche avec hotte et plaque tournante (spinner)
- Machine de développement de photolithographie MA-4
- Les résines SPR220-3 et LOR 5A
- Masque souple et développeur MF 319

Les résines utilisées sont LOR 5A et SPR220-3. La première est une résine de lift-off, c'est-à-dire qu'elle agit comme une sous-couche ayant des propriétés différentes de la résine déposée au dessus. En effet, elle n'est pas photosensible et ne peut pas être utilisée seule. L'avantage de la LOR 5A est qu'elle permet de résister à de plus hautes températures (200°C [MIC 2012]), ce qui est un atout non-négligeable pour l'assemblage. La SPR220-3, outre le fait qu'elle apporte une couche protectrice en plus, n'est là que pour jouer le rôle de résine donnant un motif à la LOR 5A. C'est en effet une résine positive photosensible aux ultra-violets. Contrairement au projet de Chen [CHE 2010], la SPR220-7 n'est pas utilisée ici car son temps de développement est plus long que la SPR220-3 et son utilité n'est pas prouvée.

La résine LOR 5A est déposée en premier lieu sur une seule surface des échantillons, préalablement rincée à l'acétone et séchée à l'air. La résine est cuite une première fois (soft-bake) puis vient ensuite le dépôt de la résine SPR 220-3 qui est aussi cuite. Une fois ces étapes complétées, l'échantillon est placé dans le MA-4 pour une insolation de la surface aux UV à travers le masque. Cette insolation se fait pendant un temps très court (3,4 s) à une intensité de rayonnement d'environ 6,7 mW/cm². Après ceci, l'échantillon est recuit une deuxième fois (hard-bake) et mis dans le développeur MF 319 afin de révéler le motif. Comme les deux résines peuvent être développées avec la même solution, il suffit d'ajouter les temps de développement des deux résines. L'échantillon est ensuite lavé à l'eau distillée et séché sous un filet d'air doux. L'annexe 5 détaille l'étape de photolithographie.

La figure 2.10 présente les résultats de la photolithographie sur les échantillons.

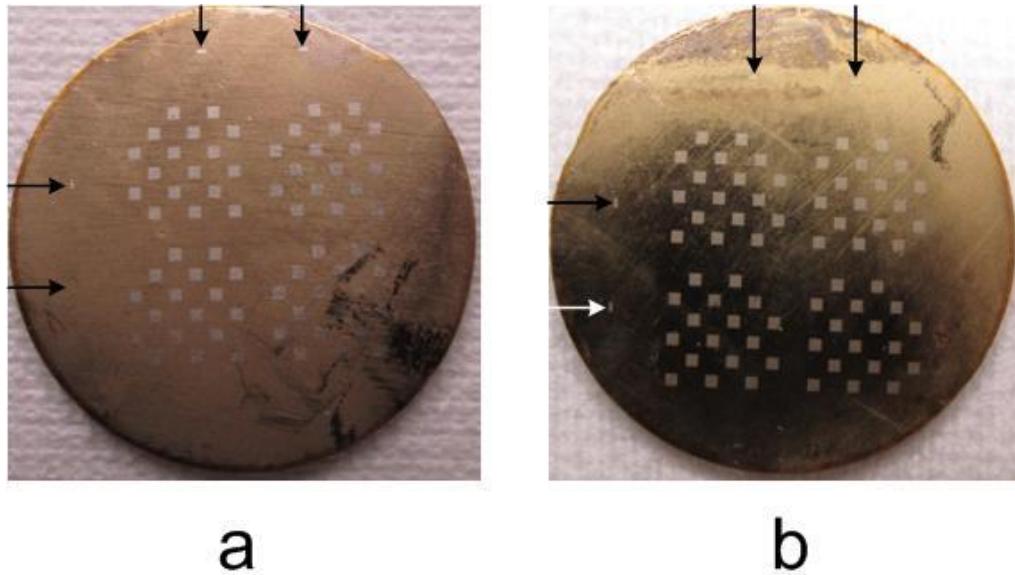


Figure 2.10 : Résultats de la photolithographie sur les échantillons pour le type p (a) et le type n (b). L'impression du motif fait ressortir les futurs emplacements des pattes TE (carrés) où le nickel apparaît (couleur grise). Les marqueurs sont indiqués par des flèches. Les deux couches de résine sont visibles (couleur jaune) partout ailleurs sur la surface des échantillons. Une photo plus précise des futurs emplacements des pattes TE est montrée à la figure 3.8.

La figure 2.10 fait remarquer également la présence des marqueurs de chaque côté des échantillons. Ceux-ci sont séparés par une distance de 20 mm et permettront une découpe aisée à la scie de précision. Pour l'instant, les échantillons sont prêts à subir la dernière étape de traitement et de dépôt d'étain pur.

2.4.3 Dépôt électrolytique d'étain pur

Le plaquage électrolytique d'étain pur permet de souder ensemble, lors de la phase d'assemblage, les plaques d'alumine avec les échantillons de matériau thermoélectrique. Comme ce plaquage intervient après l'étape de photolithographie, l'étain sera plaqué uniquement sur les zones non-couvertes par la résine, à savoir les carrés délimitant la section des pattes TE (visibles à la figure 2.10). Les marqueurs imprimés lors de l'étape précédente se verront aussi plaqués à

l'étain mais n'influenceront pas la qualité des soudures ultérieures (ils sont là pour servir de guide à l'équarrissage des échantillons).

Comme pour le plaquage de nickel, l'épaisseur d'étain joue un rôle sur la résistance mécanique des échantillons. Plus cette couche sera épaisse et moins l'échantillon sera résistant. Cependant, il faut une épaisseur qui dépasse suffisamment l'épaisseur des résines, sans quoi la soudure sera impossible (la résine viendra se coller sur les plaques d'alumine). En utilisant les paramètres de dépôt standards du laboratoire de microfabrication (temps et vitesse de rotation de la plaquette), la LOR 5A a une épaisseur de 5 µm et si on l'ajoute à l'épaisseur de la SPR220-3 (3 µm), cela veut dire que la couche d'étain pur doit dépasser au moins les 10 µm. Si en plus, il faut prendre en compte que la couche d'étain joue le rôle de tampon face à la possible différence de longueur des pattes TE p et n, l'épaisseur estimée se situe à 24 µm.

Pour effectuer ce plaquage électrolytique, nous utilisons les équipements suivants :

- Une source de courant, des fils électriques et un ampèremètre
- 1 bécher de 150 ml, une plaque d'étain pur
- La solution de plaquage composé de : eau distillée, acide sulfurique, du concentré d'étain et de l'activateur d'étain

Ces concentré et activateur d'étain sont des solutions fournies par la société *Caswell*. Comme pour le plaquage de nickel, leur composition est inconnue. La plaque d'étain joue le rôle de source d'ions étain qui vont se déposer sur l'échantillon. Il est possible de contrôler deux paramètres : l'intensité du courant et la durée du plaquage. Avec une vitesse de plaquage de 4 µm toutes les 10 minutes, le temps estimé de dépôt est d'une heure.

Pour un échantillon avec un motif d'un côté et une entière surface à plaquer de l'autre, le courant est imposé à 36,5 mA, avec une densité de courant de 0,068 mA/mm². Cette valeur du courant est définie en fonction de la surface à plaquer : une plus grande surface implique un courant plus élevé. Une fois le plaquage terminé, l'échantillon doit être rincé à l'eau distillée. L'annexe 6 décrit en détails le procédé de dépôt électrolytique d'étain. La figure 2.11 illustre le montage du procédé de plaquage électrolytique d'étain pur.

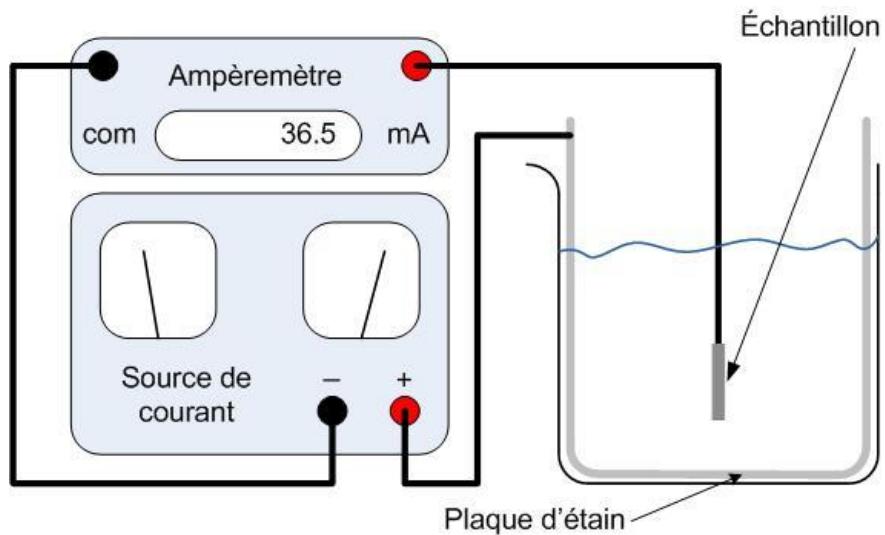


Figure 2.11 : Schéma du montage du plaquage électrolytique d'étain.

Une surface plaquée à l'étain pur a une couleur blanche mate. La figure 2.12 montre les résultats du plaquage. Après cette étape les échantillons sont prêts pour l'assemblage.

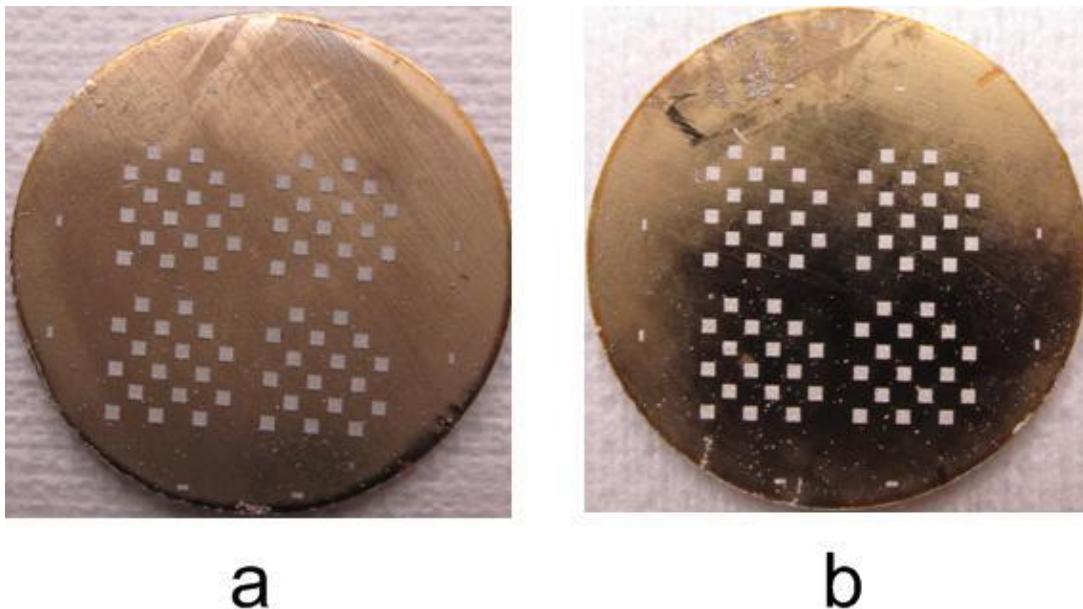


Figure 2.12 : Résultats du plaquage électrolytique d'étain sur les échantillons pour le type p (a) et le type n (b). L'étain apparaît blanc (carrés) et la résine est toujours de couleur jaune. Des clichés plus détaillés sont présentés aux figures 3.9 et 3.10.

2.4.4 Brasage de l'alliage d'étain sur les plaques céramiques

Les échantillons étant fins prêts pour le premier assemblage, il faut maintenant rendre possible la soudure entre l'étain pur des pattes TE et les contacts en cuivre sur les plaques d'alumine. Pour cela, il faut déposer une couche d'alliage SnPb (60% Sn – 40% Pb) de quelques μm , qui a un point de fusion plus bas que l'étain pur (180°C contre 230°C). Cet écart de point de fusion permettra une diffusion rapide des éléments de l'alliage de soudure pendant l'assemblage avant que l'étain pur ait le temps d'entrer en fusion.

Les plaques d'alumine possèdent chacune 18 (type p) et 17 (type n) contacts de cuivre (non-brasés) d'une épaisseur de $200 \pm 5 \mu\text{m}$. L'attribution des différentes plaques d'alumine aux types d'alliage TE est arbitraire : elle a été décidée en fonction de la quantité des plaques d'alumine disponibles (le type p étant le plus fragile que le type n, il a nécessité plus d'essais, donc plus de plaques d'alumine).

Le système d'assemblage utilisé dans cette étape n'est pas celui utilisé dans la suite de ce projet. Entièrement fabriqué en aluminium, il dispose de quatre emplacements pour des plaques céramiques et d'un système de vissage pour assurer un maintien en hauteur. Cela permet de maintenir une plaque en aluminium au dessus des contacts de cuivre afin d'en assurer leur planéité. Du fait de sa petite taille et surtout de sa composition en aluminium, il conduit très bien la chaleur et diminue considérablement le temps de chauffe comparé au système d'assemblage principal présenté dans la partie 2.5. Une photo de ce système d'assemblage et de tous ces composants est présentée à la figure annexe 3.

Préalablement au brasage, du *Rosin flux* doit être appliqué sur les plaques d'alumine qui doivent être chauffées autour de 100°C sur la plaque chauffante. L'alliage de soudure est ensuite brasé avec le fer à souder sur les contacts de cuivre. Il est nécessaire de faire attention à laisser la couche d'alliage la plus mince possible sur les contacts de cuivre (ne pas hésiter à gratter plusieurs fois avec le fer à souder pour enlever le plus de surplus d'alliage possible). Une fois que tous les contacts de cuivre sont recouverts d'alliage de soudure, il faut les placer dans l'instrument d'assemblage en aluminium. Pour fondre l'alliage, la température doit être montée à plus de 180°C . Dès que cette température est atteinte, visser au maximum la vis de maintien en hauteur permet de chasser sur le côté des contacts de cuivre le plus d'alliage possible. Le résultat doit donner des pattes planes et uniformes. Le protocole expérimental complet est détaillé à

l'annexe 7. La figure 2.13 montre un aperçu du résultat. Une discussion plus complète des résultats obtenus est donnée dans la partie 3.4.2 de ce mémoire.

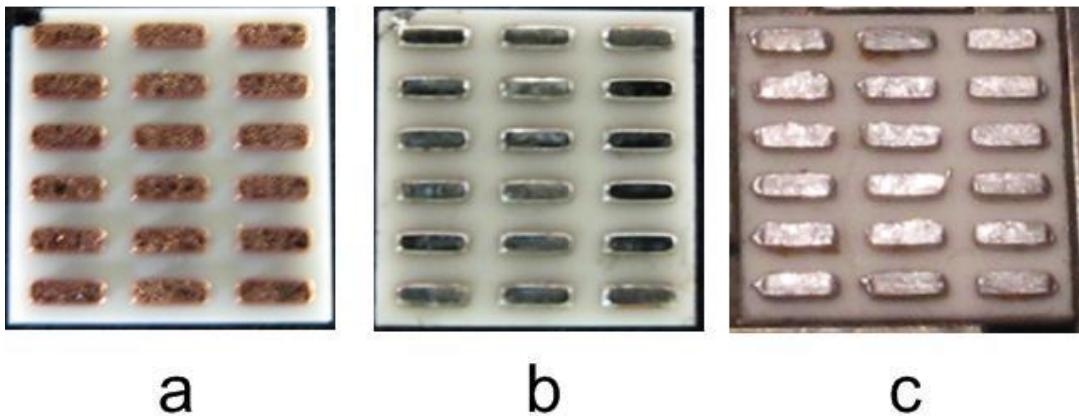


Figure 2.13 : Comparaison entre des plaques d'alumine et les conducteurs de cuivre sans alliage (a), après le brasage d'alliage au fer à souder (b) et après le passage dans le système d'assemblage (c). Les plaques d'alumine font 6,6 mm de côtés, à comparer avec un échantillon d'alliage TE qui mesure 20 mm de côtés. Chaque disque d'alliage TE devra être associé à quatre plaques d'alumine. Une vue en coupe d'un contact de cuivre à travers les trois étapes est présenté à la figure 3.12.

Les échantillons et les plaques d'alumine sont désormais prêts pour les étapes d'assemblage et de découpe.

2.5 Assemblages et découpes

2.5.1 Présentation du système d'assemblage

Le système d'assemblage utilisé dans ce projet a été conçu pour permettre un contrôle précis entre les deux parties à assembler (lors du premier assemblage et de l'assemblage final) et a été fabriqué en acier inoxydable. Le choix de ce matériau a été fait pour permettre une tenue en température avec des déformations négligeables et éviter la formation de rouille lors des étapes de découpe (utilisation d'eau comme lubrifiant). Ce nouveau système, par rapport à celui de l'ancien projet [CHE 2010], permet de visser les plaques porte-échantillons, qui contiennent les

éléments à couper après le premier assemblage, directement sur un support en acier inoxydable pour permettre une découpe très précise. La figure 2.14 montre des clichés du système d'assemblage.

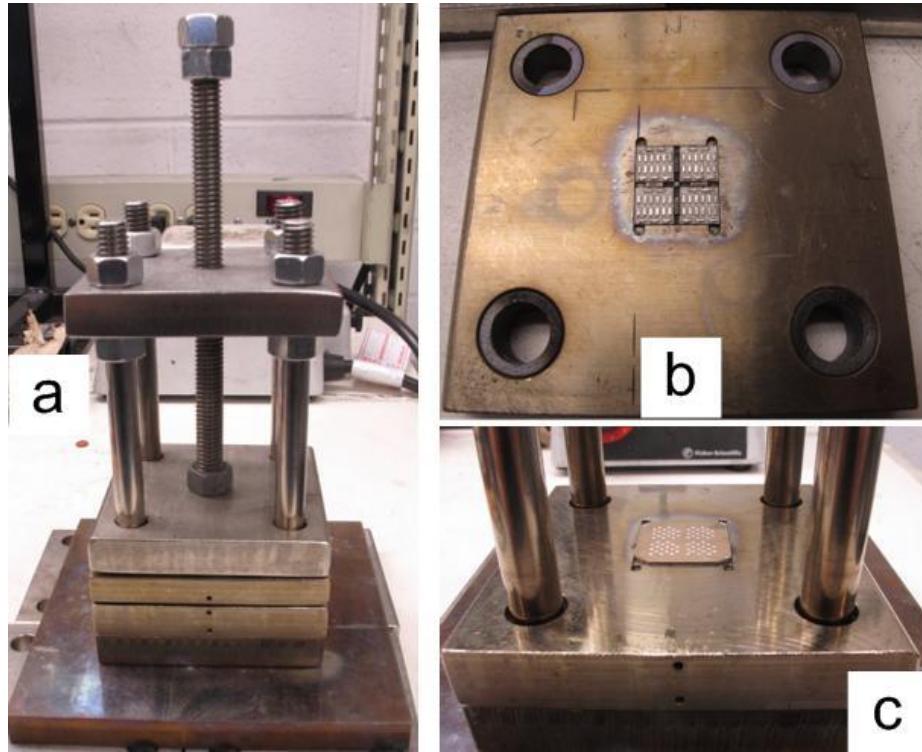


Figure 2.14 : système d'assemblage monté au complet (a), plaque supportant les plaques en alumine (b) et plaque supportant l'échantillon de matériau TE (c). Pour rappel, l'échantillon d'alliage TE dans (c) mesure 20 mm de côtés et chaque plaque d'alumine dans (b) a des côtés de 6,6 mm. Le système une fois monté (a) mesure une vingtaine de cm en hauteur (30 cm avec la vis verticale) et les plaques en acier inoxydable font $10 \times 10 \times 2 \text{ cm}^3$.

Ce système d'assemblage se compose d'un socle avec quatre tiges perpendiculaires. Les pièces supportant les échantillons de matériau thermoélectrique et les plaques d'alumine viennent s'y insérer en glissant les quatre tiges dans les trous prévus à cet effet. Ceci permet un contrôle précis dans le plan de la plaquette (X et Y). Pour ce qui est du contrôle en hauteur (Z), des pas de vis ont été filetés sur la partie supérieure des tiges pour y visser des écrous et ainsi y déposer une plaque. De cette plaque part une vis qui permet de maintenir les éléments du système d'assemblage ensemble. Les plaques supports des plaques d'alumine et des échantillons d'alliage

de tellure de bismuth ont des trous permettant l’insertion de thermocouples, ce qui permet de mesurer précisément la température pendant les assemblages.

Comme il peut être vu sur le cliché (c) de la figure 2.14, la plaque support des échantillons de matériau thermoélectrique a un emplacement carré de 20 mm de côtés. Or, les échantillons étaient jusqu'à présent de forme circulaire pendant toutes les étapes préparatoires à l’assemblage. Il faut donc venir découper ces échantillons en carrés avant de procéder à l’assemblage.

2.5.2 Équarrissage des échantillons

Comme mentionné dans la partie 2.4.2, des marqueurs ont été inscrits sur les échantillons, grâce à la photolithographie. Ces marqueurs sont distants de 20 mm et délimitent un carré qui contient les motifs des pattes TE de manière symétrique par rapport au centre de l’échantillon. Ces marqueurs permettent une découpe précise des échantillons.

La découpe est effectuée par la scie *RFK diamond touch technology* qui dispose d'une lame *ADT dicing blade* avec revêtement en diamant, de moteurs pas-à-pas d'une précision inférieure au μm en longueur, en largeur et en hauteur, et d'un microscope optique permettant de visualiser le processus de coupe. Ce microscope permet aussi de positionner la lame au dessus des marqueurs (au μm près) pour assurer une découpe précise.

La vitesse de rotation de la lame est fixée à 8000 tr/min et sa vitesse d'avance est de 300 $\mu\text{m}/\text{s}$. Cette vitesse permet de limiter la génération de contraintes internes au matériau lors de la découpe. La figure 2.15 montre les échantillons après équarrissage.

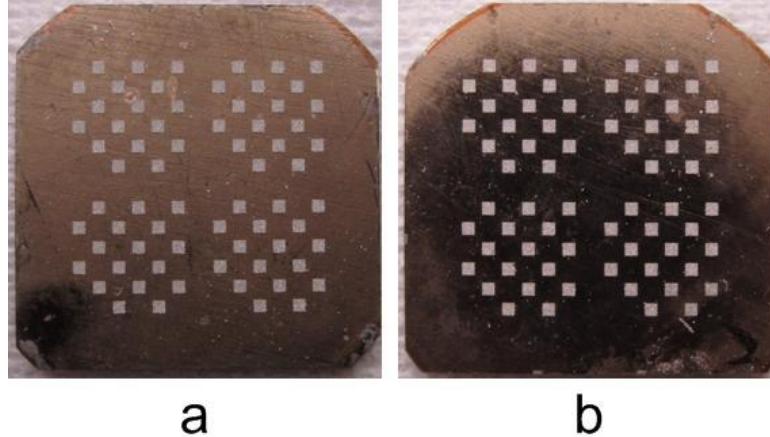


Figure 2.15 : Échantillons d'alliage de tellurure de bismuth de type p (a) et n (b) après l'équarrissage. Les échantillons font 20 mm de côtés et ont des bords arrondis.

L'étape suivante est l'assemblage entre les échantillons de types p et n et leurs plaques céramiques respectives. Il s'agit du premier assemblage.

2.5.3 Premier assemblage

Cette étape consiste à venir souder un échantillon de matériau de type p ou n à quatre plaques céramiques par l'intermédiaire des contacts de cuivre recouverts d'alliage de soudure aux emplacements des pattes TE recouvertes d'étain pur. Sur l'échantillon, la soudure est assurée par l'étain pur qui est plaqué dans les sections prévues à cet effet et délimitées par photolithographie. Nous n'utilisons pas de séparateurs entre les échantillons TE et les plaques céramiques dans ce projet, contrairement à ce qui a été fait précédemment (voir [CHE 2010]). Le rôle de séparateur est en effet joué par la résine qui permet de ne pas souder des parties indésirables. Toutefois, l'un des enjeux majeurs de cette étape est de faire attention à bien souder les parties voulues dans un premier temps (les pattes TE) et de ne pas permettre un collage de morceaux indésirables dus à la résine. Pour éviter d'exercer une pression trop forte, nous utilisons des morceaux de caoutchouc disposés entre la plaque du haut (contenant les plaques d'alumine) et le système de maintien en hauteur (vis de serrage). Cela permet d'éviter un bris de l'échantillon d'alliage de tellurure de bismuth. La figure 2.16 donne une illustration du premier assemblage. L'annexe 8 décrit en détails le protocole expérimental du premier assemblage.

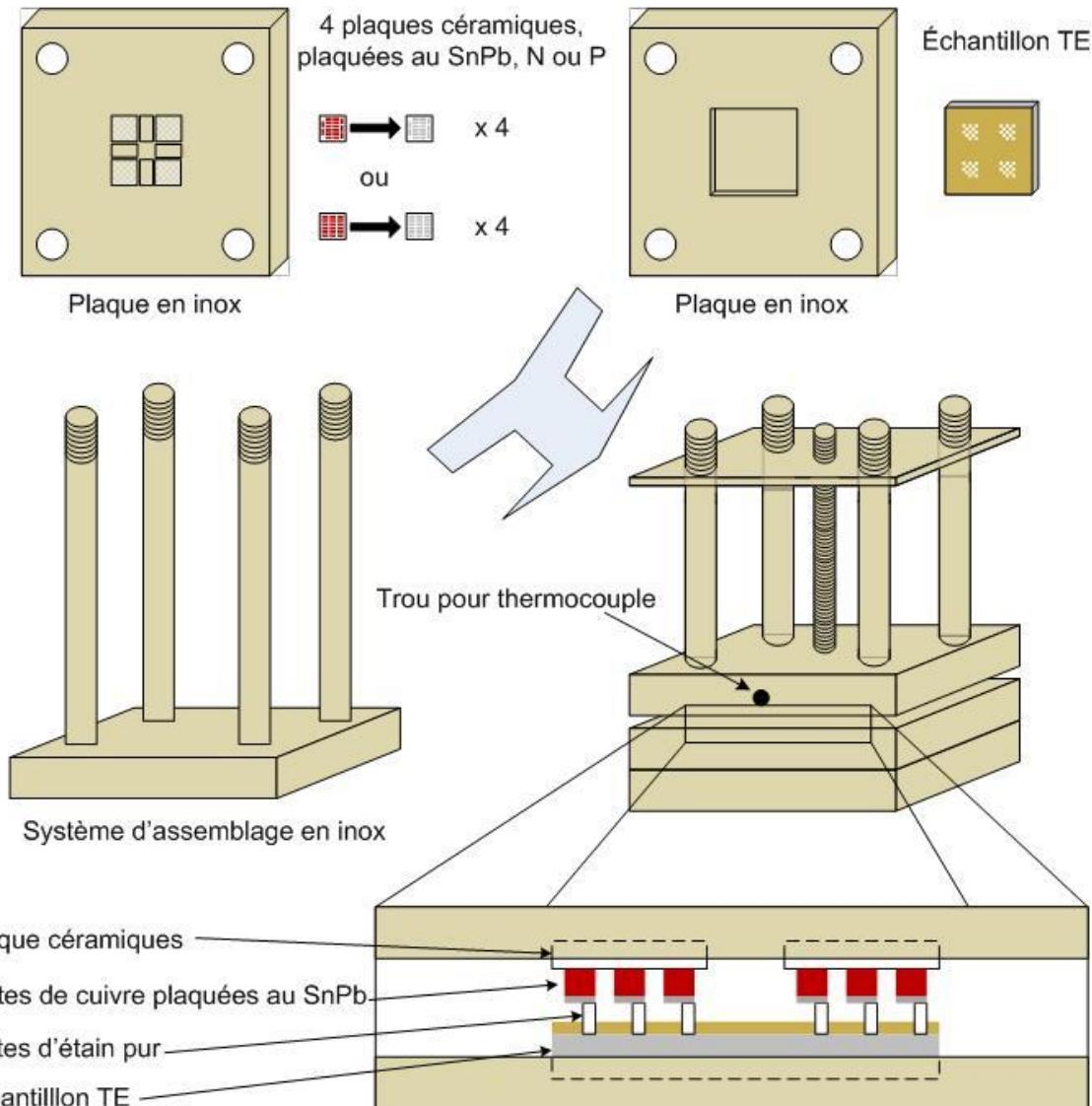


Figure 2.16 : Schéma du système et illustration du premier assemblage. La résine (en jaune, déposée sur l'échantillon TE) joue le rôle de séparateur. Les morceaux de caoutchouc sont situés entre le support des plaques céramiques et la vis centrale de maintien en hauteur.

Pour effectuer cet assemblage, l'échantillon de matériau thermoélectrique doit être placé dans la plaque d'acier du bas, afin qu'il n'y ait pas besoin de colle pour le maintenir dans son support. Cela permet de ne pas abîmer la couche d'étain pur de l'autre côté et de s'assurer qu'il n'y ait pas de résidus qui pourraient diminuer la conductivité électrique des contacts. En revanche, les plaques d'alumine seront maintenues via une colle thermoplastique *Wafer Grip* sur

la plaque d'acier du haut. Cette colle se nettoie ensuite avec un solvant spécifique puis de l'acétone.

Cette étape se déroule comme tel : placer l'échantillon (avec du flux disposé en surface) dans le support du bas; placer les plaques céramiques collées sur leur support au dessus et visser en ajoutant les morceaux de caoutchouc. Mettre le système d'assemblage sur la plaque chauffante et chauffer à 240°C. Une fois cette température atteinte, retirer de la plaque chauffante et laisser le système refroidir jusqu'à la température ambiante (environ 70 min). Dévisser l'ensemble et retirer les plaques. L'échantillon est alors soudé sur les plaques céramiques situées sur la plaque du haut. La figure 2.17 montre un exemple type de résultat de premier assemblage. Une discussion sur le sujet est proposée à la section 3.5.1.

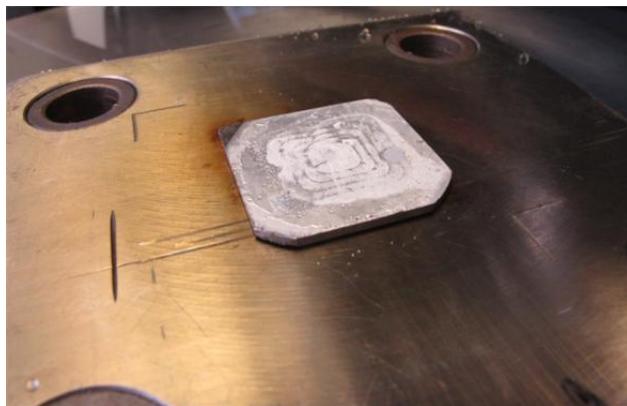


Figure 2.17 : Exemple de résultat après le premier assemblage. La plaquette de matériau TE (milieu sur la photo) est soudée aux plaques céramiques (non visibles ici car en dessous de la plaquette TE) qui sont collées à la plaque en inox du système d'assemblage (visible en dessous de la plaquette de matériau TE).

Une fois que le premier assemblage est effectué, il faut maintenant découper le tout pour enlever les morceaux de matériau indésirables.

2.5.4 Découpe des échantillons

Dès lors que le premier assemblage est réalisé, il faut maintenant enlever les parties non désirées et « libérer » les pattes TE qui ont été soudées aux contacts de cuivre sur les plaques d'alumine.

Pour effectuer cette étape, nous utilisons encore la scie de précision *RFK diamond touch technology* qui permet une découpe précise et fiable. Il faut remarquer que la lame est d'environ 400 µm d'épaisseur, ce qui est un facteur important à considérer pour la coupe. En effet, cette distance permet de faire passer seulement une fois la lame entre les pattes TE pour la découpe; un seul passage de lame sera nécessaire. Les pattes TE faisant 650 µm de côtés et la lame 400 µm d'épaisseur, le déplacement incrémental sera de 1050 µm à chaque pas.

Il est également important de faire attention à la hauteur de la lame lors de la coupe. En effet, le positionnement de la lame doit assurer une découpe du matériau thermoélectrique et non des contacts de cuivre. Il est donc préférable au début de choisir une hauteur de coupe assez grande au départ et la diminuer par pas progressifs. Cette opération peut être répétée plusieurs fois si cela s'avère nécessaire. La figure 2.18 montre un aperçu du parcours de découpe des pattes TE lorsqu'elles sont soudées sur les contacts de cuivre des plaques céramiques.

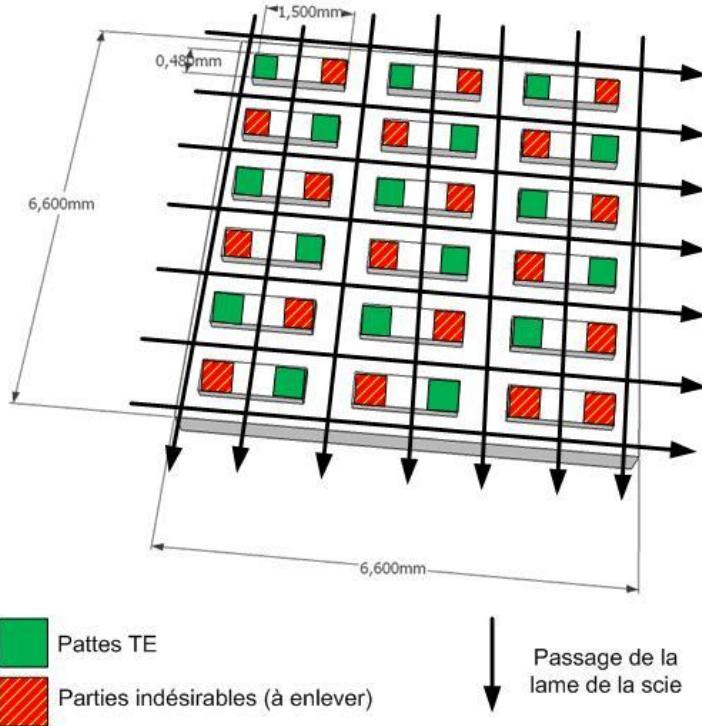


Figure 2.18 : Schéma de la découpe après le premier assemblage sur une plaque céramique utilisée pour un alliage de type p.

Pour effectuer la découpe, il faut visser la plaque du système d'assemblage supportant les plaques céramiques sur la plaque destinée à être attachée au plateau de la scie. Pour aligner la lame de la scie et l'échantillon à découper et assurer un bon parallélisme, des repères ont été gravés sur les plaques en acier inoxydable supportant les plaques céramiques. Le microscope est alors utilisé pour aligner la lame de la scie avec les repères. Cette étape se fait en deux temps, avec entretemps une rotation des échantillons de 90° , pour permettre la deuxième coupe perpendiculaire à la première. L'annexe 9 détaille la procédure de découpe. La figure 2.19 montre un exemple de résultats après la découpe.

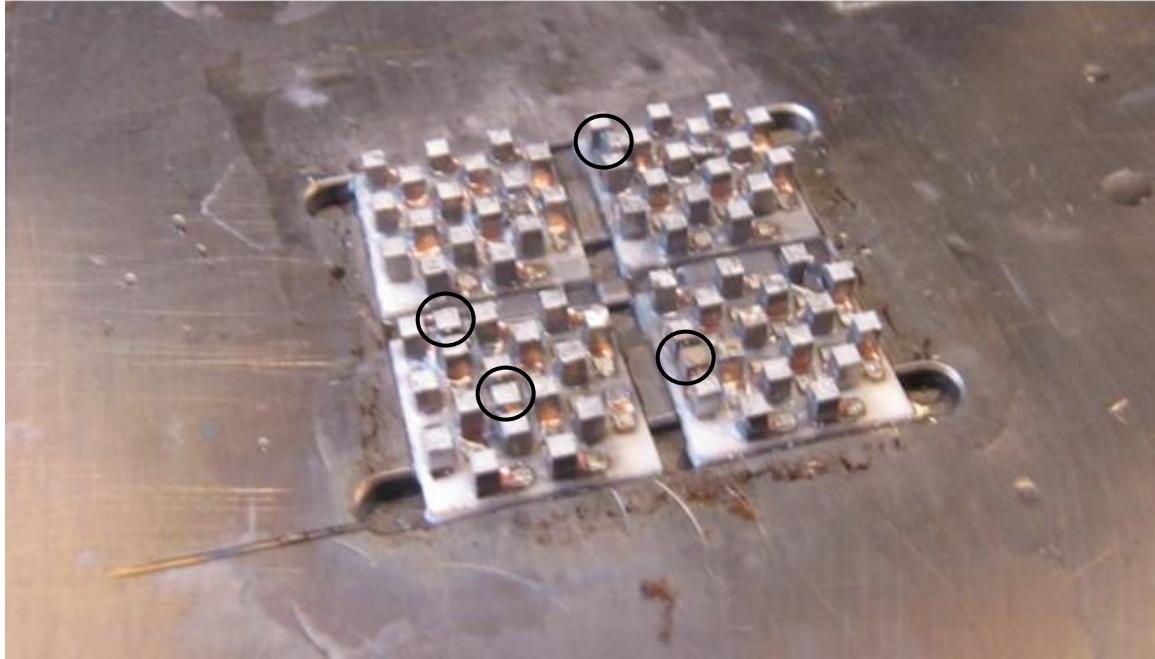


Figure 2.19 : Plaques céramiques avec pattes TE libérées juste après la découpe. La plaque en haut à gauche reprend de manière identique le motif du masque, les 17 pattes TE qui devaient être soudées l'on été sans qu'une patte ne se dessoude ou qu'un résidu reste. C'est par exemple le cas dans les autres plaques céramiques où on retrouve un ou deux résidus indésirables par plaque (montrés par des cercles).

Une fois que les échantillons des deux types ont été découpés (type p et type n), l'assemblage final permettra de former quatre modules thermoélectriques.

2.5.5 Assemblage final

Lorsque l'assemblage final commence, nous disposons de deux supports en acier inoxydable avec sur chacun quatre demi-modules avec des pattes TE de chaque type. L'assemblage de ces huit demi-modules formera quatre modules thermoélectriques.

Pour réaliser cette ultime étape, il est nécessaire d'avoir :

- Système d'assemblage en acier inoxydable, morceaux de caoutchouc
- Plaque chauffante et thermocouples

- 8 demi-modules de type n ou p collés à leurs supports en acier inoxydable respectifs
- Flux à base de $ZnCl_2$

La figure 2.20 présente cet assemblage final. L'annexe 10 explique la procédure d'assemblage final.

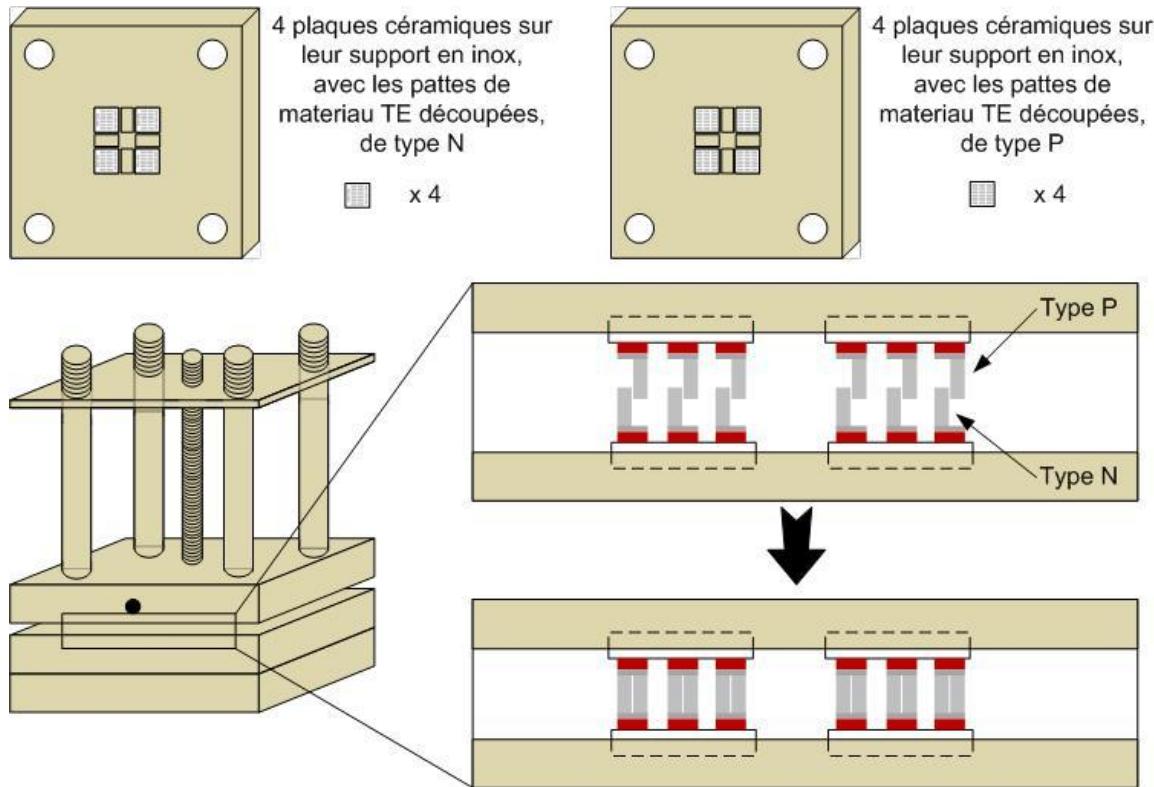


Figure 2.20 : Schéma illustrant l'assemblage final.

Il faut donc placer les huit demi-modules face à face dans le système d'assemblage, en prenant soin de bien faire attention aux emplacements prévus pour chaque pattes TE. Du flux doit être déposé sur le haut des pattes TE afin de permettre une bonne soudure. Le protocole d'assemblage se déroule comme suit : serrer la vis de maintien en hauteur et mettre les morceaux de caoutchouc entre le support du haut et la vis. Placer le système d'assemblage sur la plaque chauffante et augmenter la température à $300^\circ C$. Une fois cette température atteinte, éteindre la plaque chauffante et laisser refroidir le système. Lorsque la température est proche des $100^\circ C$,

dévisser la vis de maintien et retirer la plaque du haut. Les modules thermoélectriques complets alors fabriqués sont accrochés sur le support du haut. La figure 2.21 montre un exemple de module thermoélectrique fabriqué.



Figure 2.21 : Exemple de module thermoélectrique produit. Les pattes TE sont soudées aux plaques céramiques de chaque côté et assurent l’interconnexion électrique de l’ensemble. On remarque une légère déformation des pattes TE. Ce phénomène sera traité plus en détails dans la partie 3.5.2.

Cette dernière étape, qui a mené à la fabrication de quatre modules thermoélectriques complets, clos ce chapitre sur la fabrication des modules. Le chapitre 3 s’intéressera aux résultats obtenus par ce processus.

2.6 Présentation du protocole des tests mécaniques

Pour pouvoir évaluer la résistance mécanique des modules thermoélectriques produits, nous effectuons des tests de traction. Ces tests ne sont pas effectués sur les modules en tant que tels mais sur des échantillons de matériau thermoélectriques ayant subi les mêmes traitements de surface et les mêmes métallisations des contacts que les modules.

Le laboratoire de thermoélectricité de l’École Polytechnique de Montréal dispose d’une machine d’essais de traction, reliée à un logiciel d’acquisition de données et à une cellule de charge *Loadstar iLoad Mini Sensor*. Le logiciel permet d’enregistrer la force (exprimée en kg)

nécessaire à la rupture d'un échantillon en traction. Cet échantillon a été défini lors de projets précédents [ROY 2007, CHE 2010] comme ayant des dimensions de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ et dont l'épaisseur est fixée dans ce projet à 1 mm. La tension nécessaire pour atteindre la rupture de l'échantillon est exprimée soit en kg/cm^2 , soit en MPa.

La figure 2.22 montre un schéma explicatif du système de test de traction. Les échantillons fabriqués subissent les mêmes étapes de fabrication correspondant à celles prévues pour les gaufres de types p et n, jusqu'à la métallisation du nickel. Ni photolithographie, ni dépôt électrolytique d'étain pur n'ont été faits pour les échantillons de ces tests mécaniques. Les gaufres sont ensuite découpées en carrés de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ avec la scie de précisions *RFK Diamond Touch Technology*, et un alliage de soudure identique à celui déposé sur le cuivre des plaques d'alumine est brasé sur les deux faces des gaufres de types n et p.

Après cette découpe, les échantillons sont placés deux par deux dans un système de soudure en acier inoxydable qui permettra de venir souder chaque échantillon Carré entre deux blocs de cuivre, eux aussi brasés avec de l'alliage SnPb et mesurant quelques centimètres de long et ayant la même section que les échantillons Carrés.

Les échantillons soudés aux deux blocs de cuivre seront fixés à la machine de traction avant d'être testés.

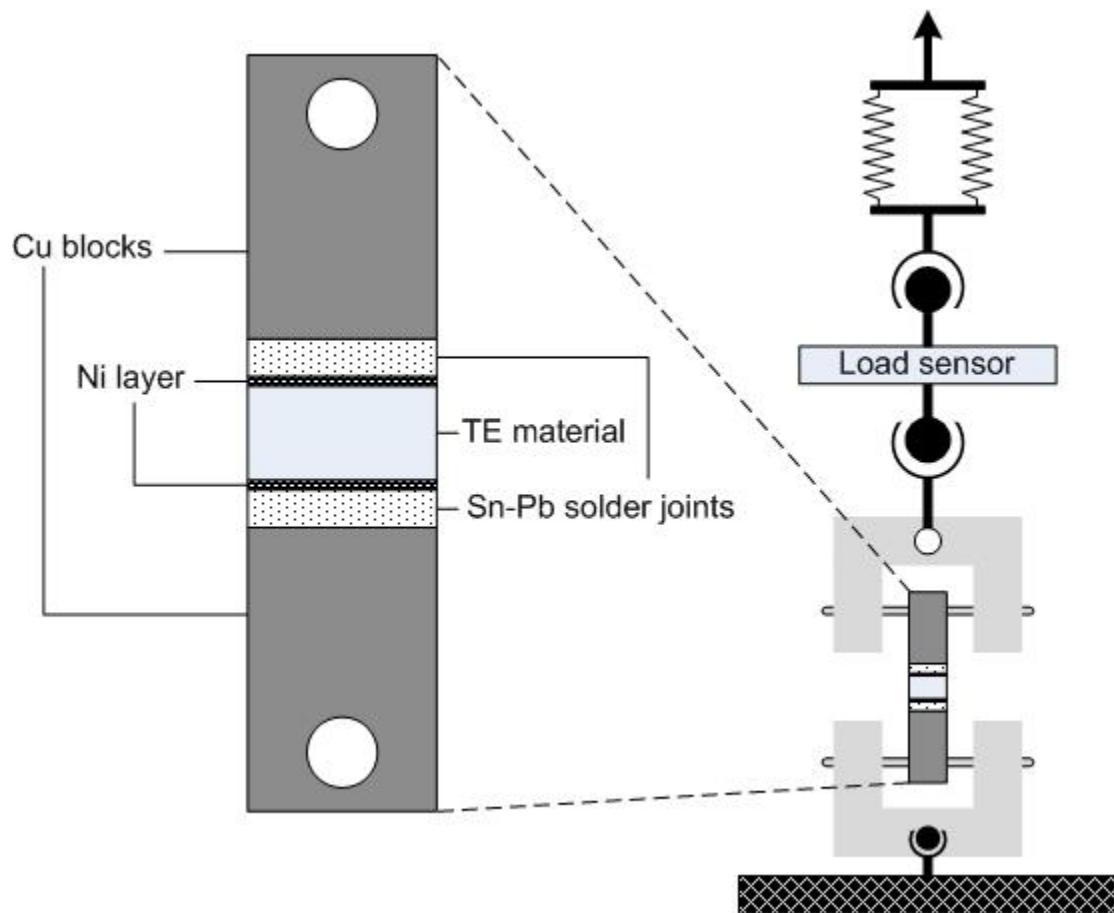


Figure 2.22 : Schéma du dispositif de test de traction mécanique [KAS 2012]. La partie de droite montre le système d'essai avec au centre un échantillon soudé à deux blocs de cuivre. La partie de gauche est un agrandissement de l'échantillon soudé entre deux blocs de cuivre, avec le matériau thermoélectrique, les couches de nickel de chaque côté et l'alliage de soudure au SnPb.

CHAPITRE 3 RÉSULTATS OBTENUS ET ANALYSES

Ce chapitre présente les résultats obtenus après la fabrication de modules thermoélectriques par le processus détaillé dans le chapitre 2. Une partie de ces résultats a fait l'objet d'une publication dans une revue avec comité de lecture (disponible en annexe) par l'auteur de ce mémoire et fut présentée lors de la 30^{ème} conférence internationale de thermoélectricité en 2011 [KAS 2012]. Une analyse plus générale est présentée au chapitre 4.

3.1 États de surface générés

3.1.1 Après les traitements mécaniques

Le premier traitement mécanique effectué est la découpe par la scie à basse vitesse des échantillons de matériau thermoélectrique. L'épaisseur estimée des échantillons est de 1 mm (1000 µm). Les épaisseurs mesurées après la découpe avec un pied à coulisse (précision de 10 µm) se situent entre 1020 et 1050 µm. Il est à noter que les quelques dizaines de µm en plus sont enlevées lors des étapes de traitement de surface.

Le polissage sert donc non seulement d'étape d'homogénéisation des surfaces des échantillons mais également à fixer l'épaisseur finale à 1000 ± 10 µm enlevant les surplus d'épaisseur progressivement, jusqu'à obtenir la valeur désirée. Cette épaisseur est mesurée avec le pied à coulisse. La figure 2.4 montre des exemples de surfaces des échantillons résultant des étapes de découpe et de polissage.

Une étude de la rugosité de surface après les étapes de polissage et leur influence sur les propriétés mécaniques de résistance du matériau thermoélectrique a été réalisée lors du projet précédent [CHE 2010]. Ces étapes de polissage étant les mêmes, il n'a pas été jugé nécessaire de refaire encore une fois cette étude.

On peut toutefois faire plusieurs remarques concernant les résultats de cette étude [CHE 2010] :

- La surface des échantillons peut être plus plane après le polissage qu'après l'attaque chimique à base d'eau régale.

- Le matériau de type n a une surface qui peut être plus rugueuse (4,0 µm RMS) que le matériau de type p (1,3 µm RMS).
- Il faut faire attention à l'épaisseur des résines utilisées car cela dépend de la rugosité de surface des échantillons (la résine doit recouvrir entièrement la surface des échantillons).
- Le polissage a un petit effet positif sur l'adhésion de la couche de nickel. Ceci s'explique par l'ablation de couches de matériau TE en surface mécaniquement affaiblies par la coupe à la scie.

Le polissage étant une étape intermédiaire, il est plus intéressant de s'attarder sur les effets des traitements chimiques et électrochimiques de surface.

3.1.2 Impact des traitements chimiques de surface

L'une des grandes différences entre ce projet et le projet précédent [CHE 2010] est que le traitement chimique de surface se fait en deux temps, avec deux méthodes différentes : le polissage électrochimique suivi par une gravure chimique à base d'eau régale.

Le polissage électrochimique permet d'enlever facilement et rapidement une importante couche (jusqu'à 20 µm) de matériau qui a été affaibli mécaniquement lors de l'étape de découpe et de polissage. De plus, un des effets du polissage électrochimique est qu'il permet de rendre les surfaces encore plus planes et homogènes que ne le fait le polissage.

Toutefois, avoir une surface de très faible rugosité (surface dite miroir, dont la rugosité de surface est inférieure à 200 nm) n'est pas adéquate pour la déposition ultérieure d'une couche mince de Ni car l'ancrage mécanique y est plus faible qu'une surface de rugosité plus élevée (surface d'ancrage plus grande et meilleure résistance à la traction, selon notre expérience pour les alliages thermoélectriques polycristallins).

C'est pour cette raison que nous avons introduit l'étape suivante, celle de l'attaque chimique, qui permet de redonner une rugosité (contrôlable) propice à la métallisation des contacts aux surfaces de matériau thermoélectrique.

La figure 3.1 montre une comparaison des images prises par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires des surfaces après l'électropolissage et après l'attaque chimique.

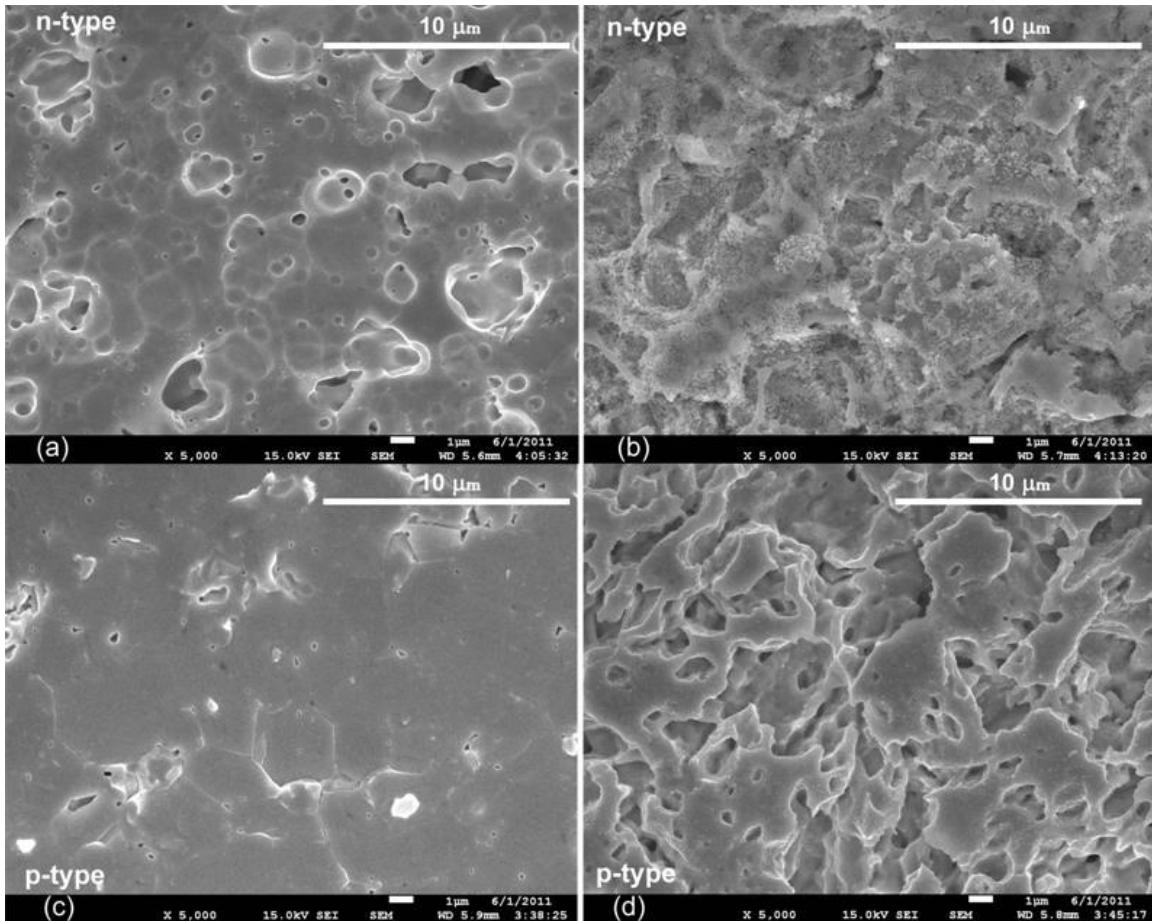


Figure 3.1 : Clichés pris au microscope électronique à balayage en électrons secondaires de la surface des échantillons après l'électropolissage sur le type n (a) et le type p (c) et après l'attaque chimique sur le type n (b) et le type p (d) [KAS 2012].

Au vu de la figure 3.1, il apparaît très nettement une différence de morphologie de surface entre les résultats des deux étapes. L'électropolissage laisse un état de surface plus lisse que l'attaque chimique, où un relief très marqué apparaît.

La remarque de la partie 3.1.1 concernant la différence de rugosité entre p et n apparaît ici nettement après l'électropolissage. En effet, il est possible de discerner à la surface du matériau

de type p des joints de grains (traits plus clairs et droits au milieu en bas du cliché (c) de la figure 3.1), qui ne sont pas visibles à la surface du type n (cliché (a) de la figure 3.1).

Il est toutefois impossible de faire une telle comparaison sur les clichés provenant des échantillons après l'attaque chimique, car les clichés obtenus ne nous renseignent que sur l'aspect général de la morphologie de surface. Pour cela, il faut trouver une méthode permettant de quantifier la rugosité des surfaces.

Un profilomètre de contact *Dektak* apparaît dans un premier temps suffisamment fiable pour obtenir une évaluation rapide de la rugosité de surface. Toutefois, la nature fragile des alliages de tellure de bismuth rend caduque cette possibilité. Il faut donc trouver des outils permettant de quantifier la rugosité des surfaces qui aient recours à des techniques sans contacts.

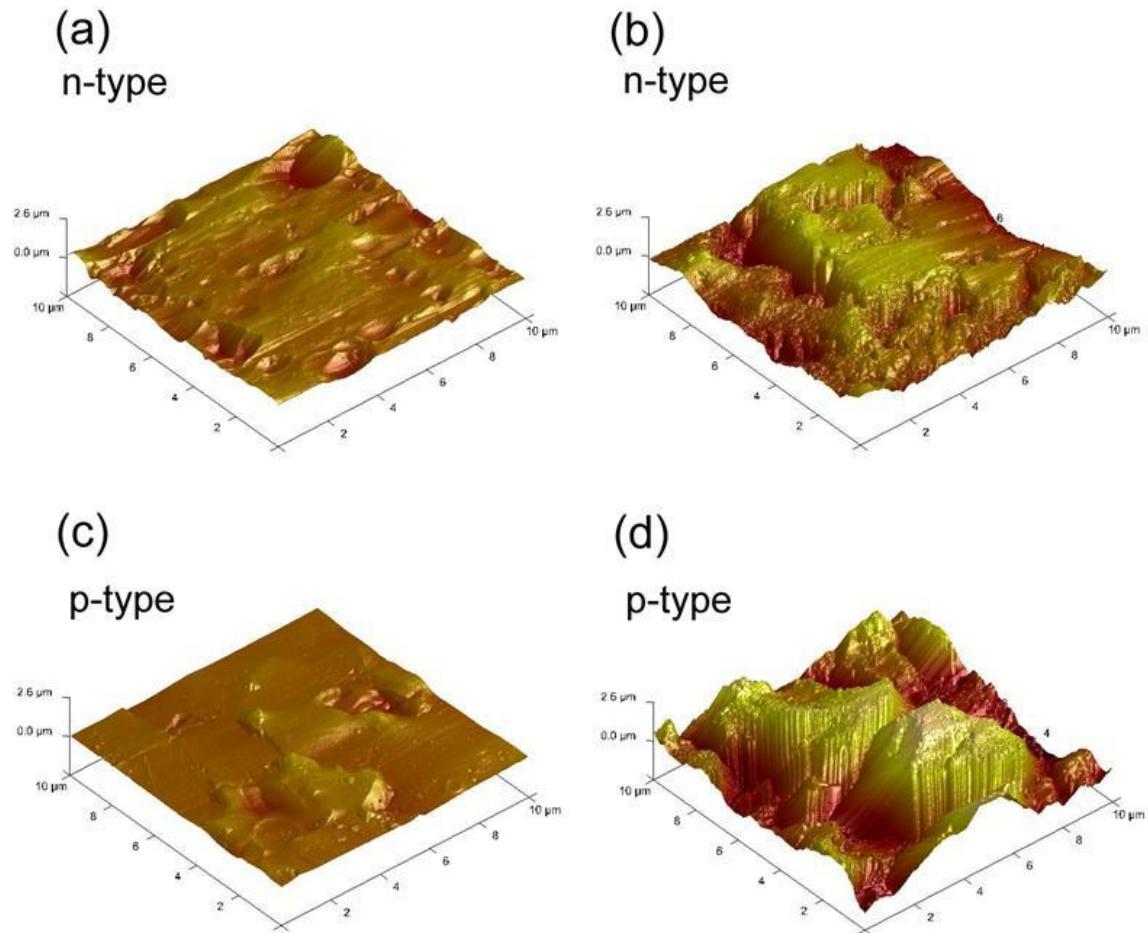


Figure 3.2 : Imagerie des surfaces des échantillons pris au microscope à force atomique après l'électropolissage sur le type n (a) et le type p (c) et l'attaque chimique sur le type n (b) et le type p (d) [KAS 2012].

L'École Polytechnique de Montréal a à sa disposition un microscope à force atomique (AFM) qui remplit ces critères. La figure 3.2 montre une comparaison d'imagerie des surfaces étudiées. Ces images ont été obtenues pour des surfaces de 10 μm de côtés et une différence de hauteur maximale de 5,2 μm . Cette vision tridimensionnelle permet d'illustrer les différences de rugosité par rapport au traitement subi et au type d'échantillon analysé. Le tableau 3.1 regroupe les valeurs de rugosité RMS sur la surface d'observation pour chaque cas.

Tableau 3.1 : Rugosité RMS mesurée sur une surface de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ par AFM pour les 4 échantillons.

	Après électropolissage	Après attaque chimique
Échantillons de type n	(a) $197 \pm 10 \text{ nm}$	(b) $452 \pm 10 \text{ nm}$
Échantillons de type p	(c) $125 \pm 10 \text{ nm}$	(d) $861 \pm 10 \text{ nm}$

Les résultats de mesure de la rugosité RMS permettent de confirmer ce qui est visible en microscopie électronique à balayage :

- L'attaque chimique augmente nettement la rugosité de surface d'un facteur entre 2 et 7 (dépendamment du type d'échantillon)
- Le type n est plus rugueux que le type p après l'électropolissage
- le type p a une rugosité plus importante que le type n après l'attaque chimique

L'utilisation de ces deux étapes a permis d'obtenir des surfaces propices à la métallisation des contacts et à l'assemblage de modules thermoélectriques. Toutefois, il apparaît que dû aux limitations de l'AFM, la rugosité de surface n'a pu être mesurée que sur une surface restreinte ($100 \mu\text{m}^2$). Or, les surfaces concernées pour la fabrication de MTE sont à plus grande échelle (les pattes TE font $650 \mu\text{m}$ de côtés). Les mesures par AFM donnent une première indication sur la rugosité de surface des alliages TE après ces étapes de préparation de surface, mais il est important pour de futures recherches d'utiliser des outils plus appropriés, comme un microscope AFM métrologique, pouvant balayer de plus grandes surfaces (dizaines de millimètres de côtés) et ayant une amplitude de mesure maximale de l'ordre de la centaine de μm . Pour ce projet-ci, il est possible d'observer par MEB avec des vues en coupe (sans quantification) des morphologies de surface obtenues sur de plus grandes distances.

3.2 Qualité des procédés de métallisation

Après l'analyse de toutes ces étapes de traitement de surface, il est important de pouvoir juger la qualité des étapes de métallisation des contacts. Pour ce faire, une prise de clichés de coupes transversales à l'interface entre les trois matériaux (alliage thermoélectrique, nickel et

étain pur) est nécessaire, en plus de l'observation à l'œil nu (figure 2.8 et 2.12). Un microscope électronique à balayage avec son détecteur à électrons rétrodiffusés permet, par différence de contraste chimique, de voir correctement les différentes couches étudiées. La figure 3.3 montre un cliché de cette interface.

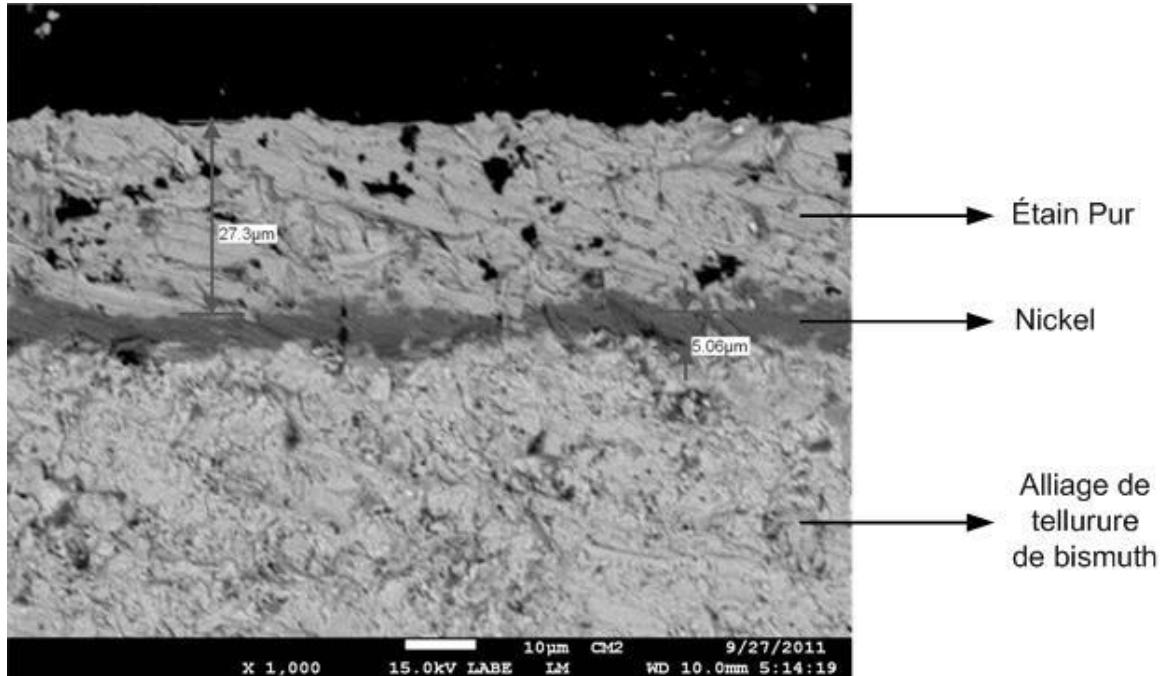


Figure 3.3 : Vue en coupe de l'interface entre l'alliage thermoélectrique de type n, le nickel et l'étain pur. Image obtenue par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés.

Les résultats des dépôts en termes d'épaisseur sont conformes à nos attentes avec, dans le cliché de la figure 3.3, une couche de nickel d'épaisseur moyenne pour cette région de 5,1 μm (5 μm estimée) et une couche d'étain pur de 27,3 μm (24 μm attendu). Cependant, l'aperçu de cette vue en coupe montre une rugosité de surface de dépôt sur des dizaines de μm beaucoup plus large que ne le laisse croire les mesures AFM effectuées sur 100 μm^2 . En effet, il semblerait qu'une couche de Ni de 5 μm ne soit pas suffisante pour couvrir entièrement tout l'alliage TE sur toute la surface de dépôt. Toutefois, ces observations doivent être confirmées par une mesure précise sur de plus grandes distances de la rugosité de surface de l'alliage TE après l'attaque chimique. En sachant qu'une couche de Ni d'épaisseur supérieure à 5 μm risque de nuire aux propriétés mécaniques des MTE, nous resterons dans le cadre de ce projet avec cette valeur d'épaisseur de 5 μm pour le nickel.

Une fois ces analyses sur les différentes surfaces effectuées, il est important de revenir sur la conséquence que ces traitements ont sur la résistance mécanique globale des modules produits.

3.3 Étude de la résistance aux contraintes mécaniques

Le but de ces tests mécaniques (voir section 2.6) est de vérifier l'effet des deux traitements de surface (électropolissage et attaque chimique) successifs sur les propriétés mécaniques des modules thermoélectriques. Les résultats concernant l'influence du dépôt de nickel et du dépôt d'étain ont été traités lors du projet précédent [CHE 2010] et peuvent être appliqués au projet actuel car ces deux étapes n'ont pas changé. La seule différence sera cependant sur la température de déposition du nickel. En effet, elle est effectuée à 90°C dans ce projet car le contrôle en température est suffisamment précis pour éviter des surchauffes pouvant porter la solution de nickel en ébullition (97°C). Ce contrôle n'étant pas existant lors du projet précédent, la température de la solution était maintenu à 87°C. Chen [CHE 2010] indique qu'un dépôt de nickel à 90°C est optimal car la morphologie de surface déposée permet une meilleure résistance mécanique et accélère le processus global.

Il existe deux types de rupture des échantillons :

- Le premier arrive à l'interface entre le nickel et le matériau thermoélectrique
- Le second se produit plus en profondeur, dans le matériau thermoélectrique

Le second type de rupture permet d'évaluer les caractéristiques de résistance maximale en tension des modules. Le premier type de rupture révèle un mauvais dépôt de la couche mince de nickel. Ce problème peut être lié à une mauvaise préparation de surface ou à une anomalie lors du dépôt de nickel. Étant donné que ce type de rupture ne s'est produit qu'une fois lors de ces tests (échantillon de type p après électropolissage), il est raisonnable de penser que ceci est dû à une anomalie (impureté) pendant le dépôt de nickel. Les deux types de rupture sont illustrés dans la figure 3.4. Dans cette figure, les deux parties des échantillons testés sont soudées en haut des blocs de cuivre. La rupture située dans l'alliage TE (a) montre un aspect de relief 3D important. La tranche de l'échantillon situé à droite illustre la profondeur à laquelle la rupture a eu lieu. En revanche, lorsque la rupture arrive à l'interface avec le nickel (b), les deux parties ont des surfaces

planes, avec seulement la couche de Ni restante sur une des parties (gauche). La tranche de l'échantillon à droite montre d'ailleurs que le matériau n'a pas été affecté en profondeur.

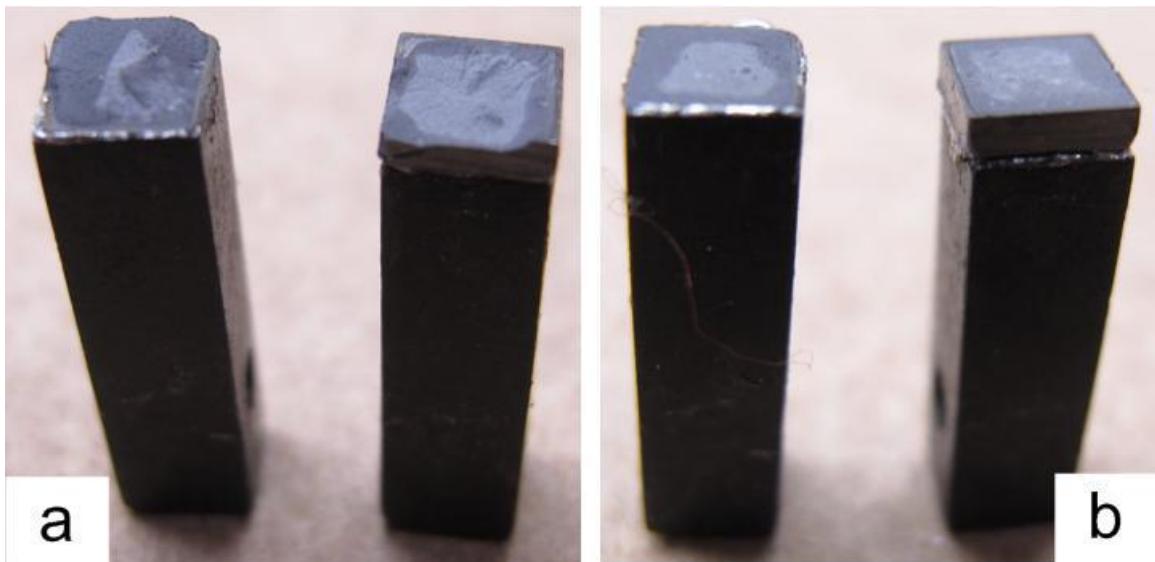


Figure 3.4 : Deux types de rupture différents des échantillons (soudés en haut des blocs de cuivre) ; en profondeur dans le matériau thermoélectrique (a) et à l'interface avec le nickel (b).

Chacune des quatre catégories (deux traitements et deux types de matériau) dispose de 11 échantillons testés pour établir des statistiques acceptables. Par soucis de clarté, les résultats des 44 tests ont été synthétisés dans deux graphiques, un pour les échantillons de type n et un autre pour les échantillons de type p. La figure 3.5 montre ces résultats.

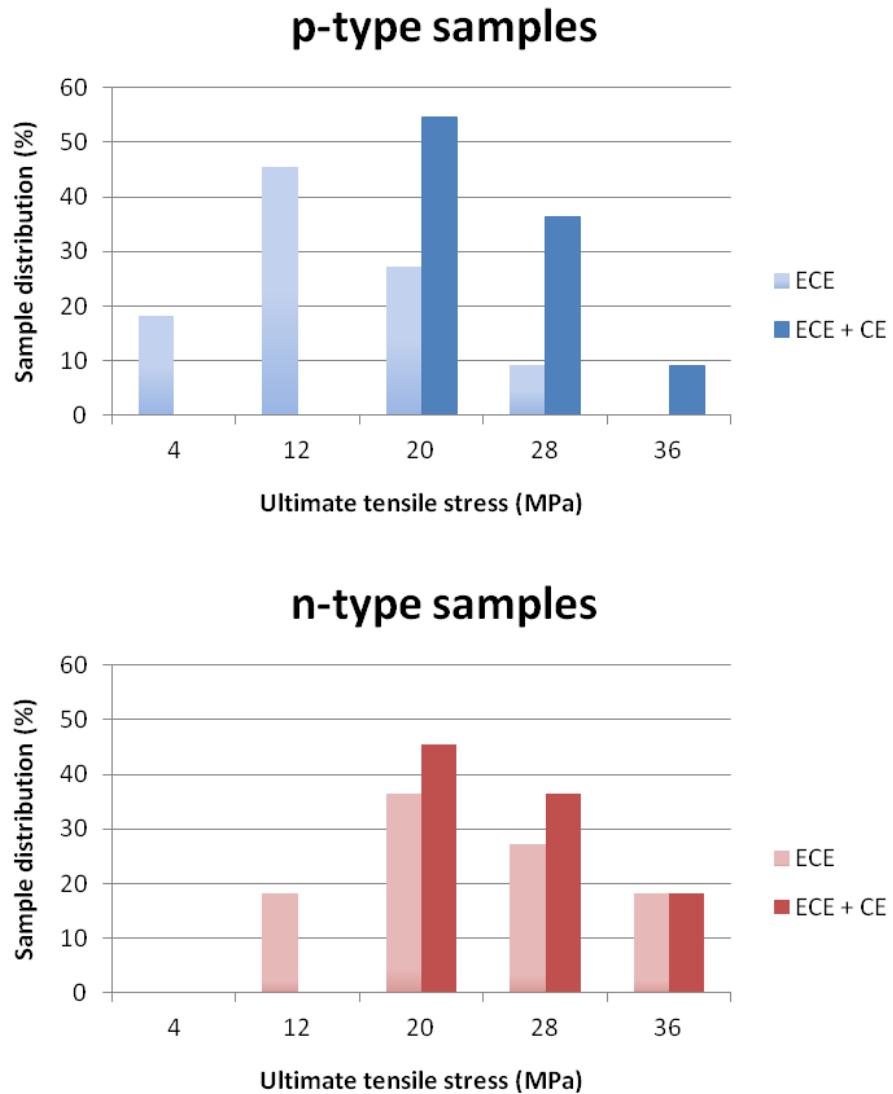


Figure 3.5 : Distribution du nombre d'échantillons testés en fonction des valeurs de la résistance mécanique obtenues en MPa pour le type p (en haut) et le type n (en bas) [KAS 2012]. Les valeurs de résistance mécanique à la rupture indiquées en abscisses correspondent à la médiane de leur intervalle. Les résultats nommés « ECE » correspondent aux échantillons ayant seulement subi un électropolissage et ceux nommés « ECE + CE » à ceux ayant subi un électropolissage et une attaque chimique.

Au vu des résultats, il est clair de constater que l'attaque chimique a un effet positif sur la résistance mécanique du joint brasé entre l'alliage TE et le cuivre. Si l'écart est plus marqué pour

le type p que pour le type n, l'attaque chimique permet aussi d'augmenter la résistance mécanique au dessus de 20 MPa. Cette valeur est importante car elle est considérée dans l'industrie de la fabrication des modules thermoélectriques comme un seuil minimum acceptable de la résistance mécanique des alliages TE utilisés dans les MTE.

L'écart entre les valeurs obtenues pour le type p avec les deux traitements de surface différents peut être corrélé avec l'important écart entre leurs rugosités respectives. En effet, comme stipulé dans la partie 3.1.2, les écarts de rugosité du matériau de type p sont proche d'un facteur 7 entre une surface seulement électropolie et une surface ayant subi un électropolissage et une attaque chimique. Cet écart plus faible entre les rugosités de surface pour le type n se retrouve aussi dans les résultats présentés à la figure 3.5.

Enfin, si un unique traitement de surface basé sur l'électropolissage peut être considéré pour des échantillons de type n, il est fortement déconseillé pour le type p. La méthode avec un double traitement successif électrochimique et chimique permet d'obtenir parmi les meilleurs résultats d'adhésion de la couche de nickel pour ces alliages thermoélectriques [VAS 2006, SEM 2007].

Le tableau 3.2 récapitule les résultats obtenus lors de ces tests. Les valeurs de résistance maximale mesurées ne dépassent pas 40 MPa. Il s'agit d'une valeur maximale conforme aux données trouvées lors d'expériences précédentes [VAS 2006, ROY 2007]. Cette limite de 40 MPa correspond à la résistance mécanique intrinsèque de l'alliage TE utilisé. Concernant la valeur minimale trouvée (type p après électropolissage), elle est probablement due à des impuretés lors du dépôt de nickel. En effet, c'est la seule fois où la rupture a eu lieu à l'interface avec le Ni alors que d'autre échantillons qui ont subi exactement le même traitement donnent des valeurs plus importantes et une rupture dans l'alliage TE. Cette anomalie peut être due à la solution de plaquage (impureté ponctuelle) ou à un défaut à un endroit de la surface.

Tableau 3.2 : Résultats des tests de tractions.

Échantillons		Résistance minimale	Résistance moyenne	Résistance maximale
Type p	Électropolissage	4,3 MPa	12,5 MPa	25,9 MPa
	Électropolissage et attaque chimique	16,8 MPa	22,2 MPa	38,2 MPa
Type n	Électropolissage	11,8 MPa	21,1 MPa	33,6 MPa
	Électropolissage et attaque chimique	16,4 MPa	24,5 MPa	37,3 MPa

3.4 Échantillons avant le premier assemblage

3.4.1 La photolithographie et le dépôt d'étain pur

Cette étape de la photolithographie est la seule étape qui ait lieu dans la salle blanche du laboratoire de microfabrication du département de génie physique de l'École Polytechnique de Montréal. Le choix des résines a été fait en fonction de plusieurs critères comme la rugosité des surfaces des échantillons, leurs caractéristiques en fonction des étapes suivant la photolithographie et leur disponibilité.

Le projet précédent [CHE 2010] dresse un portrait complet des deux résines de type SPR220 disponibles pour la photolithographie. En effet, il est indiqué pour des raisons évidentes de préférer une résine qui recouvre entièrement toutes la surface de l'échantillon sur laquelle elle est déposée, en tenant compte de la rugosité de surface. Ce paramètre a porté le choix sur la résine SPR220-7, lors du projet précédent, qui a une épaisseur après dépôt d'environ 7 µm, suffisante pour recouvrir toute la surface d'un échantillon de matériau thermoélectrique.

Le problème avec ce type de résine est qu'il n'est pas prévu pour supporter de fortes températures (supérieur à 200°C) et se désagrège lorsque la température est trop haute. Ce problème ne permet pas de l'utiliser lors de ce projet, car la résine perdrat alors son rôle de séparateur lors du premier assemblage. Il faut donc trouver d'autres résines, plus résistantes en température.

Les résines thermodurcissables offrent une bonne tenue en température et sont capables de résister à des valeurs aussi élevées que 300°C ou plus pour certaines d'entre elles. L'obstacle

principal à leur utilisation est qu'elles ne sont pas photosensibles, c'est-à-dire qu'elles ont besoin de l'ajout au dessus d'une résine qui est photosensible. C'est pour cette raison que ce type de résine est la plupart du temps utilisé comme résine pour des procédés de *lift-off*.

La résine de *lift-off* disponible dans la salle blanche est la résine LOR5A fournie par la société *Microchem*. Bien que cette résine puisse fonctionner à des températures jusqu'à 200°C, il n'est pas indiqué clairement si elle peut supporter des températures plus hautes (240°C pour le premier assemblage) [MIC 2012].

Il a donc fallu faire des tests en laboratoire pour estimer la résistance en température de la résine LOR5A. Les résultats de ces tests sont présentés à la figure 3.6. Il apparaît très clairement que l'utilisation d'une seule résine n'est pas appropriée : en effet, il est observé sur la partie (a) un désagrégement de la résine autour des contacts d'étain sur la plaquette TE lorsqu'on la chauffe à 240°C. La résine change de couleur, elle se dissout et laisse apparaître des rectangles gris, signe que la dissolution de la résine est totale à ces endroits précis. Ce phénomène compromet l'assemblage car la résine se dissout aux endroits où elle devrait jouer son rôle de séparateur entre les contacts de cuivre et la couche de nickel (apparition de rectangles contenant de l'alliage de soudure, indiquant la dissolution de la résine à ces endroits sur la totalité de la surface de contact de cuivre). En revanche, une sous-couche de LOR5A permet aux deux résines de se maintenir, même à haute température, ce qui permet l'utilisation de ces deux résines pour l'assemblage. La section des pattes TE (de forme carrée) reste quasiment inchangée, surtout dans la partie du haut de la partie (b) et il n'est pas observé de dissolution de ces résines. Les irrégularités de la résine visibles au voisinage des carrés des pattes TE ne semblent pas indiquer une dissolution complète de la résine car, sauf dans deux cas en bas, elles ne laissent pas apparaître l'étain, qui est de couleur grise.

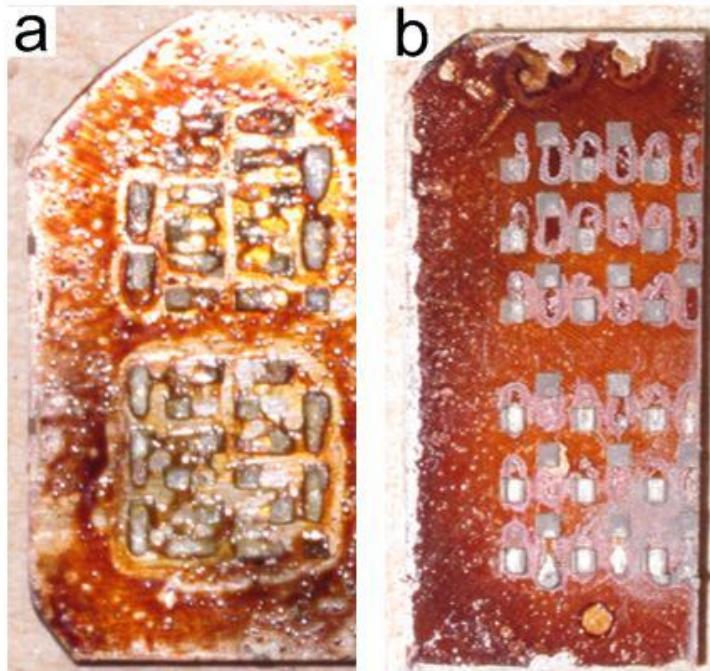


Figure 3.6 : Échantillon de matériau thermoélectrique après le premier assemblage, avec seulement une résine de type SPR220 (a) et deux résines : la sous-couche LOR5A et la résine photosensible de type SPR220 par dessus (b).

Pour imprimer un motif à la sous-couche LOR5A, nous avons le choix entre les résines positives SPR220-3 et SPR220-7. Si l'utilisation de cette dernière permettrait de s'assurer d'une couverture totale de la surface des échantillons par la résine, elle impliquerait aussi une couche de résine plus épaisse et donc la nécessité de faire croître une épaisseur plus grande d'étain pur par la suite. En effet, la résine LOR5A donne une épaisseur finale de 5 µm et la SPR220-7 une épaisseur de 7 µm, pour un total de 12 µm. Or, comme indiqué dans la partie 2.4.3, cette épaisseur n'est pas nécessaire et l'utilisation de la résine SPR220-3 suffit amplement (3 µm d'épaisseur). De plus, la résine SPR220-3 a un temps d'exposition et de développement 2 fois moins élevé que la résine SPR220-7, ce qui accélère le processus de fabrication. Même si l'utilisation de la sous-couche LOR5A augmente la durée de l'étape de photolithographie, son utilisation demeure avantageuse par rapport à l'utilisation d'une seule résine de type SPR220. La figure 3.7 montre les différences dans les étapes de fabrication entre l'utilisation d'une et de deux résines.

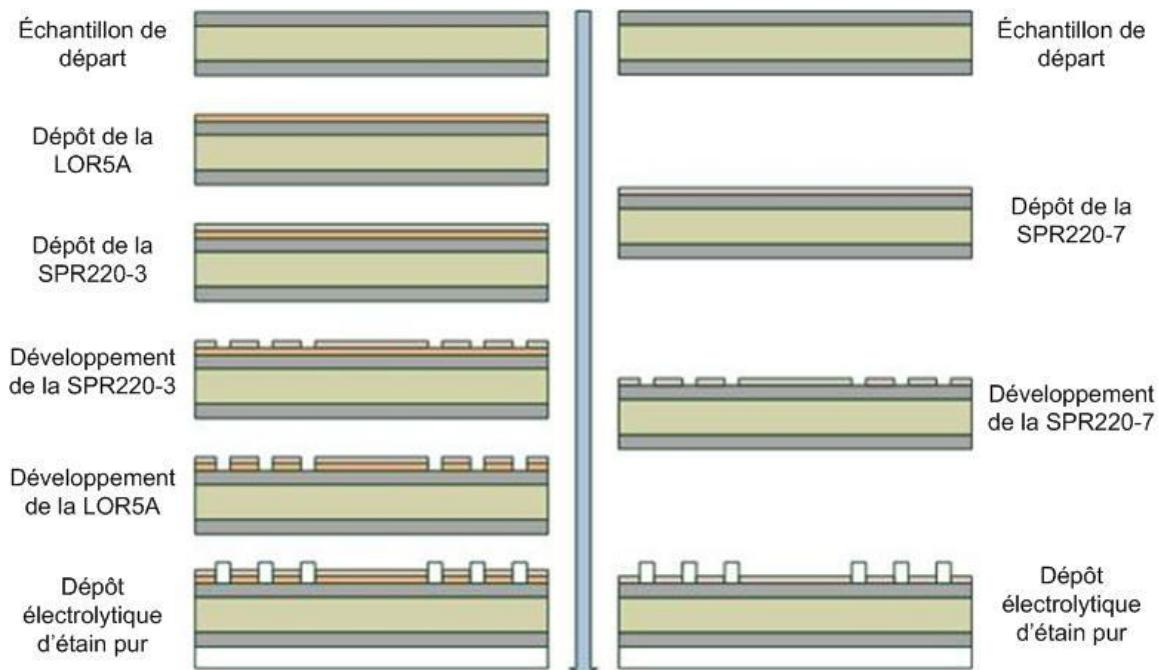


Figure 3.7 : Comparaison de l'étape de photolithographie et de dépôt électrolytique d'étain avec une résine (droite) et deux résines (gauche). L'étape choisie avec deux résines possède 2 fois plus d'étape que dans le cadre du projet précédent [CHE 2010] mais elle permet d'avoir un ensemble de résines (LOR5A et SPR 220-3) qui résistent à des températures de plus de 200 °C et une épaisseur suffisante pour recouvrir entièrement les plaquettes de matériau TE.

Maintenant que l'ensemble LOR5A/SPR220-3 a prouvé qu'il pouvait tenir au dessus de 200 °C, il s'agit de voir si cette solution donne la précision escomptée. La figure 3.8 montre un exemple de section de patte TE entourée de résine. On s'aperçoit que la section est bien carrée, la résine s'est enlevée complètement, laissant apparaître le nickel. Cependant, les tailles des sections de pattes TE sont bien plus grandes qu'escomptées (jusqu'à 30 µm de différence). La photolithographie reproduit bien le motif du masque et est précise à 32 µm près. Cette taille de patte TE plus grosse ne posera pas de soucis majeurs lors des étapes suivantes car le surplus de matériau TE soudé aux contacts de cuivre sera enlevé lors de la découpe.

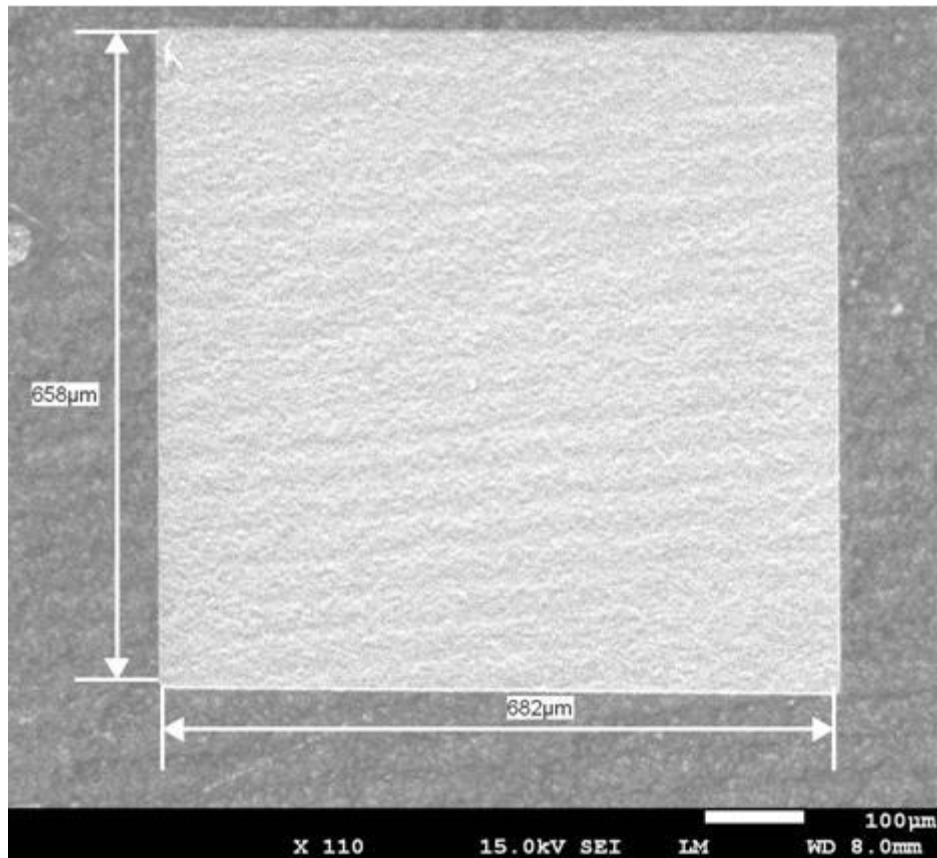


Figure 3.8 : Cliché pris au MEB en électrons secondaires d'une section de patte TE entourée de résine après la photolithographie. La taille initiale de cette section sur le masque est des 650 μm . La photolithographie a agrandie la taille de cette section sur les plaquettes TE de quelques dizaines de μm .

Tout de suite après la photolithographie, nous effectuons un dépôt d'étain d'une trentaine de microns d'épaisseur. Le résultat est visible sur les figures 3.9, 3.10 et 3.11.

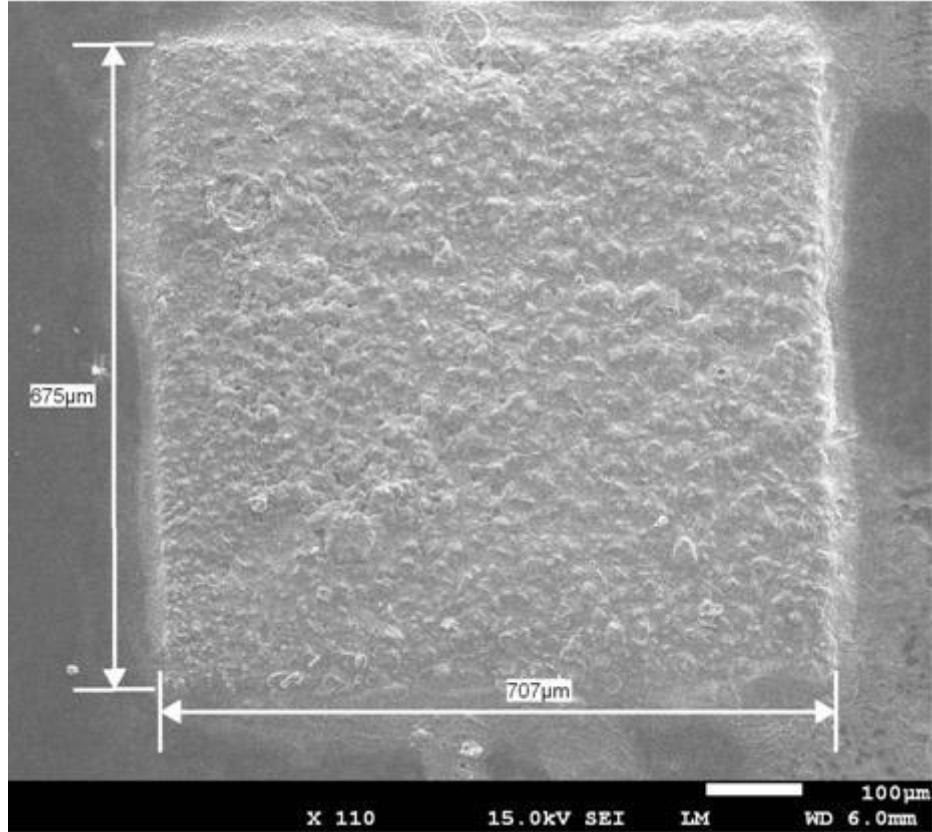


Figure 3.9 : Cliché pris au MEB par électrons secondaires d'une section de patte TE avec une couche d'étain pur de 27 μm , entourée de résine. Là encore, la taille des sections est encore plus importante qu'après la photolithographie (autour de 700 μm sur certains côtés).

La figure 3.10 montre un zoom effectué sur un coin de ces pattes TE avec de l'étain.

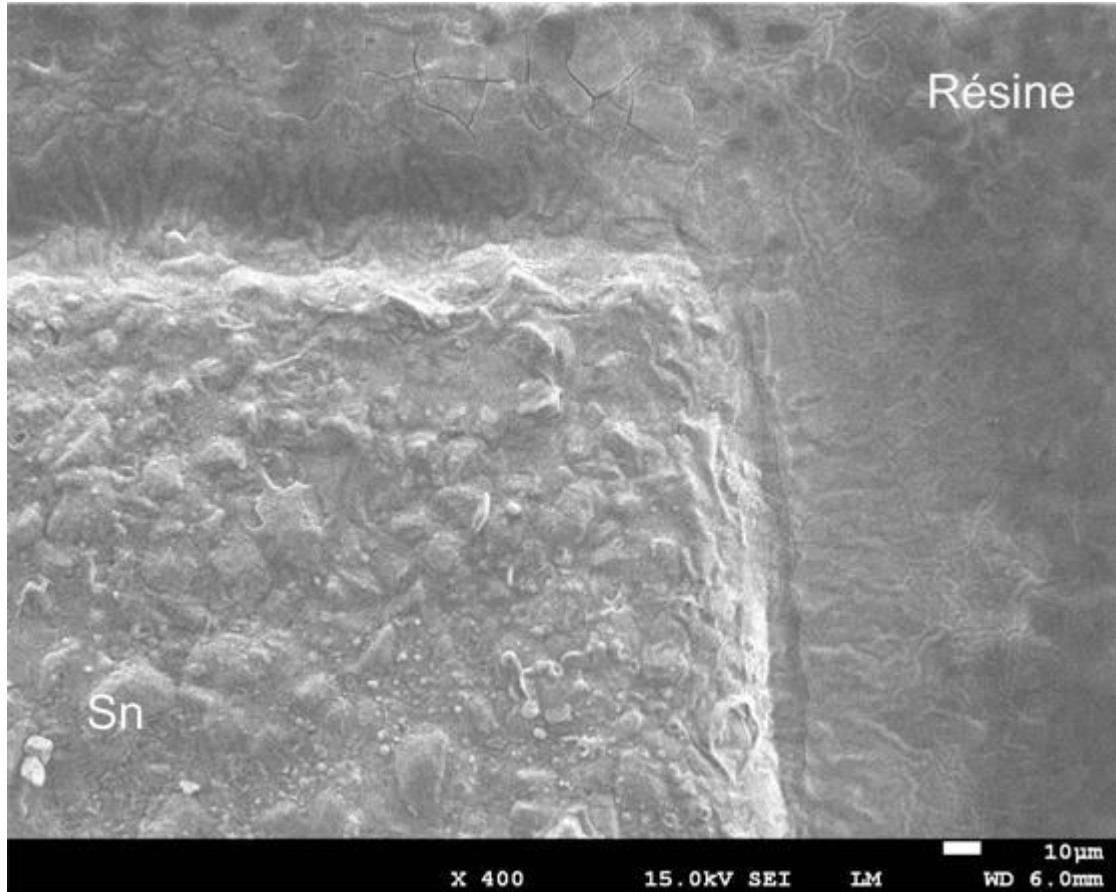


Figure 3.10 : Détail d'un coin de patte TE avec de l'étain pur déposé dessus. Image prise avec un MEB en électrons secondaires. La figure montre un profil assez droit, tant au niveau de l'angle que de la marche d'étain.

Enfin, pour mieux analyser cette étape, il est important de regarder avec une vue en coupe au niveau de l'interface résine/étain. Ceci est vu dans la figure 3.11.

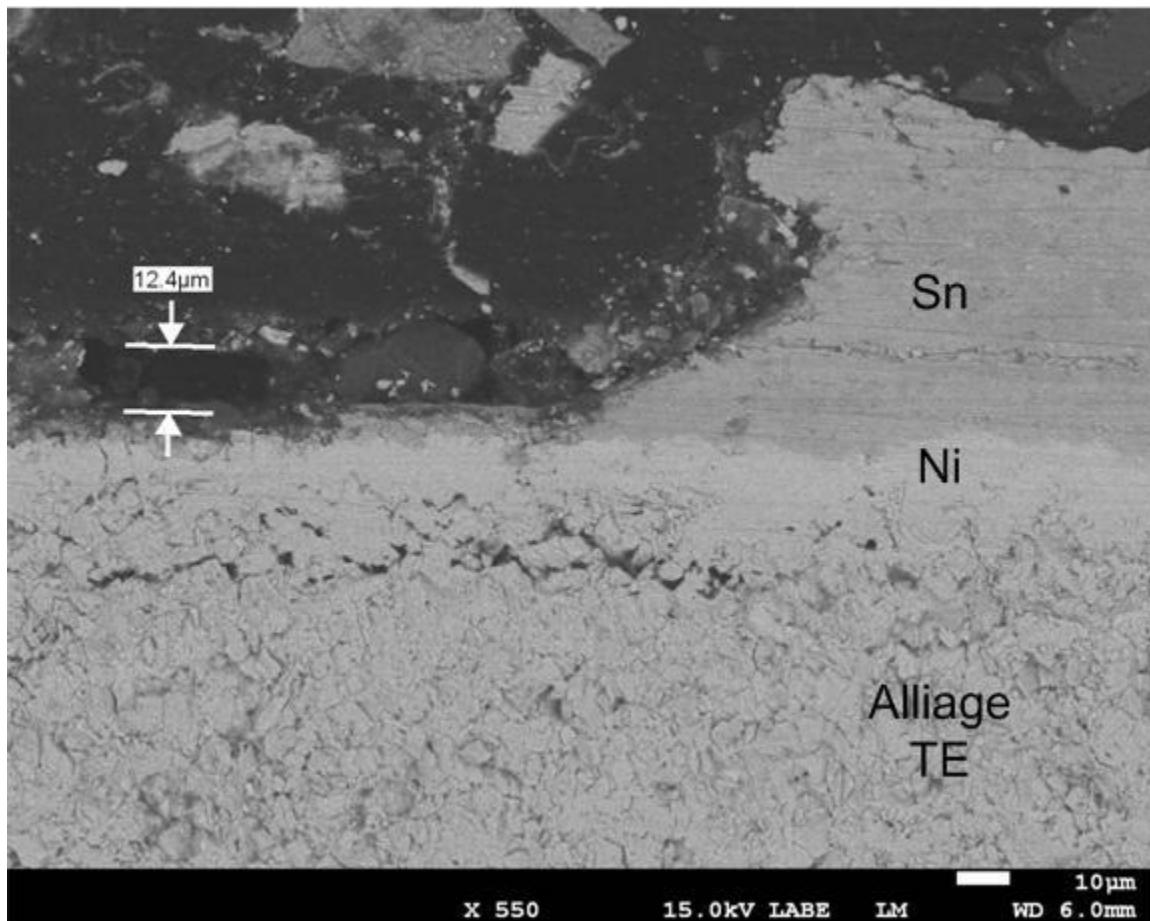


Figure 3.11 : Vue en coupe par MEB en électrons rétrodiffusés d'une zone à l'interface étain-résine. L'épaisseur mesurée est celle de la résine (non visible car isolante électrique). Les débris visibles en haut du cliché sont dus à la technique de préparation de l'échantillon.

Avec tous ces clichés, nous sommes en mesure de tirer plusieurs conclusions. Les dimensions mesurées à la figure 3.9 indiquent que l'étain se serait déposé de manière isotrope et se serait propagé sur la résine. Ceci est confirmé par la figure 3.11 qui montre cette avancée en haut de la couche d'étain. Ensuite, la figure 3.8 indique que les sections des pattes TE est plus importante que prévu (680 contre 650 μm) ce qui laisse à penser qu'une surgravure a eu lieu. Cet hypothèse est confirmé par la figure 3.11 qui montre un dépôt de Sn qui n'est pas vertical mais plutôt oblique : les deux résines étant sensibles au même développeur, les temps de développement s'ajoutent, augmentant la quantité de résine enlevée. Enfin, les ensembles de résines sont plus épais que prévus, comme montré dans la figure 3.11 (12,4 μm au lieu de 8 μm).

L'épaisseur des résines devrait être contrôlable car elle dépend de la viscosité de la résine ainsi que de la vitesse du spinner et du temps d'étalement. Nous n'avons aucune certitude sur les raisons de cet écart mais il est possible que le traitement de l'échantillon pour obtenir une vue en coupe (forte pression et température au dessus de 150°C) donne ce résultat. Cependant, cette valeur d'épaisseur de la résine est acceptable pour la suite du projet car elle est encore 2 fois inférieure à l'épaisseur d'étain déposée et peut donc servir comme cale lors de l'assemblage.

Ces deux étapes (photolithographie et dépôt d'étain) sont suffisamment bien maîtrisées pour pouvoir ensuite passer aux étapes d'assemblage. Premièrement, les résines utilisées (LOR5A/SPR220-3) ensembles résistent à des températures supérieures à 200°C. Ensuite, elles forment une couche d'épaisseur suffisante pour recouvrir toute la surface des plaquettes TE. Puis, même si la précision de la photolithographie est moins bonne que prévue, elle ne risque pas de remettre en cause l'étape du premier assemblage (découpe des surplus de matériau TE à la scie de précision). Enfin, si le dépôt d'étain ne laisse pas des contacts avec des hauteurs droites, il permet de déposer suffisamment d'étain pour ne pas être gêné par les résines lors du premier assemblage.

3.4.2 Le dépôt d'alliage d'étain sur le cuivre des plaques céramiques

Cette étape est également importante car une certaine planéité de la surface des contacts de cuivre sur les plaques céramiques doit être assurée pour permettre un bon premier assemblage. Le brasage est une technique de dépôt très simple et rapide mais peu adaptée pour un procédé de fabrication demandant une précision importante de l'épaisseur des blocs constitués des contacts de cuivre avec l'alliage de soudure déposé (quelques μm) et de la planéité de leurs surfaces, comme c'est le cas dans ce projet.

C'est pourquoi le passage des plaques céramiques brasées dans le système en aluminium pour y être compressé est une solution simple et rapide mais dont la fiabilité reste à prouver. Pour cela, nous allons observer trois échantillons différents de contacts de cuivre situés sur une plaque d'alumine. Le premier sans alliage, le second après brasage et le troisième après un passage dans le système d'assemblage en aluminium (voir section 2.4.4 et figure annexe 3. La figure 3.12 montre les clichés pris avec une vue en coupe pour l'observation. Dans cette figure, nous pouvons observer la coupe d'un contact en cuivre avant le brasage (a). La partie (b) représente un

contact de cuivre (en foncé) recouvert d'alliage de soudure (plus clair) juste après le brasage. L'irrégularité de la couche d'alliage de soudure est très claire sur la surface du contact de cuivre, avec une différence d'épaisseur allant jusqu'à 31 µm. Enfin, la partie (c) montre le résultat après compression de l'alliage de soudure dans le système d'assemblage en aluminium, laissant une couche d'alliage de soudure de quelques µm et une surface du contact en cuivre plane.

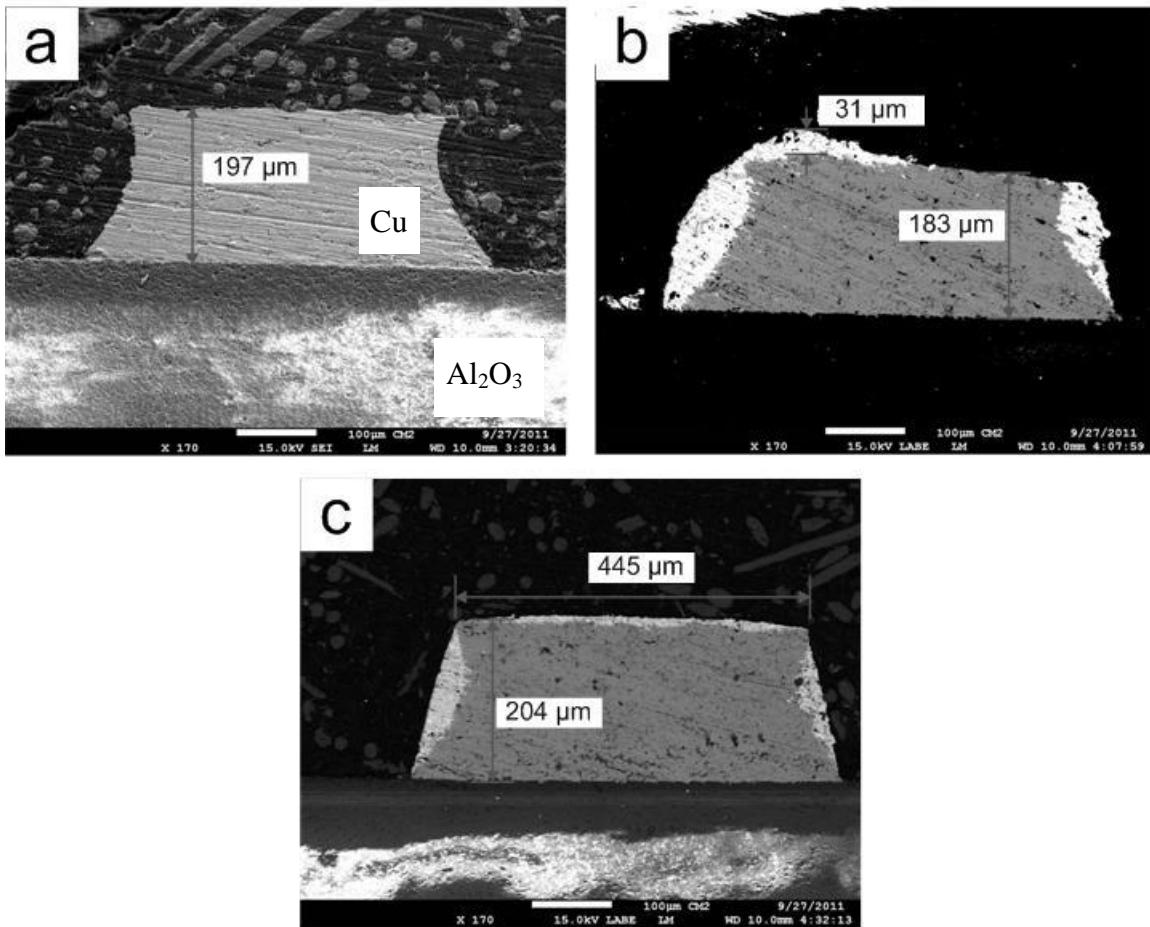


Figure 3.12 : Vues en coupe prises au microscope électronique à balayage d'un contact de cuivre seul (a), après brasage (b) et à la fin de l'étape de compression dans le système d'assemblage en aluminium (c).

Ces clichés ont été pris au microscope électronique à balayage avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés. Cela permet une détection par différence de contraste chimique sur le cliché. Ainsi, l'alliage de soudure apparaît plus clair que le cuivre. Le contact de cuivre en lui-même est plan sur le dessus mais fait apparaître des sur-gravures sur ses côtés (Figure 3.12 (a)).

Ceci doit être dû à la technique de fabrication de ces pattes (gravure isotrope du cuivre) sur laquelle nous n'avons aucun contrôle car nous achetons la plaquette d'alumine avec le cuivre d'un fournisseur commercial.

Le brasage d'alliage de soudure ne permet pas d'avoir une surface plane et autorise des différences de hauteur de l'alliage parfois supérieures à l'épaisseur de l'étain pur déposé sur l'échantillon (Figure 3.12 (b), amas d'alliage de $31 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Ceci est un problème majeur car il peut perturber le bon déroulement du premier assemblage en ne permettant pas à tous les pattes TE de venir se souder aux contacts de cuivre sur les plaques d'alumine.

Ce problème est contourné par la compression des contacts de cuivre brasés car cela conduit à une surface plane, tout en laissant suffisamment d'alliage de soudure sur le haut du contact pour permettre une bonne soudure lors du premier assemblage. Ceci peut-être observé dans la partie (c) de la figure 3.12, dans la partie haute du contact de cuivre recouvert d'alliage d'étain.

3.5 Les assemblages et la découpe

3.5.1 Du premier assemblage à la découpe

Après avoir vu les résultats sur la résine de la montée en température lors du premier assemblage (voir partie 3.4.1), il est également important de s'intéresser aux produits obtenus après le premier assemblage.

Cette analyse des résultats se fera sur des prises de vues obtenues lors des différentes étapes, allant du premier assemblage à la découpe des échantillons soudés sur les plaques d'alumine. Pour des raisons de procédés de préparation incompatibles avec les échantillons à observer, il n'a pas été possible de prendre des vues en coupe des demi-modules après le premier assemblage. Les demi-modules étant trop fragiles, ils ne résistent pas à la pression exercée lors de la préparation des échantillons enrobés dans la bakélite pour la vue en coupe au MEB et les pattes TE se dessouduent des plaques céramiques. Seules des vues de dessus ont pu être prises. La figure 3.13 montre quatre clichés pris après le premier assemblage, pendant et après la découpe.

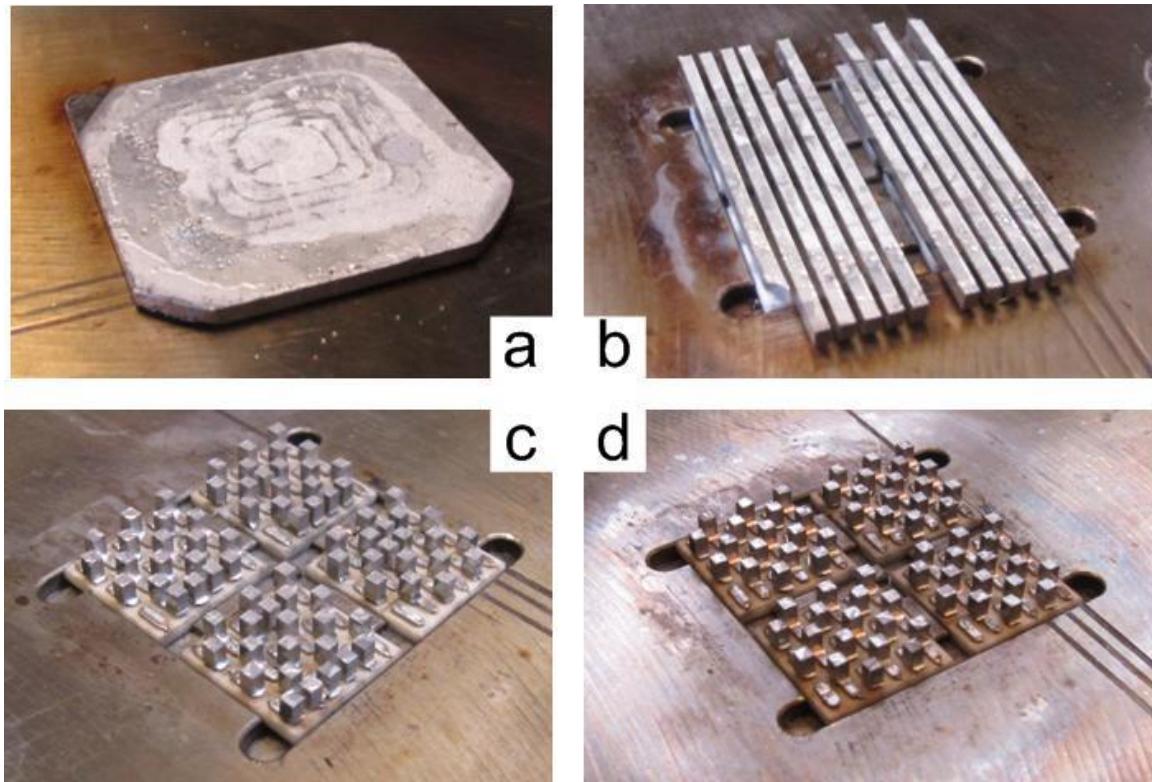


Figure 3.13 : Résultats obtenus après le premier assemblage (a), pendant la découpe (b et c) et en toute fin (d) sur un échantillon de type p. Comme expliqué dans la partie 2.5.4, il reste sur la photo (c) des résidus collés qui ont été enlevés par la suite afin de donner la retranscription parfaite du motif des pattes TE (d).

Il y a plusieurs observations qui peuvent être faites. Tout d'abord, après le premier assemblage, l'étain pur déposé sur la surface qui n'est pas en contact avec les plaques céramiques a légèrement fondu, ce qui est normal car la température de fusion de l'étain pur est de 232°C. Une température de premier assemblage de 240°C permet donc de faire fondre l'étain pur (obligatoire pour permettre la soudure) mais évite une dispersion de l'étain sur l'autre face de l'échantillon. La surface reste en effet assez plane, sans perte majeure d'étain pur. Ceci peut se voir dans la figure 3.14

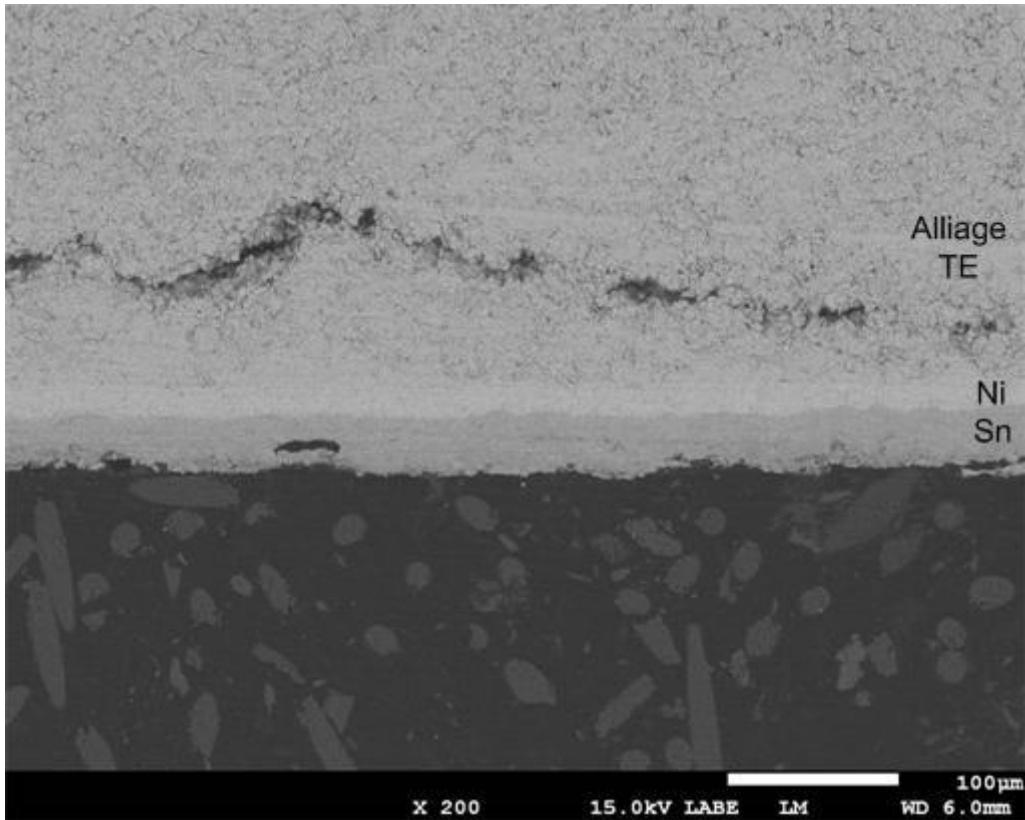


Figure 3.14 : Vue en coupe par MEB avec capteur d'électrons rétrodiffusés de la face non soudée aux plaques céramiques lors du premier assemblage. Bien que la rugosité sur de grandes distances de la couche d'étain semble importante, il n'y a pas de pertes majeures de l'étain pur sur cette face de la plaquette TE.

La procédure de découpe que nous avons implémentée fait ensuite ressortir plusieurs observations. La première est que lors de la première phase de découpe à la scie de précision, des parties de matériau thermoélectrique se décrochent (figure 3.13 (b), en haut de l'image). Cela peut être dû aux vibrations générées lors de la coupe qui affectent des parties non soudées. Ensuite, après la deuxième phase de découpe à 90° (figure 3.13 (c)), il reste des éléments indésirables à enlever. Ces éléments ne sont pas soudés aux contacts de cuivre mais plutôt « collés » (effet de la résine) ou bien encore mal découpés (hauteur de scie pas assez profonde). Si dans ce dernier cas, une redécoupe est préférable, dans le cas des pattes « collées », il sera nécessaire d'appliquer une faible pression dessus avec un outil fin et précis pour pouvoir les

enlever et libérer ainsi les demi-modules. La résine ne colle pas les parties indésirables sur l'alliage de soudure de manière importante.

D'autres observations ont été faites après ces étapes, notamment une vue en hauteur pris par un microscope électronique à balayage (figure 3.15). Cette figure montre des pattes TE soudées à leurs contacts de cuivre respectifs, coupées de manières rectilignes et sans défauts majeurs. De plus il apparait clairement que les contacts de cuivre ont une forme arrondie à leurs extrémités.

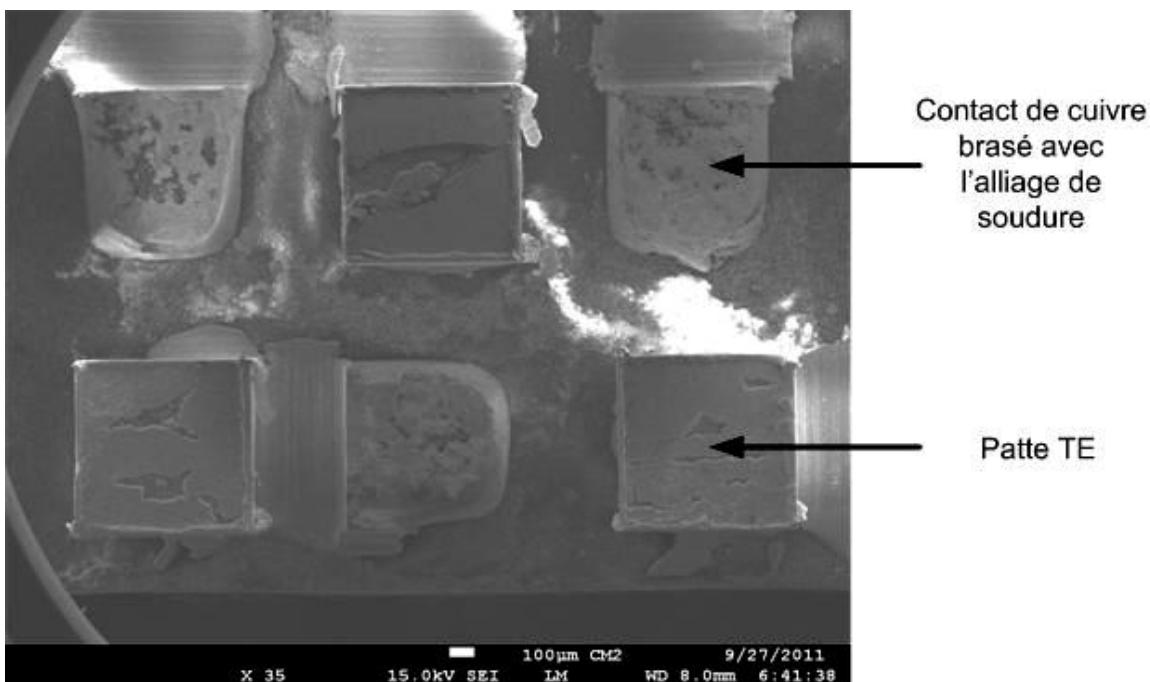


Figure 3.15 : Cliché (vue de haut) pris au microscope électronique à balayage d'une partie de demi-module thermoélectrique. Il y a six emplacements de pattes TE dont seulement trois sont occupés (formes carrées) et trois sont libres (formes arrondies). La mise au point est faite sur les pattes TE.

Il est possible de faire deux commentaires importants concernant cette prise de vue au microscope électronique à balayage. En premier lieu, la scie à haute vitesse permet de découper des pattes TE de manière assez précise et droite. Peu de bavures du matériau thermoélectrique sont visibles sur le cliché et les pattes TE ont des côtés mesurant $650 \pm 15 \mu\text{m}$. La scie utilisée donne une meilleure précision ($\pm 15 \mu\text{m}$) que la photolithographie pour définir la section des

pattes TE. Ensuite, les contacts de cuivre n'ont pas la même géométrie que les pattes TE, leurs sections respectives pour la soudure sont plus petites. Ceci pourra poser un problème concernant la soudure des pattes TE aux contacts de cuivre qui sera abordée dans la section suivante (partie 3.5.2). Enfin, des découpes dans le cuivre sont visibles et sont dues au passage trop bas de la scie : cette anomalie peut être évitée en diminuant le pas de la descente progressive de la lame lors de la première découpe. Cela entraînerait une plus grande précision du contrôle de la hauteur de la lame mais aussi un temps de coupe plus long. Cette découpe profonde dans le contact de cuivre ne semble pas affecter le fonctionnement des modules thermoélectriques.

3.5.2 L’assemblage final

L’étude des résultats de l’assemblage final a été plus facile qu’après le premier assemblage et la découpe. En effet, une fois soudé ensemble, les demi-modules sont plus résistants et permettent des vues en coupe au microscope électronique à balayage. Des clichés ont aussi été pris lors de l’assemblage final, comme en atteste la figure 3.16.



Figure 3.16 : Photo de MTE prise au microscope optique lors de l’assemblage final, dans le système d’assemblage en acier inoxydable. Les pattes TE de type n n’ont aucun contact physique direct avec ceux de type p et toutes sont parfaitement alignées.

Ceci démontre donc que le système d’assemblage en acier inoxydable (voir description dans la section 2.5.1) est suffisamment précis (de l’ordre de $\pm 10 \mu\text{m}$) en longueur et en largeur (X-Y) pour permettre l’assemblage de modules thermoélectriques. Cependant, qu’en est-il de la précision en hauteur (Z) ? Pour répondre à cette question, des observations à l’œil nu et des clichés au microscope électronique à balayage ont été pris. Lorsque les pattes TE des deux côtés sont en contact avec les contacts de cuivre, trois cas de figures peuvent être observés :

- Soit la hauteur est à l'intérieur de la zone de tolérance ($\pm 10\mu\text{m}$), les pattes TE n'ont pas de déformations visibles avec une magnification de x35 et les MTE résultants sont fonctionnels;
- Soit la vis de contrôle en Z a été un peu trop vissée, la force exercée est trop importante et des fissures commencent à apparaître dans les pattes TE. Les MTE résultants sont fonctionnels;
- Soit la hauteur est trop basse, la vis de contrôle en Z a été trop vissée, les pattes TE se sont rompues, ce qui a entraîné le bris total du module.

Ces différents cas sont montrés dans la figure 3.17 qui combine observations au microscope et prises de vues réelles. Cette figure montre trois MTE différents pris en photo (à gauche) et dans une observation en coupe au MEB (médaillons à droite). Il est à noter que la substance d'aspect granulaire se trouvant entre les pattes TE est le polymère utilisé pour la préparation des échantillons pour une vue en coupe (en temps normal, il n'y a rien entre les pattes TE, comme sur les photos de gauche). Ces observations montrent bien la difficulté d'être précis sur la hauteur du système lors de l'assemblage final. En effet, le pas de la vis servant au maintien des plaques support en acier inoxydable étant assez large, le moindre quart de tour en trop ou en moins peut facilement amener à l'échec de l'assemblage final et à la destruction de modules thermoélectriques. Ceci nous fait dire que le contrôle en hauteur du système d'assemblage est trop imprécis et doit être amélioré pour optimiser la fabrication de modules thermoélectriques.

Il est possible d'observer, dans le cas numéro 2 (b dans la figure 3.17) que la forme que prend une patte TE déformée vient de la géométrie des contacts de cuivre, qui, comme indiqué dans la partie 3.5.1, ont une section efficace de soudure plus faible que celle des pattes TE. Le profil de compression de la patte TE sur ses bords est une conséquence de la forme des contacts de cuivre sur les plaques d'alumine.

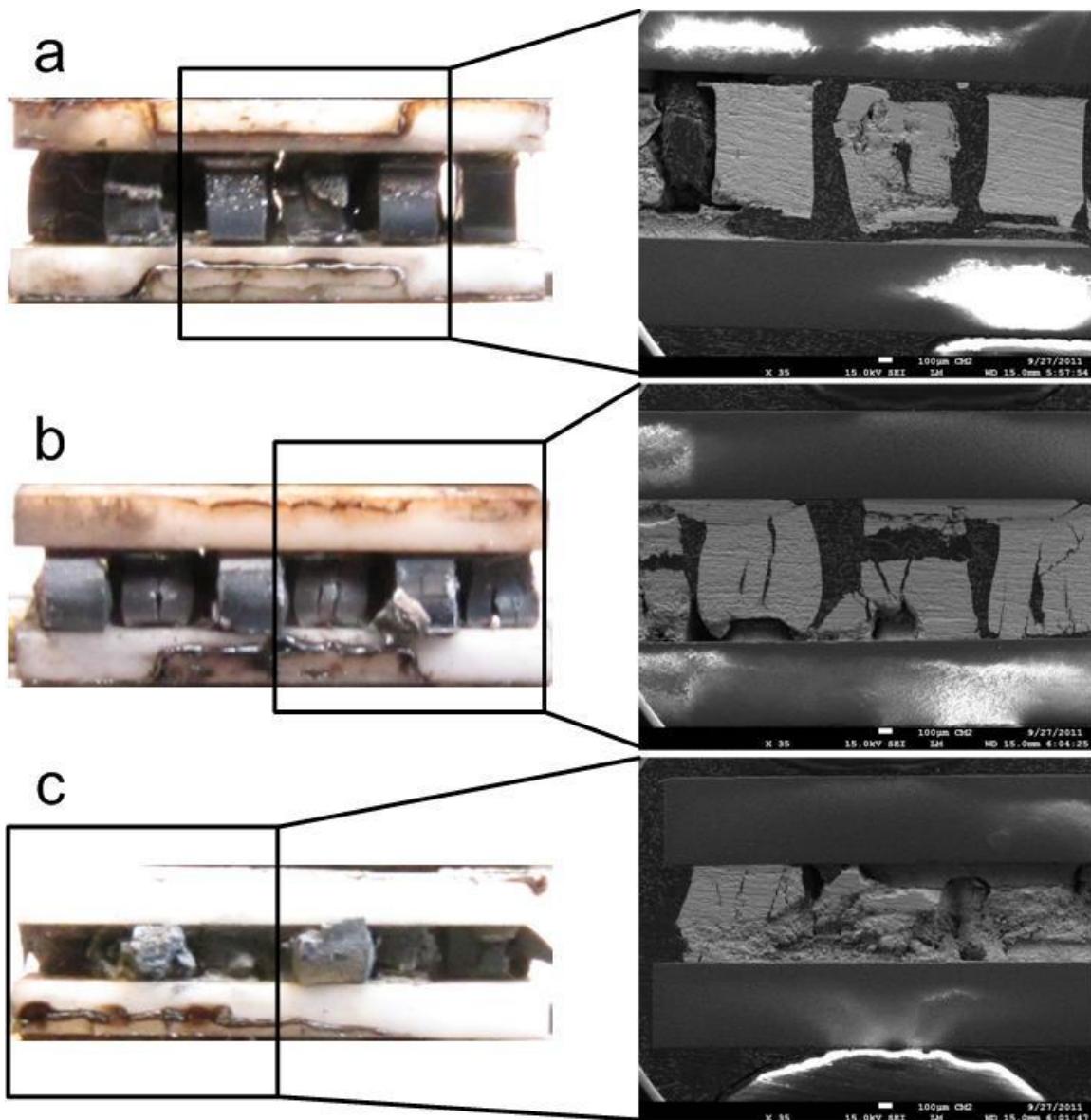


Figure 3.17 : Prises de vue en coupe de MTE fabriqués et agrandissement au microscope électronique des parties encadrées (pattes TE et contacts de cuivre plus visibles) pour un serrage de vis de maintien en hauteur acceptable (a), trop fort mais permettant au module de fonctionner (b) et trop fort et menant au bris du module (c).

Une question vient à l'esprit lorsqu'on voit les résultats d'un serrage de vis du maintien en hauteur trop important mais laissant un module fonctionnel : le module résultant est-il acceptable? Pour répondre à cette question, nous avons pris d'autres clichés en microscopie

électronique à balayage et avons agrandi la zone de contact entre une patte TE et un contact de cuivre. La figure 3.18 donne un aperçu de ce que l'on peut observer.

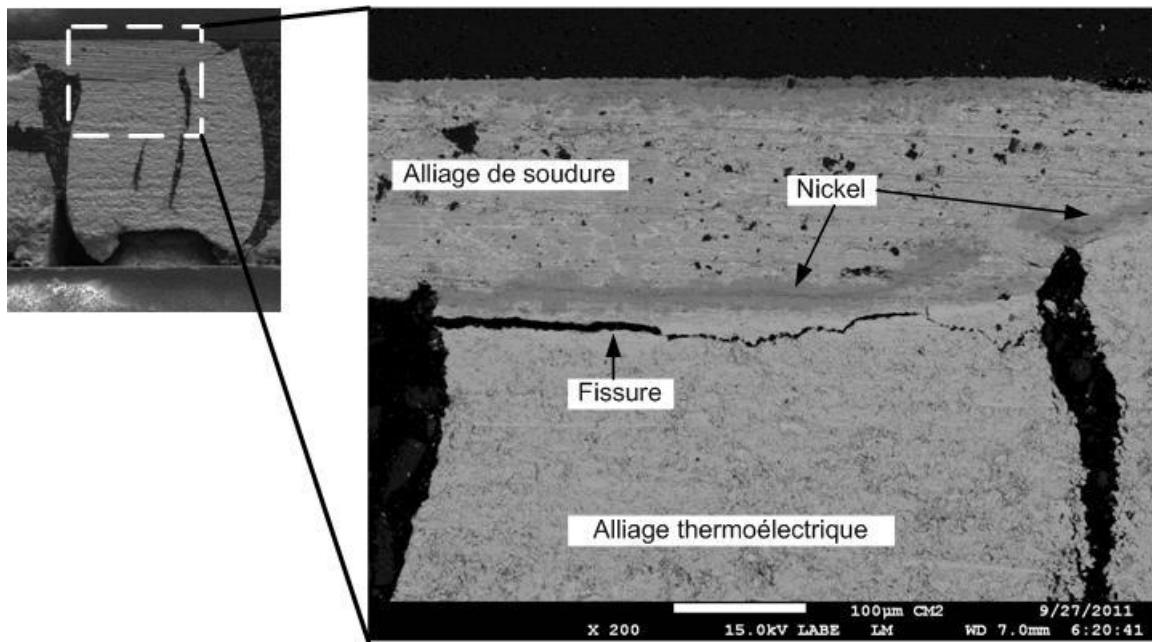


Figure 3.18 : Agrandissement (à droite) d'une zone de contact d'une patte TE (en médaillon en haut à gauche) et d'un contact de cuivre pour une patte TE fissurée mais laissant passer le courant électrique (partie d'un module fonctionnel).

L'alliage thermoélectrique est fissuré sur presque toute la largeur de la patte TE. Au-delà de la diminution de la conductivité électrique du module, cela vient affaiblir les propriétés de résistance mécanique du module. De plus, avec l'apparition d'une fissure sur la hauteur de la patte TE, la couche de nickel s'est scindée en deux parties, laissant entrevoir une diffusion de l'alliage de soudure dans le matériau thermoélectrique, affaiblissant ainsi son pouvoir thermoélectrique.

Au vu de ces résultats, ces types de modules doivent être considérés comme des rebuts de fabrication et ne doivent pas être considérés comme des modules fonctionnels. Cette remarque vient poser la question de la fiabilité du procédé de fabrication des modules thermoélectriques.

3.5.3 Taux de réussite

Pour établir le taux de réussite du procédé de fabrication, il existe deux choix :

- Soit se baser sur le nombre de modules fonctionnels produits par assemblage final;
- Soit se baser sur le nombre de pattes soudées et de parties indésirables enlevées après la découpe qui précède l'assemblage final.

Si l'on suit la première approche, étant donné qu'il n'y a que quatre modules produits par assemblages, le taux de réussite ne peut être que de 0%, 25%, 50%, 75% et 100%. Cette méthode ne tient pas compte de la difficulté à obtenir un motif complet après la découpe qui suit le premier assemblage. La seconde méthode a donc été choisie pour évaluer la reproductibilité du procédé. La figure 3.19 montre le résultat pour deux types d'échantillons différents (n et p), nécessaires à un assemblage final, dans des conditions de fabrication optimales.

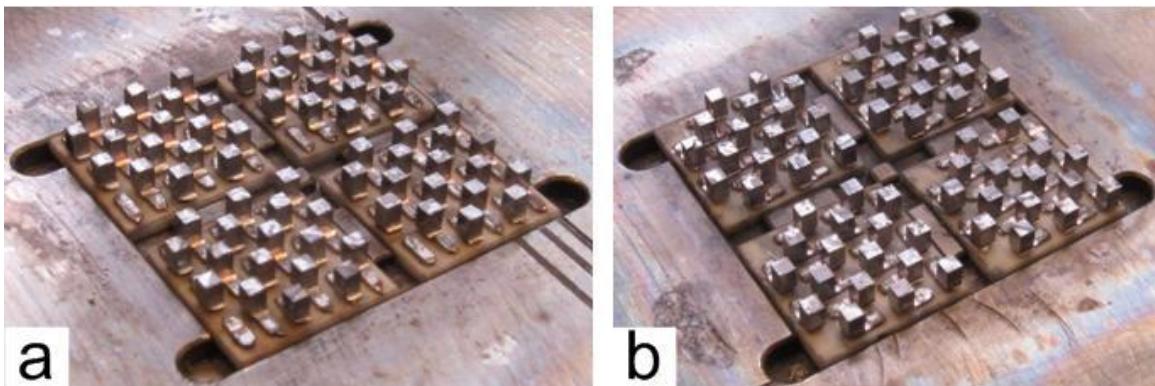


Figure 3.19 : Résultats obtenus après la découpe précédent l'assemblage final pour le type p (a) et le type n (b). Il ne manque que deux pattes TE sur le type n dans le module en bas à droite.

Le calcul du taux de réussite t_r se fait alors comme suit :

$$t_r = \frac{n_{réel}}{n_{optimal}} \quad (\text{équation 3.1})$$

Où $n_{réel}$ et $n_{optimal}$ sont respectivement le nombre d'emplacements effectifs obtenus et le nombre d'emplacements complets.

La définition d'un emplacement effectif est tout emplacement, occupé ou non par une patte TE, qui permet de relier électriquement deux demi-modules sans gêner la soudure. Par exemple, une patte TE dessoudée et une patte de matériau thermoélectrique indésirable n'occupent pas des emplacements effectifs. Dans un demi-module de type p, le nombre d'emplacements complets est de 36 (17 pattes TE et 19 parties indésirables) tandis que pour un type n, ce nombre est à 34 (17 pour chaque) (voir les figures 2.8 et 2.16). Ce qui fait un total de 280 emplacements complets pour 8 demi-modules de chaque type.

La figure 3.19 montre que le résultat obtenu est de 36 emplacements effectifs pour les demi-modules de type p et 34 pour trois demi-modules de type n. Un demi-module de type n, à qui il manque deux pattes TE, possède un nombre d'emplacements effectifs de 32. Le total des nombres d'emplacements effectifs obtenus est de 278.

Le taux de réussite calculé est donc de 99,3% de réussite et indique une reproductibilité importante du processus de fabrication développé. Ce taux tombe cependant à 75% si l'on compte la fiabilité après l'assemblage final. Ce procédé de fabrication peut néanmoins être considéré comme fiable dans cette étape de développement de la méthode.

3.6 Les dispositifs obtenus

3.6.1 Clichés des modules thermoélectriques

Le procédé de fabrication utilisé dans ce projet a permis de réaliser trois modules thermoélectriques fonctionnels. La figure 3.20 montre des images de ces modules obtenus et donne un exemple de modules thermoélectriques commerciaux.

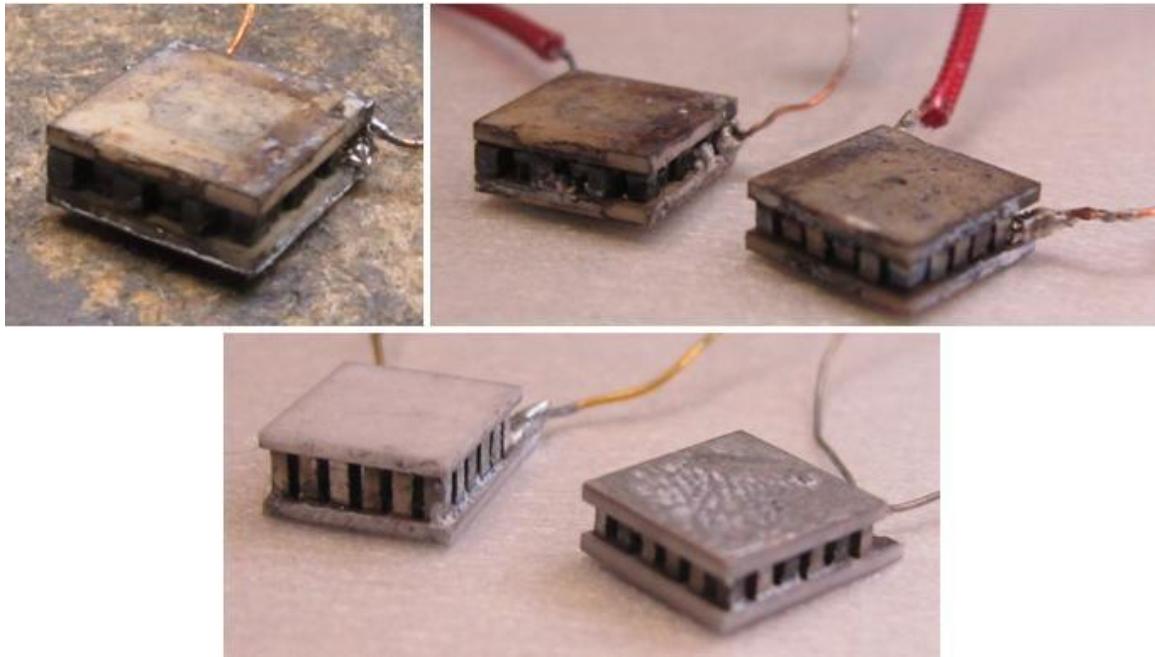


Figure 3.20 : Photos prises des modules thermoélectriques fabriqués n'ayant pas subi de nettoyage (en haut) comparé à deux modules thermoélectriques commerciaux ayant subi un nettoyage (en bas) de dimensions et caractéristiques semblables à ceux produits au laboratoire de thermoélectricité de l'École Polytechnique de Montréal

L'aspect des modules fabriqués diffère quelque peu de ce que l'on peut retrouver dans le l'industrie. Tout d'abord, les pattes TE sont de sections plus larges que ceux des modules commerciaux et ceci augmente leur densité massique par unité de surface. Toutefois, cette plus haute densité ne devrait pas apporter de meilleures performances car les surfaces utiles des contacts de cuivre sont moins grandes que la section des pattes TE (voir partie 3.5.1).

Ensuite, l'alumine, habituellement de couleur blanche, apparaît brunie sur les modules fabriqués en laboratoire. Ceci est dû aux montées en température successives subies par les échantillons et également l'action de la colle thermoplastique *Wafer Grip* qui brûle à des températures avoisinant les 300°C. Cette différence concernant les plaques d'alumine n'altère en rien les capacités thermoélectriques des modules fabriqués.

Il est intéressant de pouvoir quantifier les performances des modules produits et de les comparer avec les modules thermoélectriques commerciaux.

3.6.2 Tests et analyses de modules

Pour tester les modules thermoélectriques et jauger leurs performances, il est nécessaire de pouvoir les relier à une source de courant ou un appareil mesurant l'énergie produite. Pour cela, il faut venir braser des fils de cuivre aux deux pôles des modules. Ce brasage est réalisé avec un alliage de soudure composé de bismuth, d'étain et de plomb ($\text{Bi}_{50}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{20}$). Cet alliage possède un point de fusion très bas (96°C) et permet de manipuler un fer à souder à basse température, en contact avec un module thermoélectrique, sans risquer de dessouder des pattes TE.

Les modules commerciaux (fournis par *Marlow inc.*) utilisés pour comparer les modules produits dans le présent projet sont au nombre de 2 et possèdent les caractéristiques données au Tableau 3.3. Les matériaux TE utilisés dans la fabrication de ces modules commerciaux ne sont pas les mêmes que ceux utilisés au cours de ce projet de maîtrise.

Tableau 3.3 : Caractéristiques des modules thermoélectriques testés (les différences sont indiquées en gras).

	Modules de l'École Polytechnique de Montréal	Module de Marlow inc. # 1	Module de Marlow inc. # 2
Type de plaques céramiques	Alumine	Alumine	Alumine et revêtement métallique
Nombre de thermocouples	17	18	18
Surface utile (mm²)	6,6 x 6,6	6,6 x 6,6	6,6 x 6,6
Hauteur des pattes TE (μm)	1000	1500	1000

Avant de passer sur un banc de test complet pour mesurer les caractéristiques thermoélectriques des modules, un test relativement simple est effectué pour jauger partiellement

leur pouvoir de génération électrique. Ce test impose de poser la face froide des modules sur un puits de chaleur (morceau d'aluminium) et de soumettre la face chaude à une température de 30°C. La force électromotrice (fem) en sortie est alors mesurée. Avant cela, la résistance totale des modules aura été mesurée sans apport de chaleur de l'extérieur. Seul le module numéro 2 de *Marlow* a été utilisé comme comparaison pour ce test. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.4 :

Tableau 3.4 : Comparaison des modules pour le premier test.

	Module 1	Module 2	Module 3	<i>Marlow #2</i>
Résistance (Ω)	1,1	4,0	0,7	2,3
Fem (mV)	12	32,3	15	32,2

Le module 2 a des caractéristiques tout à fait acceptables jusqu'à maintenant pour rivaliser avec les modules fabriqués dans l'industrie. Même s'il a une résistance totale presque 2 fois plus élevée que celle du module de *Marlow*, la fem en sortie est comparable à celle du module commercial. Malheureusement, il sera impossible de confirmer ou d'infirmer ces résultats car, lors de la préparation pour le banc de test complet, une patte TE du module 2 s'est dessoudée et a provoqué le bris complet du module. Il ne restait donc plus que les modules 1 et 3, qui présentaient des caractéristiques moins bonnes que le module 2, pour mener à bien cette batterie de tests. La variabilité des résultats pour le module 2 par rapport aux modules 1 et 3 peut s'expliquer par un assemblage final mieux réussi (1^{er} cas dans la partie 3.5.2, comparé au 2^{ème} cas) pour le module 2. La variabilité de la résistance des modules 1, 2 et 3 s'explique par des différences lors de l'assemblage car ils sont fabriqués avec la même tige de matériau TE. Ce problème de reproductibilité montre la nécessité de mieux contrôler l'étape de l'assemblage final.

Le deuxième test s'effectue sous vide et propose de vérifier les propriétés de refroidissement des modules fabriqués. Pour cela, un courant électrique variable est soumis au module pour pouvoir mesurer la température de refroidissement maximale permise par le module. Il est également envisagé de réaliser des courbes courant-tension et ainsi vérifier la puissance des modules, ce qui nous permettra de faire une corrélation avec le refroidissement observé.

Les figures 3.21 et 3.22 complètent ces résultats sous formes graphiques.

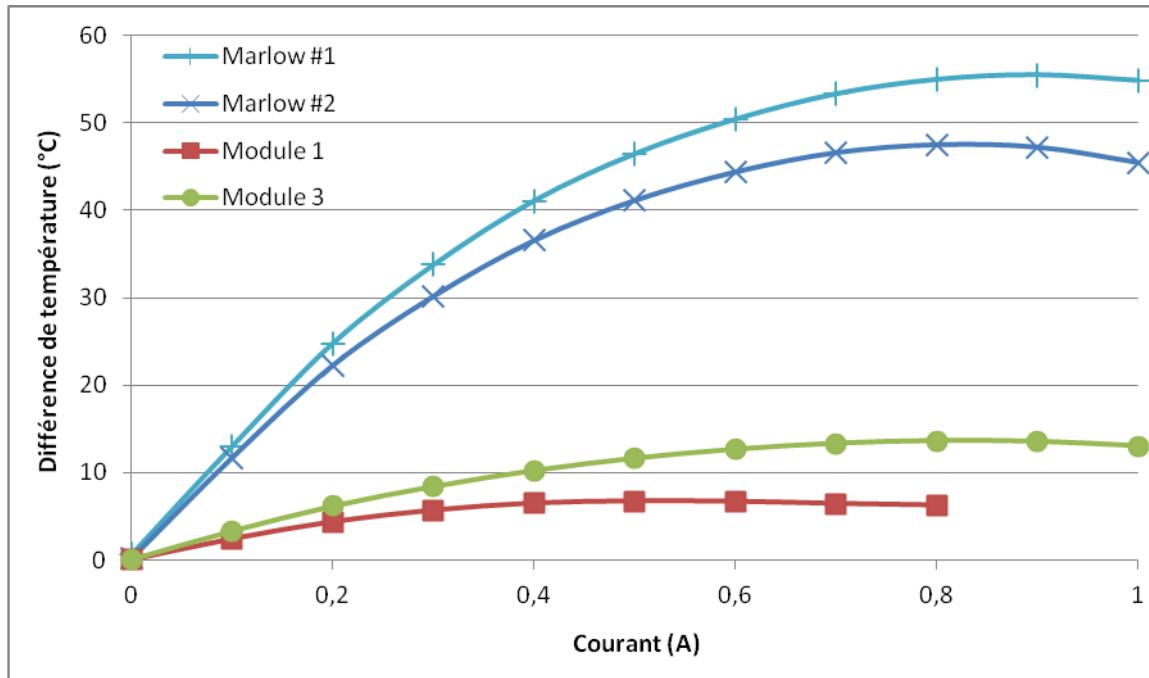


Figure 3.21 : Courbe des résultats des tests de refroidissement en fonction du courant appliquée. La différence de température est mesurée entre la face chaude et la face froide du module thermoélectrique.

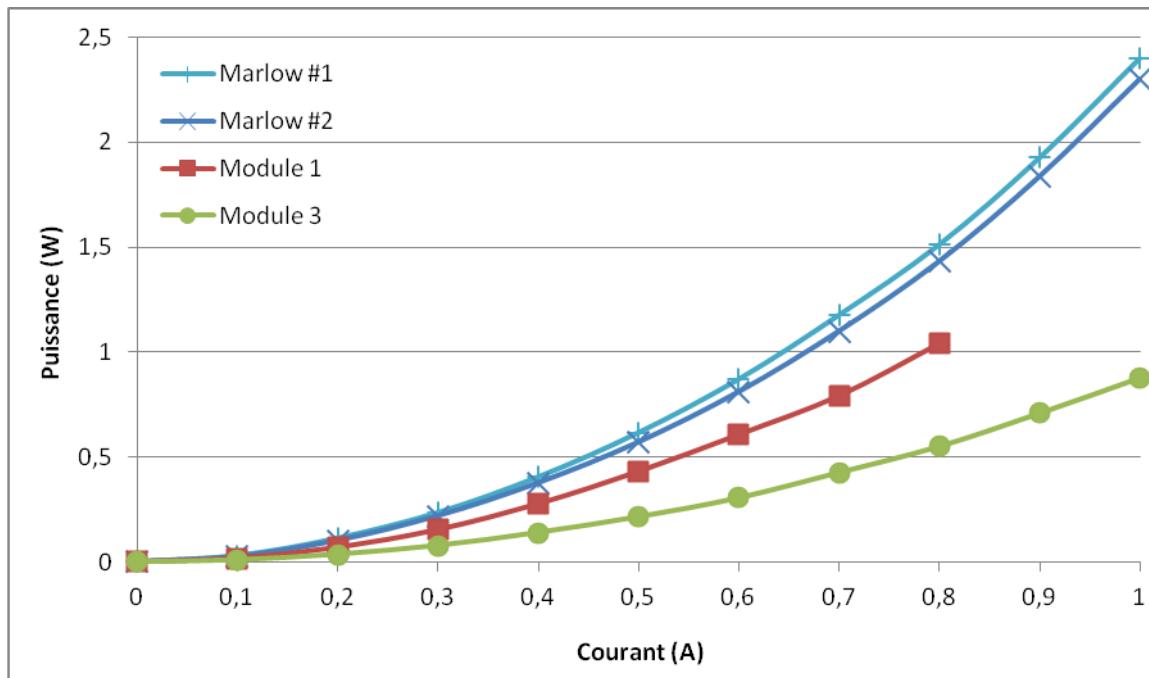


Figure 3.22 : Courbe de puissance des modules en fonction du courant appliquée.

Comme prévu après les résultats du premier test, les performances des modules produits sont en deçà des performances des modules de *Marlow*. Dans le domaine du refroidissement, ils sont plus de deux fois moins performants que les modules industriels. À titre de comparaison, un module thermoélectrique de l'industrie permet d'aller à des températures sous 0°C (autour de -20°C) pour la face froide, alors que le module 3 atteint difficilement les +10°C sur sa face froide (avec une température ambiante de 25°C). En ce qui concerne leur puissance, mise en perspective avec leur efficacité de refroidissement, ils consomment plus d'énergie que les modules thermoélectriques commerciaux testés. Si l'on prend le cas du module 3, son efficacité de refroidissement maximum à 0,8 A (comme les modules commerciaux) est 3,7 fois inférieure au module *Marlow* 1 pour une puissance trois fois inférieure. C'est encore plus flagrant pour le module 1 qui est six fois moins efficace en termes de refroidissement pour une consommation d'énergie 40% plus basse qu'un module commercial. Ceci indique que les modules fabriqués et testés dans ce projet ne peuvent pas être comparés à des modules commerciaux en termes de performances. Il reste des améliorations à apporter au procédé pour arriver à ce but (voir section 4.3).

Ces résultats ne doivent pas faire oublier que le meilleur module (le numéro 2) n'a pas pu subir de tests complets mais ses premiers résultats s'annonçaient très prometteurs. Nous ne connaissons donc pas les résultats pour le module produit disposant des meilleures caractéristiques. Cet écart de résultat soulève aussi la question de la reproductibilité des résultats, qui doit être améliorée en maîtrisant mieux l'assemblage final.

CHAPITRE 4 DISCUSSION ET PERSPECTIVES

Ce chapitre a pour but de présenter une analyse plus générale et succincte des résultats présentés dans la partie précédente. Il sera aussi l'occasion de faire le point sur les techniques utilisées et évaluer leurs avantages et leurs inconvénients. Enfin, la dernière partie s'attachera à essayer de trouver des voies permettant de possibles améliorations du procédé de fabrication utilisé.

4.1 Analyse générale des étapes du processus

La découpe, le polissage, l'électropolissage et l'attaque chimique constituent les premières étapes du processus de fabrication développé dans le cadre de ce projet. Ce sont aussi ces étapes qui ont une influence sur la rugosité de surface des échantillons et par conséquent, de la qualité de l'ancrage des contacts métalliques de nickel.

Les étapes de découpe et de polissage ont été en grande partie reprises de travaux précédents [CHE 2010] et n'ont pas fait l'objet d'étude de rugosité plus poussée. En effet, le tellurure de bismuth est un matériau ayant une dureté faible, qui ne permet pas l'utilisation de méthodes de mesure de rugosité par contact. Le choix de la microscopie à force atomique permet d'évaluer la rugosité d'une surface sans contact. Malheureusement, la grande amplitude de la rugosité de surface après découpe et polissage était telle que toute mesure était impossible par microscopie AFM. C'est pour cette raison qu'il n'y a de mesure de rugosité que pour les échantillons après l'électropolissage et l'attaque chimique. Cependant, les mesures de rugosité par AFM n'ont pu être effectuées que sur de petites surfaces ($100 \mu\text{m}^2$) car l'amplitude des différences de hauteur sur la surface des échantillons après l'attaque chimique était trop importante et rendait impossible l'élargissement de la zone de mesure. Sur ces petites surfaces, la rugosité des échantillons ne dépasse pas le μm et une couche mince de Ni de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur est suffisante. Toutefois, lors d'observations avec des vues en coupe par MEB, la rugosité de surface sur des centaines de μm est plus significative et le choix d'une épaisseur de $5 \mu\text{m}$ de Ni apparaît plus discutable. Toutefois, pour ne pas nuire à la résistance mécanique des MTE, et pour réaliser une barrière de diffusion efficace, l'épaisseur de la couche de Ni choisie reste fixée à $5 \mu\text{m}$.

Les figures 3.1 et 3.2 montrent les différents aspects de rugosité de surface après l'electropolissage et l'attaque chimique pour des échantillons de type n et de type p. Le tableau 3.1 résume les résultats numériques des mesures de rugosité sur des surfaces de $100 \mu\text{m}^2$. La figure 3.3 montre une vue en coupe en MEB de l'interface alliage TE-Ni-étain sur des centaines de μm . Tout d'abord, l'aspect miroir du type p après l'electropolissage observable à la figure 2.6 est confirmé par la rugosité mesurée la plus faible du groupe des échantillons. Cependant, après l'attaque chimique, le type p possède une rugosité plus importante que le type n traité dans les mêmes conditions.

L'attaque chimique utilisée dans ce projet n'est composée que d'un seul bain d'eau régale, qui attaque directement le tellure de bismuth pour le graver en profondeur, ce qui tend à diminuer la durée totale de cette étape en plus de la rendre plus simple. L'étape de gravure profonde est assurée par l'electropolissage dans ce projet, l'attaque chimique à un rôle visant à donner une certaine rugosité de surface pour permettre le bon ancrage des couches minces déposées par la suite. Le tableau 3.1 montre que le type p a une rugosité plus importante que le type n après l'attaque chimique. Ceci peut être dû au fait que pour simplifier l'étape de l'attaque chimique, un seul bain d'eau régale est utilisé pour les deux types, contrairement au projet précédent [CHE 2010] qui préconisait deux traitements différents entre le type p et le type n. Les deux types de matériau ayant des compositions chimiques différentes, ceci pourrait expliquer cette différence.

L'attaque chimique remplit son rôle consistant à augmenter la rugosité de surface des échantillons dans le but de permettre un meilleur ancrage mécanique des contacts de nickel déposés de manière anélectrolytique. Il reste donc à vérifier si cette étape de l'attaque chimique a une influence sur les propriétés mécaniques des modules thermoélectriques. Les résultats d'essais en traction sur les quatre types d'échantillons ont été illustrés sous forme graphique à la figure 3.5 et sous forme numérique au tableau 3.2.

Les résultats montrent un certain avantage à utiliser la combinaison des deux types de traitement de surface, l'attaque chimique apportant un surplus de résistance mécanique en tension, plus marqué dans le cas du type p. Cependant, pour les deux différents types d'échantillons, l'attaque chimique permet d'uniformiser les résultats obtenus en essais de

traction, assurant ainsi une plus grande homogénéité des caractéristiques mécaniques des pattes TE dans un module thermoélectrique.

La figure 3.4 donne un aperçu des deux catégories de rupture observées lors des essais de traction : dans le matériau et à l'interface entre le nickel et l'alliage thermoélectrique. Cette dernière catégorie de rupture ne s'est produite qu'une seule fois lors des essais de traction. Elle donne des résultats près de 4 fois inférieurs au minimum requis (20 MPa) pour une utilisation normale d'un module thermoélectrique. Cette catégorie de rupture est probablement plus due à des impuretés lors de la déposition du nickel que des effets de l'électropolissage et de l'attaque chimique, car elle est survenue une seule fois sur un échantillon ayant subi exactement les mêmes traitements de surface que d'autres donnant de meilleurs résultats aux tests mécaniques.

Il reste, avant l'étape d'assemblage, le dépôt anélectrolytique de nickel, la photolithographie et le dépôt électrolytique d'étain. Les dépôts de nickel et d'étain ne posent pas de problèmes majeurs avec des résultats conformes aux prévisions (voir figure 3.3) dont l'écart de l'épaisseur avec les estimations ne dépasse pas les 13% dans le cas du dépôt d'étain. Le choix de ces épaisseurs a été décidé en fonction de plusieurs paramètres, comme la rugosité de surface pour le Ni (dont on montre précédemment qu'elle est suffisante à petite échelle mais plus discutable sur de grandes surfaces) et aussi le risque d'étalement pendant l'assemblage pour l'étain pur. Si pour le Ni, le choix d'une épaisseur de 5 µm semble tout juste suffisante au vu d'une rugosité de surface comparable sur des centaines de µm, pour l'étain, nous n'avons pas observé d'étalement important lors du premier assemblage car aucun résidu n'a été soudé à des endroits non-désirés (voir section 3.5.1). Le choix de cette épaisseur pour l'étain apparaît approprié. Entretemps, le choix d'une couche de 5µm pour le Ni est maintenu afin de ne pas nuire à la résistance mécanique des MTE.

La photolithographie a cependant posé plus de problèmes, surtout concernant le choix des résines utilisées. Le critère principal de choix de résine est lié à la rugosité de surface. En effet, une résine épaisse de type SPR220 avec une épaisseur comprise entre 3 et 7 µm est adaptée pour recouvrir même une surface très rugueuse. La résine SPR220-3 (3 µm d'épaisseur) donne moins de sur-gravure que la résine SPR200-7 et son temps d'exposition et de développement est plus rapide [CHEN 2010]. Seulement, les résines de type SPR220 ne sont pas utilisables à hautes températures, comme c'est le cas lors du premier assemblage. C'est pourquoi l'ajout de la sous-

résine LOR5A est capital pour assurer une bonne retranscription du motif même à haute température, comme le montre la figure 3.6. Comme la combinaison de la LOR 5A et d'une résine de 3 μm d'épaisseur donne une épaisseur totale de 8 μm , suffisante pour bien recouvrir toute la surface malgré la rugosité de surface des échantillons, la résine SPR220-3 est la meilleure résine parmi celles disponibles à laquelle nous avions accès. Lorsque ces résines sont correctement déposées et développées, elles ne laissent aucun résidu sur les emplacements prévus pour le dépôt d'étain pur. Ceci peut être vu dans les figure 2.12 et 3.9 et 3.10 où les échantillons reprennent parfaitement le motif du masque après le dépôt d'étain.

La température et le temps de recuit utilisés lors du premier assemblage n'ont pas été choisis par hasard. En effet, 240°C est légèrement supérieur à la température de fusion de l'étain pur et le temps de soudure inférieur à une minute évite une trop grande dispersion de l'étain pur ailleurs que sur la section des pattes TE. Cela permet de s'assurer que les contacts métalliques ont été soudés les uns aux autres. Le taux de réussite calculé dans la partie 3.5.3 de ce mémoire suggère que cette étape est fiable.

La figure 3.15 montre une vue de haut en microscopie électronique à balayage de la découpe subie par l'échantillon de matériau thermoélectrique après le premier assemblage. Ce cliché ne montre pas de problème majeur, les pattes TE sont carrées et espacées les unes des autres de manière régulière. Cependant, une découpe dans les contacts de cuivre est observable entre des pattes TE et des emplacements vides. Ce problème est dû à un mauvais paramétrage de la hauteur de coupe. Pour éviter cela, il faut donc choisir au début une hauteur de coupe assez grande et la diminuer par pas progressifs suffisamment fins (jusqu'à 10 μm).

Du fait d'un manque de précision suffisante (de quelques μm) dans le contrôle en hauteur, l'assemblage final peut être plus problématique. La figure 3.17 montre différents résultats obtenus après l'assemblage final en fonction des différentes pressions exercées par la vis de serrage du système de maintien en Z. Les deux problèmes les plus courants sont une trop grande pression qui résulte en un écrasement des pattes TE et une pression pas assez forte pour souder toutes les pattes TE désirées. Dans les deux cas, le module résultant est inutilisable. Il est donc important de pouvoir contrôler la pression exercée sur les différentes parties du système d'assemblage lors des deux étapes d'assemblage. Ce système de contrôle doit être incorporé dans le système d'assemblage afin d'avoir une précision de l'ordre du μm dans les trois directions

(côtés X et Y et hauteur Z) pendant ces étapes et un contrôle de la pression exercée en temps réel. L'approche employée dans ce projet et dans le projet précédent [CHE 2010] est encore trop rudimentaire pour pouvoir espérer arriver à une reproductibilité suffisante pour permettre un passage à une production industrielle.

Les modules ayant été fabriqués par cette méthode de fabrication ont été testés face à des modules commerciaux de caractéristiques similaires. Sur trois d'entre eux, deux seulement ont pu passer tous les tests proposés. Le troisième a été brisé lors d'une tentative de brasage de connecteurs électriques sur les contacts de cuivre. Il a cependant pu passer le premier test et montrait des performances de même niveau que les modules commerciaux. Les deux autres modules fabriqués ont eu des résultats inférieurs à ceux des modules commerciaux en termes de performances pour une consommation d'énergie également inférieure. Les résultats de ces tests sont regroupés dans les tableaux 3.3 et 3.4 et les figures 3.21 et 3.22.

4.2 Les limites de cette méthode de fabrication

Les premières étapes du processus de fabrication des modules thermoélectriques, les traitements mécaniques de surface (découpe et polissage), induisent dans le matériau thermoélectrique des couches affectées mécaniquement. Ces couches révèlent une plus grande fragilité mécanique et peuvent ainsi conduire à une baisse de la résistance mécanique des modules thermoélectriques [ROY2007].

Il n'existe pas de données exactes sur la relation entre la profondeur de la couche affectée et la taille des grains d'abrasifs pour les alliages quaternaires à base de tellurure de bismuth, mais la profondeur de cette couche peut être estimée à plusieurs dizaines de microns [ROY2007]. Cette épaisseur dépend donc de la taille des abrasifs et pour ceux utilisés lors de la découpe et le polissage dans ce projet, l'épaisseur minimale de cette couche affectée mécaniquement est estimée entre une dizaine et une trentaine de μm [ROY2007].

La découpe et le polissage utilisés dans ce projet sont des étapes fiables et rapides mais impliquent un compromis sur la résistance mécanique des modules en générant une couche affectée mécaniquement dans le matériau. Enlever cette couche sans induire d'autres contraintes internes dans le matériau thermoélectrique exclut tout procédé mécanique.

L'électropolissage permet d'enlever une grande partie du matériau sans endommager le matériau. Cependant, la couche enlevée lors de cette étape est d'environ 10 µm, soit le minimum que l'on estime nécessaire pour supprimer les contraintes internes dans le matériau. L'électropolissage est très rapide et fiable pour une profondeur gravée de 10 µm, mais ne permet pas d'enlever des couches de matériau supérieures à une dizaine de microns d'épaisseur.

Annihiler totalement les contraintes internes requiert d'autres approches qui seront évoquées dans la partie 4.3.

L'attaque chimique utilise beaucoup de produits toxiques et dangereux (acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique, acétique) et nécessite beaucoup de précautions dans sa réalisation. Si l'électropolissage, moins contraignant et dangereux, pouvait laisser une rugosité de surface comparable à celle obtenue par attaque chimique, cette étape pourrait être supprimée du processus de fabrication. Cette idée est évoquée dans la partie 4.3.

Le choix d'une résine de photolithographie dépend de plusieurs facteurs mais dans ce projet, comme le dessin du masque est très simple et ne requiert pas de structures complexes de photolithographie, les résines SPR220-3 et LOR5A ne posent pas de défi majeur quant à leur utilisation. En revanche, le masque utilisé (souple) n'est pas optimal pour reproduire cette étape de photolithographie à grande échelle : la répétition du contact entre l'échantillon et le masque pendant l'exposition diminue la durée de vie du masque.

Bien que relativement longue (1 heure), l'étape de dépôt électrolytique d'étain est très fiable car l'étain pur ne se dépose que sur les parties non-recouvertes par la résine, qui sont conductrices électriques. Dans tous les essais effectués, cela a permis de bien reproduire le motif des pattes TE sur les plaques d'alumine.

Les étapes d'assemblage ont été réalisées avec un nouveau système en acier inoxydable qui autorise une tolérance en longueur et en largeur de seulement quelques µm. Il reste néanmoins encore des soucis de contrôle en hauteur et cela tant lors du premier assemblage que de l'assemblage final. La figure 3.18 montre comment un mauvais contrôle de la pression exercée lors de l'assemblage peut mener à des dispositifs thermoélectriques ayant subi des dommages, voire des bris. Il est donc important de pouvoir bien contrôler la pression exercée sur les différentes parties lors de l'assemblage.

Un autre aspect important est celui déjà mentionné des contraintes internes générées dans le matériau, qui peuvent diminuer la résistance mécanique des modules. La découpe à la scie de précision qui est effectuée entre les deux phases d'assemblage engendre les mêmes problèmes que lors de la découpe des gaufres d'échantillons TE. De plus, ce problème peut être encore plus important si ces modules ont des pattes TE de quelques centaines de microns de côtés.

Enfin, le dernier aspect soulevé ne concerne pas directement le processus de fabrication en lui-même mais la connexion des modules aux sources de courant ou des instruments de mesure. En effet, cette étape supplémentaire n'a pas été prise en compte au moment de la création du procédé de fabrication et devrait l'être pour de futurs projets. Effectuer un brasage manuellement dans une hauteur entre plaques d'alumine de 1 mm est risqué et peut mener à l'endommagement des modules thermoélectriques. Un des trois modules produits dans le présent projet a été détruit lors de cette manipulation, comme il a été mentionné dans la partie 3.6.2.

Il faut donc essayer d'apporter des solutions pour résoudre cette problématique dans le futur.

4.3 Améliorations proposées pour le procédé de fabrication

L'un des défauts majeurs du procédé de fabrication développé dans la présente étude a été évoqué dans la partie 4.2 de ce mémoire et concerne les traitements mécaniques à la surface des échantillons comme le sciage et le polissage mécanique. Pour supprimer totalement les contraintes internes créées pendant la fabrication, il faut repenser totalement ces étapes, ce qui implique aussi la possibilité d'en supprimer. Bien entendu, enlever la découpe paraît impossible, mais ce n'est pas le cas du polissage. Si un procédé de découpe laisse une surface suffisamment homogène compatible avec le dépôt de couche mince, le polissage devient facultatif. Pour cela, il faudrait aussi idéalement une technique qui n'abime pas trop la surface. Il existe plusieurs techniques de découpe qui permettent d'obtenir de tels résultats et nous nous y attarderons dans cette section. Le plus intéressant est le procédé de découpe par électro-érosion (*electrodischarge machining*, EDM).

L'EDM a la particularité de pouvoir découper n'importe quel matériau, indépendamment de sa dureté, car cette technique est sans-contact, autrement dit il n'y a pas de génération de contraintes internes dues à des frottements en surface.

El-Hofy fait une très bonne explication de la technique de l'EDM dans son ouvrage [ELH 2005] et précise que le principe est d'envoyer un courant pulsé dans un foret ou un fil afin de générer des arcs électriques entre la pièce et le foret, créant ainsi un plasma ayant une température très élevée allant au maximum entre 8000°C et 12000°C. Cela implique que la pièce et l'outil de coupe sont des conducteurs électriques. Cette technique est très répandue pour l'usinage de précision de pièces métalliques. Le fait de créer des températures aussi élevées apporte néanmoins d'autres conséquences sur le matériau. En effet, El-Hofy distingue trois zones dans le matériau coupé qui sont affectées par la chaleur :

- La première se situe à la surface et subit des déformations dues à la température et à l'ablation de matière;
- La seconde est plus en profondeur et subit un durcissement, toujours dû aux hautes températures qui ont atteint cette zone par conduction;
- La troisième, et la plus en profondeur, subit quant à elle un recuit, toujours dû à la conduction de la chaleur de surface.

El-Hofy précise que l'épaisseur des différentes couches est fonction du matériau traité. Ainsi, un métal ayant un taux d'ablation élevé verra la profondeur de sa couche recuite autour de 200 µm. Comme il n'existe aucune donnée sur les alliages à base de tellurure de bismuth, il est possible de penser que la profondeur de la couche recuite sera analogue à celle d'un métal avec une faible dureté. Toutefois, comme l'apport de chaleur se fait par conduction, et que le tellurure de bismuth a une conductivité thermique plus proche d'un isolant que d'un métal, il est possible de penser que cette couche serait moins épaisse que dans le cas cité précédemment. La figure 4.1 dresse un schéma de la coupe d'un matériau avec un fort taux d'ablation après découpe par EDM.

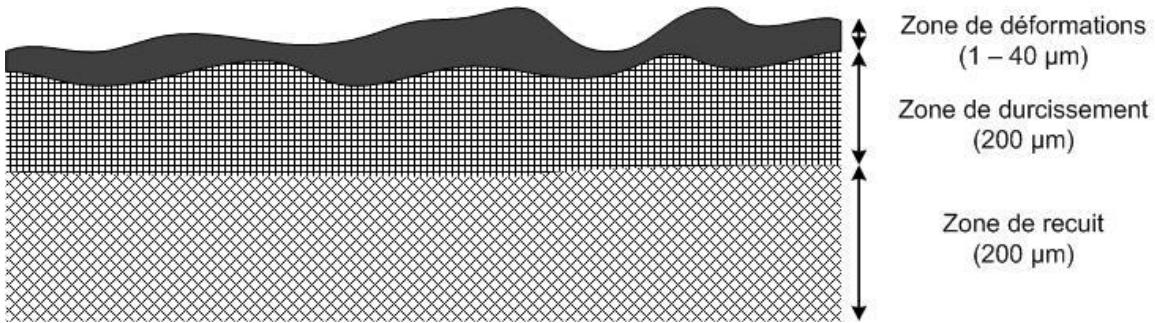


Figure 4.1 : Schéma des différentes zones affectées par la température du plasma de l'EDM (de 8000°C à 12000°C) dans un matériau [ELH 2005].

L'EDM laisse donc en surface une importante couche déformée, pouvant faire jusqu'à plusieurs µm d'épaisseur, qu'il est indispensable d'éliminer avant tout dépôt de métallisation. Toutefois, la gamme d'épaisseur concernée est compatible avec un traitement d'électropolissage. Il serait donc possible de supprimer le polissage et d'effectuer directement après la coupe un électropolissage.

Il sera néanmoins nécessaire d'étudier l'influence des couches durcies et recuites pour évaluer la faisabilité d'une découpe par EDM.

Un autre aspect de l'électropolissage serait d'en modifier les paramètres pour obtenir une meilleure rugosité de surface (inférieure au µm sur plusieurs dizaines de µm), sans passer par l'étape de l'attaque chimique. Comme indiqué dans la figure 3.5 de la partie 3.3, les valeurs de la résistance mécanique du type n après électropolissage sont presque acceptables pour la fabrication de modules. En revanche, l'électropolissage pour le type p doit être revu de manière plus approfondie pour répondre aux exigences de l'industrie.

Au niveau de la photolithographie, l'utilisation d'un masque dur est nécessaire pour pouvoir avoir une bonne reproductibilité. Ces masques sont plus chers mais plus durables.

Pour les assemblages, l'adjonction d'une vis micrométrique pour le contrôle en hauteur et un système de mesure instantanée de la pression exercée, permettrait d'éviter des pertes de modules pendant l'assemblage final et favoriserait un meilleur taux de réussite après le premier assemblage.

Lors de la découpe, il est important de pouvoir enlever les parties indésirables de matériau TE qui restent collées sur les contacts de cuivre brasés. Pour cela, et étant donné que des tests utilisant des ultrasons n'ont pas été concluants, il est préférable de développer un outil permettant d'enlever rapidement et efficacement ces parties indésirables. La géométrie de cet outil doit reprendre le négatif du masque utilisé en photolithographie afin de ne cibler que les parties indésirables et non les pattes TE.

Enfin, il serait intéressant de pouvoir braser de manière sûre et fiable les connecteurs électriques aux deux pôles des modules thermoélectriques. Les solutions les plus vues dans l'industrie consistent à avoir une base plus longue que la plaque du haut et ainsi laisser apparentes les connexions électriques. Ceci impliquerait cependant de redessiner la géométrie des contacts de cuivre sur les plaques céramiques de type p et les plaques support du système d'assemblage.

Toutes ces recommandations permettraient aux futurs projets de fabrication de modules d'obtenir de meilleurs résultats et une meilleure fiabilité des modules thermoélectriques. Les résultats obtenus montrent que ce procédé de fabrication, bien qu'imparfait, est suffisamment avancé pour pouvoir être poursuivi dans le cadre d'un développement industriel.

CONCLUSION

Ce projet visant à la fabrication et à la réalisation de modules thermoélectriques en utilisant des procédés de microfabrication est constitué d'une succession de plusieurs procédés qui sont détaillés dans ce mémoire. Ces procédés peuvent être regroupés en trois grandes catégories qui sont, dans l'ordre des étapes, les traitements de surface des échantillons, les méthodes de microfabrication et les assemblages menant à un module thermoélectrique. Cette succession d'étapes a permis la création de trois modules thermoélectriques fonctionnels, ce qui confirme la validité de chaque étape. Toutefois, les performances des modules fabriqués étant en deçà des performances souhaitées, cela signifie qu'il reste néanmoins des améliorations significatives à apporter au processus de fabrication.

Le traitement des surfaces est composé de la découpe initiale des échantillons TE, du polissage de leur surface, de l'électropolissage suivi par une attaque chimique.

La découpe des tiges d'alliage quaternaires de $(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3$ a été effectuée grâce à une scie à basse vitesse utilisant une lame diamantée. Le polissage a été fait manuellement avec deux papiers sablés disposant d'abrasifs en carbure de silicium et ayant des tailles de grains de 24 μm et de moins de 5 μm . Le but de ces étapes était de couper des échantillons de matériau thermoélectrique circulaires faisant un pouce de diamètre et 1 mm d'épaisseur et de rendre leurs surfaces homogènes.

Le traitement de surface s'est ensuite poursuivi en deux temps avec en premier lieu un électropolissage. Cette étape a été effectuée dans un bain d'électrolytes différents pour chaque type d'échantillon. L'épaisseur enlevée se situe autour d'une dizaine de μm . Elle a été complétée par une attaque chimique à quatre bains identiques pour tous les échantillons, dont un premier bain était constitué d'eau régale. Le but de cette double gravure est d'enlever une bonne partie de la surface de l'échantillon abimée lors de la découpe et du polissage et de redonner une certaine rugosité de surface, améliorant l'ancrage mécanique des contacts métalliques déposés ensuite. L'électropolissage laisse en effet une surface trop lisse pour permettre de bonnes résistances en adhésion des couches minces déposées.

Les méthodes de microfabrication sont composées du dépôt anélectrolytique de nickel, de la photolithographie et du dépôt électrolytique d'étain pur.

Le dépôt de nickel se fait grâce à une solution fournie par l'entreprise *Caswell* et nécessite un catalyseur en acier pour amorcer la réaction. Une fois le dépôt commencé, les échantillons sont laissés pendant 10 min dans la solution de plaquage à 90°C pour que le nickel forme une couche de 5 µm. La bonne adhésion de la couche de nickel est importante pour l'obtention d'une bonne résistance mécanique des modules produits. La combinaison des traitements de surface précédents et de l'utilisation de nickel anélectrolytique permet d'obtenir des résistances en tension parmi les meilleures dans le domaine des modules thermoélectriques.

La photolithographie s'est fait en deux temps avec l'utilisation de la sous-résine LOR 5A et de la résine positive SPR220-3. Ces deux résines ont été choisies pour des raisons bien précises : la LOR 5A est une sous-couche de lift-off qui présente une meilleure tenue à haute température que les résines photosensibles. La SPR220-3 présente un temps d'exposition et de développement assez court et permet une bonne définition du motif du masque. Ces deux couches de résines, qui combinent une épaisseur de 8 µm, permettent de recouvrir la totalité d'un échantillon, malgré leur rugosité importante.

Ensuite, une couche d'étain d'environ 24 µm a été déposée de manière électrolytique pendant 1 heure sur toute la surface des échantillons non couverte par la résine. Le résultat donne des couches d'étain pur avec une incertitude d'environ 15 % sur l'épaisseur. Cette incertitude n'est pas problématique dans la mesure où l'étain fait office de fournisseur de matériau de soudure et aussi de couche tampon pour diminuer l'impact des irrégularités de hauteur à la surface d'un même échantillon.

Enfin, les étapes d'assemblage sont formées du premier assemblage, de la découpe des pattes TE et de l'assemblage final. Pour le premier assemblage, les échantillons sont soudés à 240 °C sur des plaques d'alumine via des contacts de cuivre brasées avec un alliage d'étain et de plomb. La soudure se fait grâce à un système en acier inoxydable qui permet une précision de l'ordre du µm dans le plan des plaques d'alumine.

La découpe à la scie de précision à l'aide d'une lame diamantée permet de libérer les pattes TE pour l'assemblage final des dispositifs. Cette découpe suivant le premier assemblage donne un taux de réussite de reproduction du motif des échantillons sur les plaques d'alumine de 99,3 % (partie 3.5.3) dans des conditions optimales.

L’assemblage final vient enfin souder les demi-modules de chaque type et constitue la dernière étape du processus de fabrication des modules thermoélectriques. Le système utilisé est le même que lors du premier assemblage et le manque de contrôle en hauteur crée des incertitudes quant au bon déroulement de l’étape. Cependant, l’excellent contrôle en longueur et en largeur permet un bon positionnement des pattes TE. Le simple ajout d’un contrôle en hauteur augmenterait la fiabilité du processus de fabrication de manière générale.

Le résultat du procédé complet de fabrication est la création de modules thermoélectriques composés de 17 thermocouples et dont les dimensions font 6,6 mm de côtés avec des hauteurs de pattes TE de 1 mm. Les modules produits par cette méthode ont montré des performances prometteuses qui restent cependant à confirmer par des expérimentations supplémentaires. Ces résultats sont inédits car les performances mesurées sont proches de celles de MTE commerciaux. Par exemple, la résistance totale des MTE (inférieure à 5 ohms) produits dans le cadre de ce projet est similaire à celle que l’on retrouve dans des modules commerciaux. Les références trouvées dans la littérature mentionnent toutes une résistance plus élevée (30 fois supérieure dans un cas [CHE 2010]) que des modules commerciaux.

Chacune des étapes développées dans le cadre de ce projet peut être utilisée dans le cadre d’une production à l’échelle industrielle, moyennant quelques améliorations visant à les rendre plus automatisées. L’étape de l’assemblage final reste cependant à améliorer afin d’avoir une reproductibilité optimale de ce processus. Les résultats de ce projet ouvrent la voie à l’automatisation des systèmes de production de MTE et à leur plus grande miniaturisation, du fait de sa précision de l’ordre du micromètre.

BIBLIOGRAPHIE

[ASH 1976] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, Brooks/Cole Cengage Learning (1976).

[BOT 2004] Harald Böttner, Joachim Nurnus, Alexander Gavrikov, Gerd Kühner, Martin Jägle, Christa Künzel, and Karl-Heinz Schlereth, *New Thermoelectric Components Using Microsystem Technologies*, Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 13, No. 3, p.414-420, (2004).

[BOT 2005] H. Bottner, *Micropelt Miniaturized thermoelectric Devices : Small size, High Cooling power Densities, short Response time*, (2005), 24th International Conference on Thermoelectrics (ICT), 1-8.

[BUC 2008] Rainer Buchner, Klaus Froehner, Christoph Sosna, Wolfgang Benecke, and Walter Lang, *Toward Flexible Thermoelectric Flow Sensors: A New Technological Approach*, Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 17, No. 5, (2008).

[CAR 2010] João Paulo Carmo, Luis Miguel Gonçalves and José Higino Correia, *Thermoelectric Microconverter for Energy Harvesting Systems*, IEEE transactions on industrial electronics, Vol. 57, No. 3, (2010).

[CHE 2010] Hao Yuan Chen, *Procédés de microfabrication des modules thermoélectriques à base des alliages $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$* , Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal (2010).

[CLI 2009] T. Clin, S. Turenne, D. Vasilevskiy and R.A. Masut, *Numerical Simulation of the Thermomechanical Behavior of Extruded Bismuth Telluride Alloy Module*, Journal of Electronic Materials, Vol. 38, No. 7, (2009).

[DEV 1992] Warren R. DeVries. *Analysis of Material Removal Processes*. Springer-Verlag (1992).

[ELH 2005] Hassan El-Hofy, *Advanced Machining Processes*, McGraw-Hill (2005).

[GOL 2001] J.Goldsmid, G.Nolas, *A review of the new thermoelectric materials*, Proceedings of the 20th International Conference on Thermoelectrics, (2001), 1-6.

[GOL 2010] J.Goldsmid, *Introduction to thermoelectricity*, Springer (2010).

- [GON 2008] L.M. Goncalves, J.G. Rocha, C. Couto, P. Alpuim, J.H. Correia, *On-chip array of thermoelectric Peltier microcoolers*, Sensors and Actuators A 145–146, (2008) pp. 75–80.
- [GON 2010] L.M. Goncalves, P. Alpuim, and J.H. Correia, *Fabrication of Thermoelectric Devices by Applying Microsystems Technology*, Journal of electronic materials, Vol. 39, No. 9, (2010).
- [HUA 2008] I-Yu Huang, Jr-Ching Lin, Kun-Dian She, Ming-Chan Li, Jiann-Heng Chen, Jin-Shun Kuo, *Development of low-cost micro-thermoelectric coolers utilizing MEMS technology*, Sensors and Actuators A 148, (2008), pp. 176–185.
- [HWA 2009] G.S. Hwang, A.J. Gross, H. Kim, S.W. Lee, N. Ghafouri, B.L. Huang and M. Kaviany, *Micro thermoelectric cooler: Planar multistage*, International Journal of Heat and Mass Transfer 52 (2009) 1843–1852.
- [ILZ 1980] D. Ilzycer, A. Sher, et S. M., *Electrical contacts to thermoelectric bismuth telluride based alloys*, in *Third International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*, (1980), pp. 200-202.
- [IVE 2000] B.Iversen, A.Palmqvist, D.Cox, G.Nolas, G.Stucky, N.Blake and H.Meti, *Why are Clathrates Good Candidates for Thermoelectric Materials?*, Journal of Solid State Chemistry 149, (2000), pp. 455-458.
- [KAS 2012] S. Kashi, M.K. Keshavarz, D. Vasilevskiy, R.A. Masut, S. Turenne, *Effect of surface preparation on mechanical properties of Ni contacts on polycrystalline $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ alloys*, Journal of Electronic Materials, DOI: 10.1007/s11664-011-1895-3, (2012).
- [KIM 2000] Il-Ho Kim, *$(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ -based thin film thermoelectric generators*, Materials Letters 43, (2000), 221–224.
- [KIS 1997] M.Kishi, Y.Yoshida, H.Okano, H.Nemoto, Y.Funanami, M.Yamamoto and H.Kanazawa, *Fabrication of a miniature thermoelectric module with elements composed of sintered Bi-Te compounds*, 16th International Conference on Thermoelectrics (1997), 653-656.
- [KIS 1999] M.Kishi, H.Nemoto, T. Hamao, M. Yamimoto, S. Sudou, M.Mandai and S. Yamamoto, *Micro-thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source*, 18th International Conference on Thermoelectrics, (1999), 301-307.

[LAN 2008] Y.C. Lan, D.Z. Wang, G. Chen, Z.F. Ren, *Diffusion of nickel and tin in p-type $(Bi,Sb)_2Te_3$ and n-type $Bi_2(Te,Se)_3$ thermoelectric materials*, Applied Physics Letters, v 92, n 10, (2008).

[MIC 2012] MicroChem corp. (2012), *LOR and PMGI Resists datasheet*, Massachusetts, USA, MicroChem corp. Tiré de <http://microchem.com/pdf/PMGI-Resists-data-sheetV-rhcedit-102206.pdf>.

[MIN 2006] G. Min, *Chap.11 Thermoelectric Module Design Theories* in *Thermoelectrics handbook : macro to nano*, Taylor & Francis, (2006).

[RAI 1997] Prosenjit Rai-Choudhury, *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*, Bellingham – Wash, (1997).

[ROW 1996] D. Rowe, *Design theory of thermoelectric modules for electrical power generation*, IEEE Proc.-Sci. Meas. Technol., Vol. 143, No. 6, (1996), pp. 351-356.

[ROW 2006] D. Rowe, *Chap.1 General principles and basic considerations* in *Thermoelectrics handbook : macro to nano*, Taylor & Francis, (2006).

[ROY 2007] Frédéric Roy, *Fabrication et caractérisation des contacts électriques de modules à effet Peltier faits à base de matériaux thermoélectriques : $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$* , Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal (2007).

[RUS 1997] Lance Rushing, Ali Shakouri, Patrick Abraham and John E. Bowers, *Micro Thermoelectric Coolers for Integrated Applications*, 16th International Conference on Thermoelectrics (1997), 646-649.

[SEM 2006] V.A Semenyuk, *Chap.58 Thermoelectric Cooling of Electro-Optic Components* in *Thermoelectrics handbook : macro to nano*, Taylor & Francis, (2006).

[SEM 2007] V. Semenyuk et O. Antonenko, *Diffusion protection of thermoelectric cooler junctions as a means of increasing its reliability*, in *5th European conference on Thermoelectrics, Odessa, Ukraine*, (2007), pp. 90-93.

[SNY 2003] G. Jeffrey Snyder, James R. Lim, Chen-Kuo Huang and Jean-Pierre Fleurial, *Thermoelectric Microdevice Fabricated by a MEMS-like Electrochemical Process*, Nature Materials, Vol.2, (2003), pp. 528-531..

[TAK 2004] R. Takaku, T. Hino, T. shindo, Y. Itoh, *Development of Skeleton-type Thermoelectric Module for Power Generation*, (2004) 23th International Conference on Thermoelectrics (ICT).

[TAK 2008] M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki, H. Tsukamoto, *Fabrication and characterization of bismuth–telluride-based alloy thin film thermoelectric generators by flash evaporation method*, Sensors and Actuators A 138 (2007) 329–334.

[TEW 2001] K. C. Tewari, V. K. Gandotra, M. V. G. Padmavati, A. Singh, et A. G. Vedeshwar, *Electropolishing of Bi₂Te₃ based alloys*, Materials Chemistry and Physics, vol. 72, no. 1, pp. 72-76, (2001).

[VAS 2002] D. Vasilevsky, J.-M. Simard, F. Belanger, F. Bernier, S. Turenne and J. L'Ecuyer, *Texture Formation in Extruded Rods of (Bi, Sb)₂(Te, Se)₃ Thermoelectric Alloys*, Proceedings of the 21st International Conference on Thermoelectrics, Long Beach, California (2002), 24-27.

[VAS 2006] D. Vasilevskiy, F. Roy, E. Renaud, R. A. Masut et S. Turenne, *Mechanical Properties of the Interface between Nickel contact and Extruded (Bi_{1-x}Sb_x)₂(Te_{1-y}Se_y)₃ Thermoelectric Materials*, (2006) 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT), 4.

[YAM 2009] M.Yamakami, M.Kajihara, *Solid-State Reactive Diffusion between Sn and Electroless Ni-P at 473K*, Materials Transactions, Vol. 50, No. 1 (2009) pp. 130 to 137.

[YAN 2004] Ronggui Yang, Gang Chen, G. Jeffrey Snyder, and Jean-Pierre Fleurial, *Multistage thermoelectric microcoolers*, Journal of Applied Physics, Vol.95, No.12, p.8226-8232, (2004).

[YOU 2001] Bi-Lian Young, Jenq-Gong Duh and Bi-Shiou Chiou, *Wettability of Electroless Ni in the Under Bump Metallurgy with Lead Free Solder*, Journal of Electronic Materials, Vol.30, No.5, 543-553, (2001).

ANNEXE 1 – La découpe et le polissage

Si la découpe définit l'épaisseur de la gaufre de matériau thermoélectrique (à quelques dizaines de microns près), le but du polissage est d'uniformiser la surface de la gaufre car la découpe mécanique la rend très inhomogène. De plus, l'utilisation de papier sablé avec une rugosité importante permet d'améliorer l'ancrage mécanique de la couche de nickel déposée par la suite. Cependant, ce type de polissage engendre des contraintes qui peuvent affecter encore plus en profondeur (quelques dizaines de μm) le matériau : il s'agit de trouver un bon compromis.

Équipements

Découpe :

Scie à basse vitesse

Lame en cuivre avec abrasif en diamant

Polissage :

Support fixe avec flux d'eau continu

Papier sablé de grit 400 (taille de grain de 23 μm)

Papier sablé FEPA 4000 (taille de grain < 5 μm)

Procédure de découpe et de polissage

Découpe :

1. Fixer la lame sur la scie à basse vitesse (la lame drainant de l'eau pour aider à la découpe) et mettre la tige en place sur le support de coupe, sans trop forcer afin de limiter les contraintes dans le matériau.
2. Actionner la scie à une vitesse de 500 rpm.
3. Couper un premier échantillon entre 1 et 2 millimètres d'épaisseur et le laisser de côté. Ce dernier ne servira pas dans le processus de fabrication.
4. Déplacer la tige pour couper des gaufres de 1 mm. (si la lame fait 0,4 mm, le déplacement total sera de 1,4 mm)

Polissage :

1. Placer le papier sablé de grit 400 sur le support fixe.
2. Actionner le flux d'eau.
3. Prendre l'échantillon entre ses doigts ou avec un porte échantillon se fixant sur la face qui n'est pas contre le papier sablé. Commencer à sabler en faisant des allers et retours dans un sens. Tourner l'échantillon à 90° et effectuer le même nombre d'allers et retours. Recommencer ces étapes pour l'autre face et pour chaque échantillon.
4. Rincer les échantillons.
5. Placer le papier sablé FEPA 4000 sur le support fixe.
6. Répéter les étapes 2 à 4.
7. Sécher les échantillons à l'air comprimé.

Résultats et commentaires

Les échantillons doivent faire $1,00 \pm 0,02\text{mm}$ d'épaisseur, avoir une surface homogène et légèrement réfléchissante (pas de surface miroirs), des rainures peu profondes visibles.

Attention, ces étapes conditionneront la résistance aux contraintes thermomécaniques des modules fabriqués : elles doivent être effectuées avec rigueur et soin sous peine d'avoir des fractures dans la tige, les gaufres et les modules fabriqués. Tout échantillon qui aura subi un traitement anormal (choc, chute, etc.) devra être écarté pour la suite du processus.

ANNEXE 2 – L’electropolissage

Cette étape permet d’enlever les impuretés déposées sur la surface des gaufres ainsi que la couche affectée mécaniquement de manière rapide et fiable.

Équipements

Hotte

Sarreau

Bain à ultrason (permet d’enlever les dépôts après l’attaque)

2 contenants fermés de grande capacité (supérieur à 500 ml)

2 Béchers de 400 ml

1 bêcher de 80 ml

Porte-échantillon en métal

Plaque d’agitation et agitateur magnétique

Chronomètre

Source de courant jusqu’à 5A et fils électriques

Montage constitué d’un porte bécher de 400ml et de deux plaques de nickel faisant office d’électrodes

Produits pour les solutions utilisées :

Type n : Acide tartrique en poudre (>99,5%), NaOH en granules, glycérol, eau distillée

Type p : Acide tartrique en poudre (>99,5%), KOH en granules, glycérol, eau distillée

Informations concernant l’electropolissage

Pour cette étape, des solutions à base d’acide tartrique sont préparées avec du glycérol et de l’eau distillée. Pour le type n, on y ajoute du NaOH et pour le type p du KOH. Ces solutions sont versées dans un bêcher puis agitées en continu pendant l’application du courant entre les électrodes et l’échantillon. Une électrode de nickel est placée de chaque côté de l’échantillon à la même distance de ce dernier.

Préparation des solutions

Il y a 2 solutions à préparer, chacune dans un contenant fermé de grande capacité :

Solution n : 41,5 g de KOH, 33,5 g d'acide tartrique, 50ml de glycérol et le reste d'eau distillée pour faire 500 ml de solution.

Solution p : 45 g de KOH, 28 g d'acide tartrique, 110ml de glycérol et le reste d'eau distillée pour faire 500 ml de solution.

Bien agiter les solutions pour que tout ce qui est solide soit bien dissous.

Procédure

- Déposer la solution correspondant à l'échantillon voulant être électropoli dans un bêcher de 400 ml ;
- Placer le bêcher dans le système d'électropolissage (sous la hotte, voir figure annexe 1), bien attacher les électrodes de nickel plongeant jusqu'au fond du bêcher ;
- Relier la source de courant au système : le positif connecté à l'échantillon, le négatif aux électrodes de nickel ;
- Déposer l'agitateur magnétique dans le bêcher et agiter la solution ;
- Placer l'échantillon dans le porte-échantillon et le visser dans le système d'électropolissage avant de le plonger dans la solution ;
- Allumer la source de courant et délivrer une densité de courant de $0,5\text{A}/\text{cm}^2$ (pour un échantillon de 1 pouce de diamètre, cela correspond à 5A, en négligeant l'épaisseur) ;
- Démarrer le chronomètre et laisser la réaction pendant 1 min 30 s ;
- Après ce temps, éteindre la source de courant, retirer le porte-échantillon, le dévisser du système et le plonger avec l'échantillon dans un bêcher de 80 ml rempli d'eau distillée
- Déposer ce bêcher dans le bain à ultrasons pendant 3 minutes en agitant de temps à autre pour bien faire partir les dépôts dus à la réaction qui se trouvent sur la surface de la gaufre ;
- Sécher l'échantillon à l'air comprimé.

Résultats à obtenir

L'électropolissage ne donne pas les mêmes résultats pour le type p que pour le type n. Avant le passage au bain à ultrasons, des dépôts noirs peuvent être aperçus sur les deux types, surtout le type n.

Pour le type p, à l'œil nu, la surface apparaît comme étant réfléchissante de même couleur que le matériau. La rugosité est assez faible.

Pour le type n, à l'œil nu, la surface apparaît comme étant de même couleur que le matériau mais mate. La rugosité est plus importante que sur le type p.

L'épaisseur de la couche enlevée se situe entre 10 et 20 μm en fonction du vieillissement de la solution.

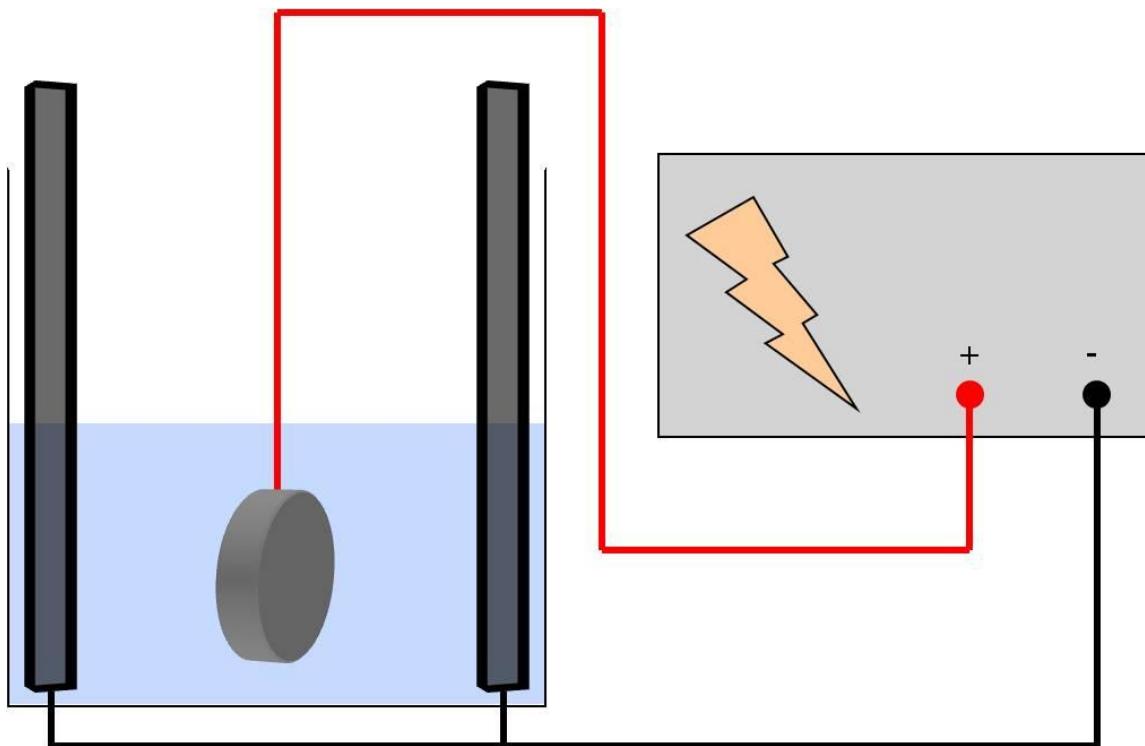


Figure annexe 1 : Schéma du système d'électropolissage, l'échantillon (borne positive) est placé entre deux électrodes de nickel (borne négative) dans la solution.

ANNEXE 3 – L’attaque chimique

Le but de l’attaque chimique est d’augmenter la rugosité de surface des gaufres tout en n’enlevant qu’une faible couche de matériau (5 µm).

Équipements

Hotte

Sarreau et gants de sécurité

Bain à ultrason (obtention de surfaces homogènes)

4 récipients de 150 ml

Éprouvette graduée de 100 ml

Éprouvette graduée de 10 ml

Porte-échantillon (pince en plastique)

Chronomètre

Acide chlorhydrique (37% HCl)

Acide nitrique (69% HNO₃)

Acide sulfurique (99% H₂SO₄)

Acide acétique glaciale (99,7% CH₃COOH)

Eau distillée

Informations sur l’attaque chimique

L’utilisation d’eau régale (HCl:HNO₃) permet de graver la surface de tellure de bismuth, mais laisse une couche de passivation (TeO₂ et SeO₂) qui doit être enlevée. Cette couche est enlevée par l’acide sulfurique concentrée, puis l’acide acétique glacial permet d’arrêter le phénomène d’oxydation. L’eau permet ensuite d’arrêter toute réaction ayant cours encore en surface et enlève les résidus à la surface. L’effet combiné d’acides forts et du bain à ultrasons permet d’arracher des structures fragiles de la surface tout en augmentant la rugosité de surface (valeur estimée entre 400 et 800 nm RMS).

Préparation des solutions

Il y a 3 solutions à préparer :

Solution #1 : 6 ml de HNO₃ dans 34 ml de HCl [3HCl:1HNO₃]

Solution #2 : 50 ml de H₂SO₄ (99 %)

Solution #3 : 50 ml d'acide acétique (CH₃COOH 99,7%)

Solution #4 : 100 ml d'eau distillée

Attention : Les acides utilisés (chlorhydrique, nitrique, sulfurique et acétique) sont très dangereux. Manipulez-les avec des gants de sécurité en ayant un sarrau et sous une hotte.

1. Commencer par le mélange HCl:HNO₃ : mesurer avec les éprouvettes graduées et verser 34 ml de HCl et 6 ml de HNO₃ dans le premier récipient de 150 ml. La solution est de couleur jaunâtre au début puis vire à l'orange après quelques minutes. Laisser reposer cette solution pendant 15 minutes.
2. Dans le deuxième récipient de 150 ml, verser 50 ml d'acide sulfurique.
3. Dans le troisième récipient de 150 ml, verser 50 ml d'acide acétique.
4. Dans le quatrième récipient de 150 ml, verser 100 ml d'eau distillée.

Étapes de l'attaque

1. Mettre l'échantillon entre les mors de la pince en plastique et verrouiller les pinces pour éviter que l'échantillon ne s'échappe.
2. Mettre le bain à ultrasons sous la hotte, démarrer le bain et déposer les récipients dedans.
3. Plonger complètement l'échantillon dans le récipient de la solution #1 (3HCl:1HNO₃) pendant 1 minute.
4. Après 1 minute, plonger complètement l'échantillon dans le récipient de la solution #2 (H₂SO₄) pendant 1 minute.
5. Après 1 minute, plonger complètement l'échantillon dans le récipient de la solution #3 (CH₃COOH) pendant 1 minute.
6. Après 1 minute, plonger complètement l'échantillon dans le récipient de la solution #4 (eau distillée) pendant 1 minute.
7. Après 1 minute dans le récipient de la solution #4 (eau distillée), retirer l'échantillon et le rincer à l'eau distillée.

8. Sécher l'échantillon à l'air comprimé.
9. Une fois tous les échantillons attaqués, éteindre le bain à ultrasons.

Note : L'eau régale devient trop corrosive après 45 minutes environ. L'attaque ne peut se faire que dans un laps de temps de 30 minutes après la préparation de la solution.

Les résultats à obtenir

À l'œil nu, la surface pour les deux types est relativement sombre (presque noire) et rugueuse (mate).

Au microscope électronique à balayage ou à l'AFM, la rugosité est assez bien visible avec une valeur RMS de plusieurs centaines de nm pour les deux types.

ANNEXE 4 – Le plaquage non-électrolytique de nickel

La couche de nickel est utilisée pour deux raisons principales : assurer le mouillage de l'alliage de soudure (SnPb) sur les gaufres de tellurure de bismuth et jouer le rôle de barrière de diffusion entre le tellurure de bismuth et l'alliage de soudure. Il existe deux manières principales de déposer cette couche : par plaquage électrolytique ou non-électrolytique. Ce dernier est utilisé ici car il permet d'obtenir un meilleur ancrage mécanique de cette couche et de meilleures résistances à des contraintes thermomécaniques (≥ 20 MPa).

Équipements

Hotte

Fils d'acier

Porte-échantillon en téflon (6 gaufres en même temps)

Chronomètre

1 cristallisoir de 250 ml

1 éprouvette graduée de 10 ml

3 contenants fermés de 100 ml

1 contenant fermé de 1 l

Système asservi de contrôle de la température

2 Plaques chauffantes (dont une permettant le contrôle de température asservie)

Solutions A, B et C (provenant du kit de plaquage de nickel de *Caswell*)

La préparation des solutions de départ et de reconditionnement

Les diverses solutions de plaque utilisées sont obtenues à partir des solutions A, B et C de la compagnie « Caswell ». Il y a deux types de solution : la solution de plaque en elle-même et une solution concentrée en nickel qui permet de toujours garder la même puissance de métallisation (garder la même quantité de nickel en solution).

La solution #1 est utilisée comme solution de plaquage :

1. Verser 50 ml de la solution A dans le contenant de verre fermé de 1 litre (avec bouchon).
2. Ajouter 150 ml de la solution B.
3. Ajouter 800 ml d'eau distillée.
4. Bien mélanger.
5. Remplir 2 des 3 récipients de 100 ml en verre et fermer avec cette solution.

La solution #2 permet de rajouter du nickel en solution (reconditionnement) dans la solution 1 après le plaquage d'une série d'échantillons.

1. Verser 30 ml de la solution A dans le dernier contenant de verre de 100 ml (avec bouchon).
2. Ajouter 60 ml de la solution C.
3. Bien agiter.

Préparation de la solution de plaquage

Il faut, avant chaque plaquage, reconditionner la solution si celle-ci peut être utilisée. Il est possible de faire 5 plaquages en reconditionnant la solution #1 avant de devoir la changer complètement. Dans ce cas, il faut vider la solution #1 contenue dans les deux récipients de 100 ml et les remplir avec celle contenue dans le récipient fermé de 1 l. S'il y a déjà une solution de plaquage disponible dans les 2 récipients de 100 ml, la verser dans le cristallisoir de 250 ml, après avoir mis 5 ml de la solution #2 dans le cristallisoir.

Procédures

1. Préchauffer la première plaque chauffante (non-asservie) au maximum (température supérieure à 100°C).
2. Déposer le cristallisoir contenant la solution de plaquage sur la plaque chauffante.
3. Chauffer la solution jusqu'à ébullition ($T= 97^{\circ}\text{C}$).
4. Déposer alors la solution sur la plaque asservie (Attention : prendre des gants isolants).
5. Plonger le thermocouple d'asservissement dans la solution et régler la température désirée à 90°C , puis attendre que la solution refroidisse jusqu'à 90°C .

6. Nettoyer les 6 échantillons avec de l'acétone et poser sur chacun d'eux une tige en acier (bien faire attention à ce que l'acier soit en contact avec la surface et non une partie oxydée).
7. Déposer 6 échantillons sur le porte-échantillon.
8. Plonger le porte-échantillon dans le cristallisoir.
9. Au bout d'une minute, tous les échantillons doivent avoir amorcé leur réaction de plaquage (apparition de bulles). Démarrer le chronomètre et enlever à l'aide de pinces les tiges d'acier.
10. Remuer les échantillons de temps en temps pour assurer un plaquage homogène sur toute la surface.
11. Au bout de 10 minutes, sortir le porte-échantillon et le plonger dans un bêcher d'eau distillée.
12. Sécher les échantillons à l'air comprimé.

Note : Il est possible d'ajouter de l'eau distillée dans la solution de plaquage pendant le dépôt pour garder le volume de la solution de plaquage constant. Il est aussi possible de contrôler l'épaisseur de la couche de nickel déposée en pesant avant et après le plaquage les gaufres de tellurure de bismuth.

Résultats à obtenir

À l'œil nu, la surface devrait être grise et réfléchissante mais non-miroir car les traitements subis par les échantillons avant cette étape ont rendu la surface rugueuse. Au microscope électronique à balayage en vue de côté, l'épaisseur devrait être de $5,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$. En vue de haut, le dépôt de nickel sur la surface se fait de façon granulaire.

ANNEXE 5 – La photolithographie

Équipements

2 Béchers de 50 ml

2 Pipettes en plastiques

Résine SPR220-3

Résine LOR5A

Masque souple (ou masque dur)

Spinner

La machine de photolithographie MA4

Développeur MF-319

Information sur la photolithographie

La photolithographie est la seule étape faite en salle blanche (pour la microfabrication).

La photolithographie est faite avec la résine SPR220-3 et la résine LOR5A. Cette dernière est utilisée traditionnellement comme support pour du lift-off mais sa bonne tenue aux hautes températures lui permet de jouer le rôle de couche d'espacement pendant le premier assemblage. La SPR220-3 ne sert ici qu'à donner un motif à la LOR5A qui n'est pas photosensible. L'épaisseur des résines peut être contrôlée en fonction du temps de rotation et de la vitesse de rotation du spinner. Cette épaisseur est fixée ici à 5 µm pour la LOR5A et 3 µm pour la SPR220-3 avec des valeurs de paramètres standards fournies par le laboratoire de microfabrication de l'École Polytechnique de Montréal. La viscosité joue aussi un rôle dans le contrôle de cette épaisseur mais comme nous n'effectuons pas de changement de résine, ce paramètre reste inchangé.

Dépôt de la résine LOR5A

1. Démarrer la machine MA4 selon le protocole dans la salle de blanche de l'École Polytechnique.
2. Déshydrater les échantillons en les plaçant sur une plaque chauffante à 115°C pendant au minimum 30 min.
3. Avant chaque dépôt, refroidir quelques instants les échantillons sur un puits thermique (grande surface métallique).
4. Nettoyer l'échantillon avec de l'acétone.
5. Placer l'échantillon dans le spinner.
6. Déposer quelques gouttes de la résine LOR5A sur l'échantillon et bien vérifier que la résine couvre au moins les ¾ de la surface de l'échantillon.
7. Démarrer le spinner à 4000 rpm pendant 30 s.
8. Recuire l'échantillon à la température de 170°C pendant 3 minutes.
9. Refroidir l'échantillon sur un puits thermique

Dépôt de la résine SPR220-3

10. Placer l'échantillon dans le spinner.
11. Déposer quelques gouttes de la résine SPR220-3 sur l'échantillon et bien vérifier que la résine couvre au moins les ¾ de la surface de l'échantillon.
12. Démarrer le spinner à 3000 rpm pendant 40 s.
13. Recuire l'échantillon à la température de 115°C pendant 1 minute 30 s.
14. Refroidir l'échantillon sur un puits thermique.

Exposition de la gaufre

15. Installer le masque sur l'aligneur MA4.
16. Déposer l'échantillon sur la plaque et faire en sorte que le motif ne dépasse pas de la surface de l'échantillon (y compris les repères).
17. Exposer l'échantillon (Soft contact, 275 W, 3.4 s, 6.7 à 6.8 mW/cm²).

Recuit après exposition et développement

18. Recuire l'échantillon à 115°C pendant 1 min 30 s.
19. Refroidir l'échantillon sur un puits thermique.

20. Verser 100 ml du développeur MF-319 dans un cristallisoir (suffisamment pour recouvrir un échantillon entièrement).
21. Immerger l'échantillon dans le bêcher pendant 4 min 20 s. Cette étape permet de développer les deux résines. Agiter doucement la solution pendant le développement.
22. Prendre l'échantillon et le rincer à l'eau distillée.
23. Sécher l'échantillon par le jet d'azote.

Résultats à obtenir

Les échantillons présentent une surface avec un motif bien défini et une résine de couleur jaune. L'autre surface de la gaufre qui n'a pas été recouverte de résine doit être propre et sans résidus de résine. Les épaisseurs mesurées par MEB sont plus épaisses que prévues (20 % plus épaisse). Ceci peut être dû au traitement d'enrobage subi par l'échantillon pour pouvoir effectuer ces observations (*mounting press*).

ANNEXE 6 – Le plaquage électrolytique d'étain

Équipements

1 Bécher de 150 ml

Source de courant (5A et 15V maximum en sortie)

3 fils électriques

Ampèremètre

Porte-échantillon

Plaque d'étain

Kit de plaquage d'étain qui s'agit des désignations de *Caswell* :

Concentré d'étain

Activateur d'étain

Solution de plaquage : 8.5 ml de H₂SO₄ + 68.5 ml de H₂O + 14 ml de concentré d'étain + 7 ml d'activateur d'étain

Information

La réaction se fait à la température ambiante.

La vitesse de croissance de l'étain est de 4 µm par 10 minutes.

Procédure

1. Verser la solution de plaquage dans un bécher.
2. Déposer la plaque d'étain dans le bécher.
3. Connecter la source d'électricité, le porte-échantillon, l'ampèremètre et la plaque d'étain ensemble selon la Figure annexe 2.
4. Démarrer la source d'électricité et stabiliser le courant électrique sortie à 0,068 mA/mm² (36,5 mA).
5. Arrêter le courant après 1 heure.

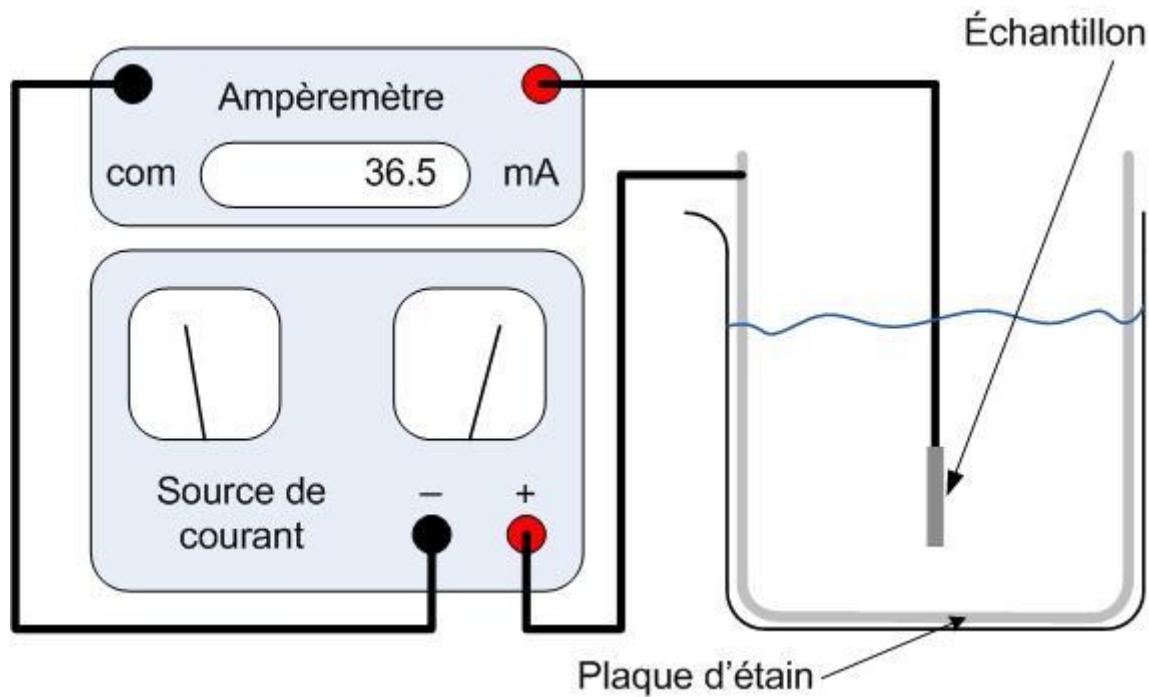


Figure annexe 2 : L'installation pour le plaquage d'étain.

Résultat

La couleur de la couche d'étain est blanche mate, les carrés sont bien définis et la résine ne s'est pas décollée pendant le plaquage (voir figure 2.12 et 3.9 et 3.10).

ANNEXE 7 – La préparation des plaques céramiques

Équipements

Instrument d'assemblage en aluminium (voir figure annexe 3)

Une plaque chauffante

Quatre plaques céramiques (avec contacts de cuivre) fournies par *Elcon Precision LLC*.

Alliage de soudure Sn-Pb (60-40)

Fer à souder à pointe large (6 mm ou plus)

Flux *Rosin flux* en crayon

Acétone

Procédures

1. Mettre le flux sur quatre plaques céramiques et les mettre sur la plaque chauffante (à environ 150°C).
2. Faire fondre de l'alliage sur la largeur de la pointe du fer à souder.
3. Appliquer à l'aide du fer à souder l'alliage de soudure sur les plaques céramiques (faire attention à bien couvrir tous les contacts de cuivre avec l'alliage).
4. Nettoyer les plaques à l'acétone et nettoyer la pointe du fer à souder avec un papier sablé.
5. Enlever le surplus d'alliage avec le fer à souder (attention de ne pas en enlever trop, si le cuivre devient apparent sur une patte, remettre de l'alliage).
6. Placer les plaques céramiques dans l'instrument d'assemblage, et bien serrer en s'assurant qu'elles sont en contact avec une plaque d'aluminium bien plane.
7. Placer l'instrument d'assemblage sur la plaque et chauffer à plus de 200°C.
8. À la fusion de l'alliage de soudure, serrer au maximum l'instrument d'assemblage et laisser refroidir.

Résultat

Les plaques sont recouvertes uniformément d'alliage de soudure sur les contacts de cuivre et ce revêtement de quelques μm d'épaisseur est parfaitement plat. Cette méthode ne permet pas un contrôle exact de l'épaisseur d'alliage SnPb appliqué. Il permet cependant de faire en sorte que les parties des contacts de cuivre, recouverts d'alliage de soudure, qui seront en contact avec l'étain pur des pattes TE des plaquettes de types p et n, soient toutes planes dans le même plan (avec une tolérance de quelques μm).

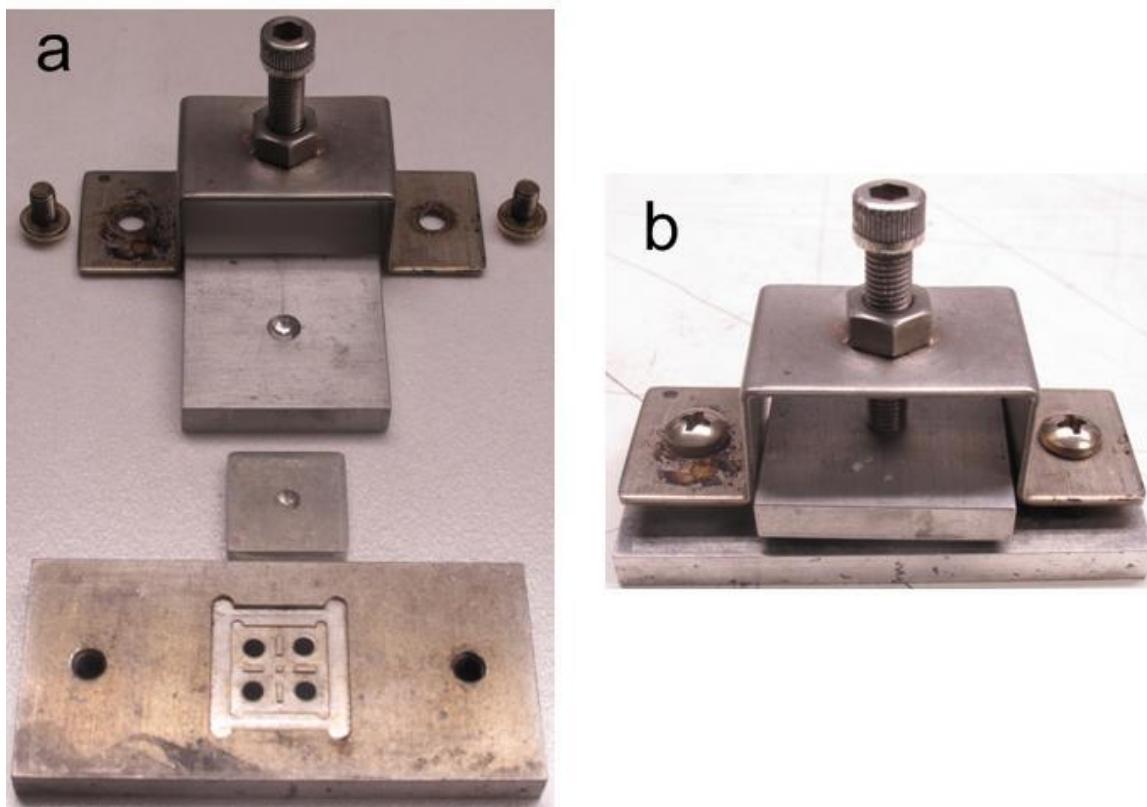


Figure annexe 3 : L'instrument d'assemblage en aluminium défaits (a) et monté (b). Sur la partie (a), on peut apercevoir l'emplacement pour les plaques céramiques sur la pièce du bas (4 carrés avec des ouvertures circulaires). Les trous permettent de sortir les plaques céramiques facilement après l'opération, sans les abîmer.

ANNEXE 8 – Le premier assemblage

Équipements

Instrument d'assemblage en acier inox (voir description à la p.65 section 2.5.1)

Une plaque chauffante

Une plaquette de matériau TE coupée en carré de type n ou p, après équarrissage (voir section 2.5.2 et figure 2.14).

Quatre plaques céramiques (avec contacts de cuivre, recouverts d'alliage SnPb) correspondantes au type de plaquette de matériau TE choisi (n ou p)

Flux ZnCl₂

Procédures

1. Plonger l'échantillon de matériau TE dans le flux et le sécher à l'air comprimé.
2. Déposer les plaques céramiques et l'échantillon dans leurs porte-échantillons en acier inoxydable respectifs (collées avec un peu de colle thermoplastique) et les mettre dans l'instrument d'assemblage en acier inoxydable (voir figure annexe 4). Attention, il faut garder une certaine orientation (voir figure annexe 5) pour pouvoir réaliser correctement l'assemblage final.
3. Visser le tout avec la vis de serrage (ne pas trop forcer, les éléments doivent juste être en contact).
4. Chauffer l'instrument sur la plaque chauffante jusqu'à la température de 240°C.
5. Refroidir l'instrument et sortir les porte-échantillons en acier inoxydable de l'instrument.
6. Reprendre à partir de l'étape 1 avec une plaquette de matériau TE de l'autre type et les 4 plaques céramiques correspondantes.

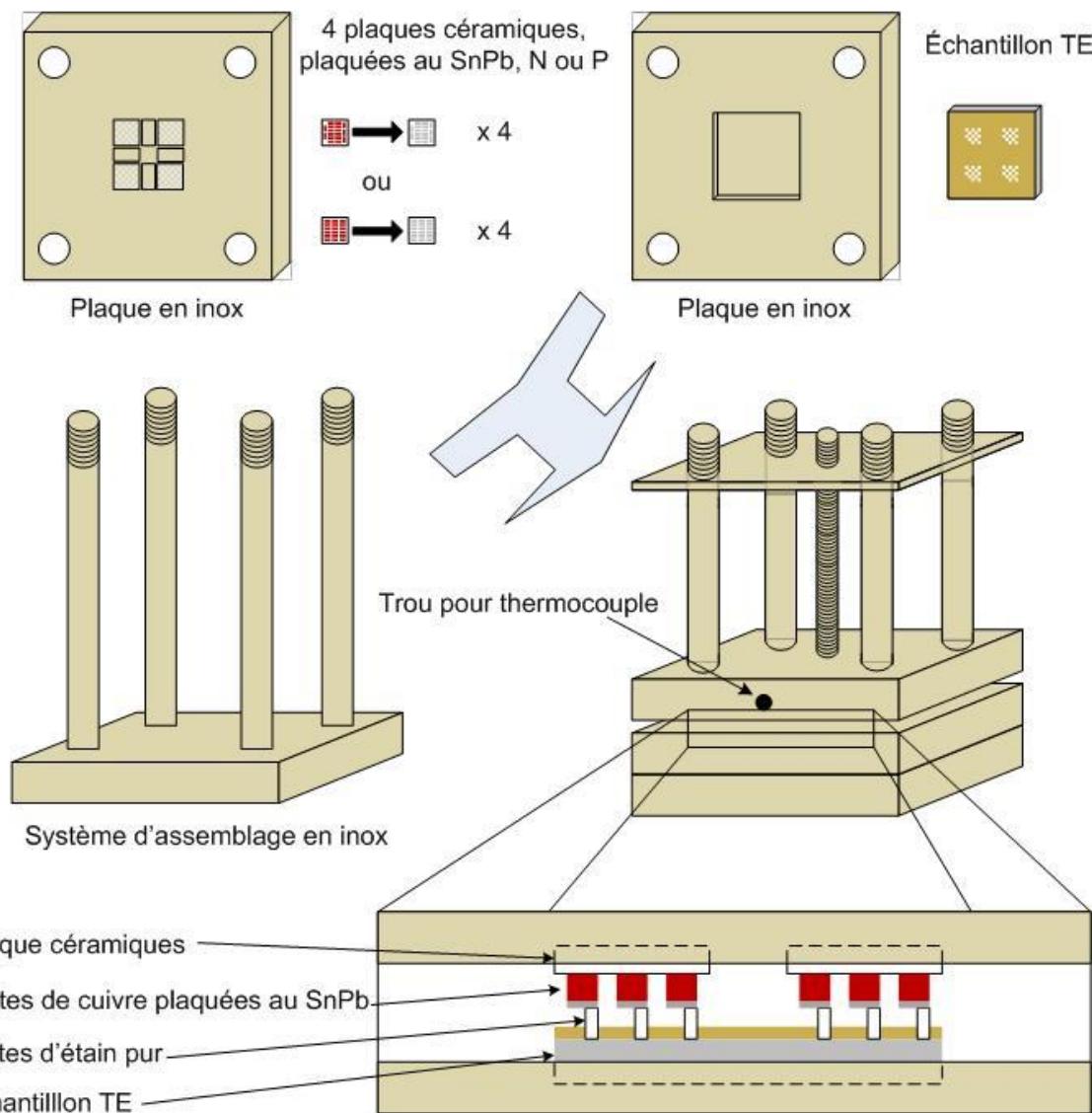


Figure annexe 4 : Le premier assemblage avec schéma de l'instrument d'assemblage en acier inox. La soudure se fait séparément pour chaque plaquette de type n et p, que l'on a préalablement préparé par photolithographie et dépôt d'étain pur.

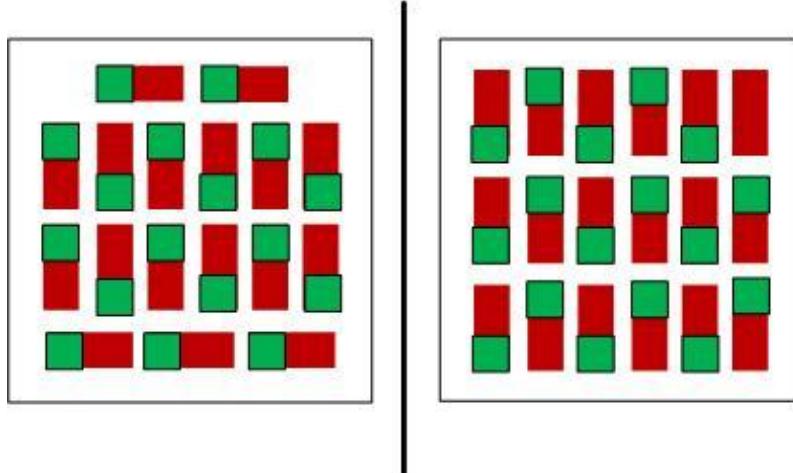


Figure annexe 5 : Représentation schématique de l'emplacement des pattes TE (carrés verts) sur les contacts de cuivre des plaques céramiques. Le trait du milieu symbolise l'axe du pivotement qu'il faudra effectuer lors de l'assemblage final, pour que les interconnexions électriques se fassent.

Résultat

L'échantillon est soudé avec les quatre plaques céramiques (collées sur leur porte-échantillon en acier inoxydable), ce qui complète la première étape pour la fabrication de quatre MTE. Fabriquer en même temps quatre modules thermoélectriques permet de minimiser les rebuts de matériau TE tout en maximisant la zone de travail utile sur chaque plaquette TE.

ANNEXE 9 – La Découpe de module

Équipements

Scie haute vitesse de précision *RFK Diamond Touch Technology Inc*

Une plaque de découpe ronde avec 4 vis (voir figure annexe 6)

Un porte-échantillon en acier inoxydable avec les quatre plaques céramiques et l'échantillon TE soudé dessus, résultat du premier assemblage (voir annexe 8)

Procédures

1. Visser le porte-échantillon en acier inoxydable sur la plaque de découpe.
2. Mettre en marche la scie
3. Installer la plaque de découpe sur le plateau de la scie.
4. En utilisant le microscope optique (fixé à la scie), s'aligner avec les repères de la plaque inox pour obtenir une découpe rectiligne précise.
5. Effectuer la découpe suivant la géométrie propre à chaque type de matériau TE: les découpes des types n et p ne sont pas les mêmes. Procéder par essais pour trouver la bonne hauteur de la lame lors de la découpe pour chaque type de matériau TE, comme indiqué à la page 70, section 2.5.4.
6. Retirer la plaque de découpe et éteindre la scie une fois la découpe finie.

Résultats

Une découpe parfaite pour une plaquette de type n se résume à avoir toutes les pattes TE soudées au support céramique-cuivre pour les pattes TE de type n en place et tous les autres résidus enlevés. Même chose pour le type p, sauf que la position de pattes soudées est symétrique de 90° par rapport aux pattes TE de type n. Lorsque cela n'arrive pas, il y a deux possibilités : soit la profondeur de découpe n'était pas assez profonde, soit la résine est demeurée collée sur la plaque céramique. Dans le premier cas, une redécoupe plus profonde suffit, alors que dans le second, il est nécessaire d'enlever ces résidus de résine collés une à une avec une petite pince (attention à ne pas enlever les autres pattes qui sont elles soudées : à cette étape, les pattes soudées sont très vulnérables à tout type de choc et peuvent facilement se dessouder).

Note

L'épaisseur de la lame de la scie est de 0.4 mm.

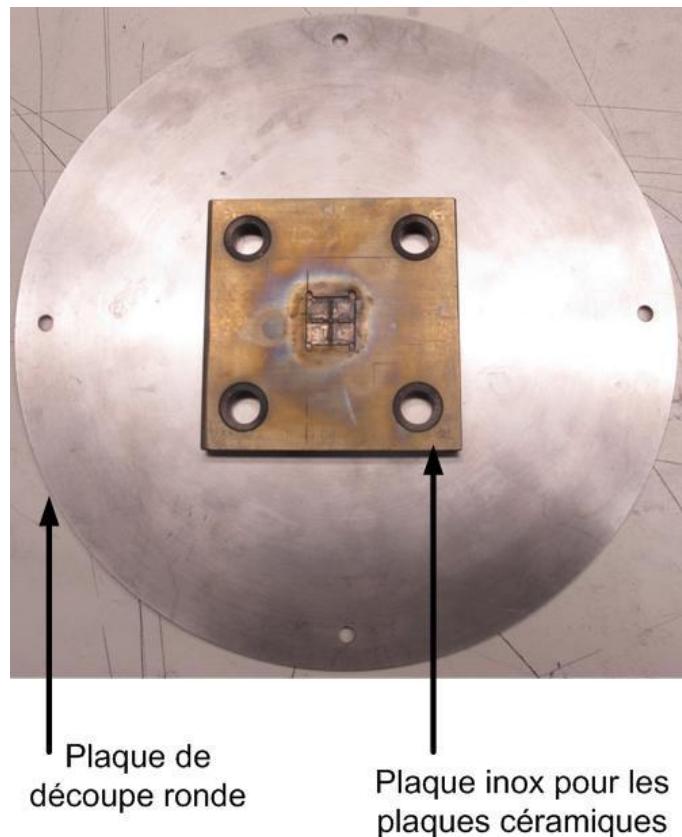


Figure annexe 6 : Les deux type de plaque utilisés : celle de support pour la découpe à la scie (ronde) et le porte-échantillon pour coller les 4 plaques céramiques. Elles sont vissées ensemble (trous et vis situés en dessous du porte-échantillon en acier inoxydable des plaques céramiques. Les 4 trous sur le support de découpe rond servent à visser l'ensemble au plateau de la scie de précision *RFK Diamond Touch Technology Inc.*.

ANNEXE 10 – L’assemblage final

Équipements

Instrument d’assemblage en acier inoxydable

Une plaque chauffante

Quatre demi-modules thermoélectriques de type n (sur leur porte-échantillon en acier inoxydable)

Quatre demi-modules thermoélectriques de type p (sur leur porte-échantillon en acier inoxydable)

Flux $ZnCl_2$

Procédures

1. Déposer du flux sur les demi-modules.
2. Mettre les deux plaques contenant les demi-modules de types n et p dans l’instrument d’assemblage en acier inox (Figure annexe 7). Les repères doivent être alignés.
3. Visser le tout avec la vis de serrage (ne pas trop forcer, les éléments doivent juste être en contact).
4. Chauffer l’instrument sur la plaque chauffante jusqu’à la température de 300°C.
5. Refroidir l’instrument et sortir les modules thermoélectriques (Attention, les modules étant collés aux deux plaques en inox, il faut les enlever quand le thermoplastique est encore liquide, autour de 150°C, l’usage de gants anti-chaleur est indispensable).

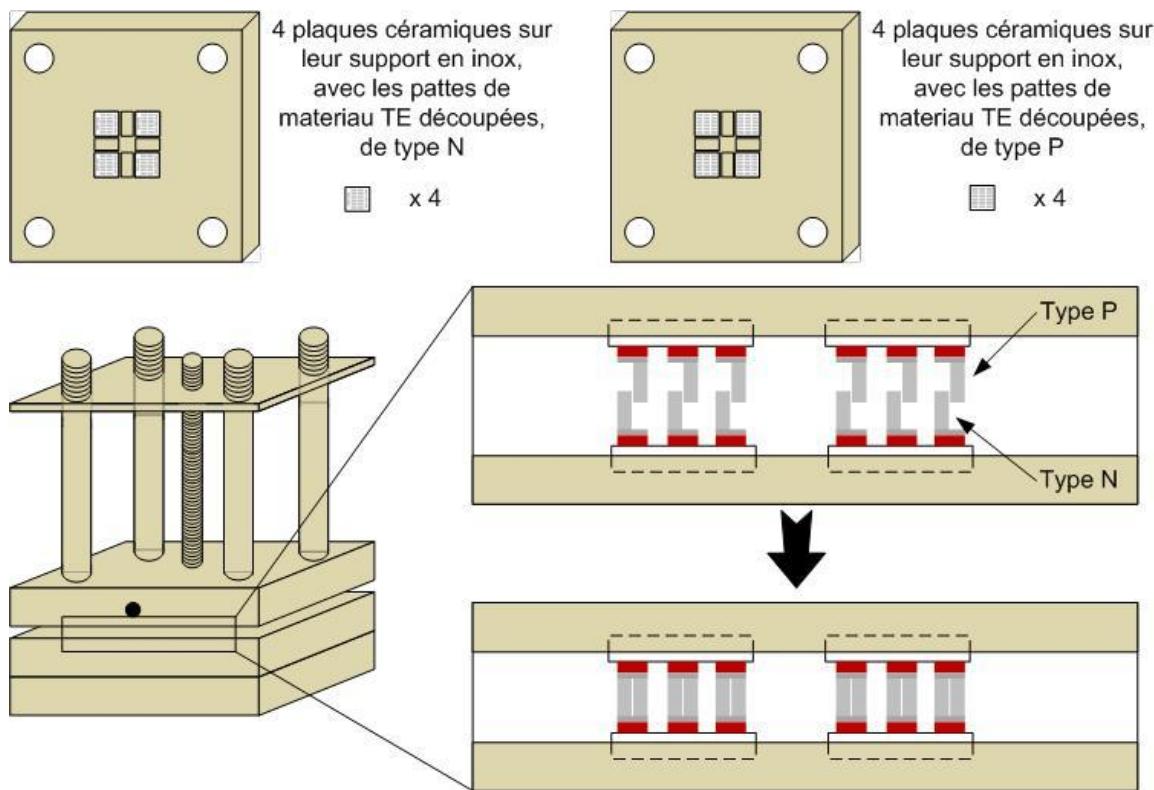


Figure annexe 7 : L'assemblage final.

Résultat

Les huit demi-modules se combinent pour faire quatre dispositifs thermoélectriques.

ANNEXE 11 – Effect of Surface Preparation on Mechanical Properties of Ni Contacts on Polycrystalline $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ Alloys

Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 41, No. 6, 2012
DOI: 10.1007/s11664-011-1895-3
© 2012 TMS

Effect of Surface Preparation on Mechanical Properties of Ni Contacts on Polycrystalline $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ Alloys

S. KASHI,^{1,2} M.K. KESHAVARZ,¹ D. VASILEVSKIY,¹ R.A. MASUT,¹ and S. TURENNE¹

1.—École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Succ. Centre-Ville, Montréal, QC H3C 3A7, Canada. 2.—e-mail: siamak.kashi@polymtl.ca

We present a comparison of different surface preparation techniques for hot-extruded $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ alloys prior to Ni plating and their consequences on adhesion. The surface preparation is carried out by a relatively fast and well-controlled electrochemical etching procedure that provides morphologies with homogeneous flat surfaces on a scale of tens of micrometers. This procedure is not optimal for Ni metallization since it does not ensure enough roughness on the surface. Applying wet chemical etching with hypochlorite and nitric acid after the electrochemical etching changes the morphology, and the surface roughness increases, as evidenced by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. Tensile tests carried out on *n*-type and *p*-type 1-mm-thick specimens, covered with a 12-μm Ni layer followed by Sn-Pb soldered joints, confirm a significant improvement in the ultimate adhesion strength, with fracture occurring within the thermoelectric material. Use of this two-step surface treatment, after slicing and prior to metallization, leads to maximum adhesion strength of around 38 MPa for either type of thermoelectric material. These results are consistent with the morphological changes observed by scanning electron microscopy on the surface after chemical etching.

Key words: Bismuth telluride-based alloys, thermoelectrics, Ni metallization, surface preparation, adhesion strength, electrochemical and chemical etching

INTRODUCTION

Bi_2Te_3 -based alloys have the best known thermoelectric (TE) properties at room temperature.¹ Hot-extruded $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ polycrystalline alloys, with high TE performance, demonstrate greater mechanical strength compared with single-crystal alloys, making them adequate materials for module manufacturing.¹ This can also lead to better performance of TE modules when they are subjected to a large temperature difference between the hot and cold side. One important step in the fabrication of TE modules is the deposition of metallic contacts, usually starting with nickel as a diffusion barrier layer.²

Surface treatment of the TE material is necessary prior to this metallization. As indicated by thermo-mechanical simulations,³ the main thermomechanical stresses are often concentrated at the interface between metallic contacts and TE material. It is then crucial to prepare the surface in order to obtain the best adhesion strength of the contact layer.

Many techniques have been tested to obtain a homogeneous and clean surface of TE material before metallization, including mechanical polishing (MP),⁴ chemical etching (CE),⁵ electrochemical etching (ECE),⁶ and a combination of these.^{7,8} The most common techniques are ECE and CE. The former consists of applying a current to a sample immersed in a solution composed mainly of NaOH or KOH, glycerol, and tartaric acid.⁶ This technique is easy to apply and gives precise control of the etching thickness but results in a flat surface

(Received July 14, 2011; accepted December 23, 2011; published online January 26, 2012)

(sometimes even mirror finish) which leads to weak adhesion of the Ni layer to the TE material. The chemical method is an electroless etching technique using solutions of nitric and hypochlorite acid. As these acids are strong, the amount of material

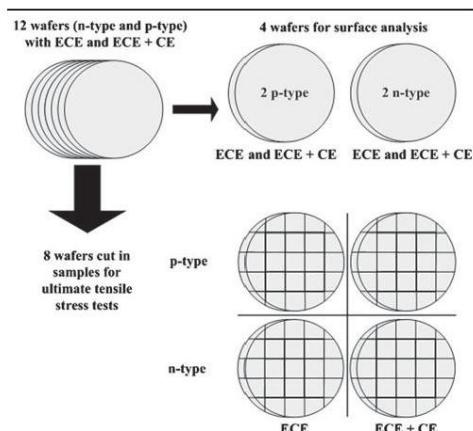


Fig. 1. Specimen repartition between surface analysis and ultimate tensile stress testing. ECE, electrochemical etching; CE, chemical etching.

removed cannot be precisely controlled; however, the Ni adhesion strength to the resulting surfaces is suitable for fabrication of TE modules.^{4,5}

To obtain millimeter-long legs for high-power-density TE modules, a procedure has been developed using wafers of a given thickness cut from hot-extruded rods of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ polycrystalline alloys, which are then processed using a sequence of microfabrication steps. The proposed method to prepare the surface of these wafers combines electrochemical followed by chemical etching, being the first microfabrication step. This method aims at precisely removing damaged material, due to wafer cutting, at the surface of the TE material and also ensuring adequate roughness for further Ni metallization, thus enhancing its adhesion strength. Tensile tests, scanning electron microscopy (SEM) observations, and atomic force microscopy (AFM) measurements taken from specimens prepared by this procedure are compared with those which were only electrochemically etched to evaluate the influence of surface preparation on the adhesion strength of the Ni layer.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Twelve wafers were prepared from rods of hot-extruded *n*-type and *p*-type alloys with a 2.54 mm diameter cross-section. The 1-mm-thick wafers were cut using a Buehler Isomet low-speed saw and then

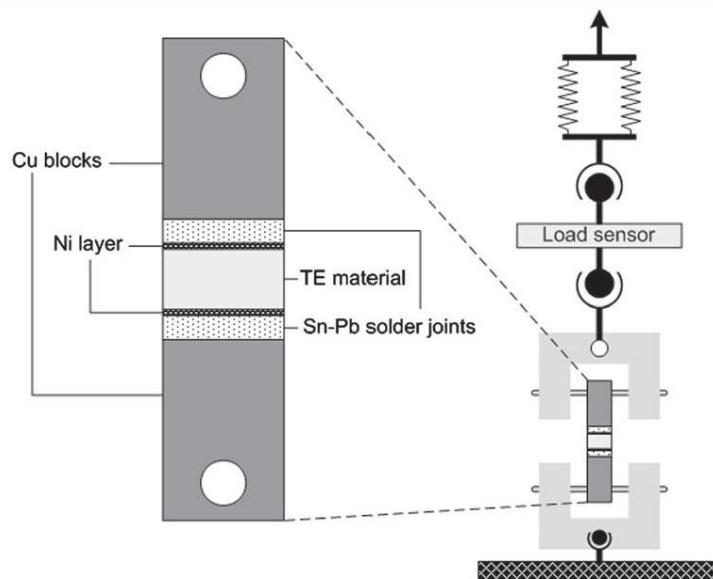


Fig. 2. Schematic diagram of the load measurement system, including a detailed view of the specimen, which was used to measure the load needed to obtain fracture. Ball joints and pivot joints cancel shear stress that could occur during the test.

These images show that chemical etching after electrochemical etching increased the roughness of the surface for both *n*- and *p*-type materials. SEM observations also showed that ECE provides a flat surface on the scale of tens of microns, whereas the ECE + CE treatment, with an increase in roughness, gave a surface morphology more appropriate for metallization. To compare more precisely the change in surface roughness resulting from the ECE + CE compared with the ECE technique, AFM images, over smaller areas than SEM imaging, are presented in Fig. 4. RMS roughness analysis by AFM showed a clear difference between the surfaces of specimens which underwent only ECE versus ECE + CE. The RMS roughness value of a *p*-type sample with ECE was 125 nm, while the value of a *p*-type sample with ECE + CE was increased to 861 nm. For *n*-type, the difference was also important as the chemical etching procedure increased the RMS roughness by more than a factor of two (197 nm for samples undergoing ECE versus 452 nm with ECE + CE). The roughness values obtained for the ECE technique are comparable to those found in the literature for nearly the same

surface treatment.⁸ Results showing ECE + CE RMS roughness values for comparison purposes were not found in the literature.

Tensile Test Results

Figure 5 compares statistical results of the tensile strength tests for the different preparation techniques.

The figure shows the distribution of specimens (in %) as a function of ultimate tensile stress, where the total number of specimens tested for each condition was between 10 and 12. The results from those tests are ordered according to specimen type and surface preparation technique (ECE or ECE + CE). Average adhesion strength of 22.2 ± 6.2 MPa and 24.5 ± 5.9 MPa was obtained for *p*-type and *n*-type samples with ECE + CE treatment, respectively, compared with 12.5 ± 5.9 MPa and 21.1 ± 6.7 MPa for *p*-type and *n*-type with only ECE, indicating that the dual surface treatment method has a beneficial impact on mechanical properties of TE materials, especially for *p*-type alloys. It has to be noted that fracture was observed inside the TE material at two different depths: close ($< 100 \mu\text{m}$) to the Ni interface and in

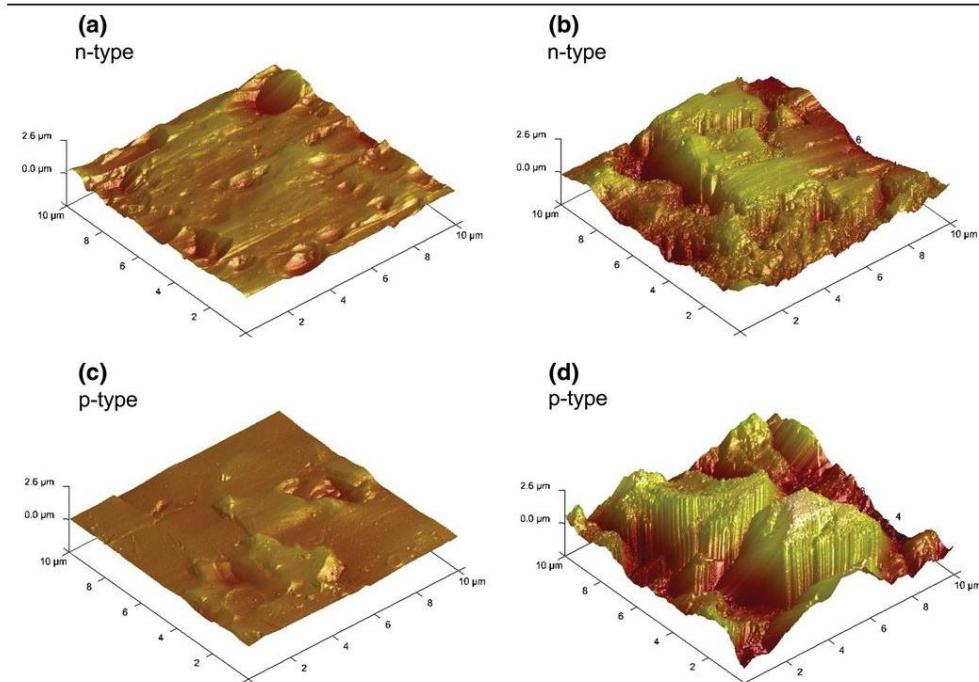


Fig. 4. AFM 3D surface imaging of *n*-type and *p*-type alloys with different surface preparation techniques: (a, c) ECE and (b, d) ECE + CE. Vertical axis scale, $2.6 \mu\text{m}/\text{div}$; horizontal axis scale, $2 \mu\text{m}/\text{div}$.

Effect of Surface Preparation on Mechanical Properties of Ni Contacts on Polycrystalline $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ Alloys

1231

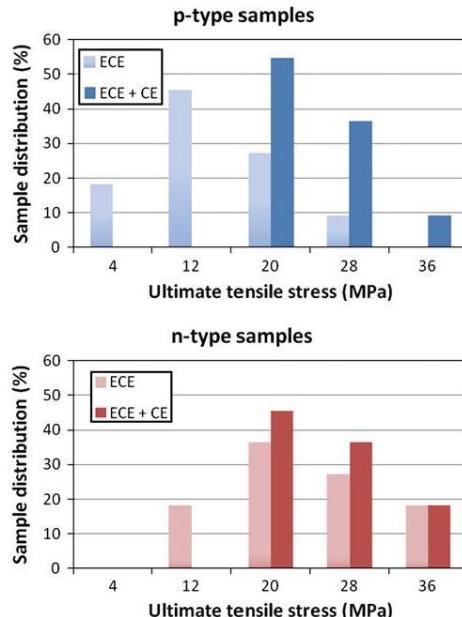


Fig. 5. Adhesion strength results for *p*- and *n*-type alloys with the two different types of surface preparation technique.

the bulk ($>100 \mu\text{m}$ from the Ni interface) of the TE material. In both cases, the adhesion strength of Ni is higher than the strength of the TE material, which suggests that, with better mechanical properties of the TE material, the values of ultimate tensile stress could be higher. More *p*-type specimens broke near the Ni interface than equivalent *n*-type specimens. The best adhesion strengths were 38.2 MPa and 37.3 MPa for *p*-type and *n*-type specimens, respectively, being obtained for the ECE + CE sequence of surface preparation techniques. These results indicate that ECE alone is not suitable for surface preparation before Ni metallization of *p*-type specimens but could be deemed acceptable for *n*-type material (21.1 ± 6.7 MPa average adhesion strength compared with $24.5 \pm$

5.9 MPa for ECE + CE). However, the ECE + CE method can ensure adhesion strength results among the highest for bismuth telluride-based alloys;^{4,9} it eliminates specimens with strength lower than 20 MPa (unacceptable for module manufacture and present with ECE alone), and it further provides uniformity of treatment for both types of material in a TE module.

CONCLUSIONS

Using the proposed dual etching method as a surface preparation technique has been shown to substantially improve the adhesion strength between the TE material and a Ni metallization layer to a maximum of around 38 MPa for both *p*- and *n*-type alloy. This new approach to prepare the surface of TE extruded quaternary alloys $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ provides precise control of the etched thickness and enhances the adhesion strength properties for *n*- and *p*-type alloys. It thus gives similar strength against thermomechanical stresses for both types of TE material, which is a crucial parameter both for module manufacturing and for operational reliability under higher temperature gradients.

ACKNOWLEDGEMENTS

The financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) via the Strategic Research Program is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. H.J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity* (Heidelberg: Springer, 2010), pp. 79–111.
2. A.A. Ascheulov and I.S. Romanyuk, *J. Thermoelectr.* 3, 68 (2004).
3. S. Turenne, T. Clin, D. Vasilevskiy, and R.A. Masut, *J. Electron. Mater.* 39, 1926 (2010).
4. D. Vasilevskiy, F. Roy, E. Renaud, R.A. Masut, and S. Turenne, *ICT'06: XXV International Conference on Thermoelectrics, Proceedings*, pp. 666–669, 725 (2006).
5. J. Faust and J.W. Praktische, *Metallographie* 3, 381 (1966).
6. K.C. Tewari, V.K. Gondatra, M.V.G. Padmanabhi, A. Singh, and A.G. Vedeshwar, *Mater. Chem. Phys.* 72, 72 (2001).
7. D. Ilzycer, A. Sher, and M. Shiloh, *Third International Conference on Thermoelectric Energy Conversion* (1980), pp. 200–202.
8. H.P. Feng, B. Yu, S. Chen, K. Collins, C. He, Z.F. Ren, and G. Chen, *Electrochim. Acta* 56, 3079 (2011).
9. V. Semenyuk and O. Antonenko, *5th European conference on Thermoelectrics*, Odessa, Ukraine (2007), pp. 90–93.