

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 539**

51 Int. Cl.:

H01L 35/34 (2006.01)

H01L 35/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2014 E 14190184 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2903043**

54 Título: **Métodos para la fabricación de dispositivos termoeléctricos de película gruesa**

30 Prioridad:

31.01.2014 US 201414170544

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.01.2018

73 Titular/es:

**BERKEN ENERGY LLC (100.0%)
2400 Midpoint Drive
Fort Collins, CO 80525, US**

72 Inventor/es:

PETKIE, RONALD

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 650 539 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Métodos para la fabricación de dispositivos termoeléctricos de película gruesa

5 Documentos de patentes de Estados Unidos

US 4.902.648	2/1990	Ohta et al
US 5.103.286	4/1992	Ohta et al
US 5.108.515	4/1992	Ohta et al
US 5.246.504	9/1993	Ohta et al
US 5.318.743	6/1994	Tokiai et al
US 5.817.188	10/1998	Yahatz et al
US 6.100.463	8/2000	Ladd et al
US 6.103.967	8/2000	Cauchy et al

Otras publicaciones

10 Walton, "Principles of thick film materials formulation, The Radio and Electronic Engineer", Vol. 45, N.º 3, Marzo 1975, páginas 139 - 143

"Min, Thermoelectric Module Design Theories", Rowe, David Michael, ed. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, CRC press, 2006, Capítulo 11

15 Ohta et al, "Characteristics of (Bi, Sb)₂(Te, Se)₃ Based Thick-Film Thermoelectric Elements for Power Generation", Electrical Engineering in Japan, Vol. 110, N.º 4, 1990, páginas 213-219

20 Markowski et al, "Thick-film thermoelectric microgenerators based on nickel-, silver-and PdAg-based compositions", Electronics Technology, 30th International Spring Seminar, IEEE, 2007, páginas 223-228

Xi et al, "Fabrication of Thermoelectric Modules Using Thermoelectric Pastes and an Additive Technology", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 545, 1999, página 143

25 Navone et al, "Development of (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃-Based Thermoelectric Modules by a Screen-Printing Process", Journal of Electronic Materials, Vol. 39, N.º 9, 2010, páginas 1755 - 1759

Navone et al, "Optimization and Fabrication of a Thick Printed Thermoelectric Device", Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 40, N.º 5, 2011, páginas 789 - 793

30 Lee et al, "Thin-Film Thermoelectric Module for Power Generator Applications Using a Screen-Printing Method", Journal of Electronic Materials, Vol. 40, N.º 5, 2011, páginas 615-619

35 Lee et al, "Thermoelectric properties of screen-printed ZnSb film", Thin Solid Films, Volumen 519, Número 16, 1 de Junio de 2011, páginas 5441-5443

Madan et al, "Printed Se-Doped MA n-Type Bi₂Te₃ Thick-Film Thermoelectric Generators", Journal of Electronic Materials S, Vol. 41, N.º 6, 2012, páginas 1481 - 1486

40 Kim et al, "Fabrication and Characterization of Thermoelectric Thick Film Prepared from p-Type Bismuth Telluride Nanopowders", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 12, páginas 1577-1580, 2012

We et al, "Development of a Measurement Method for the Thermal Conductivity of a Thick Film Prepared by a Screen-Printing Technique", Journal of Electronic Materials, Vol. 41, N.º 6, 2012, páginas 1170 - 1176

45 We et al, "Improvement of thermoelectric properties of screen-printed Bi₂Te₃ thick film by optimization of the annealing process", Journal of Alloys and Compounds, Volumen 552, 5 de Marzo de 2013, páginas 107-110

"Related to electrode contact to thermoelectric doped bismuth and antimony telluride for thermoelectric devices"

50 Drabkin, I. A., L. B. Ershova, "Electrical Contact Resistance in Thermoelectric Pellets Based on Bi-Sb Chalcogenides", sin año, mes, o fuente dada en la web

55 Li et al, "Interface Microstructure and Performance of Sb Contacts in Bismuth Telluride-Based Thermoelectric Elements", Journal of Electronic Materials, Vol. 42, N.º 6, 2013, páginas 1219 - 1224

Lin et al, "Barrier/bonding layers on bismuth telluride (Bi₂Te₃) for high temperature thermoelectric modules", J Mater Sci: Mater Electron (2011) 22: páginas 1313-1320.

Liao et al, "Effect of Interfacial Compound Formation on Contact Resistivity of Soldered Junctions Between Bismuth Telluride-Based Thermoelements and Copper", *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007, Volumen 10, Número 9, páginas P23 - P25

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere en general a la fabricación de dispositivos electrónicos de estado sólido mediante métodos de deposición de película gruesa y al procesamiento posterior, que proporciona versatilidad y un alto volumen de producción económica. Los métodos se aplican a dispositivos termoeléctricos para proporcionar ventajas que reduzcan finalmente el coste por vatio de la producción de energía o enfriadores termoeléctricos.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 Walton analiza los aspectos generales de las películas gruesas y su formulación. Para la formulación de pastas de película gruesa, material en polvo de metal y/o vidrio se mezcla hasta que es homogéneo con un vehículo. Cuando el vehículo y los polvos de estado sólido se combinan en las relaciones de volumen apropiadas, se obtiene un resultado de pasta tixotrópica que puede ser un serigrafiado o plantilla impresa sobre sustratos. Para algunas aplicaciones específicas, el vehículo es un polímero con un peso molecular que produce las propiedades tixotrópicas deseadas requeridas para la impresión cuando se mezcla con un polvo que es químicamente inerte con el polímero. En muchos casos, el vehículo es un polímero que puede ser metacrilato de polimetilo, etilcelulosa o, más recientemente, estireno de metilo. El estireno de metilo es un polímero que se quema completamente sin residuos a 350 °C. Esta completa volatilización es importante en la fabricación de películas termoeléctricas gruesas, donde la pureza es importante para las propiedades eléctricas y térmicas, como es bien conocido en el campo de los dispositivos termoeléctricos, especialmente para la generación de energía. Las estructuras de película gruesa convencionales para conductores y resistencias se imprimen generalmente sobre sustratos eléctricamente aislantes, tales como alúmina u otros materiales cerámicos, y la conducción eléctrica es paralela al sustrato. En el caso de dispositivos termoeléctricos, al menos en esta invención, se utilizan sustratos conductores eléctricos, y la conducción es vertical al sustrato. Por lo tanto, las dos propiedades de cohesión dentro de la película gruesa y adhesión al sustrato son importantes, ya que la cohesión determina el rendimiento eléctrico y térmico crítico para el rendimiento del dispositivo, y la adhesión está relacionada con la resistencia de contacto, que puede afectar directamente la eficiencia de conversión.

35 Se ha informado investigación en métodos de película gruesa, aunque no ha habido progresos en el desarrollo de un proceso mediante el cual el semiconductor permanezca puro o esté unido directamente al sustrato de metal. Ohta et al [3] publicaron por primera vez trabajos sobre películas termoeléctricas gruesas del mismo tipo que en esta invención, pero habitualmente se agregaba una frita de vidrio de óxido de plomo y las películas no se densificaban por presión, ni hay ninguna reivindicación en las patentes de Ohta o Tokiai similares, como se informa en esta invención. Markowski et al usaron tintas de metal, y no los semiconductores convencionales dopados como son comunes en la actualidad.

45 Xi et al utilizaron una resina epoxi como aglutinante, mientras que Navone et al utilizó un 2 % en peso de poliestireno. En el trabajo de Navone, aunque se informó de un proceso de densificación, el poliestireno no se volatilizó durante el tratamiento térmico a 350 °C, ya que esta temperatura está muy por debajo de la temperatura de descomposición. Esta invención permite el tratamiento térmico sin agrietamiento y deslaminación de películas impresas con serigrafía directamente sobre sustratos metálicos debido al alto volumen libre. Además, ningún metal estaba en contacto con el semiconductor durante el tratamiento térmico en el trabajo de Navone.

50 Lee et al en dos publicaciones utilizó un aglomerante de vidrio para ZnSb y CoSb₃ y densificó las películas de procesamiento de alta temperatura que resultaron en películas porosas. Madan et al usaron un aglutinante epoxídico al 2 % en peso con los materiales termoeléctricos que permanecían en las películas gruesas. Kim et al eliminaron el aglutinante orgánico y usaron prensado en caliente para la densificación de las películas gruesas sobre sustratos de alúmina en una atmósfera de hidrógeno, por lo tanto, las estructuras no se metalizaron durante este procesamiento a alta temperatura. We et al imprimieron polvos de Bi₂Te₃ mezclados con un aglutinante de vidrio sobre obleas de silicio oxidado y densificados por sinterización sin aplicar presión, dando como resultado películas relativamente porosas.

60 El documento US2012/0148764 divulga un método para producir una capa de material termoeléctrico con un espesor comprendido entre 50 µm y 500 µm sobre un sustrato que comprende preparar una tinta que comprende el material termoeléctrico, un solvente y un material de polímero aglutinante, depositar una capa de tinta sobre un sustrato, calentar la capa de tinta para evaporar el solvente, comprimir la capa y realizar un tratamiento térmico para eliminar el material polimérico de unión. La deposición de la capa de tinta se realiza mediante pulverización bajo presión en condiciones tales que el solvente se evapora parcialmente antes de alcanzar el sustrato.

65 Nadie ha informado de un proceso de unión directa para fabricar películas gruesas de semiconductor termoeléctrico

densificado sobre sustratos metálicos como se proporciona en la presente divulgación. Existe una necesidad de un proceso de este tipo para liderar la fabricación de grandes volúmenes de aplicaciones de dispositivos termoeléctricos a un menor coste.

5 **Breve resumen de la invención**

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método mediante el que se fabriquen películas gruesas de una manera que reduzca las reacciones entre la película gruesa y el sustrato sobre el que se deposita mediante la producción de una capa con un alto volumen libre, después de la volatilización del vehículo. La capa se calienta y durante el proceso de volatilización se sinteriza, de manera que adquiere una integridad estructural suficiente para un procesamiento posterior. La película gruesa puede densificarse presionando para obtener las propiedades deseadas del material, tales como conductividad eléctrica y térmica, proporcionando así un proceso de unión directa de una película gruesa a un sustrato con suficiente adhesión química y/o mecánica y con una reacción limitada en la interfaz película gruesa-metal.

15 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar películas gruesas de múltiples capas con interdifusión limitada en sus interfaces y en su sustrato a través de alto volumen libre en un estado intermedio antes de la densificación mediante prensado, como se indica anteriormente. Tales películas gruesas de múltiples capas pueden imprimirse y secarse secuencialmente, calentarse para volatilizar el vehículo, y los constituyentes de estado sólido restantes en las capas individuales se sinterizan o se funden y retienen su separación como capas durante el tratamiento térmico, formando así una película gruesa de múltiples capas de unión directa.

20 Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un ejemplo de una aplicación en la producción de dispositivos termoeléctricos, donde primero se deposita una capa de adhesión primaria tal como una soldadura, seguida de una capa termoeléctrica, formando así una capa termoeléctrica con un solo electrodo.

Otro objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un dispositivo termoeléctrico de dos electrodos mediante el chapado de un contraelectrodo en el semiconductor después de un proceso de unión directa, o alternativamente mediante la combinación de dos dispositivos termoeléctricos de electrodos individuales bajo presión y calor.

35 El proceso general se resume y se puede aplicar para cualquier sistema de materiales donde haya una coincidencia fortuita de determinadas propiedades del material, incluyendo, pero no limitado a, temperaturas de fusión, presiones de vapor, y propiedades eléctricas y térmicas favorables.

Breve descripción de las diversas vistas de los dibujos

La figura 1 describe las etapas generales del proceso de la invención.

40 La figura 2 ilustra una sección transversal de una película gruesa de una sola capa unida directamente a un sustrato metálico de un solo electrodo.

La figura 3 ilustra una película gruesa de múltiples capas sobre un solo electrodo, donde la capa próxima a la lámina de metal es una capa de unión, tal como una aleación de soldadura.

45 La figura 4 ilustra una película gruesa de múltiples capas, donde hay una tercera película gruesa para proporcionar otra capa de unión, tal como una aleación de soldadura.

50 La figura 5 ilustra un dispositivo con un electrodo en la parte superior e inferior de la pila para formar un dispositivo de electrones.

Descripción detallada de la invención

La figura 1 es una ilustración de las etapas discretas del proceso relevantes para la presente invención. Este proceso conduciría a una progresión a dispositivos y módulos termoeléctricos discretos para la conversión de energía en producción de alto volumen, ya que la tecnología de película gruesa mediante serigrafado o impresión de plantilla está bien establecida. Según lo previsto por Min, los espesores de los dispositivos de tipo p o n discretos para aplicaciones termoeléctricas se pueden elegir para obtener la máxima potencia o la máxima eficiencia. Para la obtención de energía a partir del calor, la elección es diseñar de acuerdo con la potencia máxima, que requiere dispositivos más delgados que aquellos para la máxima eficiencia de conversión. Los dispositivos discretos pueden fabricarse mediante una "pastilla" semiconductor [US 5.318.743] o mediante una serigrafía de película gruesa, como se da en las diversas publicaciones citadas. Las pastillas son normalmente de más de 0,5 mm de espesor, mientras que las películas gruesas son normalmente mayores de 0,1 mm y menores de 0,5 mm.

65 Realizaciones de la presente invención pueden reducir el coste de los generadores termoeléctricos (TEG), ya que la tecnología de película gruesa se aplica fácilmente a la producción de grandes volúmenes de módulos de TEG, lo

que conduce a un menor coste por vatio en la conversión de energía. Esta ventaja de coste es especialmente importante para aplicaciones geotérmicas que conducen a plantas de energía donde un manantial caliente puede suministrar suficiente flujo de agua y calor de forma continua. Otras aplicaciones incluyen la captura de calor residual en entornos industriales para conversión a energía eléctrica.

5 Estos TEG se pueden operar a aproximadamente 100 - 200 °C en el lado caliente y a temperatura ambiente o por debajo en el lado frío, o de una manera que proporciona aproximadamente 100 °C de diferencia de temperatura entre los lados caliente y frío. La temperatura operativa optimizada puede depender de la elección de las soldaduras y/o de las propiedades optimizadas de los semiconductores de tipo p y n, y la potencia de salida requerida de acuerdo con la diferencia de temperatura entre el lado caliente y el lado frío.

15 Las metodologías de deposición de película gruesa permiten un enfoque con varias ventajas para la creación de prototipos y la fabricación. El espesor y el área en sección transversal de los elementos termoeléctricos se pueden modificar fácilmente de acuerdo con el diseño para obtener la máxima potencia de salida. La composición (estequiometría) del semiconductor termoeléctrico, así como los materiales de unión (soldadura) se modifican fácilmente para su optimización.

20 La disposición del dispositivo (dimensiones laterales) para los circuitos también se modifica fácilmente y la geometría del dispositivo de relleno de espacio para los elementos termoeléctricos está limitada solo por la resolución del aparato de impresión, lo que permite una mayor cobertura transversal en los módulos, aumentando así la producción de energía.

25 Estas ventajas anteriores acopladas juntas ofrecen versatilidad en la optimización del dispositivo y el rendimiento de la conversión termoeléctrica, si se encuentra una trayectoria fiable para la producción de película gruesa. Este enfoque también minimizaría el desperdicio de deposición de materiales electrónicos, permitiendo un uso más eficiente de los materiales disponibles, especialmente importante para materiales más caros como el telurio y, en general, menos materiales para reciclar. La serigrafía o impresión de plantilla facilita la fabricación, ya que generalmente son procesos de alto rendimiento y conducen a la fabricación de grandes volúmenes. Además, no hay manipulación y mantenimiento de equipos de vacío, lo que puede ser costoso. La fabricación de pares termoeléctricos unitarios se puede imprimir imprimiendo secuencialmente utilizando estenciles electroformados si es necesario. Los elementos termoeléctricos se pueden conectar en serie en sustratos de alúmina premetalizados y se pueden adaptar fácilmente a matrices más grandes, que consisten en pares múltiples que conducen a módulos. Otra ventaja es que el serrado de cables de semiconductores a granel no es necesario, como lo es con muchos productos termoeléctricos hechos de cristales semiconductores a granel. Por lo tanto, esta estrategia general de fabricación y envasado microelectrónico puede reducir el coste por vatio sobre los TEG comercialmente disponibles una vez que el proceso se optimiza para el rendimiento del dispositivo.

Los siguientes semiconductores termoeléctricos se utilizaron en este trabajo:

40 Semiconductor de tipo N: Los semiconductores de tipo N generalmente están compuestos de telururo de bismuto (Bi_2Te_3) y a menudo están dopados con selenio por rendimiento. La composición estándar elegida fue $\text{Bi}_2\text{Se}_{0,3}\text{Te}_{2,7}$.

45 Semiconductor tipo P: Los semiconductores de tipo P se componen generalmente de telururo de antimonio (Sb_2Te_3) y a menudo están dopados con bismuto por rendimiento. La composición estándar fue $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$.

I. Fabricación de nanopolvo:

50 Un método de aleación mecánica se estableció con fresado de bolas planetarias para la formulación y fabricación de nanopolvos, que se puede combinar con un vehículo de polímero para serigrafiado o impresión de plantilla estos nanopolvos. Estos nanopolvos se conocen comúnmente con composiciones estándar para semiconductores basados en telururo de tipo p y n para aplicaciones de generador termoeléctrico; conocido como telururo de bismuto (dopado con selenio) y telururo de antimonio (dopado con bismuto). Estos semiconductores normalmente están emparejados en paralelo eléctricamente para crear un 'par de termopar p-n'.

55 Procesamiento de nanopolvos termoeléctricos de tipo P y N

60 Etapa 1: Los elementos constitutivos individuales se miden en las proporciones correctas y se cargan en un recipiente de molienda con medios de molienda. Se utilizaron recipientes y medios de carburo de tungsteno de acero inoxidable endurecido proporcionados por Retsch o Across International. Ver la figura 1, 100 y 200.

Etapa 2: Los recipientes de molienda se cargan en un molino de bolas planetario donde se les permite moler durante un tiempo determinado a una velocidad establecida.

65 Etapa 3: El material termoeléctrico se separa de los medios de molienda con un tamiz y se procesa adicionalmente en una pasta de película gruesa. La malla del tamiz puede variar de acuerdo con el tamaño de partícula deseado, que depende del proceso de molienda de bolas. El proceso de molienda de bolas se elige para proporcionar un

intervalo estadístico de tamaños de partícula deseados. Para el serigrafiado, el tamiz debe tener un tamaño de abertura que sea algo menor que la abertura de cribado para garantizar una impresión eficiente, mientras que para la impresión de estarcido, el número de malla del tamiz es muy flexible. Un tamiz de malla 500 dará como resultado una buena tixotropía de pasta de película gruesa cuando se mezcle con la cantidad adecuada de vehículo, como se explica a continuación.

II. Formulación de pasta

Aspectos generales (Figura 1, 101, 201).

Es bien conocido en la tecnología de la formulación de pasta de película gruesa que las partículas sólidas de un tamaño preferido se mezclan con un polímero de un peso molecular preferido y un diluyente capaz de disolver el polímero. La mezcla adecuada de estos constituyentes resulta idealmente en (1) una pasta imprimible y (2) propiedades eléctricas específicas después de que el polímero se volatilice. El tamaño de las partículas y la relación entre el volumen de sólidos y el volumen del polímero es importante para obtener la viscosidad y las propiedades tixotrópicas adecuadas (Walton). Las películas impresas se procesan normalmente a temperaturas que sinterizan las películas, y como tales, las películas son cohesivas (tienen cierta integridad estructural interna) y se adhieren al sustrato. La unión de los sólidos sinterizados puede ser de naturaleza química y/o mecánica.

El polímero utilizado aquí para pastas termoelectrónicas se conoce comúnmente como estireno de metilo (CAS # 25014-31-7), y se adquirió de Dupont premezclado con un diluyente orgánico (dietilenglicol butil éter, CAS # 112-73-2). Se sabe que el estireno de metilo tiene una combustión limpia a 350 °C y no deja esencialmente residuos notables después de una volatilización completa durante varios minutos (dependiendo del volumen probado) a 350 °C o más. Después de varios experimentos de volatilización que implican solo los vehículos de polímero de película gruesa sin ningún sólido, se confirmó la información anterior. Una volatilización completa puede ayudar a evitar impurezas inertes en las patas semiconductoras de película gruesa que afectan la conductividad eléctrica y térmica; estas impurezas de lo contrario podrían reducir el rendimiento de conversión termoelectrónica.

Un agente de adelgazamiento se utiliza para ajustar la viscosidad de la pasta de película gruesa para la impresión de pantalla o la impresión de plantilla. Este agente de adelgazamiento debe ser compatible con el estireno de metilo en términos de solubilidad, tal como el difiléter de dietilenglicol, en el que el polímero es soluble.

Formulación de dispositivos termoelectrónicos a base de película gruesa

Aspectos generales (Figura 1, 101, 201).

La formulación de pasta termoelectrónica de película gruesa y su tratamiento térmico posterior para la fabricación termoelectrónica de dispositivos de tipo p y n es de conformidad con la eliminación del polímero completamente para maximizar el rendimiento. Además, dado que el polímero se volatiliza completamente a las temperaturas del proceso, los sólidos deben (1) estar sinterizados al menos parcialmente, lo que proporcionará un grado mínimo de integridad estructural, y (2) tendrán adhesión al sustrato para resistir el procesamiento posterior.

Pasta semiconductor

i. Se formuló una pasta semiconductor termoelectrónica con vehículo basado en estireno de metilo a aproximadamente un 45 a un 65 % en volumen, con un porcentaje en volumen preferido del 55 %. Con el 55 % en volumen, se obtienen propiedades tixotrópicas más favorables y predecibles (viscosidad y capacidad de impresión) con tamaños de partículas de 45 micrómetros o menos. Si bien tamaños de partícula más grandes también funcionan, para serigrafiar se prefiere un tamaño de malla de partícula de 325 a 500 o mayor debido a las limitaciones en los tamaños de malla de cribado. Se probaron tamaños de partícula de hasta aproximadamente 200 micrómetros (malla 70). Las pastas formadas con partículas más grandes se imprimen fácilmente utilizando un estarcido con aberturas que son más grandes que el tamaño de partícula más grande.

ii. El origen de la noción de hacer que el volumen libre de la microestructura de los componentes sinterizados sea de aproximadamente el 55 % se indica, al menos en parte, mediante la consideración de esferas interconectadas. Aunque la microestructura real de los componentes sinterizados consiste esencialmente en partículas interconectadas aleatoriamente que no son normalmente esféricas, un modelo de partículas esféricas es suficiente para proporcionar un ejemplo de interconexión que se puede calcular utilizando fórmulas geométricas. Se considera una esfera de diámetro unitario contenida dentro de un cubo con bordes de la misma dimensión unitaria. Se considera una matriz de estas esferas, cada una de las cuales se toca para formar una matriz organizada de interconexión (tal como en una red cristalina cúbica) para modelar una red filamentosa interconectada. Cada esfera dentro de un cubo de la longitud unitaria del borde tiene un volumen que es aproximadamente el 52 % del volumen del cubo. Si cada esfera representa una partícula sólida, entonces el volumen libre (espacio vacío) entre las esferas es de aproximadamente un 48 %.

iii. Como resultado, cuando se fabrica una pasta tixotrópica a partir de partículas sólidas y un vehículo polimérico

adecuado, las propiedades tixotrópicas son muy adecuadas aproximadamente en el mismo porcentaje de volumen ~ 50 %), proporcionando así un método ventajoso para hacer una red filamentosa interconectada de partículas sinterizadas mediante técnicas de impresión y sinterización. Para limitar aún más la interdifusión en la interfaz entre la capa semiconductorizada impresa y los materiales de unión, el volumen libre puede aumentarse al 55 % mientras se hacen las propiedades tixotrópicas aún más favorables, como se encontró a través de la práctica en la formulación de pastas.

iv. En general, para cualquier polvo sólido, el porcentaje en peso de sólidos en la pasta depende de la densidad total de los sólidos. Para la formulación de pasta Bi₂Te₃, por ejemplo, un 55 % de volumen de estireno de metilo es equivalente a aproximadamente un 12,6 % en peso de estireno de metilo. La tixotropía y la viscosidad de la pasta final se pueden ajustar a un amplio intervalo controlando el volumen o el porcentaje en peso del diluyente.

v. Como se indicó anteriormente, el vehículo se quema completamente después de la volatilización y el volumen del polímero es normalmente del 55 %. Por lo tanto, después de la volatilización, hay un volumen libre dentro de los sólidos restantes del 55 %. Un porcentaje en peso mucho menor del polímero, tal como un 2 %, no da como resultado un alto volumen libre después del procesamiento térmico, incluso si el polímero se volatiliza. Para el caso de Bi₂Te₃, el volumen libre sería de aproximadamente del 15 %. Este aspecto de esta invención es importante y se mencionará más adelante.

Formulación de pasta de unión de metal

i. Para unir los semiconductores a sustratos metálicos, se fabricaron materiales adhesivos promotores de adhesión personalizados, también en una forma de pasta imprimible, mezclando polvo de tamaño de partícula adecuado, vehículo y un diluyente, como con los semiconductores. El material de unión en forma de polvo puede consistir en un único elemento, mezclas de elementos y/o aleaciones (aleaciones de soldadura binarias, terciarias o cuaternarias prealeadas). La pasta imprimible está formulada con el mismo vehículo, estireno de metilo, para una limpieza limpia. El material de unión se elige para ser compatible con el diseño en cuanto a composición y temperatura de fusión con un sustrato específico y un elemento semiconductor compuesto, y también se ha formulado de forma similar al método de fabricación de pastas semiconductoras termoeléctricas. Estas formulaciones han sido probadas con los semiconductores de tipo n y p de sustratos de níquel y se las conoce como almohadillas de soldadura.

ii. El procesamiento térmico de las almohadillas de soldadura puede ser anterior o al mismo tiempo que la volatilización (sinterización) de las pastas de semiconductores. Cuando se usa estireno de metilo para formular las pastas de la almohadilla de soldadura, y el estireno de metilo en las almohadillas de soldadura se volatiliza a 350 °C, el volumen libre de la soldadura posterior a la sinterización parece depender de la temperatura de fusión y de la tensión superficial de la fase liquidus de los elementos o aleación a la temperatura de sinterización (mínimo 350 °C). En algunos casos, se observó que las almohadillas de soldadura tienen un volumen libre mucho más bajo, lo que indica consolidación a través de una fusión completa durante la volatilización.

iii. Se prefiere que los materiales de unión alcancen un liquidus en algún punto del procesamiento térmico, ya que esto probablemente aumentará la unión química al sustrato de metal, posiblemente a través de la interdifusión o humectabilidad al sustrato de metal.

Las almohadillas de soldadura también pueden fabricarse en el método típico que utiliza pastas de soldadura que se pueden serigrafar disponibles en el mercado, lo que resulta en volumen libre cero. Este método, sin embargo, da como resultado una reacción más interfacial en la interfaz entre el material de soldadura y el semiconductor. Para fabricar dispositivos termoeléctricos eficientes, la reacción interfacial entre el semiconductor y la almohadilla de soldadura generalmente se minimiza, ya que afecta la resistencia de contacto. Esta reacción interfacial se puede mantener a un mínimo a través de esta invención. Este aspecto se discutirá más adelante.

III. Procesamiento de dispositivos termoeléctricos de película gruesa

Impresión/secado (figura 1, 102, 103, 202, 203; figura 2, 300, 302).

i. Un espesor de emulsión de 0,5 mil (0,012 mm) o más para un tamiz, o alternativamente tanto como un estarcido de 10 mil (0,25 mm) de espesor, modelado con matrices de aberturas rectangulares de diferentes tamaños, se imprimieron películas gruesas sobre sustratos para formar almohadillas termoeléctricas como estructuras de prueba. Las películas gruesas de almohadillas semiconductoras que varían entre aproximadamente 0,0127 mm y 0,254 mm (0,5 y 10 mil) de espesor, de acuerdo con el espesor de la emulsión o estarcido, se imprimieron con excelente resolución para formar patrones de prueba. Dichos patrones de prueba en diversos sustratos se usaron para determinar la compatibilidad de los diversos sustratos metálicos con los semiconductores y optimizar el procesamiento térmico. Esto se logró midiendo el coeficiente de Seebeck (tensión de circuito abierto) a una diferencia de temperatura de 100 °C como un medio de medir el éxito dados los materiales y el esquema de procesamiento térmico. De esta manera, la viabilidad podría determinarse fácilmente para diversas combinaciones de estructuras de prueba sin formar un contraelectrodo en el semiconductor.

ii. En este punto, las películas pueden imprimirse nuevamente mediante registro en el patrón existente para aumentar el espesor de los elementos semiconductores antes de la sinterización o añadir una almohadilla de unión superior para el contacto con un electrodo superior [302]. Se pueden realizar múltiples impresiones antes del secado. Alternativamente, y preferiblemente, se pueden imprimir materiales que promuevan la adhesión, tales como una aleación de soldadura personalizada [302, 303] como se describió anteriormente (detallado más adelante) antes de imprimir las almohadillas semiconductoras. Los semiconductores de tipo n y p se usaron sin tal capa en estos experimentos, que tenían una fuerte adhesión al níquel después del prensado. Adicionalmente, existe una reacción bien conocida entre el níquel y el telurio, que es perjudicial para la resistencia de contacto, por lo que se prefiere que una capa intermedia, o capa de soldadura, se imprima antes del semiconductor, por lo tanto, este es el método preferido. Este material de capa intermedia entre el sustrato de metal [(301) y el semiconductor [300] (fuente de efecto termoeléctrico) se ajusta fácilmente en términos de composición por diseño de material para tener la temperatura de fusión adecuada que es igual o menor que la temperatura de sinterización. La temperatura de sinterización está dictada por la temperatura de volatilización del estireno de metilo, que es un mínimo de 350 °C.

iii. Las matrices de soldaduras y almohadillas semiconductoras se imprimieron y se secaron secuencialmente con el registro de la almohadilla semiconductoras para centrarse dentro de la almohadilla de soldadura impresa. El sustrato en la mayoría de los casos era níquel con dimensiones normalmente de 36 mm x 36 mm x 0,127 mm (5 mil) y 27 mm x 34 mm x 0,127 mm (5 mil). Se encontró que el espesor de 0,127 mm (5 mil) era el más adecuado en términos de resistencia del sustrato y procesamiento posterior. El espesor del sustrato estaba en el intervalo de 1 mil a 10 mil (0,02 mm a 0,25 mm). Después de la impresión, las películas gruesas se secaron a aproximadamente 100-150 °C para volatilizar el diluyente, en cuyo punto solo está el material en polvo de la almohadilla de unión (similar a una soldadura) o polvo semiconductor encapsulado por el polímero. Este estado "en crudo" protege los polvos de la oxidación en la atmósfera.

iv. Los patrones de prueba de películas gruesas de aproximadamente 0,0127 mm y 0,254 mm (0,5 y 10 mil) para las almohadillas de soldadura y semiconductoras, respectivamente, de acuerdo con el espesor de la emulsión de serigrafado o estarcido, se imprimieron con excelente resolución y superposición.

v. Para medir el valor de las tensiones de Seebeck de las estructuras experimentales de prueba, se determina una tensión de Seebeck de referencia para un polvo semiconductor dado. Una muestra del polvo semiconductor puro utilizado en la fabricación de la pasta se prensa en varias toneladas, formando una pastilla delgada con aproximadamente la misma área que se imprime con la pasta. La tensión de Seebeck para este polvo se mide a una diferencia de temperatura de 100 °C. El coeficiente de Seebeck se usa como un medio mediante el cual se evalúa el éxito de los materiales y el procesamiento.

vi. Alternativamente, las películas anteriores se pueden sinterizar, presionar y se pueden imprimir películas adicionales, no necesariamente del mismo material (aleaciones de soldadura), sobre las almohadillas mediante el registro en el patrón de almohadillas.

vii. Cualquier variación concebible de los materiales anteriores de impresión, secado, prensado, reimpresión puede ser permisible en términos de fabricación de una estructura de dispositivo termoeléctrico como se describirá más adelante. Véanse las figuras 2 a 5.

45 Sinterización (Figura 1, 104, 204):

Este proceso incluye la volatilización del polímero de estireno de metilo y la sinterización del semiconductor simultáneamente.

i. La volatilización implicó 350 °C durante al menos 26 minutos, dada la naturaleza del horno, con las impresiones completamente expuestas a un ambiente de gas compuesto mediante aproximadamente un 5 % de hidrógeno en argón con al menos 3 litros por minuto de caudal en diámetro de 15,24 (6 pulgadas) tubo del horno de cuarzo. Al exponer las estructuras impresas (almohadillas cuadradas), el estireno de metilo se volatiliza en el menor tiempo posible. Sin una exposición abierta directa al ambiente gaseoso, la volatilización puede requerir tiempos más largos. Es importante minimizar el tiempo a la temperatura máxima después de la volatilización del polímero, ya que esto permitirá más tiempo para la difusión interfacial entre materiales, incluso con un volumen libre considerable en las capas de película gruesa.

ii. La definición del patrón de las películas se conserva, ya que la temperatura del proceso está muy por debajo del punto de fusión de ambos tipos de semiconductores, y la microestructura de las almohadillas consiste en un polvo sinterizado. El polvo sinterizado tiene granos, o filamentos, suficientemente interconectados, de forma tal que las almohadillas impresas tienen suficiente integridad estructural para soportarse por sí mismas. Parece que el polvo sinterizado está compuesto estructuralmente de una red filamentosa interconectada que es lo suficientemente fuerte como para mantener su forma para el procesamiento posterior, que incluye la consolidación por presión. Es decir, las almohadillas impresas tienen una adhesión suficiente al sustrato, o la almohadilla de soldadura, y la cohesión dentro de sí misma para permanecer intacta independientemente de la

orientación del sustrato. Es decir, para la elección correcta de los materiales, las películas sinterizadas con las almohadillas impresas pueden voltearse boca abajo con las almohadillas en posición.

5 iii. La elección del estireno de metilo y su combustión limpia permite la fabricación de materiales impresos que tienen esencialmente la misma pureza que el material original solo con un volumen libre relativamente alto (la densidad promedio es muy baja). Elegimos llamar a esta microestructura una red filamentosa interconectada, o FIN. La microestructura sinterizada del semiconductor tiene un volumen libre estimado en más del 50 %, como se mencionó anteriormente. Para la capa de soldadura, se estima que es igual o algo menor, dependiendo del grado de fusión y de la aglomeración durante el procesamiento térmico, en cuyo caso puede haber consolidación y el volumen libre, si lo hay, se reduce considerablemente. El hecho de que los materiales semiconductores se sintericen, formando una microestructura cohesiva, y el hecho de que algunos materiales semiconductores puedan unirse al sustrato mediante su propia adhesión, o preferentemente la adhesión es asistida imprimiendo primero materiales adhesivos, tales como soldaduras, permiten almohadillas semiconductoras termoeléctricas únicas en la lámina de metal o sustratos metalizados, tal como alúmina revestida de cobre o aluminio anodizado.

15 iv. Debido a que el volumen libre es significativo, el coeficiente efectivo de expansión térmica de las películas gruesas durante la sinterización coincide esencialmente con el del sustrato, ya que la FIN puede acomodarse al expandirse o contraerse y permanecer intacta.

20 v. El polvo, durante el procesamiento térmico, forma una microestructura interconectada con suficiente cohesión. La fuerza de cohesión permite que las películas gruesas sinterizadas se procesen adicionalmente de manera conveniente, que es la consolidación a través del prensado, sin un agente aglutinante tal como vidrio. Los vidrios (fritas) se usan comúnmente en formulaciones de película gruesa para proporcionar un agente sinterizante que une partículas de metal, por ejemplo. Estos agentes aglutinantes generalmente no son conductivos y aumentan la resistividad de la película gruesa procesada, mientras que a la misma se funden o ablandan lo suficiente como para proporcionar la consolidación después de que el vehículo polimérico se volatilice. Las nanopartículas en polvo de los semiconductores se alean mecánicamente mediante un molino de bolas.

30 vi. El proceso térmico es esencialmente un proceso de sinterización sin densificación que implica una difusión atómica para unir al menos una de las partículas para formar una microestructura interconectada. Podría producirse algo de fusión parcial, especialmente para las partículas más pequeñas, debido a la depresión del punto de fusión estructural como se describe por el efecto Gibbs-Thomson. En este caso, el punto de fusión de los semiconductores se reduce a medida que se reduce el tamaño de partícula. Además de este efecto, se espera que las partículas más pequeñas tengan una mayor presión de vapor a la temperatura del proceso térmico, por lo que el movimiento atómico también se mejora para las nanopartículas del semiconductor.

40 vii. Se ha observado experimentalmente que una decoloración que rodea las almohadillas semiconductoras de película gruesa forma los elementos con mayores presiones de vapor durante el procesamiento térmico. La decoloración es la reacción con el sustrato de níquel. Debido a que el antimonio y el telurio tienen las presiones de vapor más altas, la decoloración de las películas gruesas de tipo p generalmente es más notable.

45 viii. También se consideran las temperaturas de fusión del telururo de bismuto y del antimonio, que son de 585 °C y 620 °C, respectivamente, con respecto al procesamiento térmico. Dado que la temperatura del proceso térmico debe ser de al menos 350 °C para volatilizar el estireno de metilo, la temperatura del proceso es cercana al 80 % de las temperaturas de fusión. A temperaturas cercanas al punto de fusión, existe una cinética considerable, que también ayuda a la evolución de la microestructura para formar una red interconectada.

50 ix. Por lo tanto, parece haber coincidencia fortuita de ciertas propiedades del material y programas de procesamiento térmico, que es una ventaja en la fabricación de películas termoeléctricas de espesor grueso. Las propiedades directamente relacionadas con la fabricación implican el coeficiente de expansión térmica, las presiones de vapor de diversos elementos semiconductores, la reactividad química en las interfaces y el volumen libre que limita las reacciones interfaciales. Una ventana de proceso de alta temperatura con un tiempo de proceso relativamente corto permite fabricar compuestos semiconductores termoeléctricos de película gruesa únicos con salida de tensión de Seebeck competitiva a través de impresión por serigrafado o estarcido, lo que permite una fabricación de bajo coste.

60 x. El estireno de metilo se volatiliza a 350 °C con cambios composicionales limitados en los semiconductores, y deja un semiconductor termoeléctrico puro después de la sinterización. El telurio y el selenio tienen presiones de vapor relativamente altas, por lo que puede ser importante minimizar el tiempo del proceso a una temperatura más alta para evitar cambios en la composición y evitar el cambio del rendimiento termoeléctrico de los semiconductores. Aunque las composiciones de partida pueden modificarse para compensar los cambios de composición debido a la presencia de elementos con presiones de vapor relativamente altas a la temperatura de sinterización, puede ser beneficioso evitar que los elementos se condensen en porciones del horno, lo que aumentaría el material perdido en el procesamiento.

65 xi. Por lo tanto, es fortuito que el estireno de metilo (1) se volatilice completamente en 26 minutos utilizando el

equipo anterior, manteniendo así los cambios de composición de los elementos de alta presión de vapor en el semiconductor manejable, y (2) minimizando la reacción interfacial entre el semiconductor y cualquier material en contacto directo debido al alto volumen libre del semiconductor de película gruesa. La densidad de volumen del semiconductor en la interfaz semiconductor-metal es del 45 % (normalmente), la misma cantidad que la fracción de sólidos en la formulación de pasta. La densidad en bruto de Bi₂Te₃ es de aproximadamente 7,7 g/cc, dando una densidad efectiva de la película gruesa de ~ 3,5 g/cm³ en la interfaz, que limita considerablemente la reacción interfacial.

xii. La sinterización de los materiales semiconductores termoeléctricos puede ayudar a que los nanopulvos impresos sean cohesivos, adhesivos al sustrato de la lámina de metal y optimizados para su rendimiento. La resistencia de contacto entre los semiconductores y el material subyacente (sustrato de lámina metálica o almohadilla de soldadura sobre lámina metálica) debe ser lo más baja posible para un alto rendimiento de los dispositivos TEG, especialmente los dispositivos semiconductores termoeléctricos delgados. El polvo semiconductor puro se puede sinterizar y prensar, como se mencionó anteriormente, para hacer una pastilla de prueba para medir la tensión de Seebeck. Hasta ahora, se ha establecido experimentalmente en este trabajo que las pastillas semiconductoras de tipo p muestran un aumento de las tensiones de Seebeck a medida que la temperatura de sinterización aumenta de 350 °C a 400 °C, mientras las pastillas semiconductoras de tipo n muestran una disminución de las tensiones de Seebeck cuando la temperatura de sinterización se aumenta a 400 °C desde aproximadamente 300 °C. Por lo tanto, una temperatura mínima de sinterización para la volatilización del estireno de metilo cae ligeramente por encima de las temperaturas de sinterización optimizadas para el material de tipo n (~300 °C) y ligeramente por debajo de la temperatura de sinterización optimizada para materiales de tipo p (400 °C). Se puede utilizar experimentación adicional para optimizar las temperaturas del proceso de película gruesa y la metodología de fabricación general, de forma similar a la manera en que se optimizan las temperaturas de sinterización para las muestras de pastillas.

xiii. La alta microestructura de volumen libre de materiales semiconductores sinterizados (y en algunos casos almohadillas de aleación de soldadura) tiene la ventaja de limitar productos de reacción intermedios formados por interdifusión en las interfaces entre las estructuras de almohadilla de aleación de soldadura o el electrodo de metal (sin almohadilla de soldadura). Aunque la naturaleza química de los intermedios se puede estimar a través del análisis de diagrama de fase, introducen otro desconocido en términos de sus propiedades eléctricas y térmicas. Aunque se desea limitar la formación y el espesor de los productos intermedios, se requiere un espesor mínimo para promover la adhesión química a través de su formación. Por lo tanto, el espesor mínimo de la capa intermedia está determinado por el requisito de adhesión suficiente entre las dos capas de contacto. Puede requerirse una etapa de sinterización adicional para inducir la unión de interdifusión después del prensado para asegurar la unión adecuada de las capas, ya que la interacción de los materiales adyacentes está limitada en virtud de un alto volumen libre durante la sinterización inicial.

xiv. Fabricación de estructuras de dispositivo de un solo electrodo: La sección transversal de una película gruesa de un solo electrodo se ilustra en la figura 2, 300, 301.

La microestructura está en el estado de alto volumen libre y listo para ser densificado. Se muestra de pie verticalmente para ilustrar la integridad estructural de la película gruesa.

Sumario general del proceso

i. Cada capa está serigrafiada o impresa con plantilla con una pasta personalizada adecuada. Los sustratos eran normalmente níquel de 5 mil (0,12 mm) de espesor con dimensiones laterales del sustrato que normalmente variaban de 2,7-3,6 cm en forma de cuadrados o rectángulos. El níquel [301] se eligió por su coeficiente de temperatura de expansión lineal, disponibilidad como lámina y resistencia a la oxidación. Cada capa tenía un serigrafiado o estarcido dedicado para depositar un espesor específico con un patrón de estructuras de prueba cuadradas de diferentes dimensiones de borde. Cada serigrafiado o estarcido de símbolos formaron un conjunto y se registraron para alinearse entre sí y usarse en secuencia para formar el dispositivo final. Las almohadillas de soldadura [302, 303] eran ligeramente más grandes que los cuadrados de prueba de semiconductor [301] y las estructuras de prueba de semiconductor se imprimieron de forma que se centraran sobre el cuadrado de la almohadilla de soldadura para evitar el contacto directo con el sustrato. Los patrones de prueba cuadrados para el semiconductor tenían bordes que iban de 1 a 5 mm, dando de 1 a 25 mm² por estructura de prueba. Se depositó opcionalmente una capa de poliimida preliminar (no mostrada) alrededor de cada estructura de prueba para aislar estructuras de prueba individuales. Esta capa proporcionaba una capa aislante eléctrica para curvar dispositivos de un solo electrodo sin cortocircuitar los electrodos, ya que había una tendencia a que los sustratos de níquel blando se rizaran en los bordes cuando se cortaban con una tijera. Para combinar dos mitades de dispositivo de electrodo único, se depositó una capa final opcional de una soldadura seleccionada sobre el semiconductor antes de la sinterización.

ii. Sinterización [104]/Procesos de prensado [105]: Sinterización: el alto porcentaje de volumen del polímero en las pastas, que se volatiliza completamente por sinterización a 350 °C durante aproximadamente 30 minutos, permite un alto volumen libre en las estructuras impresas restantes después de la volatilización. Este alto

volumen libre introduce claras ventajas como las descritas anteriormente a través de su microestructura para la fabricación única de materiales estratificados e interfaces en general, siendo los dispositivos termoeléctricos una aplicación distinta. Las ventajas se pueden resumir de la siguiente manera:

5 Cada capa puede presionarse [105] a varias toneladas de presión después de sinterizarse, o las múltiples capas secuenciales pueden imprimirse y secarse como una etapa de proceso para cada capa, y luego sinterizarse y presionarse a varias toneladas para completar un dispositivo de electrodo único. Las presiones aplicadas aquí variaron de 1 a 40 toneladas, dependiendo del área total de semiconductores impresos. El área de semiconductores total normalmente era de aproximadamente 5 cm^2 de área de semiconductores por sustrato. Para obtener capas con densidad aparente casi normal de los compuestos y aleaciones, se aplicó una presión de aproximadamente 20 MPa. (Los dispositivos de tipo N y P pueden optimizarse por separado en términos de procesamiento de fabricación).

15 iii. Debido al alto volumen libre de estructuras estratificadas no prensadas de impresión y sinterización juntas, la cantidad de interacción de volumen entre dos capas de microestructura FIN es muy limitada, limitando así de manera dramática la formación de compuestos intermedios posiblemente no deseados entre dos capas diferentes normalmente formadas por unión de interdifusión entre dos capas. Esto es especialmente cierto si no se presiona ningún material antes de una nueva sinterización.

20 iv. Estas microestructuras FIN se pueden impregnar con otro material que está en forma líquida y tiene una baja tensión superficial para modificar la capa. Por ejemplo, una aleación de galio e indio que tiene un punto de fusión de aproximadamente $30 \text{ }^\circ\text{C}$, y se sabe que hace un buen contacto con estos materiales termoeléctricos.

25 v. El proceso de impresión, sinterización y prensado puede realizarse de cualquier manera que facilite la fabricación de un dispositivo termoeléctrico, que incluye el uso de diferentes materiales para fabricar dispositivos termoeléctricos "apilados" como se menciona en la literatura, siempre que los materiales sean secuencialmente compatibles. Sin embargo, se entiende que el prensado solo podría seguir a la volatilización del estireno de metilo después de la impresión en una secuencia dada de etapas para hacer una nueva capa.

30 Unión de un solo electrodo. Cada dispositivo discreto está unido al otro mediante el uso de una soldadura, o las superficies de los semiconductores se pueden unir por termocompresión a temperaturas y presiones elevadas. Ver la figura 3.

35 Muestras experimentales: Ver la figura 4. Serigrafía de tipo n de electrodo único sobre sustrato de lámina de níquel de $36 \times 36 \text{ mm}$ de 5 mils ($0,12 \text{ mm}$) de espesor. Los espesores termoeléctricos son de aproximadamente 100 micrómetros .

Las tensiones Seebeck eran aproximadamente de 16 mV o mayores a una diferencia de temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. El proceso para hacer las películas termoeléctricas gruesas fue muy repetible y no optimizado.

40 Notas sobre las aleaciones de soldadura

45 i. Las aleaciones de soldadura pueden formularse a medida para tener un estado líquido a una temperatura de proceso dada combinando una temperatura de bajo punto de fusión con elementos de alta temperatura de fusión, tal como plata o antimonio, ya que el comportamiento de humectación facilitará la unión de interdifusión entre la soldadura y el semiconductor y minimizará los vacíos en la interfaz. Para lograr este comportamiento de humectación, un equilibrio entre la tensión superficial del liquidus, el porcentaje de liquidus a la temperatura del proceso y la densidad de volumen de la aleación de soldadura en las pastas de soldadura permitirá una gran variación del crecimiento microestructural de las capas de soldadura.

50 ii. La aleación de soldadura puede diseñarse para formar una fase líquida que se funde justo debajo de la temperatura de sinterización del proceso mediante la adición de un(os) elemento(s) metálico(s), tal como plata, que tiene un punto de fusión más alto que la soldadura binaria. La plata y el cobre, que también tienen una alta conductividad térmica y eléctrica, aumentarán la temperatura de fusión de las aleaciones de soldadura tales como Pb-Sn, Bi-Sn, SbSn, Bi-Sb, etc., dando lugar a aleaciones de soldadura ternarias o cuaternarias. Se prefiere plata, ya que es menos reactiva que el cobre por medio de observaciones experimentales en este laboratorio. El elemento o aleación adicional es preferiblemente un elemento con buena conductividad eléctrica y térmica para acomodar altos niveles de eficiencia de conversión de energía.

60 iii. Ejemplos específicos intentados experimentalmente, sin limitación a lo siguiente, fueron la adición de plata a $\text{Sb}_5\text{Sn}_{95}$, Bi-Sn, aleaciones y aleaciones de Bi-Sb usando un vehículo de estireno de metilo. Las aleaciones de soldadura binarias de punto de fusión inferior tenderán a tener densidades normales después de la sinterización debido a la aglomeración, y algunas almohadillas de unión pueden tener un mayor grado de rugosidad superficial, lo que puede ser ventajoso para la adhesión mecánica al imprimir las almohadillas de semiconductores.

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una película gruesa con una microestructura precursora de volumen libre relativamente grande, que comprende las etapas de:
- 5 formar un polvo que comprende elementos, aleaciones o compuestos, con tamaños de partícula de los constituyentes iniciales de tal tamaño que se puede formar una capa del polvo sobre un sustrato; estando el proceso **caracterizado por**:
- 10 combinar dicho polvo con un vehículo que es capaz de volatilizarse a una temperatura elevada sin residuo, y un agente adelgazante, también capaz de volatilizarse, para formar una pasta de viscosidad deseada como un medio para depositar dicho polvo, donde la relación entre volumen de polvo y vehículo permite que la mayoría de las partículas entren en contacto parcial entre sí;
- 15 depositar dicha pasta para formar una capa mediante serigrafía, impresión de estarcido, pulverización, o mediante cualquier otro medio adecuado que pueda formar una capa de las partículas dentro del vehículo sobre un sustrato con dicho vehículo capaz de volatilizarse;
- 20 secar dicha capa a una temperatura relativamente baja para volatilizar y eliminar el agente adelgazante; sinterizar dicha capa mientras simultáneamente se volatiliza y se retira dicho vehículo en la pasta, de manera que la mayoría, si no todo el vehículo, dentro de la pasta deja un volumen libre dentro de la capa, y en donde dichas partículas se convierten en una microestructura interconectada dentro de la capa, y por lo tanto capaces de soportarse por sí mismas estructuralmente en forma de capas, y tiene una suficiente estabilidad estructural para un procesamiento posterior;
- 25 presionar dicha capa sinterizada a la presión deseada y suficiente para proporcionar una densificación deseada en la capa para reducir el alto volumen libre para obtener las propiedades deseadas del material después de la densificación, produciendo de este modo una película gruesa.
2. Un proceso para producir películas gruesas con múltiples capas de diferentes materiales mediante la aplicación de las etapas de la reivindicación 1:
- 30 formando y combinando para cada capa de material como se da en la reivindicación 1; depositando y secando secuencialmente cada capa como un proceso por etapas como se da en la reivindicación 1;
- 35 sinterizando la estructura estratificada secada completa hasta que todo el vehículo se volatiliza esencialmente como se da en la reivindicación 1, en donde el alto volumen libre limita la reacción entre las capas; presionando las capas sinterizadas de la manera dada en la reivindicación 1, en donde dichas capas de alto volumen libre se presionan para obtener las propiedades deseadas del material después de la densificación.
3. Un proceso para producir películas gruesas según las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicha sinterización se efectúa en un flujo de gas no oxidante.
- 40 4. Un proceso para producir películas gruesas según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la estequiometría de dicho polvo puede compensarse en composición de acuerdo con las presiones de vapor de los constituyentes, de modo que después de la sinterización la capa tiene la estequiometría deseada.
- 45 5. Un proceso para producir una película gruesa según la reivindicación 1, en el que la película gruesa está directamente unida a un electrodo sobre un sustrato.
6. Un proceso para producir películas gruesas según la reivindicación 2, en el que dos capas se depositan secuencialmente, sirviendo la primera capa como el contacto eléctrico entre el material termoeléctrico y un electrodo sobre un sustrato.
- 50 7. Un proceso para producir películas gruesas según la reivindicación 2, en el que tres capas se depositan secuencialmente, sirviendo la primera capa como contacto eléctrico entre la segunda capa y un electrodo sobre un sustrato, sirviendo la tercera capa como el contacto eléctrico para soldar, en donde la segunda capa comprende material termoeléctrico.
- 55 8. Un proceso para producir películas gruesas según la reivindicación 7, en el que la primera y la tercera capas comprenden un material de soldadura.
- 60 9. Un proceso para producir películas gruesas con múltiples capas de diferentes materiales según la reivindicación 2, en el que se forma un patrón de cualquier forma dada sobre una disposición de electrodos sobre un sustrato del mismo patrón mediante serigrafiado o impresión por estarcido o cualquier otro medio para hacer patrones alineados.
- 65 10. Un proceso para producir películas gruesas según la reivindicación 7, en el que el patrón de estructuras o de dispositivos está enmascarado, usando fotolitografía, impresión por serigrafía, impresión por estarcido, o cualquier otro medio, con lo que solo la estructura o el dispositivo están expuestos, y en el que la matriz de estructuras o de

dispositivos se recubren después con un metal para formar un contraelectrodo por galvanoplastia, chapado no electrolítico, bombardeo iónico, evaporación o cualquier otro medio para fabricar una capa de metal.

- 5 11. Un proceso para producir una película gruesa según la reivindicación 10, en el que el sustrato es una lámina fina de metal que puede cortarse fácilmente mediante un láser o cualquier otro medio, de manera que se puedan aislar cada una de las estructuras o de los dispositivos.
- 10 12. Un proceso para producir una película gruesa según las reivindicaciones 1 o 2, en el que primero se hace una película gruesa de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, y se repiten las etapas de las reivindicaciones 1 o 2 con materiales diferentes o los mismos materiales para aumentar su espesor.
13. Un proceso para producir películas gruesas según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el polvo está dopado con Bi_2Te_3 o Sb_2Te_3 dopado.
- 15 14. Un proceso para producir películas gruesas según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el sustrato es una lámina de níquel flexible.
- 20 15. Un proceso según la reivindicación 4, en el que los elementos o constituyentes con una presión de vapor relativamente alta a la temperatura de sinterización tienen un porcentaje aumentado de polvo precursor para compensar la pérdida de tales elementos a través de su vaporización durante la sinterización.
16. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el vehículo es estireno de metilo.
- 25 17. Un proceso según la reivindicación 16, en el que la pasta es una pasta semiconductor termoelectrica formulada con vehículo a base de estireno de metilo a aproximadamente un 45-65 % en volumen, preferiblemente un 55 % en volumen.

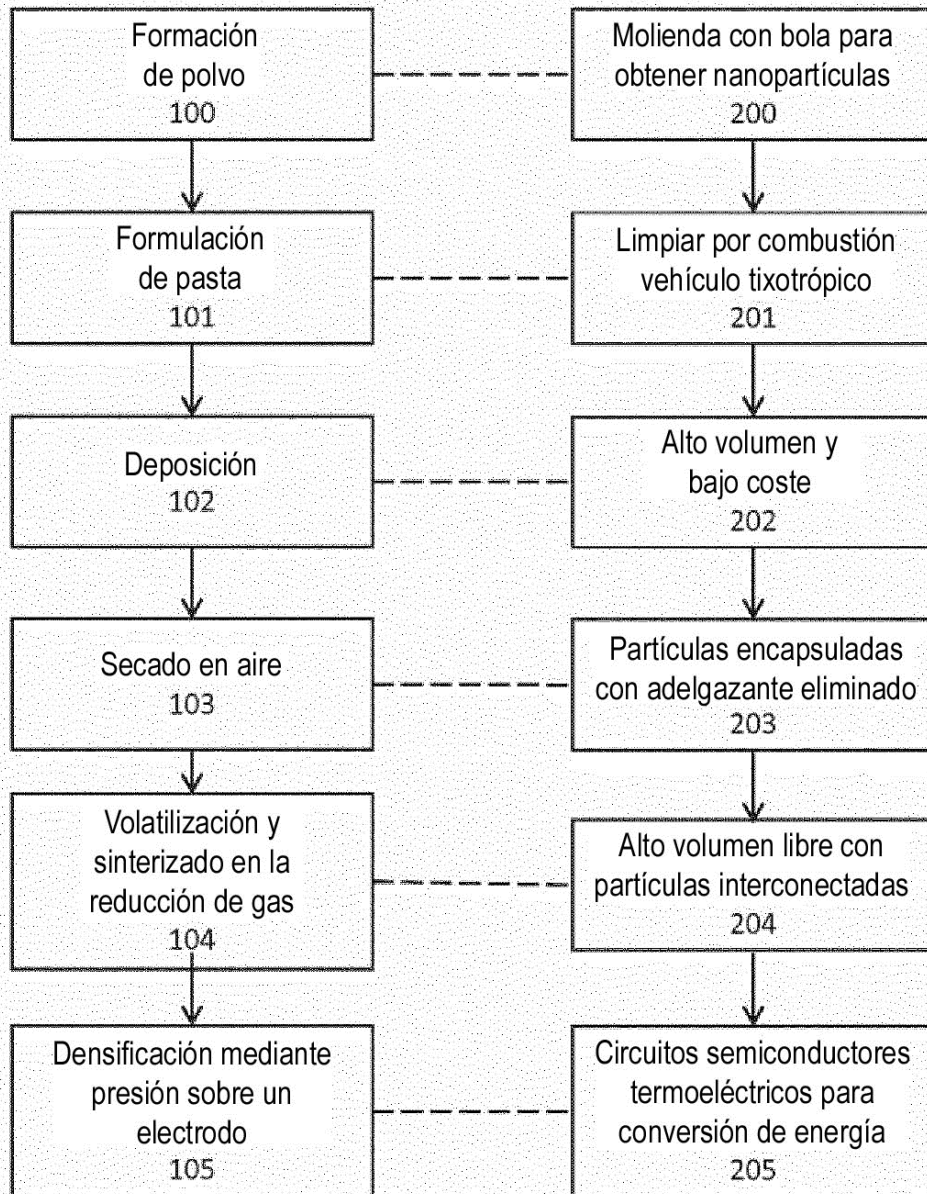
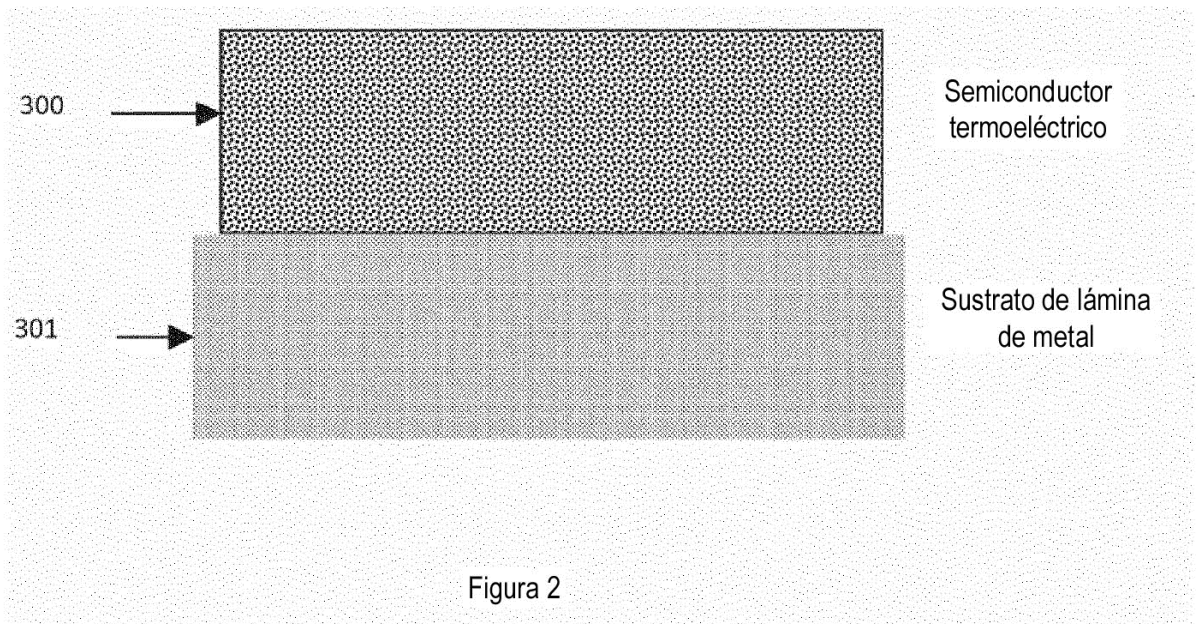
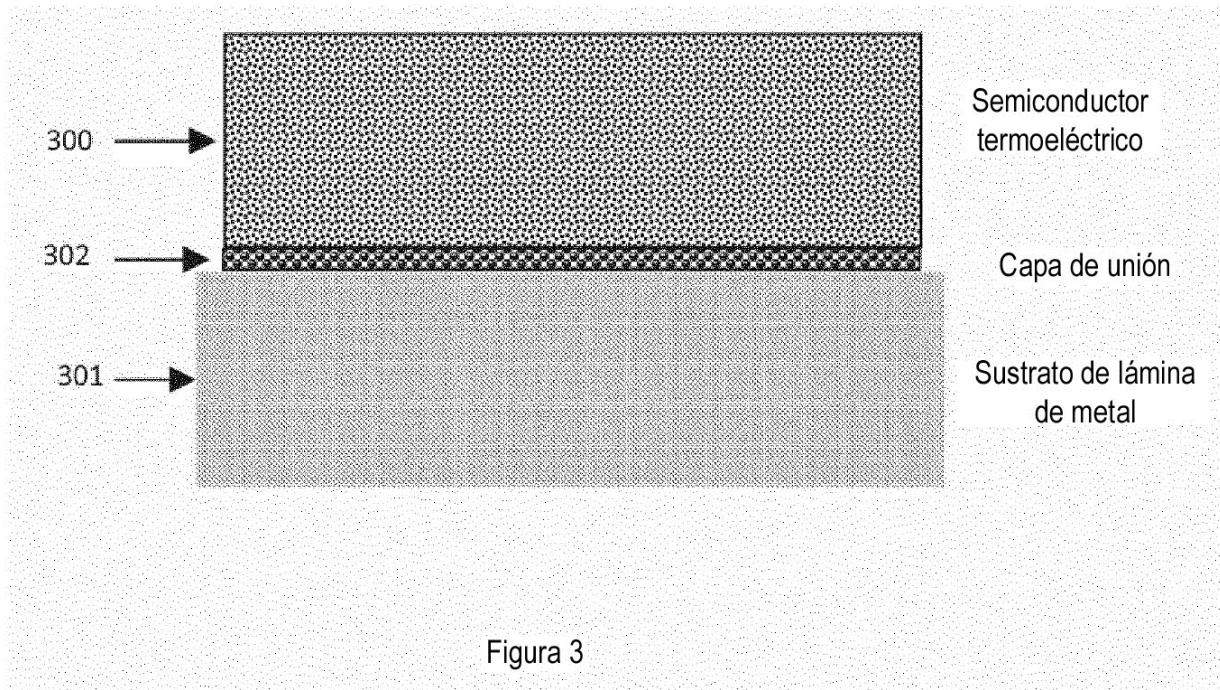


Figura 1





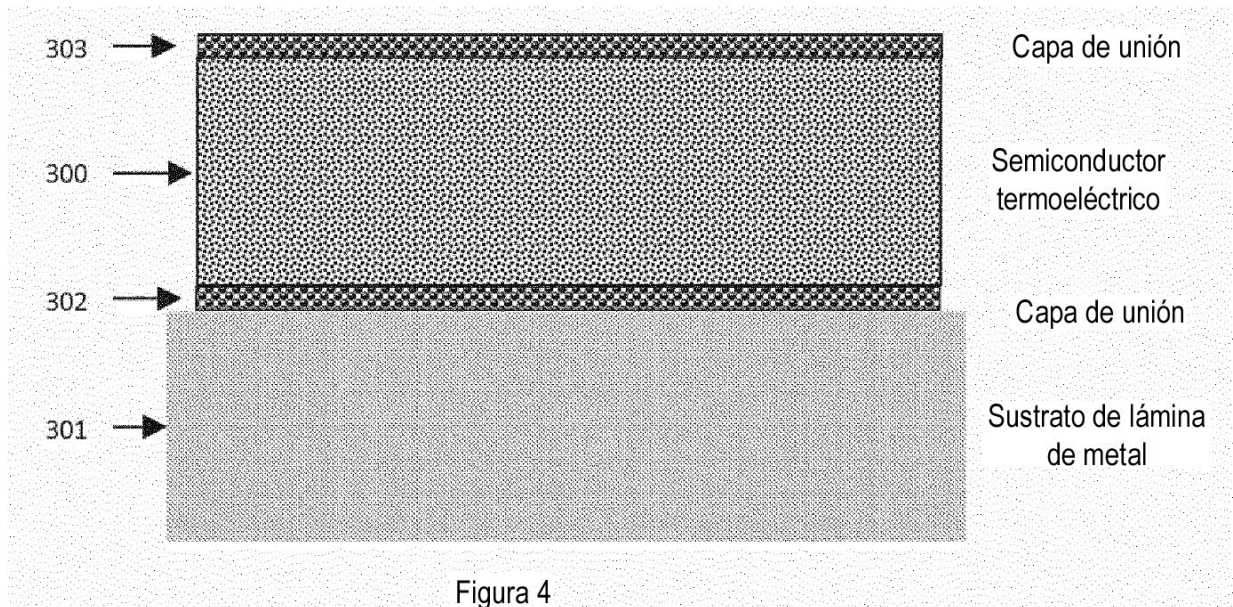


Figura 4

