



Ricerca di Sistema elettrico

Studio sulle tecniche di stampa potenzialmente impiegabili per la realizzazione di dispositivi termoelettrici

A. Imparato, G. Sico, R. Miscioscia

Studio sulle tecniche di stampa potenzialmente impiegabili per la realizzazione di dispositivi termoelettrici

A. Imparato, G. Sico, R. Miscioscia

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Work package: WP2 Sviluppo delle tecniche di formatura e interconnessione di microgeneratori termoelettrici e piroelettrici

Linea di attività: LA2.1 - Dispositivi termoelettrici - Progettazione dei layout di fabbricazione

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Responsabile del Work package: Amelia Montone ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 TECNICHE DI STAMPA IMPIEGABILI PER LA REALIZZAZIONE DI DISPOSITIVI TERMoeLETTRICI.....	7
2.1 LA STAMPA ROTOCALCO	7
2.2 LA STAMPA FLESSOGRAFICA	8
2.3 LA STAMPA SERIGRAFICA.....	9
2.4 INCHIOSTRI PER STAMPA	11
3 SISTEMI DI STAMPA IN DOTAZIONE AI LABORATORI DI PORTICI.....	11
3.1 APPARECCHIATURA IGT MODELLO G1-5 PER STAMPA ROTOCALCO	11
3.2 APPARECCHIATURA RK MODELLO FLEXIPROOF 100 UV PER STAMPA FLESSOGRAFICA	12
3.3 APPARECCHIATURA RK MODELLO KP100 PER STAMPA ROTOCALCO E FLESSOGRAFICA INCHIOSTRI PER STAMPA	13
3.4 APPARECCHIATURA AUREL MOD. VS1520A HIC PER STAMPA SERIGRAFICA	13
4 SCELTA DELLA TECNICA DI STAMPA UTILIZZATA PER LA REALIZZAZIONE DI DISPOSITIVI TERMoeLETTRICI.....	14
5 LAY-OUT PER LA REALIZZAZIONE DI DISPOSITIVI TERMoeLETTRICI	15
6 CARATTERIZZAZIONE DI DISPOSITIVI TERMoeLETTRICI ORGANICI.....	17
7 CONCLUSIONI.....	21
8 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	22

Sommario

I dispositivi termoelettrici permettono di convertire direttamente l'energia termica in energia elettrica. Infatti, se due materiali termoelettrici opportunamente collegati sono sottoposti ad un gradiente spaziale di temperatura si genera una tensione elettrica il cui valore dipende principalmente dal tipo di materiale e dal gradiente di temperatura applicato. I principali ostacoli alla diffusione su larga scala di dispositivi sono dovuti alla bassa efficienza di conversione (in particolare alle basse temperature di funzionamento), al costo elevato dei materiali e ai complicati processi di produzione che questi richiedono determinando costi per unità di potenza prodotta piuttosto elevati. Inoltre, i materiali termoelettrici maggiormente utilizzati, una volta terminato il loro ciclo di vita, non sono facilmente smaltibili per cui un incremento del loro utilizzo potrebbe creare seri problemi per l'ambiente. Una notevole riduzione dei costi per la realizzazione di dispositivi termoelettrici può essere ottenuta mediante l'utilizzo di materiali di più facile reperibilità e più facilmente lavorabili, per esempio mediante processi di stampa da soluzione. I materiali organici sono ottimi candidati ad essere utilizzati come materiali termoelettrici in quanto facilmente processabili da soluzione e facilmente stampabili, anche su larga area, utilizzando tecniche standard del settore delle arti grafiche quali la serigrafia, la stampa rotocalco e la stampa flessografica. Tra questi, il processo di stampa serigrafica risulta essere quello più adatto alle caratteristiche degli strati di materiale da stampare in quanto, rispetto alle altre tecniche di stampa, offre la possibilità di realizzare in maniera controllata film di spessore maggiore a costi inferiori su qualsiasi tipo di substrato (rigido o flessibile). In questo report, a partire dalla conoscenza dei principi di funzionamento dei generatori termoelettrici, sono state anche definite l'architettura e le specifiche generali dei dispositivi termoelettrici da provare a realizzare tramite processi di stampa serigrafica. Inoltre è stato progettato un sistema modulare per la caratterizzazione elettrica dei dispositivi che saranno realizzati.

1 Introduzione

I dispositivi termoelettrici consentono, in funzione della configurazione circuitale in cui sono inseriti, la conversione diretta dell'energia termica in energia elettrica (generatori termoelettrici o TEG) o viceversa il raffreddamento mediante applicazione di energia elettrica (refrigeratori termoelettrici o TEC). Tali effetti termoelettrici avvengono grazie alla possibilità dei portatori di carica di potersi muovere liberamente nei materiali conduttori e semiconduttori.

Se le estremità di una barretta di un materiale termoelettrico sono mantenute a differenti temperature, i portatori di carica della zona calda hanno energia cinetica superiore a quella dei portatori della zona fredda e tendono quindi a diffondere dalla zona calda verso la zona fredda. La diffusione delle cariche continua fino a quando non viene limitata dal campo elettrico che si genera tra le due zone dando luogo ad una condizione di equilibrio in cui è possibile misurare una tensione elettrica tra le due estremità del materiale: tale fenomeno è conosciuto come effetto Seebeck. Tale meccanismo è raffigurato in figura 1.



Figura 1. Movimento dei portatori di carica con gradiente spaziale di temperatura

La differenza di potenziale a circuito aperto (dV) che viene generata tra le due estremità mantenute a differenti temperature (dT) dipende dal materiale ed il rapporto:

$$S = \frac{dV}{dT}$$

è denominato coefficiente di Seebeck (S).

Un'altra caratteristica dei materiali termoelettrici è espressa dal parametro adimensionale ZT denominato figura di merito:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T$$

dove T è la temperatura, σ e λ sono rispettivamente la conducibilità elettrica e la conducibilità termica del materiale, mentre il prodotto $S^2 \sigma$ è generalmente denominato fattore di potenza. [1-2]

Un singolo materiale termoelettrico, tuttavia, non è in grado di svolgere il ruolo di generatore in quanto la tensione totale netta sarebbe nulla se si collegassero ad un carico esterno le estremità dello stesso conduttore. Per ottenere una tensione diversa da zero sull'eventuale carico elettrico è necessario che il collegamento avvenga tramite gli estremi di due conduttori diversi. Pertanto un generatore termoelettrico, nella forma più semplice, è costituito da una coppia di materiali collegati elettricamente tra loro, uno di tipo "n", i cui portatori di carica sono elettroni, e uno di tipo "p", i cui portatori di carica sono lacune, figura 2.

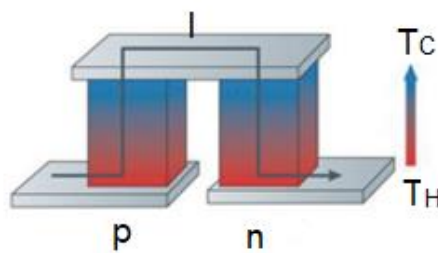


Figura 2. Generatore termoelettrico semplice

Per aumentare le performance dei dispositivi si realizzano generatori composti da più coppie n-p collegate elettricamente in serie e termicamente in parallelo, figura 3. Applicando al dispositivo un gradiente di temperatura, in funzione di materiali utilizzati verrà generata una tensione elettrica e quindi potrà essere alimentato un carico attraverso un circuito esterno. [3]

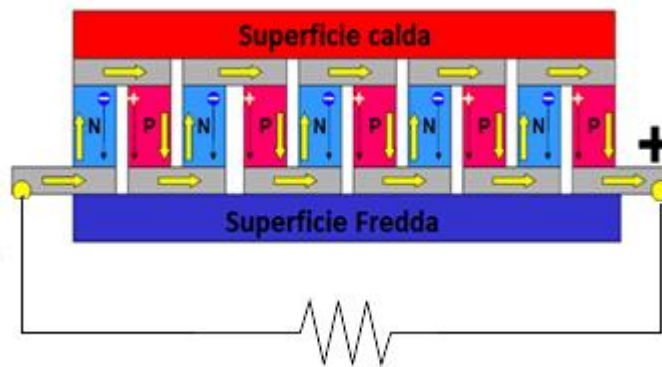


Figura 3. Generatore termoelettrico composto da più celle in serie

I materiali termoelettrici necessari alla realizzazione dei dispositivi sono generalmente ottenuti utilizzando tecniche di sintesi da macinazione a sfere, recupero di polveri di fusione o riscaldamento degli elementi che li contengono. Le polveri vengono quindi formate in barrette o dadini e metallizzate. Le coppie n e p risultanti sono incollate su substrato isolante per evitare contatti elettrici con la fonte di calore. Tale processo di fabbricazione tradizionale limita le dimensioni, la forma e la densità di barrette TE e può portare alla scheggiatura o alla formazione di micro-cracks dei materiali più fragili.

I relativi dispositivi hanno pertanto uno sviluppo “verticale”, fig. 2 e fig. 3, in cui il materiale termoelettrico ha dimensioni significative in tutte e tre le dimensioni e in particolare quella relativa all’altezza. [4]

In alternativa è possibile realizzare dispositivi TE a film sottile mediante tecniche di produzione comuni a quelli dell’industria dei semiconduttori. Si utilizzano processi di crescita, deposizione e attacco quali la deposizione chimica da vapore (CVD), deposizione laser, sputtering. Questi processi in genere impiegano tempi lunghi e richiedono attrezzature specializzate e molto costose.

I relativi dispositivi hanno una struttura a sviluppo “planare”, figura 4, che prevede un’altezza degli strati di materiale inferiore a quella “verticale” e dell’ordine di alcuni micron. [5]

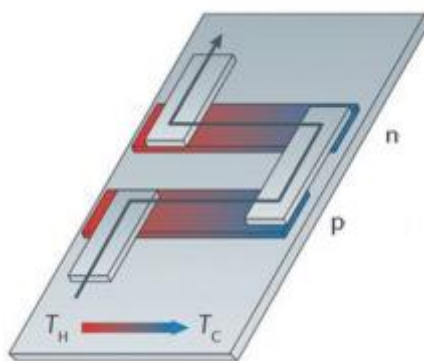


Figura 4. Generatore termoelettrico planare

In alternativa ai costosi processi tradizionali, per la fabbricazione su larga scala di dispositivi TE possono essere utilizzati processi di stampa da soluzione, innovativi in questo ambito per la loro semplicità e convenienza. Rispetto alla produzione convenzionale sono più versatili in quanto può essere facilmente cambiato il disegno e le dimensioni del dispositivo anche su grande area, sono compatibili con gran parte dei materiali, ne riducono sensibilmente lo spreco e risultano essere meno energivori. Inoltre sono compatibili con la tecnologia dei processi roll-to-roll offrendo così la possibilità di produrre grandi quantità di dispositivi in un tempo minore rispetto ai processi tradizionali.

2 Tecniche di stampa impiegabili per la realizzazione di dispositivi termoelettrici

2.1 La stampa rotocalco

La stampa rotocalco o gravure printing è una tecnica diffusamente impiegata nell'elettronica polimerica grazie alle sue potenzialità di stampa veloce e uniforme su larga area ed elevata risoluzione e precisione nella sovrapposizione di uno strato con il successivo attraverso più stazioni di stampa. Essa si basa su un processo di trasferimento dell'inchiostro sul substrato attraverso un sistema di cellette incise su un cilindro ruotante in un bagno di inchiostro il cui eccesso viene rimosso mediante una lama detta racla (doctor blade). Dopo la fase di inchiostrazione (riempimento con inchiostro delle celle incise) e doctoring, il trasferimento dell'inchiostro avviene direttamente sul supporto di stampa per mezzo della pressione di un contro-cilindro pressore. Lo schema di principio descritto è mostrato in figura 5.

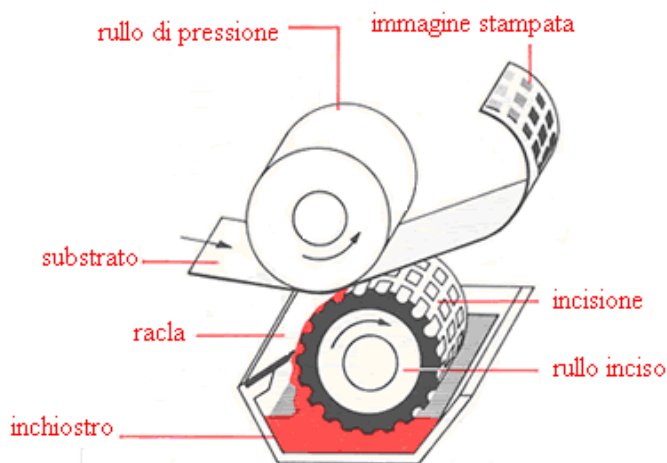


Figura 5. Stampa rotocalco: schema di principio.

Il cilindro può contenere oltre 22.500 celle per pollice quadrato. In funzione delle diverse dimensioni e profondità delle celle possono essere create immagini in cui sono presenti differenti densità: una cella più profonda o più grande produce il trasferimento di più inchiostro sulla superficie e quindi una zona più ampia o più scura. Originariamente, le celle di un cilindro rotocalco avevano uguale area ma differente profondità. Oggi le celle possono avere diversa area e/o profondità, rendendo possibile una elevata flessibilità nella produzione di immagini di alta qualità per un gran numero di applicazioni.: l' inchiostro depositato dalle migliaia di celle si fonde nel formare un'immagine con toni di colore senza soluzione di continuità, figura 6.

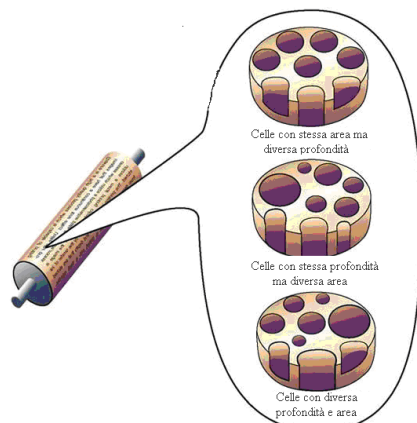


Figura 6. Stampa rotocalco: diversi tipi di celle.

La possibilità di effettuare lavorazioni veloci (velocità di rotazione del cilindro dell'ordine di diverse centinaia di m/min) su substrati flessibili in forma di rullo e di alta qualità (poche decine di micron di risoluzione e di tolleranza di registrazione) costituisce il principale vantaggio di questo processo di stampa mediante il quale è possibile realizzare strati con spessore di 0.05-5 μm impiegando inchiostri con viscosità 1-100 cp. Inoltre con tale tecnologia è possibile effettuare stampe in continuo su substrati singoli o a forma di nastro (tecnologia roll-to-roll) anche in serie ad altri trattamenti come ad esempio, pulizia del substrato, trattamento termico e incapsulamento. L'immagine stampata sul substrato è funzione dell'incisione realizzata sul cilindro di impressione per cui una sua variazione necessita di un nuovo cilindro in genere molto costoso. In letteratura viene riportato l'impiego della gravure per la realizzazione di dispositivi elettronici organici OLED, OTFT e OPV sia su substrato flessibile singolo che su nastro (tecnologia roll-to-roll).

I principali vantaggi legati all'utilizzo della tecnologia gravure sono la possibilità di ottenere elevati volumi di produzione, possibilità di realizzare strati di basso spessore (inferiori al micron), possibilità di utilizzare inchiostri a bassa viscosità, elevata compatibilità con inchiostri polimerici e con solventi aggressivi. Alcune limitazioni all'uso di tale tecnica sono la necessità di utilizzare substrati a bassissima rugosità e l'elevata pressione tra rullo e substrato. [6-7]

2.2 La stampa flessografica

La flessografia è un metodo di stampa rotativa diretta che usa lastre-matrici resilienti a rilievo di gomma o di materiali foto polimerici detti clichè. Nel sistema di stampa flessografico l'inchiostro è trasportato dal calamaio con un rullo inchiostatore detto anilox. L'inchiostro di consistenza liquida si stacca dalle cavità delle cellette dell'anilox e "bagna" la superficie del cliché che ha una tensione superficiale superiore a quella dell'anilox stesso. Analogamente, al passaggio del cliché sulla superficie del supporto da stampare, lo strato di inchiostro si stacca dal cliché per bagnare il substrato che a sua volta avrà una tensione superficiale superiore a quella del materiale foto polimerico di cui è composto il cliché. Variando la

pressione di contatto tra clichè e supporto è possibile stampare su diversi tipi di materiali. Il rullo anilox si può caricare di inchiostro con due differenti sistemi: per mezzo di un calamaio pieno di inchiostro liquido mentre una lama (racla) toglie l'eccesso dalla superficie del rullo, oppure mediante un rullo gommato che pesca l'inchiostro da una bacinella e lo distribuisce sul rullo anilox con il quale è a contatto girando ad una velocità inferiore, figura 7.



Figura 7. Stampa per flessografia: schema di principio.

Le principali limitazioni legate a questo tipo di tecnologia sono legate alla bassa risoluzione ottenibile a causa della morbidezza del rullo di gomma a contatto con il substrato e alla scarsa compatibilità dei solventi contenuti negli inchiostri con il rullo di gomma, che possono determinare una limitata qualità di stampa ai bordi dell'immagine stampata.

La tecnica flessografica ha il vantaggio di essere un processo a basso costo, di impiegare inchiostri ad asciugatura rapida, alta velocità di stampa, possibilità di stampare su diversi tipi di materiali più o meno assorbenti. Inoltre, i costi d'investimento e i costi operativi dei sistemi flessografici sono inferiori rispetto a quelli della tecnologia gravure.

Mediante questa tecnologia si ottengono spessori dei film di 0.1-2 μm impiegando inchiostri con viscosità 1-50 cp. [7]

2.3 La stampa serigrafica

La stampa serigrafica o screen printing è una tecnica ampiamente diffusa nel campo delle arti grafiche, nell'industria ceramica, per la stampa su indumenti e nel campo elettronico dove viene utilizzata per la realizzazione di dispositivi e circuiti stampati.

Per la stampa serigrafica sono utilizzati inchiostri, generalmente in forma di pasta, costituiti da una fase liquida e una fase solida: la fase liquida ha importanza durante il processo di stampa, mentre la fase solida controlla lo spessore del film stampato al termine del trattamento di eliminazione della fase liquida..

Il principio di funzionamento della tecnica serigrafica è illustrato in figura 8.

Gli elementi fondamentali consistono in una racla in movimento rispetto ad uno schermo sostenuto da un telaio sotto il quale viene posto il substrato su cui si vuole stampare.

Lo schermo è in generale una tela flessibile ed elastica realizzata in modo da permettere il passaggio dell'inchiostro solo attraverso alcune zone, in funzione della geometria di stampa che si vuole ottenere.

La tela è vincolata ai bordi di un telaio con una determinata tensione in funzione del materiale di cui è composta, potendo essere costituita da fili intrecciati di acciaio o polistirene. A una certa distanza (snap-off) al di sotto della tela viene posto l'oggetto sul quale si vuole riprodurre l'immagine. Superiormente alla tela si trova una racla, anch'essa dotata di una certa flessibilità, che preme contro lo schermo e può muoversi lungo di esso. Sullo schermo anteriormente alla racla è disposta una certa quantità d'inchiostro.

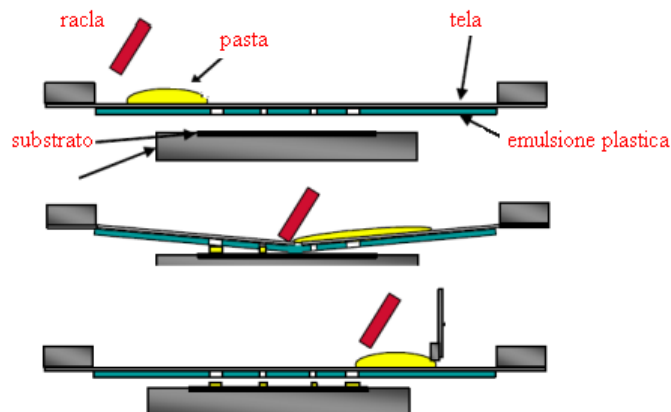


Figura 8. Rappresentazione delle operazioni di stampa serigrafica

Dopo aver posto il supporto su cui stampare, la racla viene premuta contro lo schermo che a causa della sua flessibilità viene a contatto con l'oggetto. La racla viene poi fatta traslare parallelamente allo schermo, trascinando nel suo moto la quantità d'inchiostro che si trova sullo schermo. Quando l'inchiostro, sospinto dalla racla, trova una zona permeabile, viene a contatto con l'oggetto sottostante, e rimane depositato su di esso in quantità pari allo spessore dello schermo.

Terminata la corsa, la racla viene sollevata e lo schermo assume la sua configurazione a riposo.

Come detto lo schermo serigrafico è generalmente costituito da una tela di fili intrecciati secondo quanto mostrato in figura 9 e presenta delle zone attraverso cui è possibile il passaggio dell'inchiostro. In funzione del diametro dei fili e della loro disposizione le zone di passaggio dell'inchiostro possono essere più o meno fitte in funzione del dettaglio che si intende dare al disegno da stampare.



Figura 9. Tessuto del telaio serigrafico

I telai sono realizzati con un processo in cui la tela viene prima cosparsa con una emulsione gelatinosa fotosensibile e successivamente è sottoposta a una sorgente luminosa in modo da far solidificare l'emulsione. Al termine della solidificazione la tela viene lavata con un getto d'acqua tiepida a pressione con l'obiettivo di rimuovere l'emulsione gelatinosa dalle zone che, precedentemente oscurate, non hanno ricevuto luce, e che coincidono con le aree dell'immagine da riprodurre.

La racla è costituita generalmente da materiale flessibile (polimerico) sostenuto da un supporto rigido. L'estremità della racla è a contatto con lo schermo con una forza (pressione di racla) ed un angolo (angolo di racla) in funzione delle caratteristiche di stampa desiderate.

Le tecniche serigrafiche utilizzate possono essere di due tipi:

- Serigrafia piana: la racla si sposta (manualmente o meccanicamente) sullo schermo piano e fisso.
- Serigrafia rotativa: viene impiegato uno schermo cilindrico rotante anziché piano. All'interno dello schermo è disposta la racla fissa e il dispositivo di alimentazione dell'inchiostro.

La serigrafia rotativa può essere implementata all'interno di un processo R2R.

Mediante stampa serigrafica è possibile ottenere film su un'ampia tipologia di substrati (rigidi, fissi, curvi) con bassi costi di attrezzature e materiali, ridotta complessità del processo e dell'attrezzatura, utilizzando sistemi anche completamente manuali in applicazioni che non richiedono elevate risoluzioni.

Mediante questa tecnologia si ottengono spessori dei film di 1-30 μm impiegando inchiostri con viscosità 50-5000 cp. [7-8]

2.4 Inchiostri per stampa

La stampa su substrati plastici e rigidi pone vari problemi in quanto occorre formulare inchiostri in grado di aderire alle superfici lisce e impenetrabili per cui spesso è necessario effettuare un pretrattamento delle superfici mediante attacchi chimici o tecniche al plasma per migliorarne l'adesione. Oltre alle proprietà di adesione e coesione, si richiede spesso che l'inchiostro sia flessibile, che asciughi rapidamente, sia resistente in un dato intervallo di temperatura e soprattutto che non contenga componenti in grado di migrare attraverso il substrato o lo strato stampato in precedenza nel caso di più stampe sovrapposte di materiali diversi.

La composizione degli inchiostri per la stampa differisce in funzione della tecnica di stampa utilizzata. Il contenuto secco degli inchiostri rotocalcografici (espresso come percentuale di sostanze solide presenti nella dispersione) varia indicativamente dal 21 al 54%, quello degli inchiostri flessografici va dal 22 al 59%. Nella stampa rotocalco e serigrafica si ha passaggio diretto dell'inchiostro sul rullo inciso che è a contatto con il substrato, in flessografia il trasferimento dell'inchiostro al substrato avviene in due passaggi e ciò comporta l'esigenza di una maggiore percentuale di residuo secco. Altra fondamentale differenza tra gli inchiostri rotocalcografici o serigrafici e flessografici, è costituita dai sistemi-solvente utilizzabili nei due casi. La scelta dei solventi dipende fondamentalmente dalle loro caratteristiche intrinseche, come la capacità di solubilizzare gli elementi funzionali e la loro rapidità d'evaporazione.

Inoltre, nel caso di più stampe sovrapposte bisogna tenere conto della compatibilità di un solvente con lo strato stampato in precedenza in modo da non alterarne le caratteristiche.

Le norme che limitano l'emissione di inquinanti nell'atmosfera hanno portato ad analizzare la possibilità dell'utilizzo di inchiostri all'acqua o miscele acqua-alcoli. Però in caso di elevate velocità di stampa l'utilizzo di un solvente a lenta evaporazione come l'acqua è più complicato. [6-8]

3 Sistemi di stampa in dotazione ai laboratori di Portici

3.1 Apparecchiatura IGT modello G1-5 per stampa rotocalco

L'apparecchiatura è fornita di un cilindro di rame su cui sono incise cellette di diversa profondità che permette il trasferimento dell'inchiostro per decalcomania, dal rullo direttamente sul supporto da stampare.

In figura 10 viene mostrata la stampante rotocalco installata nei laboratori UTP-NANO dell'ENEA di Portici



Figura 10. Apparecchiatura di stampa rotocalco (gravure printing)

Tale stampante permette di realizzare stampe su substrati di larghezza di circa 50 mm e lunghezza di circa 140mm, con velocità di stampa regolabile nell'intervallo 0.2-1.0 m/s aggiustabili in 5 passi, una pressione di stampa che varia dai 100 ai 1000N. Grazie alle sue dimensioni ridotte, consente l'utilizzo di bassi quantitativi di materiale rappresentando un ottimo strumento per il test di inchiostri funzionali per la realizzazione di dispositivi da impiegare nell'elettronica organica.

La macchina è costituita da un'unità di stampa con un cilindro di impressione. Il substrato viene posto sulla guida, tra il cilindro di impressione e il cilindro di stampa. La pressione di stampa viene applicata tra il cilindro di stampa e il substrato, mentre una lama permette la distribuzione dell'inchiostro sul cilindro di stampa. L'inchiostro viene rilasciato sul rullo e stampato sul substrato.

I parametri che è possibile variare in funzione della qualità della stampa che si vuole ottenere sono la velocità di rotazione del rullo (e quindi del substrato), la viscosità dell'inchiostro e la pressione di stampa.

3.2 Apparecchiatura RK modello FLEXIPROOF 100 UV per stampa flessografica

L'apparecchiatura, figura 11, permette di effettuare test di stampa flessografica su substrati flessibili impiegando inchiostri di opportuna viscosità sia a base d'acqua che a base di solventi organici. La velocità di stampa può essere regolata da 20 a 99 m/min in funzione del tipo di lavorazione da effettuare. L'area di stampa è di circa 75 × 240 mm.



Figura 11. Apparecchiatura di stampa flessografica.

L'apparecchiatura è fornita, inoltre, anche di una lampada UV da 200 W/cm e lunghezza d'onda 310 nm per il curing dell'inchiostro. Tale caratteristica risulta fondamentale quando si adoperano inchiostri reticolati. Il processo di reticolazione consiste in una reazione che crea legami tra le diverse catene polimeriche a livello di gruppi funzionali reattivi. Se il processo di reticolazione viene effettuato in modo corretto, i polimeri reticolati risultano totalmente o parzialmente insolubili ai solventi. Il polimero, quindi, fa effetto barriera permettendo la deposizione da soluzione di strati successivi.

3.3 *Apparecchiatura RK modello KP100 per stampa rotocalco e flessografica Inchiostri per stampa*

E' stata installata anche una macchina di test costituita da un sistema integrato KPP FLEXO & GRAVURE SYSTEM sia flessografico che rotocalco strutturato in modo da utilizzare, per il trasferimento del materiale sul substrato, piastre piane incise invece dei tradizionali cilindri utilizzati dalle macchine precedenti.

In figura 12 viene riportata l'immagine della macchina di stampa integrata.

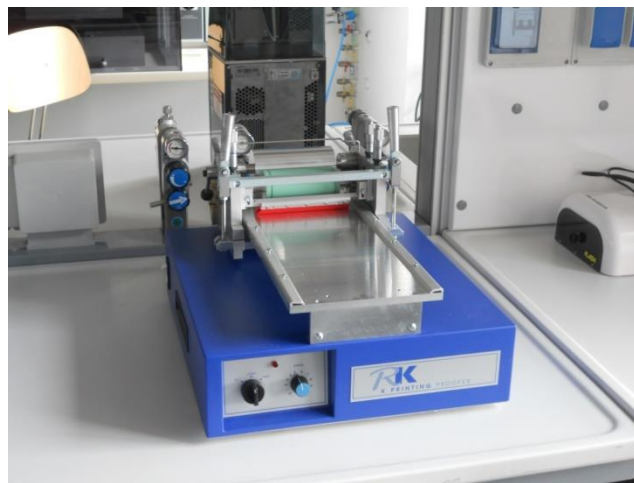


Figura 12. Apparecchiatura di stampa integrata rotocalco e flessografica.

La differenza fondamentale di questo tipo di apparecchiatura rispetto alle precedenti consiste nell'avere una piastra incisa invece che un rullo. L'inchiostro viene trasferito dalla lastra di stampa incisa direttamente sul substrato che è montato su un rullo di impressione in gomma. Mediante la regolazione micrometrica della racla e del rullo è possibile ottenere una buona ripetibilità per la stampa di layer sovrapposti.

Le modalità operative della macchina rendono possibili stampe esclusivamente su substrati flessibili.

3.4 *Apparecchiatura AUREL mod. VS1520A HIC per stampa serigrafica*

L'apparecchiatura AUREL Mod. VS1520A, figura 13, è una macchina per la stampa serigrafica di alta precisione su substrati rigidi e flessibili. Il controllo della stampa, gestito totalmente tramite un personal computer permette la memorizzazione dei programmi e di tutti i parametri di serigrafia quali la programmazione della velocità e della corsa della racla, della velocità e posizione del telaio (di dimensioni max 540x540 mm²), la movimentazione degli assi X-Y-Theta del piano di lavoro con una risoluzione di 1µm. E' dotata di testa a doppia racla per la stampa in due direzioni, di cappa di protezione e sicurezza e di un sistema di visione con singola camera mobile e programmabile.



Figura 13. Apparecchiatura di stampa serigrafica

Per la stampa su substrati flessibili utilizza una tavola porosa metallica 200x200 mm² e una pompa a vuoto tipo Venturi per il fissaggio del substrato sulla tavola.

La macchina, incluso la zona di caricamento del substrato, è protetta rispetto all'ambiente esterno con possibilità estrazione di eventuali vapori e/o flussaggio continuo di gas inerte.

4 Scelta della tecnica di stampa utilizzata per la realizzazione di dispositivi termoelettrici

La tabella 1 riporta le caratteristiche principali delle tecniche industriali di stampa maggiormente utilizzate. Tra queste, sono sottolineate quelle disponibili presso i laboratori ENEA-Nano di Portici.

Tabella 1. Caratteristiche essenziali delle principali tecniche di stampa industriali.

Tecnica di stampa	Velocità di stampa (m/min)	Viscosità inchiostro (cP)	Spessore film stampato (μm)	Risoluzione (μm)
<u>Rotocalco</u>	150-400	1-100	0,05-5	< 5
<u>Flessografia</u>	150-500	1-50	0,1-2	20
Offset	100-300	10-1000	0,05-1	10
<u>Inkjet</u>	100-300	1-20	0,02-1	20
<u>Serigrafia</u>	10-100	50-5000	1-30	30

E' stata effettuata un'indagine dello stato dell'arte riguardo la possibilità di realizzare dispositivi termoelettrici mediante tecniche stampa.[9-10-11-12-13] Sono state anche analizzate le possibili architetture alternative di dispositivo compatibili con le varie tecniche di stampa e valutati i risultati ottenuti sia in termini di performance dei dispositivi sia di economicità e semplicità dei processi impiegati per la loro realizzazione.

Data la bassa efficienza di trasferimento di energia termica in energia elettrica, per poter ottenere dispositivi termoelettrici più efficienti è necessario collegare elettricamente più dispositivi in serie. Quindi, è necessario pensare ad un processo di stampa che riduca i costi pur premettendo la lavorazione di grandi aree.

In base alle specifiche caratteristiche delle diverse tecniche presentate, la stampa serigrafica e quella rotocalco sono le più idonee, in termini di qualità, economicità e capacità industriale, per la realizzazione di microgeneratori termoelettrici a basso costo. Infatti, sono ampiamente diffuse in industria nei settori della grafica, del packaging, delle arti nella ceramica, nella stampa su indumenti e nel campo elettronico dove sono utilizzate per la realizzazione di dispositivi e circuiti elettronici anche su substrati flessibili. Come mostrato dalla tabella sono capaci di combinare un'alta qualità di stampa (in termini di definizione e registro) con elevate velocità di produzione e su larga area. Tra le due tecniche, la serigrafia presenta un costo ancora minore e offre la possibilità, di controllare e realizzare spessori di film in un range più ampio fino a decine di μm , anche su substrati curvi. Inoltre la serigrafia può essere implementata all'interno di un processo R2R.

Ovviamente la stampa serigrafica di materiali termoelettrici non è privo di criticità.

Ottenere un film stampato per serigrafia con spessore, uniformità e risoluzione necessarie al corretto funzionamento dei dispositivi termoelettrici non è semplice. Poiché gli spessori richiesti dovranno essere alcuni micron o superiori, l'inchiostro deve avere viscosità sufficientemente elevate con conseguenti tempi di asciugatura maggiori e rendendo tutto il processo più lungo e quindi meno economico. Inoltre elevati spessori rendono difficile il controllo della morfologia dello strato stampato potendosi verificare delaminazioni e cracking all'interno del film, specialmente se si utilizzano substrati flessibili.

Inoltre cura e attenzione deve essere posta nella progettazione del telaio di stampa, dimensione dei fili e loro distanza, in quanto può verificarsi la riproduzione del negativo della struttura a maglie del telaio sulla superficie di stampa con un aumento significativo della rugosità superficiale e deterioramento delle proprietà elettriche.

Un altro problema potrebbe sorgere quando, utilizzando solventi volatili, in seguito all'esposizione all'aria del sistema di stampa per parecchie ore, può verificarsi l'accumulo di inchiostro secco sullo schermo del telaio con conseguente deterioramento della risoluzione del disegno stampato. Ciò è evitabile utilizzando inchiostri con tensione di vapore abbastanza bassa.

Infine, al termine del processo di stampa serigrafica, per poter ottenere strati funzionali c'è bisogno di sottoporre questi a processi di ricottura a temperature che non possono essere superiori a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ nel caso in cui si usano substrati polimerici flessibili.

5 Lay-out per la realizzazione di dispositivi termoelettrici

L'obiettivo è di realizzare dispositivi termoelettrici mediante stampa serigrafica, cioè un processo in cui il materiale termoelettrico, organico o inorganico, deve essere disponibile in forma di inchiostro con valori di viscosità funzionali alla particolare tecnologia di stampa. Ciò impone che dispositivi devono avere una struttura a sviluppo "planare" che prevede un'altezza degli strati di materiale inferiore a quella "verticale" e dell'ordine di alcune decine di micron. La geometria di una singola giunzione sarà quindi del tipo già indicato nel paragrafo 1 e che qui si ripropone in figura 14.

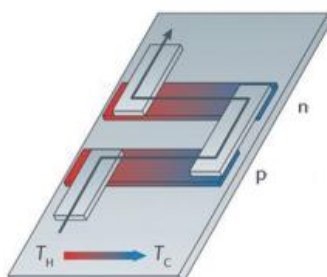


Figura 14. Geometria di una giunzione termoelettrica planare

I laboratori PROMAS_NANO di Portici dispongono di una macchina di stampa serigrafica in cui l'area di stampa è di circa 20 cm x 20 cm . In base all'esperienza acquisita durante le precedenti attività di stampa, che hanno riguardato l'ottimizzazione dell'uniformità e della risoluzione degli strati stampati ottenuti variando spessore, geometria e dimensioni delle aree, è stata fatta una prima ipotesi circa le dimensioni della singola cella del generatore e del numero di celle che lo costituiranno secondo quanto mostrato nella figura 15: [9-12]

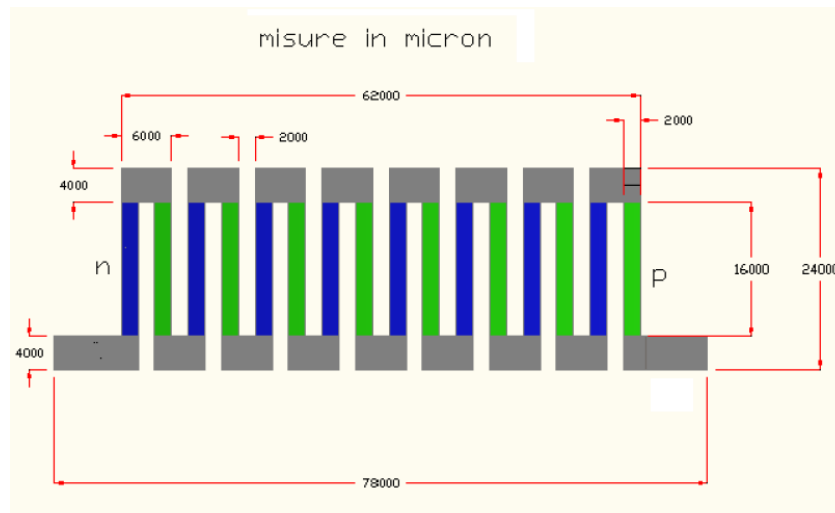


Figura 15. Dimensioni del generatore termoelettrico da realizzare composto da 8 celle in serie.

Il vantaggio di tale disegno risiede nella possibilità di poter eventualmente aumentare il numero di termocoppie del generatore finale mettendo in serie due o più moduli stampati in successione, compatibilmente con il sistema predisposto per la caratterizzazione del dispositivo. Con opportuni adattamenti durante il processo di stampa è anche possibile ottenere stampe con un numero di celle inferiori. Saranno progettati e realizzati diversi telai di stampa dedicati al particolare materiale (organico o inorganico) da stampare secondo la geometria descritta. Nel corso dello studio, se necessario, sarà sempre possibile variare le dimensioni e la geometria dei componenti del dispositivo e mediante progetto dei relativi telai serigrafici.

La maggior parte dei polimeri coniugati sono generalmente di tipo p e quindi risulta più difficile utilizzare un polimero di tipo n per ottenere coefficienti Seebeck opposti in modo da evitare accumulo di carica in un sistema di connessioni in serie. Per ovviare a tale inconveniente e realizzare dispositivi utilizzando un solo materiale polimerico termoelettrico può essere utilizzata la struttura indicata in figura 16 costituita da una serie argento-polimero-argento in cui l'elettrodo superiore della giunzione è collegato con l'elettrodo inferiore adiacente in modo da indurre trasporto di carica senza accumulo di carica. [11-13]

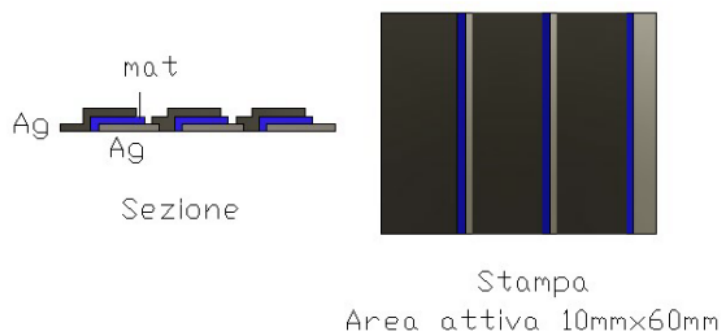


Figura 16. Struttura alternativa di dispositivo termoelettrico con un solo semiconduttore di tipo p.

Anche tale struttura può essere realizzata mediante stampa serigrafica progettando opportunamente i telai di stampa necessari.

6 Caratterizzazione di dispositivi termoelettrici organici

Come descritto i dispositivi termoelettrici organici avendo un'architettura bidimensionale a film sottile dovranno essere caratterizzati con sistemi di misura differenti rispetto a quelli normalmente utilizzati per i dispositivi tradizionali ad architettura tridimensionale.

Un sistema per la caratterizzazione del comportamento elettrico dei dispositivi termoelettrici deve essere in grado di fissare due riferimenti di temperatura costanti nel tempo e indipendenti dalle condizioni di carico che, una volta esauriti i transitori di temperatura, portano il sistema da uno stato termico stazionario all'altro. In questo modo è possibile caratterizzare elettricamente un TEG in condizioni termiche precise e stabili.

I due riferimenti possono essere realizzati mediante due piastre, la prima viene riscaldata per effetto Joule e la seconda è mantenuta a temperatura inferiore rispetto alla prima mediante un modulo termoelettrico commerciale nella modalità di funzionamento come elemento raffreddante (cella Peltier). Mediante un sistema di controllo costituito da sensori di temperatura, un microcontrollore e un opportuno software vengono pilotati gli elementi termici, in modo da ottenere la stabilità temporale della temperatura che si vuole mantenere ai due estremi del dispositivo.

La figura 17 mostra lo schema a blocchi dell'intero sistema di caratterizzazione.

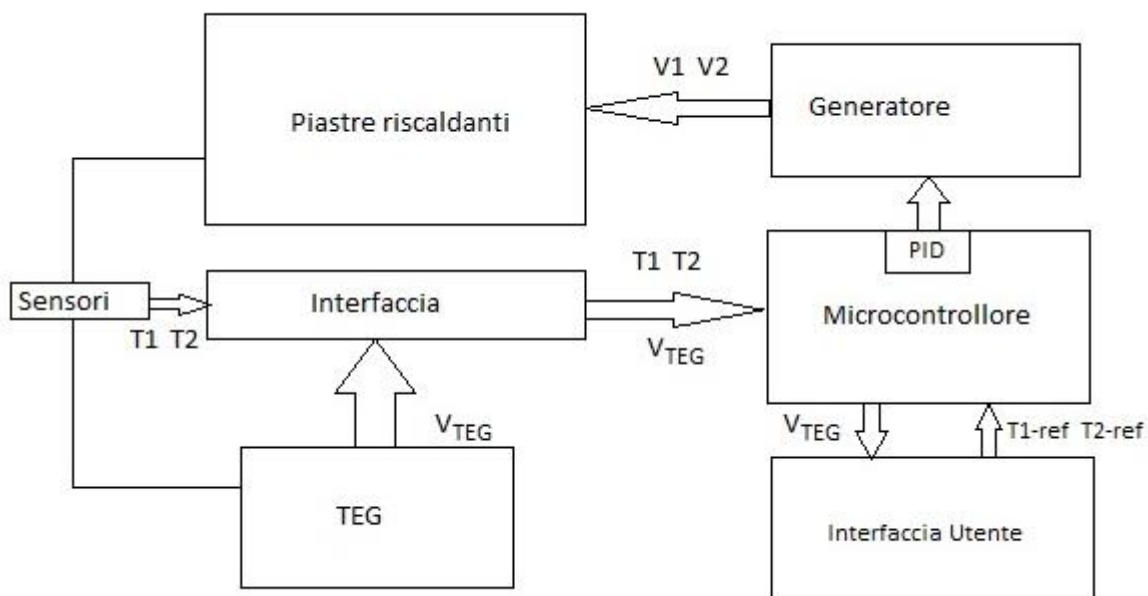


Figura 17. Schema di principio a blocchi del sistema di controllo: il microcontrollore, in funzione della temperature delle piastre rilevata dai sensori e delle temperature di riferimento impostate per il lato caldo e il lato freddo del dispositivo TEG, comanda un generatore di tensione che provvede ad alimentare i riscaldatori e la cella di Peltier.

È importante, per realizzare un sistema di caratterizzazione affidabile, stabilire quali siano le criticità del sistema che si vuole realizzare. Gli elementi chiave che andranno a definire la qualità del sistema di misura descritto sono i meccanismi con cui si realizzano gli scambi termici col TEG e il loro tipo di regolazione.

Un altro aspetto importante è l'approccio modulare nella progettazione del sistema che è visto come un insieme di singoli blocchi funzionali ognuno dedicato ad una particolare operazione. Tale approccio è conveniente nell'ottica di una possibile modifica dei requisiti del sistema, sia in sede di progettazione che per applicazioni future, oltre che per contenimento delle spese di realizzazione. Nel caso specifico il sistema di caratterizzazione sarà realizzato per operare a temperature del lato caldo fino a 200°C; se per esempio si rendesse necessario studiare il comportamento dei dispositivi a temperature del lato caldo superiori ai 200°C sarà sufficiente sostituire il banco di resistenze di riscaldamento ed il generatore che lo pilota con elementi in grado di fornire potenza termica maggiore. Il resto del sistema potrà continuare ad essere implementato con operazioni minime di adattamento.

Una realizzazione del sistema di caratterizzazione sopra descritto, potrebbe essere quella riportata nella figura 17 così come segue:

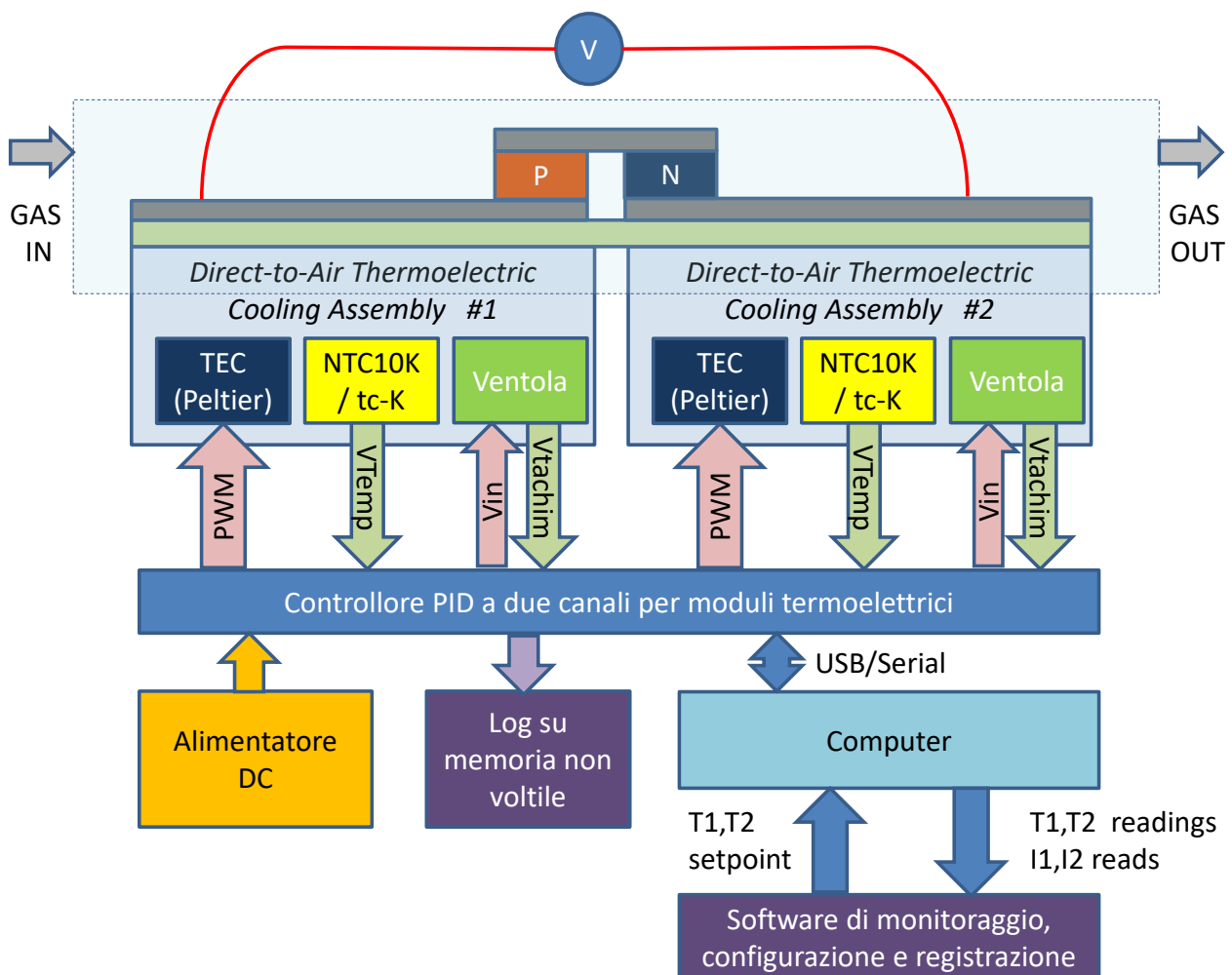
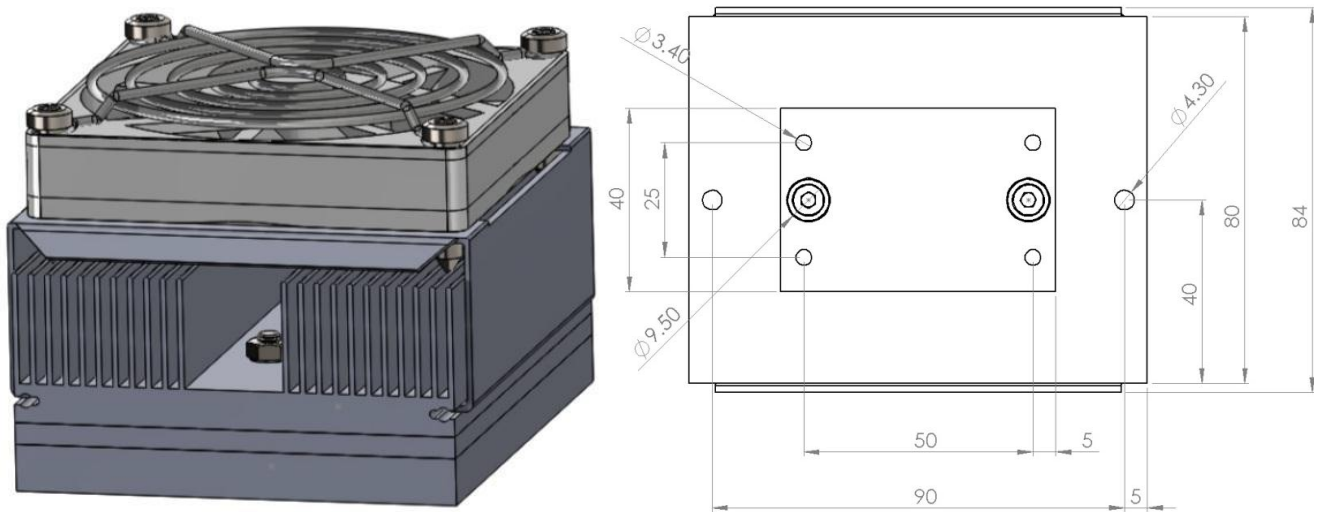


Figura 17. Schema a blocchi del sistema di caratterizzazione ipotizzato per la caratterizzazione di

Nella figura 17, un controllore PID a microprocessore è collegato a due raffreddatori/riscaldatori termoelettrici di tipo "Direct-to-Air". In dettaglio, ogni raffreddatore sarà costituito da una cella Peltier alimentata dal PID, un sensore di temperatura che potrebbe essere un resistore NTC o una termocoppia K, un pacco alettato raffreddato da una ventola tachimetrica e un dissipatore.

A titolo di esempio, si riporta in figura 18 lo schema di un modulo commerciale Adaptive DT-AR-034-12 Direct-to-Air.



(A)

(B)

Figura 18. (A) Vista d'insieme del modulo termoelettrico Adaptive DT-AR-034-12 Direct-to-Air, (B) vista in pianta

I due moduli termoelettrici saranno alimentati in modo indipendente cosicché una delle due superfici dissipative possa scaldare un'estremità del campione e l'altra possa raffreddare. Le due superfici dissipative sono alloggiare in una camera sulla quale sono previsti due connettori per ingresso ed uscita di gas in modo tale che la camera possa essere saturata con gas inerte (tipicamente azoto) con flusso a perdere. In questo modo il campione di TEG potrà essere misurato in atmosfera a basso contenuto di ossigeno e umidità. La camera di test sarà anche fornita di due passanti elettrici biassiali connessi a delle punte di misura dotate di micromanipolatore, munite di base magnetica e sonde tipo "Test-Pogo pin" a molla oppure di trefoli in rame connessi ai pad del generatore mediante pasta d'argento. Queste parti elettriche non sono raffigurate nello schema.

Il controllore è basato su sistema a microprocessore e deve essere interfacciato ad un computer e dotato di opportuno software di comunicazione, registrazione e rappresentazione dei dati.

Considerate le dimensioni dei dissipatori e dei corpi alettati dei moduli termoelettrici commerciali (vedi fig. 18 B), il layout planare dell'array termoelettrico di figura 14 potrebbe non consente di tenere il giunto caldo e il giunto freddo del TEG contemporaneamente a contatto dei due dissipatori a causa delle proprie dimensioni geometriche. E' infatti noto dalla fig. 14 che giunto caldo e giunto freddo distano tra loro 16mm mentre la distanza minima tra i bordi dei dissipatori di figura 18 è 44 mm (vedi fig. 19).

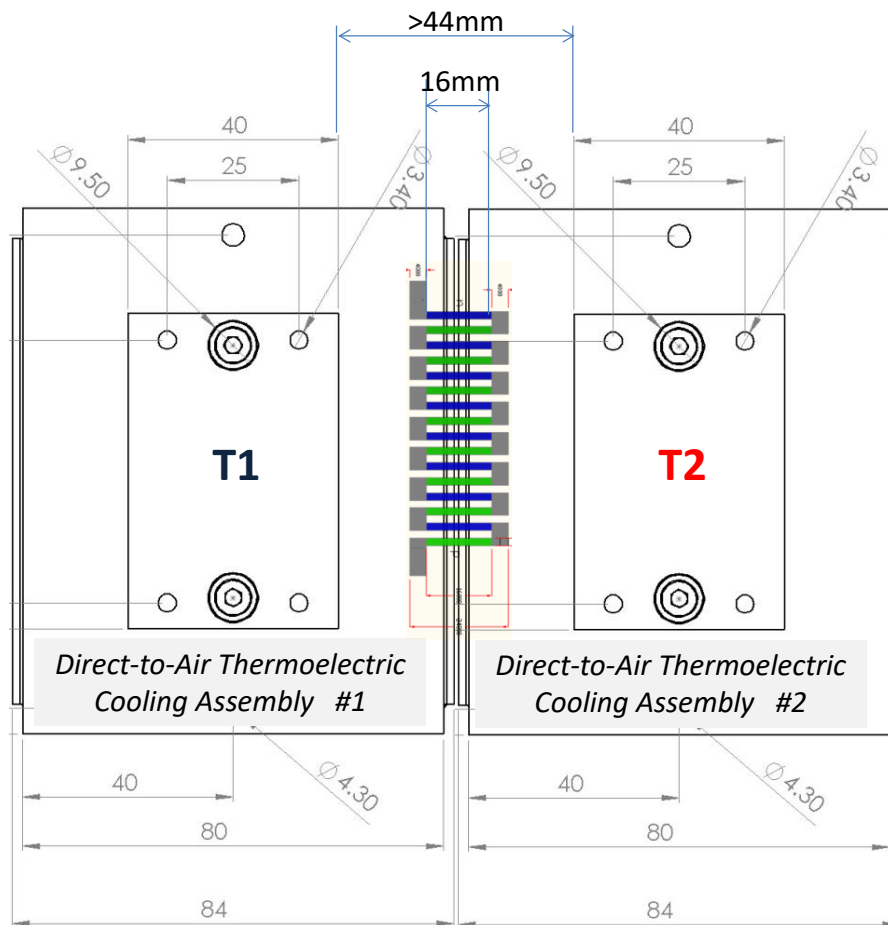


Figura 19. Vista dei due moduli termoelettrici affiancati e della distanza minima in configurazione planare. L'immagine mostra che non è possibile applicare questa soluzione senza modifiche

Le possibili soluzioni a queste problematiche possono essere:

1. Progettare e realizzare un modulo termoelettrico con dissipatori molto vicini tra loro
2. Disporre i dissipatori perpendicolarmente al substrato (vedi figura 20).

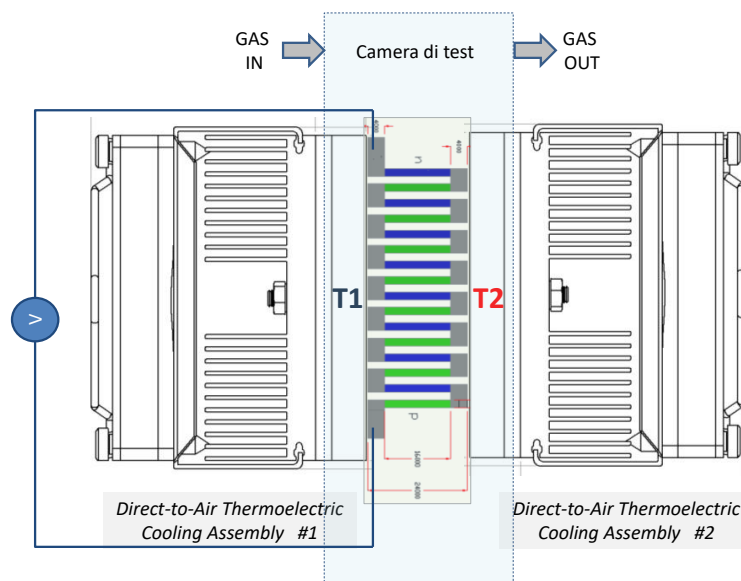


Figura 20: setup sperimentale con moduli termoelettrici disposti perpendicolarmente al substrato del TEG.

Il setup consente, attraverso un multimetro disposto esternamente, di misurare il coefficiente S_i Seebeck come rapporto tra la tensione ai capi del generatore e la differenza di temperatura applicata.

7 Conclusioni

I dispositivi termoelettrici ad oggi impiegati utilizzano materiali non facilmente smaltibili a fine vita e metodi di fabbricazione basati su processi complicati e costosi. Tuttavia, le loro particolari caratteristiche di funzionamento li rendono potenzialmente compatibili con i convenzionali processi di stampa per la loro fabbricazione in forma di film sottili. La possibilità di realizzare su larga scala e a basso costo generatori termoelettrici elementari attraverso la stampa può promuoverne la diffusione in ogni ambiente ove sia presente dissipazione di calore, fornendo una fonte di energia sostenibile, conveniente ed ecologica.

Sulla base delle specifiche caratteristiche delle principali tecniche convenzionali di stampa, è stata quindi identificata, nella serigrafia, la tecnica di stampa ritenuta più idonea in termini di qualità dei film stampati, spessori realizzabili, economicità e capacità industriale, per la potenziale realizzazione di generatori termoelettrici a basso costo.

Inoltre, a partire dalla conoscenza dei principi di funzionamento dei generatori termoelettrici, sono state definite l'architettura e le specifiche generali dei dispositivi termoelettrici da provare a realizzare tramite processi di stampa serigrafica.

Infine una volta progettato nei suoi blocchi funzionali un sistema di caratterizzazione delle proprietà elettriche dei dispositivi TEG che saranno realizzati secondo le architetture definite è stato descritto lo schema di principio di una soluzione per caratterizzare i generatori termoelettrici nel progetto.

8 Riferimenti bibliografici

1. D. Beretta, N. Neophytou, J. M. Hodges, M. G. Kanatzidis, D. Narducci, M. M. Gonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, W. Tremel, A. Zevalkink, A. I. Hofmann, C. Müller, B. Döring, M. Campoy-Quiles, M. Caironi, "Thermoelectrics: From history, a window to the future", *Materials Science & Engineering*, R 138 (2019), 210–255
2. A. Zevalkink, D. M Smiadak, J. L. Blackburn, A. J. Ferguson, M. L. Chabinyk, O. Delaire, J. Wang, J. Martin, L. T. Schelhas, T. D. Sparks, S D. Kang, M T. Dylla, G. J Snyder, B R. Ortiz, E. S. Toberer, "A practical field guide to thermoelectrics: Fundamentals, synthesis, and Characterization", *Appl. Phys. Rev.*, 5(2018), 021303
3. M. H. Elsheikh, D. A. Shnawah, M. Mohamad, M. F. M. Sabri, S. B. M. Said, M. H. Hassan, M. B. A. Bashir, "A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30 (2014), 337-355
4. D. Beretta, A Perego, G. Lanzani, M.Caironi, "Organic flexible thermoelectric generators: from modeling, a roadmap toward applications", *Sustainable Energy Fuels*, 1 (2017), 174-190
5. E. W. Zaia, Madelein P. Gornon, P. Yuan, J. Urban, "Progress and Perepective: Soft Thermoelectric Materials for Wearable and Internet-of Things Applications", *Adv. Electron Mater*, 5 (2019)
6. R. Schneider, P. Losio, F. Nüesch, J. Heier, "Gravure printed Ag/conductive polymer electrodes and simulation of their electrical properties. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology", 103 (2019), 3901–3912
7. Frederik C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009), 394–412
8. Khan, S., Lorenzelli, L., an d Dahiya, R. Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: a review", *IEEE Sensors Journal*,15 (2015), 3164-3185
9. Z. Cao, E. Koukharenko, R.N. Torah, J. Tudor and S.P. Beeby "Flexible screen printed thick film thermoelectric generator with reduced material resistivity", *Journal of Physics, Conference Series* 557, (Nov 2014), 12-16
10. K. Ankireddy, A. K. Menon, B. Iezzi, S. K. Yee, M. D. Losego & J. S. Jur J , "Electrical conductivity, Thermal Behavior, and Seebeck Coefficient of conductive films for Printed Thermoelectric Energy Harvesting Systems" *Journal of Electronic Materials*, 45(2016), 5561–5569
11. Michael Orrill, Saniya LeBlanc, "Printed thermoelectric materials and devices: Fabrication techniques, advantages, and challenges", *Appl Polym Sci.*, (2016), DOI:10.1002/APP.44256
12. H Andersson, P. Šuly, G Thungström, M. Engholm, R. Zhang, J. Mašlík and H. Olin J. "PEDOT: PSS Thermoelectric Generators Printed on Paper Substrates " *Journal of Low Power Electronics and Applications*, (2019), 9-14

13. R. R. Søndergaard, M. Hösel, N. Espinosa, M. Jørgensen, F. C. Krebs “Practical evaluation of organic polymer thermoelectrics by large-area R2R processing on flexible substrates”, Energy Science and Engineering, 1 (2013), 81-88