



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월11일

(11) 등록번호 10-2452121

(24) 등록일자 2022년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 35/32 (2021.01) H01L 35/04 (2006.01)

H01L 35/18 (2006.01) H01L 35/20 (2006.01)

H01L 35/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 35/32 (2013.01)

H01L 35/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0012302

(22) 출원일자 2021년01월28일

심사청구일자 2021년01월28일

(65) 공개번호 10-2022-0109068

(43) 공개일자 2022년08월04일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130057848 A

(73) 특허권자

국방과학연구소

대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160 (수남동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이우영

서울특별시 마포구 월드컵북로30길 9-22(성산동, 성산월드타운대림아파트), 102-1404

김정민

서울특별시 서대문구 연세로 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 박세웅

(54) 발명의 명칭 합금기반 n형 열전 나노와이어 및 이의 제조방법

## (57) 요약

본 발명은 합금기반 n-형 열전 나노와이어에 관한 것으로, 상세하게, 본 발명에 따른 n-형 열전 나노와이어는 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어이며, 하기 식 1 및 식 2를 만족한다.

(식 1)

$$1 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1} \leq EC \leq 1 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$$

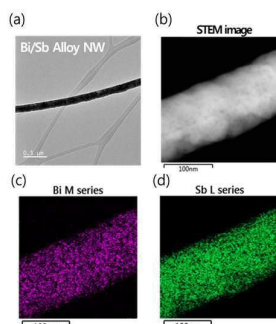
(식 1에서 EC는 상기 2원계 합금 나노와이어의 전기전도도(electrical conductivity,  $\text{Sm}^{-1}$ )이다)

(식 2)

$$Z \leq -110 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$$

(식 2에서 S는 2원계 상기 2원계 합금 나노와이어의 제벡 계수(Seebeck Coefficient,  $\mu\text{VK}^{-1}$ )이다)

## 대표도



(52) CPC특허분류

*H01L 35/18* (2013.01)

*H01L 35/20* (2013.01)

*H01L 35/34* (2021.01)

(72) 발명자

**문홍재**

서울특별시 서대문구 연세로 50

**홍석균**

서울특별시 서대문구 연세로 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017111623

과제번호 UD170089GD

부처명 국방부

과제관리(전문)기관명 국방과학연구소

연구사업명 용역

연구과제명 ADD/밴드 제어 양자구조 헤테로 나노선의 열전 성능

기 여 율 50/100

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2017.12.15 ~ 2020.12.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345315582

과제번호 2019R1A6A1A11055660

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중점연구소지원사업

연구과제명 (통합Ezbaro)(후속)나노과학기술연구소(2/3,1단계)(2019.6.1~2025.2.28)

기 여 율 25/100

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415170027

과제번호 20013621

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술거점센터육성시범사업

연구과제명 [RCMS]초임계 소재 산업기술거점센터(1/3)

기 여 율 25/100

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2020.09.01 ~ 2021.02.28

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어이며, 비스무트와 안티모니의 고용상(solid solution) 또는 초격자(superlattice) 구조의 단결정체이고, 하기 식 1 및 식 2를 만족하는 합금기반 n-형 열전 나노와이어.

(식 1)

$$1 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1} \leq EC \leq 1 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$$

(식 1에서 EC는 상기 2원계 합금 나노와이어의 전기전도도(electrical conductivity,  $\text{Sm}^{-1}$ )이다)

(식 2)

$$Z \leq -120 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$$

(식 2에서 Z는 2원계 합금 나노와이어의 제벡 계수(Seebeck Coefficient,  $\mu\text{VK}^{-1}$ )이다)

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 2원계 합금에서 비스무트 : 안티모니의 원소비는 1 : 0.1 내지 0.3인 합금기반 n-형 열전 나노와이어.

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 2원계 합금 나노와이어의 길이 방향에 수직으로 나노와이어를 가로지르는 가상의 분석선에 따른, 에너지 분산 X 선 분광법을 이용한 원소별 강도 분석 결과인 라인 프로파일(line profile)이 하기 식 3을 만족하는 합금기반 n-형 열전 나노와이어.

(식 3)

$$0.9 \leq I_2/I_1 \leq 1$$

(식 3에서  $I_1$ 은 나노와이어에 위치하는 분석선을 유효 분석선으로 하고 유효 분석선의 길이를 D로 하여, 유효 분석선의 중심 내지 0.1D/2의 영역에서의 비스무스 강도를 안티모니 강도로 나눈 강도비이며,  $I_2$ 는 유효 분석선의 중심을 원점(0)으로, 0.5D/2 내지 D/2의 영역에서의 비스무스 강도를 안티모니 강도로 나눈 강도비이다)

#### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 나노와이어의 단축 직경은 50 내지 500nm인 합금기반 n-형 열전 나노와이어.

#### 청구항 6

제 1항 내지 제 2항 및 제 4항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 따른 n-형 열전 나노와이어의 제조방법으로,

- 산화물층을 갖는 기판 상에 비스무트 박막을 형성하는 단계;
- 비스무트 박막이 형성된 기판을 제1열처리하여 단결정체인 비스무트 나노와이어를 성장시키는 단계;
- 비스무트 나노와이어 표면에 안티모니를 증착하여 비스무트-안티모니 코어-셴스(sheath) 나노와이어를 제조

하는 단계; 및

d) 비스무트-안티모니 코어-셴스(sheath) 나노와이어를 제2열처리하여 비스무트와 안티모니의 고용상(solid solution) 또는 초격자(superlattice) 구조의 단결정체인 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어를 제조하는 단계;

를 포함하는 합금기반 n-형 열전 나노와이어의 제조방법.

#### 청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 기관의 열팽창 계수를 산화물층의 열팽창 계수로 나눈 비는 3 이상인 n-형 열전 나노와이어의 제조방법.

#### 청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 b) 단계의 제1열처리는 비스무트의 녹는점(°C)인  $T_m(\text{Bi})$ 를 기준으로,  $0.9$  내지  $0.95 T_m(\text{Bi})$ 에서 수행되는 n-형 열전 나노와이어의 제조방법.

#### 청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 d) 단계의 제2열처리는 하기 식 4를 만족하는 온도에서 수행되는 n-형 열전 나노와이어의 제조방법.

(식 4)

$$T_m(\text{Bi}) - 55^\circ\text{C} \leq T \leq T_m(\text{Bi}) + 40^\circ\text{C}$$

(식 4에서 T는 제2열처리 온도(°C)이며,  $T_m(\text{Bi})$ 는 비스무트의 녹는점(°C)이다)

#### 청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 d) 단계의 제2열처리는  $T_m(\text{Bi})$  보다 낮은 온도에서 수행되는 저온 열처리와  $T_m(\text{Bi})$  보다 높은 온도에서 수행되는 고온 열처리를 포함하며, 저온 열처리와 고온 열처리가 교번 수행되는 n-형 열전 나노와이어의 제조방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 합금기반 n형 열전 나노와이어 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 나노와이어라는 저차원 구조인자에 의해 전기전도도의 큰 손실 없이 열전도도의 감소가 가능하면서도 우수한 제백 계수를 갖는 n형 열전 나노와이어 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 열전 효과는 열에너지와 전기에너지를 직접적으로 상호 변환하는 현상으로, 산업 분야의 폐열 발전기 및 반도체에서 고직접 회로의 국부적인 냉각 등 다양한 분야에서 응용이 모색되고 있다.

[0003] 열전 성능 지수(figure of merit, ZT)는 제백 계수(S), 열전도도( $\kappa$ ), 전기전도도( $\sigma$ )의 함수로, 나노와이어와 같은 저차원 나노 구조물에서 열전 성능지수를 이루는 각각의 인자(S,  $\sigma$ ,  $\kappa$ )를 독립적으로 제어할 수 있다는 이론적 근거가 발표된 후, 나노 열전 소재에 많은 관심이 집중되고 있다.

[0004] 반금속(semimetallic)인 Bi(bismuth)는 금속과 비금속의 중간적 성질을 가지며 단독 혹은 합금 형태로 열전물질로 이용되고 있다. 특히, 단결정 Bi 나노와이어는 밴드 오버랩 에너지가 매우 작은 특징 때문에 나노와이어의 직경 감소에 따른 양자구속 효과(quantum confinement effect)를 통해서 반금속-반도체 전이(semimetal to

semiconductor transition) 현상으로 인한 제백계수(Seebeck coefficient)가 향상될 수 있음이 이론적으로 제시되었다. 또한, 나노와이어와 같은 저차원 나노 구조물에서는, 포논의 평균자유행로(mean free path)가 저차원 구조인자에 의해 제한을 받으나 전자의 평균자유행로는 영향을 받지 않기 때문에, 전기전도도(electrical conductivity)의 큰 손실 없이 포논 산란으로 인한 열전도도(thermal conductivity)를 줄임으로써 벌크상 열전 물질의 한계를 극복하고 열전 성능 지수(figure of merit, ZT)를 높일 수 있다.

[0005] 그러나, 나노와이어와 같은 저차원 나노 구조물의 연구는 Bi와 Te등의 칼코겐 계에 집중되어 있는 실정이나, Bi-칼코겐 합금은 나노와이어와 같은 저차원 구조화시칼코겐의 휘발성에 의해 조성 제어가 어렵고 균질한 품질의 나노와이어 생산이 어려워 상용화에 그 한계가 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2017-0026708호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 향상된 열전 특성을 갖는 비 칼코겐계 합금 나노와이어 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따른 합금기반 n형 열전 나노와이어는 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어이며, 하기 식 1 및 식 2를 만족한다.

[0009] (식 1)

$$[0010] \quad 1 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1} \leq EC \leq 1 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$$

[0011] 식 1에서 EC는 상기 2원계 합금 나노와이어의 전기전도도(electrical conductivity,  $\text{Sm}^{-1}$ )이다.

[0012] (식 2)

$$[0013] \quad Z \leq -110 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$$

[0014] 식 2에서 Z는 2원계 상기 2원계 합금 나노와이어의 제백 계수(Seebeck Coefficient,  $\mu\text{VK}^{-1}$ )이다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 합금기반 n형 열전 나노와이어에 있어, 2원계 합금에서 비스무트 : 안티모니의 원 소비는 1 : 0.1 내지 0.3일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 합금기반 n형 열전 나노와이어에 있어, 2원계 합금 나노와이어는 초격자구조(superlattice)를 가질 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 합금기반 n형 열전 나노와이어에 있어, Z는  $-110 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$  이하일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 합금기반 n형 열전 나노와이어에 있어, 상기 2원계 합금 나노와이어의 길이 방향에 수직으로 나노와이어를 가로지르는 가상의 분석선에 따른, 에너지 분산 X 선 분광법을 이용한 원소별 강도 분석 결과인 라인 프로파일(line profile)이 하기 식 3을 만족할 수 있다.

[0019] (식 3)

$$[0020] \quad 0.9 \leq I_2/I_1 \leq 1$$

[0021] 식 3에서 I1은 나노와이어에 위치하는 분석선을 유효 분석선으로 하고 유효 분석선의 길이를 D로 하여, 유효 분석선의 중심 내지  $0.1D/2$ 의 영역에서의 비스무스 강도를 안티모니 강도로 나눈 강도비이며, I2는 유효 분석선의 중심을 원점(0)으로,  $0.5D/2$  내지  $D/2$ 의 영역에서의 비스무스 강도를 안티모니 강도로 나눈 강도비이다.

- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 합금기반 n형 열전 나노와이어에 있어, 나노와이어의 단축 직경은 50 내지 500nm일 수 있다.
- [0023] 본 발명은 상술한 n형 열전 나노와이어의 제조방법을 포함한다.
- [0024] 본 발명에 따른 n형 열전 나노와이어의 제조방법은 a) 산화물층을 갖는 기판 상에 비스무트 박막을 형성하는 단계; b) 비스무트 박막이 형성된 기판을 제1열처리하여 비스무트 나노와이어를 성장시키는 단계; c) 비스무트 나노와이어 표면에 안티모니를 증착하여 비스무트-안티모니 코어-셰스(sheath) 나노와이어를 제조하는 단계; 및 d) 비스무트-안티모니 코어-셰스(sheath) 나노와이어를 제2열처리하여 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어를 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 n형 열전 나노와이어의 제조방법에 있어, 상기 기판의 열팽창 계수를 산화물층의 열팽창 계수로 나눈 비는 3 이상일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 n형 열전 나노와이어의 제조방법에 있어, 상기 b) 단계의 제1열처리는 비스무트의 녹는점(℃)인  $T_m(\text{Bi})$ 를 기준으로, 0.9 내지 0.95  $T_m(\text{Bi})$ 에서 수행될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 n형 열전 나노와이어의 제조방법에 있어, 상기 d) 단계의 제2열처리는 하기 식 4를 만족하는 온도에서 수행될 수 있다.
- [0028] (식 4)
- [0029]  $T_m(\text{Bi}) - 55^\circ\text{C} \leq T \leq T_m(\text{Bi}) + 40^\circ\text{C}$
- [0030] 식 4에서 T는 제2열처리 온도(℃)이며,  $T_m(\text{Bi})$ 는 비스무트의 녹는점(℃)이다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 n형 열전 나노와이어의 제조방법에 있어, 상기 d) 단계의 제2열처리는  $T_m(\text{Bi})$  보다 낮은 온도에서 수행되는 저온 열처리와  $T_m(\text{Bi})$  보다 높은 온도에서 수행되는 고온 열처리를 포함하며, 저온 열처리와 고온 열처리가 교번 수행될 수 있다.

### 발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따른 n형 열전 나노와이어는 비스무트가 안티모니와 합금화되며 발생하는 밴드 엔지니어링(band engineering)과 1 차원 나노구조(나노와이어)에 따른 양자구속효과 및 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어의 우수한 조성 균일성과 우수한 결정성에 의해 현저하게 향상된 제백 계수를 가지며, 벌크 비스무트-안티모니 합금과 거의 유사한 전기전도도 및 나노와이어라는 저차원 구조 인자에 의한 포논 평균자유행로(mean free path)의 감소와 합금화에 의한 안티모니와 비스무트 간의 큰 질량 차이에 의한 효과적인 포논 산란에 의해 열전도도의 감소가 가능하여, 열전 성능지수의 향상을 도모할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에서, 합금화를 위해 제조된 코어/셰스 나노와이어의 투과전자현미경(TEM) 및 주사투과전자현미경(STEM) 사진 및 원소 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에서 제조된 비스무트-안티모니 합금 나노와이어의 투과전자현미경(TEM) 및 주사투과전자현미경(STEM) 사진 및 원소 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에서 제조된 비스무트-안티모니 합금 나노와이어의 주사투과전자현미경(STEM) 사진(도 3(a)) 및 STEM 이미지에서 노란색 선을 따라 분석된 비스무트와 안티모니의 에너지 분산 X 선 분광(EDS; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 라인 프로파일을 도시한 도면(3(b))이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에서 제조된 비스무트-안티모니 합금 나노와이어의 전기전도도와 제백 계수를 측정하는 플랫폼을 도시한 주사전자현미경 사진 및 제조된 비스무트-안티모니 합금 나노와이어의 전기전도도와 제백 계수를 측정 도시한 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 n형 열전 나노와이어 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다.

따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0035] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0036] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0037] 본 발명에 따른 합금기반 n-형 열전 나노와이어는 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어이며, 하기 식 1 및 식 2를 만족한다.

[0038] (식 1)

$$[0039] \quad 1 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1} \leq EC \leq 1 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$$

[0040] 식 1에서 EC는 상기 2원계 합금 나노와이어의 전기전도도(electrical conductivity,  $\text{Sm}^{-1}$ )이다.

[0041] (식 2)

$$[0042] \quad Z \leq -110 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$$

[0043] 식 2에서 Z는 2원계 상기 2원계 합금 나노와이어의 제백 계수(Seebeck Coefficient,  $\mu\text{VK}^{-1}$ )이다.

[0044] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 열전 나노와이어는 음의 제백 계수를 갖는 n-형 열전 나노와이어이며, 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어이다.

[0045] 안티모니는 비갈코겐 원소이며, 갈코겐 원소 대비 낮은 휘발성을 가져 균질한 조성의 나노와이어 제조를 가능하게 하고, 재현성 있는 나노와이어의 제조를 가능하게 한다. 또한, 나노와이어라는 저차원 구조 인자에 의한 포논 평균자유행로(mean free path)의 감소와 함께, 비스무트 질량(분자량)의 58% 수준에 불과한 안티모니와의 합금화에 의한 안티모니와 비스무트 간의 큰 질량 차이로 포논을 효과적으로 산란시켜 열 전도도를 효과적으로 감소시킬 수 있다. 또한, 비스무트가 안티모니와 합금화되며 발생하는 밴드 엔지니어링(band engineering)과 1 차원 나노구조(나노와이어)에 따른 양자구속효과 및 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어의 우수한 조성 균일성과 우수한 결정성에 의해,  $-110 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$  이하, 구체적으로  $-115 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$  이하, 보다 구체적으로  $-120 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$  이하, 보다 더 구체적으로  $-125 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$  이하의 제백계수를 가질 수 있으며, 비스무트 나노와이어나 벌크 비스무트-안티모니 합금의 전기전도도와 유사한  $1 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1}$  내지  $1 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$  수준의 전기전도도를 가질 수 있다.

[0046] 상세하게,  $-110 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$  이하의 제백 계수는 본 발명에 따른 열전 나노와이어와 동일 디멘전(단축 직경)을 갖는 비스무트 나노와이어의 제백 계수 대비 2배 이상 향상된 제백 계수이며, 동일 조성의 비스무트-안티모니 벌크의 제백 계수 대비 1.2배 이상 향상된 제백 계수이다. 이때, 비스무트, 비스무트-안티모니 합금 모두 n형 열전 특성을 가짐에 따라 음의 제백 계수를 가짐은 물론이다.

[0047] 일 구체예에서, 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어에서 비스무트 : 안티모니의 원소비는 1 : 0.1 내지 0.3, 구체적으로 1 : 0.10 내지 0.25, 보다 구체적으로 1 : 0.15 내지 0.25일 수 있다. 이러한 비스무트-안티모니 2원계 합금 조성은 합금화되며 발생하는 밴드 엔지니어링에 의해 반금속-반도체 전이(semimetal to semiconductor transition)가 발생되며 제백 계수가 보다 더 향상될 수 있는 조성이다. 구체적으로, 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어가 상술한 조성을 만족함으로써,  $-120 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$  이하, 보다 더 구체적으로  $-125 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$  이하, 더욱 더 구체적으로  $-130 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$  이하의 제백계수를 가질 수 있다.

[0048] 일 구체예에서, 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어는 2원계 합금의 결정체, 구체적으로 다결정체 내지 단결정체, 보다 구체적으로 단결정체일 수 있다. 일 예로, 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어는 단결정



체일 수 있으며, 고용상(solid solution) 또는 초격자(superlattice) 구조를 가질 수 있다.

- [0049] 일 구체예에서, 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어는 극히 균일한 조성을 가질 수 있다. 구체적으로, 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어의 길이 방향에 수직으로 나노와이어를 가로지르는 가상의 분석선에 따른, 에너지 분산 X 선 분광법을 이용한 원소별 강도 분석 결과인 라인 프로파일(line profile)이 하기 식 3을 만족할 수 있다.
- [0050] (식 3)
- [0051]  $0.9 \leq I_2/I_1 \leq 1$
- [0052] 식 3에서  $I_1$ 은 나노와이어에 위치하는 분석선을 유효 분석선으로 하고 유효 분석선의 길이를  $D$ 로 하여, 유효 분석선의 중심 내지  $0.1D/2$ 의 영역에서의 비스무스 강도를 안티모니 강도로 나눈 강도비이며,  $I_2$ 는 유효 분석선의 중심을 원점(0)으로,  $0.5D/2$  내지  $D/2$ 의 영역에서의 비스무스 강도를 안티모니 강도로 나눈 강도비이다. 분석선이 나노와이어의 길이 방향에 수직으로 나노와이어를 가로지르는 가상의 선임에 따라, 유효분석선의 길이는 나노와이어의 단축 직경에 상응할 수 있다. 이때, 라인 프로파일은 강도(intensity) 프로파일일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 검출된 강도를 이용하여 산출된 조성(atomic%)의 프로파일을 이용하여도 무방하다. 이러한 경우  $I_1$ 과  $I_2$ 는 각 영역에서의 조성에 상응할 수 있다. 실험적으로, 라인 프로파일은 분석을 위해 별도로 가공되지 않은 제조 상태(as-fabricated) 그대로의 나노와이어를 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM) 또는 주사투과전자현미경(STEM) 관찰하여 나노와이어를 길이 방향에 수직으로 가로지르는 가상의 선을 따라 에너지 분산 X-선 분광 분석하여 얻어진 것일 수 있다.
- [0053] 실질적으로, 식 3의  $I_2/I_1$ 은 0.90 내지 1.00, 구체적으로 0.92 내지 1.00, 보다 구체적으로 0.95 내지 1.00일 수 있다. 이러한  $I_2/I_1$ 의 값은 나노와이어의 중심부에서 측정된 조성과 나노와이어의 가장자리 영역에서 측정된 조성이 실질적으로 동일함을 의미하는 것이다. 앞서 상술한 바와 같이, 비스무트와 안티모니가 합금화되며 수반하는 밴드 엔지니어링에 의해 반금속-반도체 전이 현상이 발생할 수 있다. 이에, 균일한 조성은 나노와이어 전체적으로 반금속-반도체 전이가 발생함을 의미하는 것이며, 질량차에 의한 포논 산란 또한 균질하게 발생함을 의미하는 것이다.
- [0054] 일 구체예에서, 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어의 단축 직경은 50 내지 500nm, 구체적으로 50 내지 300nm, 보다 구체적으로 50 내지 150nm일 수 있다. 이러한 2원계 합금 나노와이어의 단축 직경은 저차원 구조 인자에 의한 포논 평균자유행로를 효과적으로 감소시킬 수 있으며 전기전도도의 열화를 억제할 수 있는 직경이다. 이때, 2원계 합금 나노와이어의 장단축비(aspect ratio)는 100 내지 10000 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 일 구체예에서, 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어는 균일한 직경을 가질 수 있다. 상세하게, 2원계 합금 나노와이어의 길이 방향으로 랜덤하게 5 내지 10곳에서 측정된 단축 직경의 크기(들)에서 최대 단축 직경을  $D_{max}$ 로, 최소 단축직경을  $D_{min}$ 으로 할 때,  $D_{max}$ 는  $1.1D_{min}$  이내, 구체적으로  $1.08D_{min}$  이내, 보다 구체적으로  $1.05D_{min}$  이내일 수 있다.
- [0056] 본 발명은 상술한 n-형 열전 나노와이어의 제조방법을 포함한다.
- [0057] 본 발명에 따른 n-형 열전 나노와이어의 제조방법은 a) 산화물층을 갖는 기판 상에 비스무트 박막을 형성하는 단계; b) 비스무트 박막이 형성된 기판을 제1열처리하여 비스무트 나노와이어를 성장시키는 단계; c) 비스무트 나노와이어 표면에 안티모니를 증착하여 비스무트-안티모니 코어-셴스(sheath) 나노와이어를 제조하는 단계; 및 d) 비스무트-안티모니 코어-셴스(sheath) 나노와이어를 제2열처리하여 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어를 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0058] 산화물층을 갖는 기판은 b) 단계의 제1열처리지, a) 단계에서 형성되는 비스무트 박막에 압축 응력을 야기하여 비스무트 박막으로부터 비스무트 나노와이어가 생성되는 구동력을 제공한다.
- [0059] b) 단계의 열처리지 비스무트 박막에 압축 응력이 인가될 수 있도록 산화물층의 열팽창 계수는 기판의 열팽창 계수와 비스무트의 열팽창 계수보다 작을 수 있으며, b) 단계의 열처리지 비스무트 박막으로부터 비스무트 나노와이어가 형성되는 구동력을 제공할 수 있도록 기판의 열팽창 계수를 산화물층의 열팽창 계수로 나눈 비는 3.0 이상, 구체적으로 3.5 이상, 보다 구체적으로 4.0 이상, 보다 더 구체적으로 4.5 이상일 수 있으며, 실질적으로 10 이하일 수 있다. 실질적인 일 예로, 기판의 열팽창 계수는 2 내지  $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.



- [0060] 열처리시 열적 안정성을 담보하며 비스무트 박막에 안정적으로 압축 응력을 제공하는 측면에서 산화물층은 무기 산화물층일 수 있으며, 기판 또한 무기 기판일 수 있다. 이때, 산화물층의 두께는 300 내지 500nm 수준일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 산화물층과 기판 간 강하게 결합된 계면이 형성될 수 있도록, 무기 산화물층의 무기 성분은 무기 기판의 무기 성분과 동일할 수 있으며, 구체적으로, 무기 산화물층은 무기 기판의 표면 산화물층일 수 있다. 일 예로, 무기 기판은 실리콘 기판일 수 있으며, 무기 산화물층은 실리콘 표면 산화물층일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] a) 단계에서 비스무트 박막은 스퍼터링등을 포함한 통상의 물리적 증착을 이용하여 형성될 수 있으며, 박막에 전체적으로 균일하고 큰 압축 응력이 걸릴 수 있도록, 비스무트 박막의 두께는 50nm 내지 4  $\mu$ m 수준일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] b) 단계의 열처리(제1열처리)는 기판-산화물층-비스무트 박막(비스무트 열팽창계수 =  $13.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) 구조에 의해 비스무트 박막에 야기되는 열 응력(압축 응력)의 구동력으로 비스무트 나노와이어를 성장시키기 위한 열처리로, 나노와이어 성장을 위한 구동력을 안정적으로 제공하며 활발한 물질 이동이 발생할 수 있도록, 제1열처리는 비스무트의 녹는점( $^\circ\text{C}$ , 대기압 기준)인  $T_m(\text{Bi})$ 를 기준으로, 0.90  $T_m(\text{Bi})$  내지 0.95  $T_m(\text{Bi})$ 에서 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로 0.90  $T_m(\text{Bi})$  내지 0.93  $T_m(\text{Bi})$ 에서 수행될 수 있다. 이때, 제1열처리는 진공 또는 불활성 분위기에서 수행될 수 있으며, 2 내지 15시간 수행될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] b) 단계가 수행된 후, b) 단계에서 제조된 비스무트 나노와이어 표면에 안티모니를 증착하여 비스무트-안티모니 코어-셴스(sheath) 나노와이어를 제조하는 단계(c) 단계)가 수행될 수 있다. 안티모니의 증착 또한 스퍼터링을 포함하는 물리적 증착을 이용하여 수행될 수 있다. 이때, 증착 과정에서 단결정체인 비스무트 나노와이어가 손상되는 것을 방지하는 측면에서 스퍼터링(rf 스퍼터링)시의 rf 파워는 40W 이하, 구체적으로 30 내지 35W 수준일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 코어-셴스 구조의 나노와이어에서 셴스의 두께, 즉, 안티모니가 증착되는 양은 목적하는 합금의 조성을 만족할 수 있는 양(두께)이면 족하며, 이는 스퍼터링 수행 시간등에 의해 용이하게 조절될 수 있다.
- [0064] c) 단계에서 코어-셴스 나노와이어를 형성한 후, d) 단계의 제2열처리를 통해 비스무트-안티모니 2원계 합금 나노와이어가 제조될 수 있다. 제2열처리는 셴스의 안티모니를 비스무스 코어 내부로 확산시켜 합금을 형성하기 위한 열처리일 수 있다. 제2열처리는 하기 식 4를 만족하는 온도에서 수행될 수 있다.
- [0065] (식 4)
- [0066]  $T_m(\text{Bi}) - 55^\circ\text{C} \leq T \leq T_m(\text{Bi}) + 40^\circ\text{C}$
- [0067] 식 4에서 T는 제2열처리 온도( $^\circ\text{C}$ )이며,  $T_m(\text{Bi})$ 는 비스무트의 녹는점( $^\circ\text{C}$ )으로, 상세하게, 대기압 하 녹는점일 수 있다.
- [0068] 상술한 바와 같이, 합금형태의 n형 열전 나노와이어의 조성은 반금속-반도체 전이 현상에 직접적으로 영향을 미친다. 이에, 우수한 제백 계수를 갖는 n형 열전 나노와이어가 제조되기 위해서는 무엇보다도 나노와이어의 중심부와 가장자리간 조성 유의미한 조성차가 존재하지 않는, 균질한 조성의 합금이 형성되는 것이 좋다. 그러나, 바깥 껍질에 존재하는 안티모니가 안티모니의 공급원으로 작용하여 내부의 비스무트쪽으로 확산되는 것임에 따라 매우 장시간 열처리를 수행하여도 나노와이어의 가장자리 영역에서 중심부보다 안티모니의 농도가 높은 나노와이어가 제조될 위험이 높다.
- [0069] 이러한 조성 불균일성을 방지하고, 실질적으로, 나노와이어 중심부와 가장자리 영역간 균질한 조성을 갖는 비스무트-안티모니 합금이 형성되며 보다 향상된 결정성을 갖는 단결정체의 나노와이어가 제조될 수 있도록, d) 단계의 제2열처리는  $T_m(\text{Bi})$  보다 낮은 온도에서 수행되는 저온 열처리와  $T_m(\text{Bi})$  보다 높은 온도에서 수행되는 고온 열처리를 포함할 수 있으며, 제2열처리시, 저온 열처리와 고온 열처리가 교번 수행될 수 있다. 상세하게, 저온 열처리의 열처리 온도( $T(L)$ ,  $^\circ\text{C}$ )는  $T_m(\text{Bi}) - 55^\circ\text{C} \leq T(L) < T_m(\text{Bi})$ , 보다 상세하게,  $T_m(\text{Bi}) - 40^\circ\text{C} \leq T(L) \leq T_m(\text{Bi}) - 10^\circ\text{C}$ 일 수 있으며, 고온 열처리의 열처리 온도( $T(H)$ ,  $^\circ\text{C}$ )는  $T_m(\text{Bi}) \leq T \leq T_m(\text{Bi}) + 40^\circ\text{C}$ , 보다 상세하게,  $T_m(\text{Bi}) + 5^\circ\text{C} \leq T \leq T_m(\text{Bi}) + 30^\circ\text{C}$ 일 수 있다. 저온 열처리와 고온 열처리의 교번시, 일 단위 고온 열처리 시간( $t(H)$ )은 일 단위 저온 열처리 시간( $t(L)$ )의 0.1 내지 0.4배( $t(H)=0.1\sim 0.4t(L)$ )일 수 있으며, 제2열처리 과정에서 일 단위 저온 열처리와 일 단위 고온 열처리가 교번되는 횟수는 2 내지 5회일 수 있다. 이때, 제

2열처리 시간(총 열처리 시간)은 2 내지 48시간 수준일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0070] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 n-형 열전 나노와이어를 포함한다.

[0071] 상술한 바와 같이, 본 발명은 우수한 n-형 열전 특성을 갖는 열전 나노와이어 및 상업성 및 재현성 있는 열전 나노와이어의 제조방법을 제공한다. 또한 본 발명에서 제공하는 n-형 열전 나노와이어를 이용한 열전소자는 초고효율 열전효과를 가지므로 새로운 발전시스템을 개발할 수 있는 기초를 제공한다. 아울러, 본 발명의 기술을 이용함으로써 공중 무기체계(전투기, 헬기 등), 개인병사 무기체계(무전기, 레이더 등), 핵잠수함, 우주용 발전기, 발열기, 항공용 열조절장치, 군사용 적외선 탐지기, 미사일 유도용 회로 냉각기 등 다양한 분야에서 한 차원 높은 발전을 가져올 수 있다.

[0072] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0073] (실시예)

[0074] SiO<sub>2</sub> 표면 산화층(400nm 두께)이 형성된 Si 기판을 준비한 후, rf 스퍼터링 법으로 상기 산화층의 상부에 Bi 박막을 증착하였다. 이때, 스퍼터링 조건은 1.0  $\times 10^{-3}$  torr 이하의 진공상태에서 150W(rf), Ar 유량은 12sccm 그리고 증착시간은 10초로 하였다. 이후, Bi 박막이 형성된 기판을 1.0  $\times 10^{-5}$  torr 이하의 고진공 상태에서 250℃로 5시간 동안 열처리함으로써 Bi 단결정 나노와이어를 성장시켰다.

[0075] rf 스퍼터링 법으로 Bi 단결정 나노와이어가 성장된 기판에 열전재료인 Sb를 증착시켜 코어-셸 나노와이어를 제조하였다. Sb 증착시 나노와이어의 결정성을 손상시키지 않기 위해 최대한 낮은 파워인 30W(rf)를 이용하였으며, Ar 유량은 12sccm이었고, Bi<sub>0.84</sub>Sb<sub>0.16</sub> 조성을 만족하도록 10초 동안 Sb 증착을 수행하였다.

[0076] 코어-셸 나노와이어의 비스무트와 안티모니 원소의 상호확산을 통한 합금 형 나노와이어를 제조하기 위해, 1.0  $\times 10^{-5}$  torr 이하의 고진공 상태에서 265℃ 3시간의 저온열처리와 290℃ 1시간의 고온열처리 공정을 단위 공정으로 하여, 단위 공정을 4회 반복수행하여 합금 나노와이어를 제조하였다.

[0077] 도 1은 제조된 코어/셸 나노와이어의 투과전자현미경(TEM) 및 주사투과전자현미경(STEM) 사진 및 원소 분석 결과를 나타낸 도면으로, 1(a)는 저배율 TEM 사진, 도 1(b)는 고배율 STEM 사진, 도 1(c)는 Bi 원소 맵핑, 도 1(d)는 Sb 원소 맵핑을 도시한 도면이다. 도 1에서 알 수 있듯이, Bi 나노와이어에 Sb 껍질이 균일하게 잘 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0078] 도 2는 제조된 비스무트-안티모니 합금 나노와이어의 투과전자현미경(TEM) 및 주사투과전자현미경(STEM) 사진 및 원소 분석 결과를 나타낸 도면으로, 2(a)는 저배율 TEM 사진, 도 2(b)는 고배율 STEM 사진, 도 2(c)는 Bi 원소 맵핑, 도 2(d)는 Sb 원소 맵핑을 도시한 도면이다. 도 2를 통해 균일한 직경을 가지며 매끈한 표면을 갖는 비스무트-안티모니 합금 나노와이어가 제조됨을 알 수 있으며, 안티모니와 비스무트의 상호 확산에 의해 균질하게 합금화가 된 것을 알 수 있다.

[0079] 도 3은 제조된 비스무트-안티모니 합금 나노와이어의 주사투과전자현미경(STEM) 사진(도 3(a)) 및 STEM 이미지에서 노란색 선을 따라 분석된 비스무트와 안티모니의 EDS 라인 프로파일을 도시한 도면(3(b))이다. 도 3(b)에서 알 수 있듯이, 나노와이어 전 영역에 걸쳐 표면에서 중심까지 비스무트의 강도를 안티모니의 강도로 나눈 비가 실질적으로 동일하여 Bi<sub>0.84</sub>Sb<sub>0.16</sub>의 균질한 조성으로 합금화가 이루어졌음을 알 수 있다.

[0080] 도 4(a)는 제조된 비스무트-안티모니 합금 나노와이어(도의 NW Bi<sub>0.84</sub>Sb<sub>0.16</sub>)의 전기전도도와 제백 계수를 측정하는 플랫폼을 도시한 주사전자현미경 사진이며, 도 4(b)는 제조된 비스무트-안티모니 합금 나노와이어의 전기전도도를 도시한 도면이며, 도 4(c)는 제조된 비스무트-안티모니 합금 나노와이어의 제백 계수를 측정 도시한 도면이다. 도 4(b) 및 도 4(c)에서 실시예에서 안티모니 증착 전, 단결정체의 Bi 나노와이어(도의 NW Bi(ref)로 도시), 실시예와 동일한 합금 조성을 갖되, 벌크의 BiSb 합금(도의 bulk Bi<sub>0.84</sub>Sb<sub>0.16</sub>(Ref))의 전기전도도와 제백 계수를 함께 도시하였다. 도 4에서 알 수 있듯이, 제조된 비스무트-안티모니 합금 나노와이어의 전기전도도가 3.29x10<sup>3</sup> Sm<sup>-1</sup>로, 동일 조성의 벌크 상이 갖는 전기전도도와 유사하여 전기전도도의 열화가 거의 발생하지 않음을 알 수 있으며, 합금화 및 나노와이어화에 의해 제백 계수 -128  $\mu$ VK<sup>-1</sup>로 현저하게 증가함을 알 수 있다.

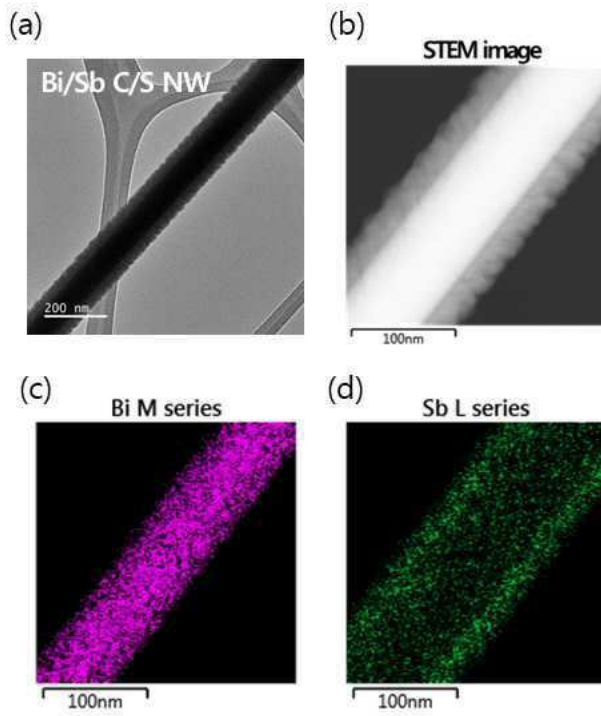
[0081] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다

전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

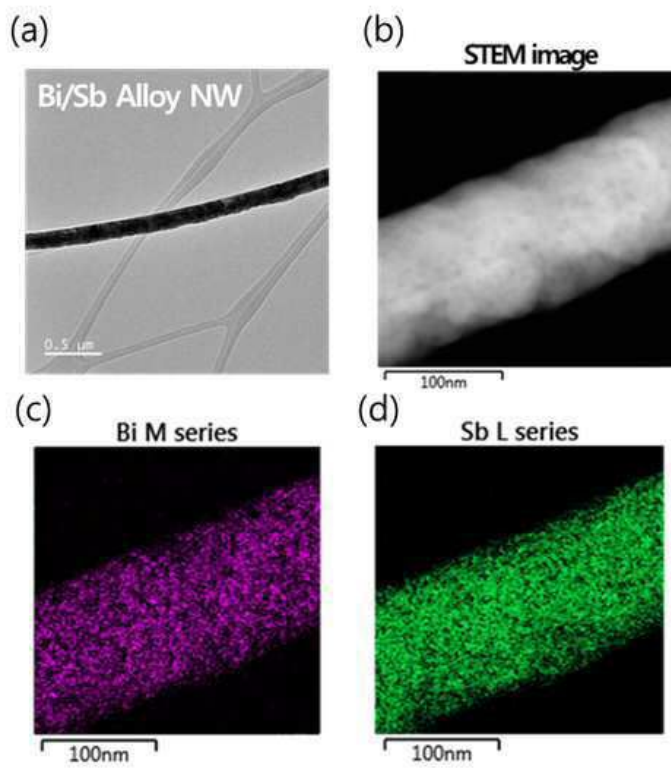
[0082] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

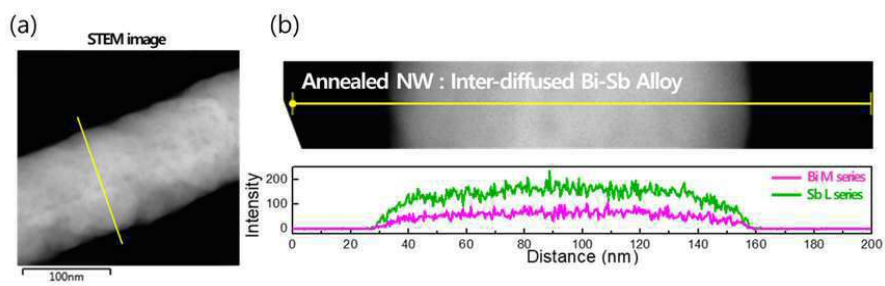
### 도면1



도면2



도면3



도면4

