



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0016830
 (43) 공개일자 2019년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/14 (2006.01) *H01L 35/16* (2006.01)
H01L 35/34 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
H01L 35/14 (2013.01)
H01L 35/16 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0101276
 (22) 출원일자 2017년08월09일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
 서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
연세대학교 산학협력단
 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
기아자동차주식회사
 서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
 (72) 발명자
김병욱
 경기도 성남시 분당구 양현로 220 이매촌삼환아파트 1109-101
곽진우
 경상북도 경산시 대학로9길 8 현대산업개발 108동 1306호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인태평양

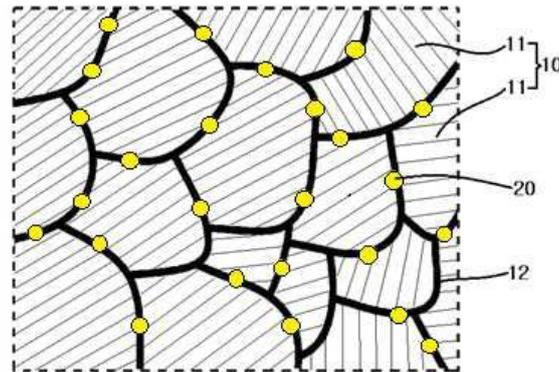
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **Mg-Si계 열전재료 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 열전재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 열전재료는 열전성능이 우수하고 기계적 강도(특히, 압축강도)가 높기 때문에 이를 열전소자 및/또는 열전모듈에 적용할 경우, 열전성능이 우수하면서도 장수명을 가지는 열전소자 및/또는 열전모듈을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 35/24 (2013.01)

H01L 35/34 (2013.01)

(72) 발명자

이우영

서울특별시 마포구 월드컵북로30길 9-22 성산월드
타운대림아파트 108-1905

김관식

경기도 용인시 기흥구 신갈로 102 한신이매진아파
트 103-1003

임현준

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 제2공
학관 327-1

명세서

청구범위

청구항 1

Mg₂Si의 조성을 포함하는 결정립으로 이루어진 결정조직; 및
 2종 이상의 금속이 결합된 합금 입자를 포함하고,
 상기 합금 입자가 상기 결정조직 내의 계면에 존재하는 Mg-Si계 열전재료.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
 상기 합금 입자는 구리(Cu), 주석(Sn) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군에서 선택된 제1 금속과, 알루미늄(Al) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군에서 선택된 제2 금속이 결합된 것인 Mg-Si계 열전재료.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
 상기 합금 입자는 Cu₃Al 또는 CuAl₂의 조성으로 이루어진 것인 Mg-Si계 열전재료.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
 상기 합금 입자는 평균 입자 크기(D₅₀)가 10 내지 500 nm인 것인 Mg-Si계 열전재료.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
 상기 합금 입자의 함량이 상기 결정조직 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 10 중량부인 것인 Mg-Si계 열전재료.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
 비스무트(Bi), 안티모니(Sb), 비소(As), 인(P), 텔루륨(Te), 셀레늄(Se) 및 알루미늄(Al)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 도핑제를 더 포함하는 것인 Mg-Si계 열전재료.

청구항 7

- a) Mg₂Si 분말과 2종 이상의 금속 전구체 분말을 혼합하여 혼합물을 얻는 단계;
- b) 상기 혼합물을 환원열처리하여 상기 Mg₂Si 분말에 2종 이상의 금속 입자가 결합된 과립(granule)을 얻는 단계; 및
- c) 상기 과립을 소결하여 상기 2종 이상의 금속 입자가 결합된 합금 입자를 형성하는 단계를 포함하는 Mg-Si계 열전재료의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,
 상기 a) 단계의 금속 전구체 분말은 구리 아세테이트 분말, 아연 아세테이트 분말, 알루미늄 아세테이트 분말, 지르코늄 아세테이트 분말 및 주석 아세테이트 분말로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상인 것인 Mg-Si계 열전재료

료의 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 b) 단계의 환원열처리는 150 내지 400 °C의 온도 범위에서 이루어지는 것인 Mg-Si계 열전재료의 제조방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 b) 단계의 환원열처리는 수소와 비활성 기체가 혼합된 혼합 가스 존재 하에 이루어지는 것인 Mg-Si계 열전 재료의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 비활성 기체는 헬륨, 아르곤 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 Mg-Si계 열전재료의 제조 방법.

청구항 12

청구항 7에 있어서,

상기 c) 단계의 소결은 500 내지 800 °C에서 2 내지 20 분 동안 20 내지 40 MPa 압력 하에 이루어지는 방전 플라즈마 소결인 것인 Mg-Si계 열전재료의 제조방법.

청구항 13

청구항 7에 있어서,

상기 c) 단계의 소결은 550 내지 850 °C에서 30 분 내지 2 시간 동안 30 내지 80 MPa 압력 하에 이루어지는 핫프레스 소결인 것인 Mg-Si계 열전재료의 제조방법.

청구항 14

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항의 Mg-Si계 열전재료를 포함하는 열전소자.

청구항 15

상부 절연기판;

상기 상부 절연기판에 대향하는 하부 절연기판;

상기 상부 절연기판에 형성되는 상부 전극;

상기 하부 절연기판에 형성되는 하부 전극; 및

상기 상부 전극 및 상기 하부 전극과 각각 접촉하는 청구항 14의 열전소자를 포함하는 열전모듈.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기계적 강도(특히, 압축강도)가 향상된 Mg-Si계 열전재료 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열전기술은 열에너지를 전기에너지로, 또는 전기에너지를 열에너지로 고체 상태에서 직접 변환하는 기술로서, 열에너지를 전기에너지로 변환하는 열전발전과 전기에너지를 열에너지로 변환하는 열전냉각 분야에 응용되고 있다.

[0003] 상기 열전발전 분야의 예로는 차량 폐열을 전기에너지로 변환하는 기술을 들 수 있다. 구체적으로 열전재료(thermoelectric material)를 소정의 형상으로 가공하여 차량용 열전소자를 제조하고, 제조된 차량용 열전소자를 전극과 접합시켜 차량용 열전모듈을 제조하고 이를 차량의 내부에 적용함으로써 차량 폐열을 전기에너지로 변환시키는 것이다. 이때, 상기 차량용 열전소자와 전극의 접합에는 압력이 가해지기 때문에 상기 열전재료는 가해지는 압력을 충분히 견딜 수 있는 물성을 갖는 것이 요구된다.

[0004] 한편, 현재 상용화된 열전재료는 사용 온도 별로 상온용인 Bi-Te계, 중온용인 Pb-Te계 및 Mg-Si계, 고온용인 산화물 및 Fe-Si계 등으로 구분될 수 있다. 상기 Mg-Si계 열전재료는 열전성능이 양호하면서 가볍고 저렴하기 때문에 대량생산이 필요한 차량용 열전소자의 제조에 적합하다.

[0005] 그런데 상기 Mg-Si계 열전재료는 취성(brittle)의 성질에 의해 압축강도가 낮기 때문에 이로 이루어진 열전소자에 압력을 가하여 전극과 접합시키는 과정에서 열전소자에 크랙(crack)이 발생하거나, 반복적인 사용과정에서 가해지는 열충격을 견디지 못하고 열전소자가 부서져버려 차량용 열전모듈의 수명을 떨어뜨리는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2013-0036638호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 열전성능이 우수하면서도 기계적 강도가 높은 Mg-Si계 열전재료를 제공하고자 한다.

[0008] 또한 본 발명은 상기 Mg-Si계 열전재료의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0009] 또 본 발명은 상기 Mg-Si계 열전재료를 포함하는 열전소자를 제공하고자 한다.

[0010] 또한 본 발명은 상기 열전소자를 포함하는 열전모듈을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은, Mg₂Si의 조성을 포함하는 결정립으로 이루어진 결정조직, 및 2종 이상의 금속이 결합된 합금 입자를 포함하고, 상기 합금 입자가 상기 결정조직 내의 계면에 존재하는 Mg-Si계 열전재료를 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은, a) Mg₂Si 분말과 2종 이상의 금속 전구체 분말을 혼합하여 혼합물을 얻는 단계, b) 상기 혼합물을 환원열처리하여 상기 Mg₂Si 분말에 2종 이상의 금속 입자가 결합된 과립(granule)을 얻는 단계, 및 c) 상기 과립을 소결하여 상기 2종 이상의 금속 입자가 결합된 합금 입자를 형성하는 단계를 포함하는 Mg-Si계 열전재료의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또 본 발명은, 상기 Mg-Si계 열전재료를 포함하는 열전소자를 제공한다.

[0014] 또한 본 발명은, 상부 절연기판, 상기 상부 절연기판에 대향하는 하부 절연기판, 상기 상부 절연기판에 형성되는 상부 전극, 상기 하부 절연기판에 형성되는 하부 전극, 및 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극과 각각 접촉하는 상기 열전소자를 포함하는 열전모듈을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 Mg-Si계 열전재료는 결정조직 내의 계면에 전류의 이동 경로(path) 및 외력에 대한 완충 작용을 하는 합금 입자가 존재하기 때문에 열전도도는 낮고, 전기전도도 및 압축강도는 높다. 따라서 본 발명의 Mg-Si계 열전재료를 이용하여 열전소자 및/또는 열전모듈을 제조할 경우, 열전성능이 우수하면서도 장수명을 가지는 열전소자 및/또는 열전모듈을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명에 따른 Mg-Si계 열전재료의 조직구조를 설명하기 위한 참고도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 Mg-Si계 열전재료의 제조방법을 설명하기 위한 참고도이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 열전모듈을 설명하기 위한 사시도이다.
- 도 4 내지 도 7은 본 발명에 따른 실험예들을 설명하기 위한 참고도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하 본 발명을 설명한다.
- [0019] 본 발명은 전기전도도를 높여 Mg-Si계 열전재료의 열전성능을 향상시키는 것과 동시에 Mg-Si계 열전재료의 기계적 강도(예를 들어, 압축강도)를 높이는 것이 특징으로, 이에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0021] **1. Mg-Si계 열전재료**
- [0022] 도 1을 참조하면, 본 발명의 Mg-Si계 열전재료(이하, '열전재료'라 함)는 결정조직(10)과 합금 입자(20)를 포함한다.
- [0023] 본 발명의 열전재료에 포함되는 결정조직(10)은 Mg₂Si의 조성을 포함하는 결정립(11)로 이루어진다. 즉, 본 발명의 결정조직(10)은 복수의 결정립(11)이 서로 결합된 것이다.
- [0024] 본 발명의 열전재료에 포함되는 합금 입자(20)는 결정조직(10) 내의 계면(즉, 결정립(11) 간의 경계면)(12)에 존재한다.
- [0025] 이와 같이 결정조직(10) 내의 계면(12)에 전도성을 갖는 합금 입자(20)가 존재할 경우, 전류의 이동 경로(path)가 확보되고, 계면(12)의 전기저항과 합금 입자(20)의 전기저항이 병렬로 연결되어 열전재료의 전체 전기저항이 낮아짐에 따라 본 발명은 열전재료의 전기전도도를 높일 수 있다.
- [0026] 또한, 결정조직(10) 내의 계면(12)에 Mg₂Si의 조성과 다른 조성을 갖는 합금 입자(20)가 존재할 경우, 포논 산란(phonon scattering)이 일어나 열전재료의 전체 열저항이 높아짐에 따라 본 발명은 열전재료의 열전도도를 낮출 수 있다.
- [0027] 또, 결정조직(10) 내의 계면(12)에 합금 입자(20)가 존재할 경우, 계면(12)의 기계적 강도가 높아지고, 외력이 가해지더라도 합금 입자(20)가 완충재 역할을 함에 따라 본 발명은 열전재료의 기계적 강도(특히, 압축강도)를 높일 수 있다.
- [0028] 여기서 합금 입자(20)는 결정조직(10) 내의 계면(12)과 더불어 결정조직(10) 내에 존재할 수도 있다. 또한 결정조직(10) 내(즉, 결정립(11)) 또는 결정조직(10) 내의 계면(12)에는 열전재료를 제조하기 위해 소결하는 과정에서 합금화되지 않은 금속 입자가 단독으로 존재할 수도 있다.
- [0029] 상기 합금 입자(20)는 2종 이상의 금속이 결합된 조성으로 이루어질 수 있다.
- [0030] 구체적으로 합금 입자(20)는 열전재료의 전기전도도 및 기계적 강도를 고려할 때, 구리(Cu), 주석(Sn) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군에서 선택된 제1 금속과, 알루미늄(Al) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군에서 선택된 제2 금속이 결합된 합금으로 이루어진 것이 바람직하다.
- [0031] 보다 구체적으로 합금 입자(20)는 전기전도도가 높은 Cu₃Al 또는 CuAl₂의 조성으로 이루어질 수 있다.
- [0032] 이러한 합금 입자(20)는 열전재료의 전기전도도, 열전도도 및 기계적 강도를 고려할 때, 평균 입자 크기(입경)가 10 내지 500 nm인 것이 바람직하다.
- [0033] 또한 합금 입자(20)의 함량은 결정조직(10) 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 10 중량부인 것이 바람직하다.
- [0034] 한편, 본 발명의 열전재료는 비스무트(Bi), 안티모니(Sb), 비소(As), 인(P), 텔루륨(Te), 셀레늄(Se) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 도핑제를 더 포함할 수 있다. 이러한 도핑제는 Mg₂Si의 조성을 포함하는 결정립(11)에 존재할 수 있다.

[0036] **2. 열전재료의 제조방법**

[0037] 본 발명은 상술한 열전재료의 제조방법을 제공하는데, 이에 대해 도 2를 참조하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0039] a) 혼합물 제조

[0040] Mg_2Si 분말과 2종 이상의 금속 전구체 분말을 혼합하여 혼합물을 제조한다. 이때, Mg_2Si 분말과 2종 이상의 금속 전구체 분말을 혼합하는 방법은 당 업계에 공지된 방법(예를 들어, milling, v-mixer 등)이라면 특별히 한정되지 않는다.

[0041] 상기 Mg_2Si 분말(x)과 2종 이상의 금속 전구체 분말(y)의 혼합 시 그 혼합비율(x:y)은 열전재료의 열전성능 및 기계적 강도를 고려할 때, 1:0.0001 내지 1:0.1의 중량비인 것이 바람직하다.

[0042] 또한 상기 금속 전구체 분말은 열전재료의 열전성능 및 기계적 강도, 열전재료의 제조효율을 고려할 때, 구리아세테이트 분말, 아연 아세테이트 분말, 알루미늄 아세테이트 분말, 지르코늄 아세테이트 분말 및 주석 아세테이트 분말로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상인 것이 바람직하다.

[0044] b) 과립 제조

[0045] 상기 혼합물을 환원열처리하여 Mg_2Si 분말에 2종 이상의 금속 입자가 결합된 과립(granule)을 제조한다. 즉, 2종 이상의 금속 전구체 분말이 금속 입자로 각각 환원(구체적으로, 금속 아세테이트 분말에서 아세테이트를 제거)되는 과정을 거쳐 Mg_2Si 분말의 표면에 2종 이상의 금속 입자가 결합된 과립을 제조하는 것이다.

[0046] 상기 혼합물의 환원열처리는 2종 이상의 금속 입자가 Mg_2Si 분말의 표면에 고르게 분산결합될 수 있도록 150 내지 400 °C의 온도 범위에서 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 온도 범위 내에서 환원열처리가 이루어짐에 따라 2종 이상의 금속 입자가 Mg_2Si 분말의 표면에 고르게 분산결합되어 열전재료의 기계적 강도(특히, 압축강도)를 보다 높일 수 있다.

[0047] 또한 상기 혼합물의 환원열처리는 2종 이상의 금속 전구체 분말의 환원이 잘 이루어질 수 있도록 수소와 비활성 기체가 혼합된 혼합 가스 존재 하에 이루어지는 것이 바람직하다. 이때, 상기 비활성 기체는 헬륨, 아르곤 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0049] c) 소결

[0050] 상기 과립을 몰드에 투입하고 소결하여 2종 이상의 금속 입자가 결합된 합금 입자를 형성한다.

[0051] 상기 과립을 소결하는 방법은 당 업계에 공지된 방법이라면 특별히 한정되지 않으나, 핫프레스(hot press), 또는 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering) 등을 들 수 있다. 이때, 소결하는 조건은 특별히 한정되지 않으나, 소결체의 밀도를 고려할 때, 온도, 시간 및 압력을 적절하게 조절하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 핫프레스는 550 내지 850 °C에서 30 분 내지 2 시간 동안 30 내지 80 MPa 압력 하에 소결이 진행될 수 있으며, 상기 방전 플라즈마 소결은 500 내지 800 °C에서 2 내지 20 분 동안 20 내지 40 MPa 압력 하에 소결이 진행될 수 있다.

[0053] **3. 열전소자**

[0054] 본 발명은 상기 열전재료를 포함하는 열전소자를 제공한다. 구체적으로, 본 발명은 상술한 열전재료를 절단 및/또는 가공하는 과정 등을 거쳐 소정의 형상(예를 들어, 직육면체)으로 제조된 열전소자를 제공한다.

[0055] 상기 열전소자는 p형 열전소자 또는 n형 열전소자일 수 있다.

[0056] 이러한 열전소자는 전극과 결합되어 모듈화됨에 따라 전류 인가에 의해 냉각 효과를 나타낼 수 있는 열전냉각 시스템, 또는 온도 차에 의해 발전 효과를 나타낼 수 있는 열전발전 시스템에 적용될 수 있다.

[0058] **4. 열전모듈**

[0059] 본 발명은 상기 열전소자를 포함하는 열전모듈을 제공하는데, 이에 대해 도 3을 참조하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0060] 본 발명의 열전모듈은, 상부 절연기판(100), 하부 절연기판(200), 상부 전극(300), 하부 전극(400) 및 열전소자(500)을 포함한다.

[0061] 본 발명의 열전모듈에 포함되는 상부 절연기판(100) 및 상기 상부 절연기판(100)과 소정 간격으로 이격되어 대향하는 하부 절연기판(200)은 전극(300, 400)이 형성되는 곳으로, 이들 절연기판(100, 200)을 이루는 물질은 특별히 한정되지 않으나, 갈륨비소(GaAs), 사파이어, 실리콘, 파이렉스, 석영 등을 들 수 있다.

[0062] 본 발명의 열전모듈에 포함되는 상부 전극(300)과 하부 전극(400)은 상부 절연기판(100)과 하부 절연기판(200)에 각각 패터닝하는 과정을 거쳐 형성될 수 있다. 여기서 패터닝하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 리프트 오프, 증착, 포토리소그래피 등을 들 수 있다. 이러한 상부 전극(300)과 하부 전극(400)을 이루는 물질은 특별히 한정되지 않으나, 알루미늄, 니켈, 금, 티타늄 등을 들 수 있다.

[0063] 본 발명의 열전모듈에 포함되는 열전소자(500)은 상술한 열전재료로 이루어지는 것으로, 상부 전극(300) 및 하부 전극(400)과 각각 상호 접촉하는 p형 열전소자(501)과 n형 열전소자(502)로 나누어질 수 있다.

[0064] 이러한 본 발명의 열전모듈은 열전성능이 우수하고 기계적 강도가 높은 열전재료로 이루어진 열전소자(500)을 포함하기 때문에 성능 및 효율이 우수하면서도 장수명을 나타낼 수 있다.

[0066] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0068] **[실시예 1]**

[0069] Mg₂Si 분말 100 g, 구리 아세테이트 분말 4.38 g 및 알루미늄 아세테이트 분말 0.62 g을 용기에 투입하고 SPEX Mill을 이용하여 혼합물을 제조하였다.

[0070] 다음, 상기 혼합물을 혼합가스(95 부피%의 N₂ + 5 부피%의 H₂) 존재 하에 350 °C에서 2 시간 동안 환원열처리하여 과립을 제조하였다.

[0071] 그 다음, 상기 과립을 몰드에 투입하고 진공(10⁻² torr 이하) 하에 750 °C에서 40 MPa 압력 조건으로 핫프레스(hot press)하여 Mg₂Si 결정조직 내의 계면에 구리 및 알루미늄이 결합된 합금 입자(조성: Cu₃Al, 평균 입자 크기: 50 nm)가 존재하는 열전재료를 제조하였다.

[0073] **[실시예 2]**

[0074] 과립을 몰드에 투입하고 750 °C에서 핫프레스(hot press)하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 진행하여 Mg₂Si 결정조직 내의 계면에 구리 및 알루미늄이 결합된 합금 입자(조성: CuAl₂, 평균 입자 크기: 50 nm)가 존재하는 열전재료를 제조하였다.

[0076] **[비교예 1]**

[0077] Mg₂Si 분말 100 g을 몰드에 투입하고 진공(10⁻² torr 이하) 하에 370 °C에서 70 MPa 압력 조건으로 핫프레스(hot

press)하여 열전재료를 제조하였다.

[0079] [비교예 2]

[0080] Mg₂Si 분말 97 g과 구리 아세테이트 분말 3 g을 용기에 넣고 SPEX Mill을 이용하여 혼합물을 제조하였다.

[0081] 다음, 상기 혼합물을 혼합가스(95 부피%의 N₂ + 5 부피%의 H₂) 존재 하에 350 에서 2 시간 동안 환원열처리하여 과립을 제조하였다.

[0082] 그 다음, 상기 과립을 몰드에 투입하고 진공(10⁻² torr 이하) 하에 750 에서 70 MPa 압력 조건으로 핫프레스 (hot press)하여 Mg₂Si 결정조직 내의 계면에 구리 입자(평균 입자 크기: 50 nm)가 존재하는 열전재료를 제조하였다.

[0084] [비교예 3]

[0085] 구리 아세테이트 분말 대신에 알루미늄 아세테이트 분말을 적용한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 과정을 진행하여 Mg₂Si 결정조직 내의 계면에 알루미늄 입자(평균 입자 크기: 50 nm)가 존재하는 열전재료를 제조하였다.

[0087] [비교예 4]

[0088] 구리 아세테이트 분말 대신에 주석 아세테이트 분말을 적용한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 과정을 진행하여 Mg₂Si 결정조직 내의 계면에 주석 입자(평균 입자 크기: 50 nm)가 존재하는 열전재료를 제조하였다.

[0090] [실험예 1] 열전성능 평가

[0091] 실시예 및 비교예에서 각각 제조된 열전재료의 성능을 온도에 따라 하기와 같이 평가하였으며, 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0093] 1. 전기전도도(δ): four point method로 측정하였다.

[0094] 2. 제벡계수(S): Ulvac ZEM-3 장비를 이용하여 측정하였다.

[0095] 3. 열전도도(κ): LFA(Laser Flash Analysis)로 측정하였다.

[0096] 4. 무차원성능지수(ZT): 하기 수학적 1을 적용하여 계산하였다.

[0097] [수학적 1]

[0098]
$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

[0099] (S: 제벡 계수, δ : 전기전도도, κ : 열전도도, T: 절대온도)

[0100] 5. 출력인자(PF): 하기 수학적 2를 적용하여 계산하였다.

[0101] [수학적 2]

[0102]
$$\text{Power factor (PF)} = S^2 \sigma$$

[0104] 도 4 및 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 열전재료는 열전성능이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0105] [실험예 2] 압축강도 평가

[0106] 실시예 및 비교예에서 각각 제조된 열전재료의 압축강도를 RB 301 UNITECH-M(Universal Testing Machine) 기기로 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 상기 압축강도 측정 시 열전재료 시편의 크기는 가로 1mm, 세로 1mm, 높이 2mm로 하였다.

표 1

[0108]

구분	압축강도(MPa)
실시예 1	720.08
실시예 2	678.48
비교예 1	601.77
비교예 2	623.46

[0109]

상기 표 1을 참조하면, 결정조직 내의 계면에 합금 입자가 존재하는 본 발명의 열전재료의 압축강도가, 결정조직 내의 계면에 금속 입자가 단독으로 존재하거나 금속 입자가 존재하지 않는 열전재료의 압축강도에 비해 높은 것을 확인할 수 있다.

[0111]

[실험예 3] 결정조직 확인

[0112]

실시예 1 및 실시예 2에서 각각 제조된 열전재료의 결정조직 내에 합금 입자가 존재하는지를 확인하기 위해 열전재료의 파단면을 주사전자현미경(SEM)과 X-ray 스펙트로미터(EDS)로 분석하였으며, 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0113]

도 6은 실시예 1에서 제조된 열전재료를, 도 7은 실시예 2에서 제조된 열전재료를 분석한 것으로, 결정조직 내에 합금 입자가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

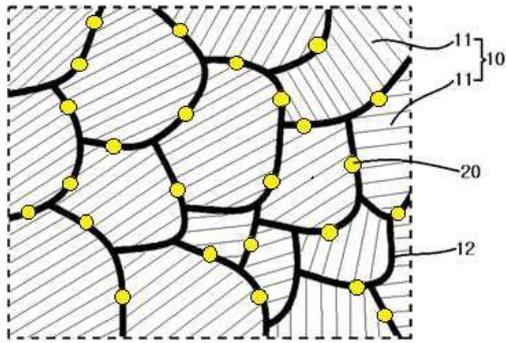
부호의 설명

[0114]

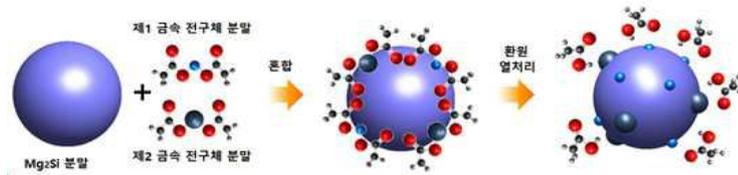
- 10: 결정조직
- 11: 결정립
- 12: 계면
- 20: 합금 입자
- 100: 상부 절연기관
- 200: 하부 절연기관
- 300: 상부 전극
- 400: 하부 전극
- 500: 열전소자
- 501: p형 열전소자
- 502: n형 열전소자

도면

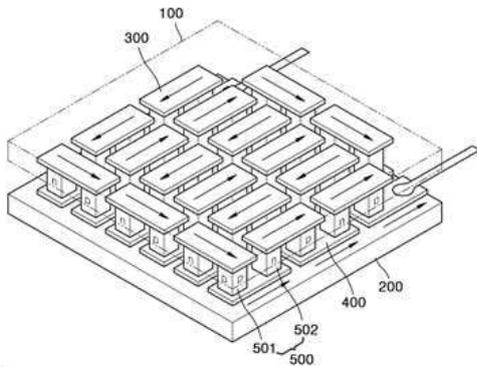
도면1



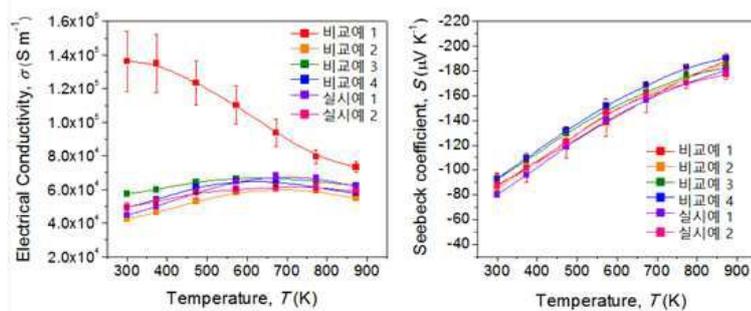
도면2



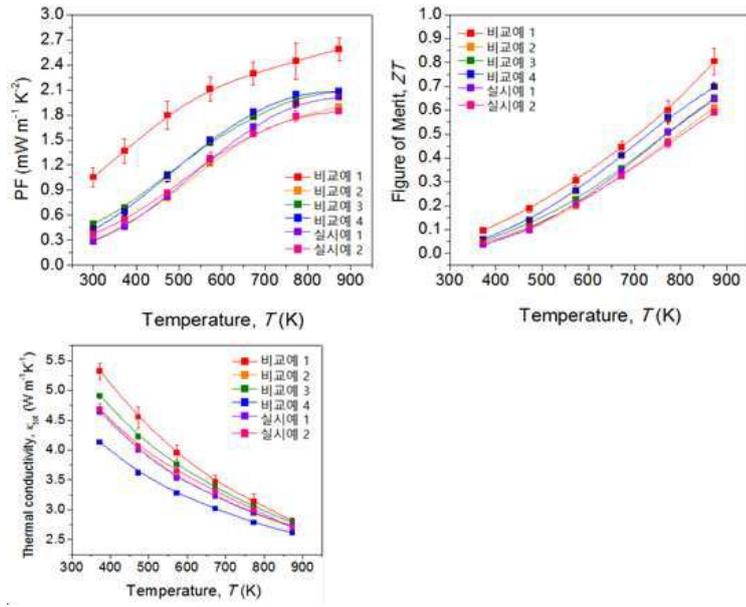
도면3



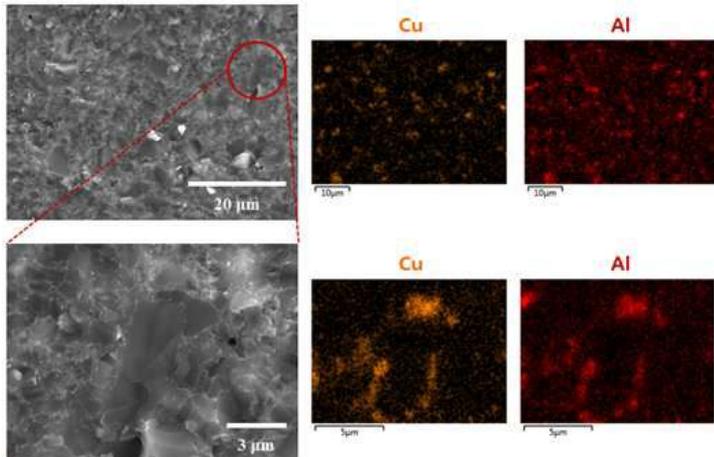
도면4



도면5



도면6



도면7

