



공개특허 10-2020-0077043



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0077043
(43) 공개일자 2020년06월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/16 (2006.01) *H01L 35/18* (2006.01)
H01L 35/34 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 35/16 (2013.01)
H01L 35/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0166164
- (22) 출원일자 2018년12월20일
심사청구일자 2018년12월20일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
성균관대학교산학협력단
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균
관대학교내)
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대
학교)

(72) 발명자
임재홍
경상남도 창원시 의창구 북면 동전로 86, 108동
201호(창원 감계 힐스테이트 1차)
이규형
서울특별시 마포구 마포대로20길 26, 109동 1201
호(공덕동, 삼성래미안공덕2차아파트)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인가산

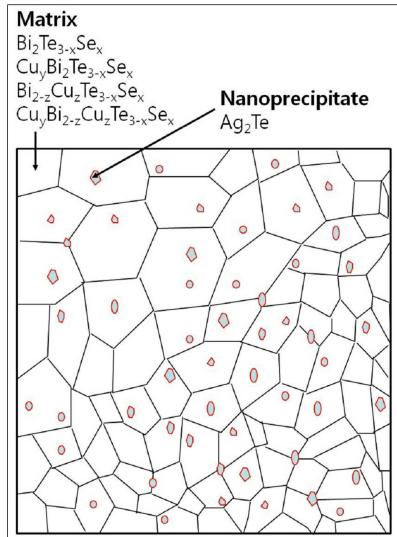
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 열전소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 Bi, Te 및 Se를 포함하고, 하기 화학식 1로 표시되는 1차상; 및 Ag 및 Te를 포함하고, 하기 화학식 2로 표시되는 2차상을 포함하는 열전 소재에 관한 것으로, 1차상인 매트릭스(matrix) 및 2차상인 Ag₂Te 나노침전물(nanoprecipitate)을 포함함으로써, 냉각모듈에서 요구되는 상온에서의 전기전도도의 범위를 발현하면서, 파워(뒷면에 계속)

대표도 - 도1a



팩터의 증대와 열전도도 저감 효과를 동시에 구현하여 열전성능을 향상시킬 수 있다.

<화학식 1>

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (단, $0.2 \leq x \leq 0.4$)

<화학식 2>

Ag_2Te

$-\text{Cu}_z\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (단, $0.2 \leq x \leq 0.4$, $0.01 \leq y \leq 0.2$, $0.01 \leq z \leq 0.4$)

(52) CPC특허분류

H01L 35/34 (2013.01)

(72) 발명자

박진우

서울특별시 서초구 서초중앙로 188, A동 2207호(서초동, 아크로비스타)

김성웅

서울특별시 서초구 서초대로65길 13-10, 105동 901호(서초동, 서초래미안아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711073635

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어연구개발사업

연구과제명 고효율 유/무기 하이브리드 열전 모듈 원천기술 개발(1/5)

기여율 1/1

주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

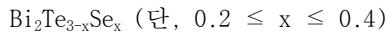
명세서

청구범위

청구항 1

Bi, Te 및 Se를 포함하고, 하기 화학식 1로 표시되는 1차상; 및 Ag 및 Te를 포함하고, 하기 화학식 2로 표시되는 2차상을 포함하는 열전 소재.

<화학식 1>



<화학식 2>

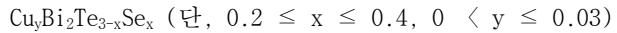


청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 1차상은 Cu를 추가로 포함하며, 이는, 하기 화학식 3 또는 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 조성을 갖는 열전 소재.

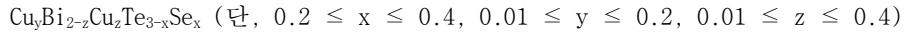
<화학식 3>



<화학식 4>



<화학식 5>



청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 화학식 5에서, $0.05 \leq y \leq 0.1$ 이고, $0.1 \leq z \leq 0.2$ 인 것을 특징으로 하는 열전 소재.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 5는, Cu가 반데르발스 결합층 내에 층간(intercalation) 형태로 존재함(화학식 5에서 Cu_y)과 동시에, Bi 자리에 치환된 형태(Bi-사이트(Bi-site)에 혼입(doping)된 형태)(화학식 5에서 Cu_z)로 존재하는 것을 특징으로 하는 열전 소재.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 2차상은 상기 1차상 100%에 대하여 중량비로 0.1% 내지 10%로 포함되는 것을 특징으로 하는 열전 소재.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 2차상은 상기 1차상 100%에 대하여 중량비로 0.3% 내지 5%로 포함되는 것을 특징으로 하는 열전 소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열전소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 파워팩터의 증대와 열전도도 저감 효과를 동시에 구현하여 열전성능을 향상시킬 수 있는 열전소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 열전반도체 모듈은 광전자 분야의 광통신 반도체 레이저, CCD(Charge Coupled Device)카메라, 광전자 증배판, 각종 씨모그래프(Thermograph), 적외선 가스분석기, 흑체 표준 항온플레이트 및 열추적 미사일 센서 등에 사용되고, 일반 전자 분야의 반도체 공정용 항온조, 반도체 공정용 항온플레이트, 반도체 공정용 순환기 및 LSI(Large Scale Integrated circuit) 온도 사이클 테스터 등에 사용되며, 일반 가정용 전자 제품의 순간 냉온 정수기 및 김치 냉장고 등에 사용되어 이를 장치의 온도를 적정하게 유지시키거나, 온도 차이에 의한 발전기로 응용이 가능하게 된다.

[0003] 한편, 열 에너지와 전기 에너지 사이의 변화에 관한 현상을 일반적으로 열전 현상이라고 부르는데, 이러한 열전 현상에는 제벡 효과와 펠티에 효과가 있다.

[0004] 제벡 효과(Seebeck Effect)는 두 종류의 물질, 이를테면 안티몬(Sb)과 비스무트(Bi)와 같은 종류가 다른 두 금속선의 양단을 각각 접속하여 루우프를 만들고 한쪽 접속점을 고온으로, 다른 쪽 접속점을 저온으로 하면 전류가 흐르는 현상을 말하고, 이와는 반대로 펠티에 효과(Peltier Effect)는 종류가 다른 물질의 접합점에 전류를 흘리면 열의 발생이나 흡수가 일어나는 현상을 말한다.

[0005] 이하에서 열전 반도체라는 용어는 이러한 제벡 효과와 펠티에 효과를 이용하여 전기 에너지를 열 에너지로 변환시키거나 이와 반대로 열 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 반도체 모듈을 총칭하는 개념으로 사용될 수 있다.

[0006] 이러한 현상을 이용하는 열전 반도체 모듈에서의 열전 반도체는 소자의 양단에 온도 차이가 있을 때 소자 내부의 캐리어(Carrier)가 이동함으로 인해 기전력이 발생하는 현상 또는 반대 현상을 이용한 것으로서 친환경 무소음 냉각 및 무공해 전기 발전을 가능케 하고 있다.

[0007] 그중 제벡 효과를 이용하는 열전 반도체의 원리는 일정한 금속막대의 양단에 온도 차이가 발생하게 되면, 예를 들어 n-type의 경우, 고온단에 있는 전자들은 저온단에 있는 전자들 보다 더 높은 운동에너지를 가지게 됨으로써 고온단에 있는 전자들은 평균적으로 페르미레벨(Fermi lever)보다 높은 에너지 상태로 되기 때문에 고온단에 있는 전자들은 에너지를 낮추기 위해 저온단으로 확산된다.

[0008] 또한, 전자들이 저온단으로 이동함에 따라 저온단은 " - "로 대전되고, 고온부는 " + "로 대전되어 금속막대의 양단 간에 전위 차이가 발생하게 되는데 이러한 전위차이를 열기전력(Thermoelectromotive force)이라 한다.

[0009] 이때, 열전냉각 및 저온 열전발전에 사용되는 Bi-Te계 소재는 높은 성능을 위해 결정배향성을 크게 할 수 있는 ingot 형태로 제조하나, 결정배향면을 따라 재료가 쉽게 파괴되어 기계적 신뢰성에 문제가 있다.

[0010] 이는 다결정 소결체 제조를 통하여 낮은 기계적 신뢰성 문제를 해결할 수 있으나, n형 소재의 경우 열전성능의 이방성이 매우 큰 특성으로 다결정 소결체에서 높은 열전성능을 구현하기 어려운 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국특허출원 10-2013-0073704

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 냉각모듈에서 요구되는 상온에서의 전기전도도의 범위를 발현하면서, 파워팩터의 증대와 열전도도 저감 효과를 동시에 구현하여 열전성능을 향상시킬 수 있는 열전소재 및 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0013] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 지적된 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 Bi, Te 및 Se를 포함하고, 하기 화학식 1로 표시되는 1차상; 및 Ag 및 Te를 포함하고, 하기 화학식 2로 표시되는 2차상을 포함하는 열전 소재를 제공한다.

[0015] <화학식 1>

[0016] $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (단, $0.2 \leq x \leq 0.4$)

[0017] <화학식 2>

[0018] Ag_2Te

[0019] 또한, 본 발명은 상기 1차상은 Cu를 추가로 포함하며, 이는, 하기 화학식 3 또는 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 조성을 갖는 열전 소재를 제공한다.

[0020] <화학식 3>

[0021] $\text{Cu}_y\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (단, $0.2 \leq x \leq 0.4$, $0 < y \leq 0.03$)

[0022] <화학식 4>

[0023] $\text{Bi}_{2-z}\text{Cu}_z\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (단, $0.2 \leq x \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.1$)

[0024] <화학식 5>

[0025] $\text{Cu}_y\text{Bi}_{2-z}\text{Cu}_z\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (단, $0.2 \leq x \leq 0.4$, $0.01 \leq y \leq 0.2$, $0.01 \leq z \leq 0.4$)

[0026] 또한, 본 발명은 상기 화학식 5에서, $0.05 \leq y \leq 0.1$ 이고, $0.1 \leq z \leq 0.2$ 인 것을 특징으로 하는 열전 소재를 제공한다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 화학식 5는, Cu가 반데르발스 결합층 내에 충간(intercalation) 형태로 존재함(화학식 5에서 Cu_y)과 동시에, Bi 자리에 치환된 형태(Bi-사이트(Bi-site)에 혼입(doping)된 형태)(화학식 5에서 Cu_z)로 존재하는 것을 특징으로 하는 열전 소재를 제공한다.

[0028] 또한, 본 발명은 상기 2차상은 상기 1차상 100%에 대하여 중량비로 0.1% 내지 10%로 포함되는 것을 특징으로 하는 열전 소재를 제공한다.

[0029] 또한, 본 발명은 상기 2차상은 상기 1차상 100%에 대하여 중량비로 0.3% 내지 5%로 포함되는 것을 특징으로 하는 열전 소재를 제공한다.

발명의 효과

[0030] 상기한 바와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 열전소재는, 1차상인 매트릭스(matrix) 및 2차상인 Ag_2Te 나노침전물(nanoprecipitate)을 포함함으로써, 냉각모듈에서 요구되는 상온에서의 전기전도도의 범위를 발현하면서, 파워팩터의 증대와 열전도도 저감 효과를 동시에 구현하여 열전성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1a는 본 발명에 따른 나노복합체형 열전소재의 1차상인 매트릭스(matrix) 및 2차상인 Ag_2Te 나노침전물(nanoprecipitate) 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이고, 도 1b는 본 발명에 따른 나노복합체형 열전소재의 미세 구조($\text{Cu}_y\text{Bi}_{2-z}\text{Cu}_z\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 매트릭스 및 Ag_2Te 나노침전물)를 나타내는 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 2는 본 발명에 따른 1차상인 $Cu_yBi_{2-z}Cu_zTe_{3-x}Se_x$ 를 도시하는 개략적인 모식도이다.

도 3은 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1에 따른 전기전도도를 측정한 그래프이다.

도 4는 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1에 따른 제백계수를 측정한 그래프이고, 도 5는 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1에 따른 파워팩터를 측정한 그래프이다.

도 6은 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1에 따른 열전도도를 측정한 그래프이고, 도 7은 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1에 따른 열전성능을 측정한 그래프이다.

도 8은 실시예 7 내지 실시예 11, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 전기전도도를 측정한 그래프이다.

도 9는 실시예 7 내지 실시예 11, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 제백계수를 측정한 그래프이고, 도 10은 실시예 7 내지 실시예 11, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 파워팩터를 측정한 그래프이다.

도 11은 실시예 7 내지 실시예 11, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 열전도도를 측정한 그래프이고, 도 12는 실시예 7 내지 실시예 11, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 열전성능을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032]

본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0033]

아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0034]

비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이를 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음을 물론이다.

[0035]

본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다 (comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0036]

다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0037]

공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 구성 요소와 다른 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 구성요소들의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 구성요소를 뒤집을 경우, 다른 구성요소의 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"로 기술된 구성요소는 다른 구성요소의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 구성요소는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[0038]

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0039]

도 1a는 본 발명에 따른 나노복합체형 열전소재의 1차상인 매트릭스(matrix) 및 2차상인 Ag_2Te 나노침전물(nanoprecipitate) 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이고, 도 1b는 본 발명에 따른 나노복합체형 열전소재의 미

세 구조($\text{Cu}_y\text{Bi}_{2-z}\text{Cu}_z\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 매트릭스 및 Ag_2Te 나노침전물)를 나타내는 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

[0040] 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 본 발명에 따른 나노복합체형 열전소재는, Bi, Te 및 Se를 포함하고, 하기 화학식 1로 표시되는 1차상; 및 Ag 및 Te를 포함하고, 하기 화학식 2로 표시되는 2차상을 포함하는 나노복합체형 열전 소재에 관한 것이다.

[0041] <화학식 1>

[0042] $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (단, $0.2 \leq x \leq 0.4$)

[0043] <화학식 2>

[0044] Ag_2Te

[0045] 일반적으로 열전 반도체 등의 제조에 사용하는 열전소재의 열전 성능은 이하의 식으로 평가될 수 있다.

$$ZT = \frac{\alpha^2 * \sigma}{\kappa} = \frac{\alpha}{\rho * \kappa}$$

[0046] (여기서, ZT:성능지수, α :제백계수, σ :전기 전도도, κ :열 전도도, ρ :비저항이다.)

[0048] 이때, ZT로 표현되는 열전소재의 성능은, 전기전도도와 제백계수의 제곱을 곱한 값(이를 파워팩터라 함)을 열전 도도로 나누고 절대온도를 곱한 값으로 정의된다.

[0049] 따라서 열전 반도체 재료의 열전 성능(성능지수: ZT)을 향상시키기 위해서는 제백계수(α) 또는 전기 전도도(σ)의 값을 증가시키거나 열전도도(κ) 또는 비저항(ρ)을 저하하게 한 재료를 사용하면 좋다는 것을 알 수 있으며, 또한, 파워팩터를 증대시킴으로써, 열전소재의 열전성능 ZT를 증대시킬 수 있다.

[0050] 이를 본 발명에 적용하면, 상기 나노복합체형 열전소재는 매트릭스를 구성하는 n-형 반도체 특성의 1차상에 나노 크기의 나노합유물인 2차상이 내포(embedding)된 상태로 분산됨으로써 새로운 계면이 형성되어 실질적으로 나노구조가 도입되는 효과를 가져온다.

[0051] 따라서, 상기 계면에서 포논의 산란이 증가되어 열전도도를 낮출 수 있다.

[0052] 또한, 상기 나노복합체형 열전소재에서 1차상과 2차상의 조성이 서로 다르므로, 상기 1차상과 2차상의 조성을 조절하여 캐리어의 선택적 수송을 가능하게 할 수 있다.

[0053] 즉, 상기 1차상과 2차상의 조성을 조절함에 의하여 1차상/2차상 계면에서 에너지 장벽(barrier)의 크기를 조절할 수 있다.

[0054] 상기 에너지 장벽의 크기를 조절함에 의하여 파워팩터($S^2 \sigma$)에 대한 기여도가 큰 캐리어만을 선택적으로 수송하는 캐리어 필터링(carrier filtering) 효과가 얻어질 수 있다.

[0055] 상기 캐리어 필터링 효과에 의하여, 제백계수가 증가되며, 결과적으로 성능지수가 향상될 수 있다.

[0056] 한편, 상기 나노복합체형 열전소재에서 2차상은 1차상의 입내(intragrain)에 존재할 수 있다.

[0057] 즉, 상기 2차상이 1차상의 입계(grain boundary)에도 존재할 수 있으나, 상기 2차상이 1차상의 입내에 존재함에 의하여 포논의 산란을 더욱 증가시킬 수 있다.

[0058] 상기 2차상은 복합체 원료 분말을 소결시키는 과정에서 전이금속을 포함하는 화합물이 과량 석출되어 형성될 수 있다.

[0059] 한편, 본 발명에 따른 나노복합체형 열전소재의 상기 1차상은 Cu를 추가로 포함할 수 있으며, 하기 화학식 3 또는 화학식 4 또는 화학식 5로 표시될 수 있다.

[0060] <화학식 3>

[0061] $\text{Cu}_y\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (단, $0.2 \leq x \leq 0.4$, $0 < y \leq 0.03$)

[0062] <화학식 4>

- [0063] $\text{Bi}_{2-z}\text{Cu}_z\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (단, $0.2 \leq x \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.1$)
- [0064] <화학식 5>
- [0065] $\text{Cu}_y\text{Bi}_{2-z}\text{Cu}_z\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (단, $0.2 \leq x \leq 0.4$, $0.01 \leq y \leq 0.2$, $0.01 \leq z \leq 0.4$)
- [0066] 이때, Cu를 추가로 포함하는 1차상이 상기 화학식 3과 같이 표시되는 경우에는 Cu는 충간(intercalation) 형태로 존재할 수 있으며, 상기 화학식 4와 같이 표시되는 경우에는 Bi-사이트(Bi-site)에 혼입(doping)된 형태로 존재할 수 있다.
- [0067] 또한, Cu를 추가로 포함하는 1차상이 상기 화학식 5와 같이 표시되는 경우에는 인터칼레이션과 치환이 동시에 발생하여 존재할 수 있다.
- [0068] 상기 화학식 5와 같이 표시되는 1차상을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0069] 도 2는 본 발명에 따른 1차상인 $\text{Cu}_y\text{Bi}_{2-z}\text{Cu}_z\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 를 도시하는 개략적인 모식도이다.
- [0070] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 1차상인 $\text{Cu}_y\text{Bi}_{2-z}\text{Cu}_z\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 는 Cu가 반데르발스 결합층 내에 충간(intercalation) 형태로 존재함(화학식 5에서 Cu_y)과 동시에 Bi 자리에 치환된 형태(Bi-사이트(Bi-site)에 혼입(doping)된 형태)(화학식 5에서 Cu_z)로 존재하는 것을 특징으로 한다.
- [0071] 보다 구체적으로, $\text{Cu}_y\text{Bi}_{2-z}\text{Cu}_z\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 는 Cu가 반데르발스 결합 위치와 Bi 자리에 동시에 존재함으로써, 전자이동에 대한 경로를 제공하여, 전기전도도 증가로 파워팩터를 증대함과 동시에 고밀도로 형성된 점결함에 의해 포논산란 활성화에 의한 감소된 열전도도를 나타내어 기계적 특성이 우수한 다결정 소결체에서 우수한 열전성능을 나타낼 수 있다.
- [0072] 이때, 상기 화학식 5에서 알 수 있는 바와 같이, 반데르발스 결합층 내에 충간(intercalation) 형태로 존재하는 Cu는 원자분율로 0.01 내지 0.2로 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.1 원자분율로 포함될 수 있다.
- [0073] 또한, Bi-사이트(Bi-site)에 혼입(doping)된 형태의 Cu는 2Bi 기준으로 0.01 내지 0.4로 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.2로 포함될 수 있다.
- [0074] 계속해서, 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 상기 나노복합체형 열전소재에서 나노크기의 제2상의 조성은 Ag_2Te 이며, 평균입경 500nm 이하의 크기를 가지는 2차상을 의미한다.
- [0075] 예를 들어 상기 제2상의 평균입경은 1 내지 500nm일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 300nm 크기일 수 있다.
- [0076] 한편, 본 발명에서 상기 제2상은 제1상 100%에 대하여 중량비로 0.1% 내지 10%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.3% 내지 5% 중량비로 포함될 수 있다. 상기 중량비에서 나노복합체가 더욱 향상된 열전성능을 제공할 수 있다. 이에 대해서는 후술하기로 한다.
- [0077] 또한, 상기 나노복합체형 열전소재는 상술한 제1상 내에 분산된 나노크기의 제2상 및 상기 특정한 조성에 의하여 종래의 제1상만으로 구성된 다결정 n형 열전소재에 비하여 현저히 향상된 열전성능 ZT 값을 제공할 수 있다.
- [0078] 즉, 상기 나노복합체형 열전소재는 300K 내지 480K에서 0.8 이상의 ZT를 가질 수 있다.
- [0079] 이하에서는 본 발명에 따른 열전소재의 제조방법을 설명하기로 한다.
- [0080] 즉, 본 발명에 따른 열전소재의 제조방법은, 나노복합체 원료 분말을 합성하는 단계; 및 상기 합성된 원료 분말을 소결하여 나노복합체형 열전소재를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0081] 보다 구체적으로, 나노복합체 원료 분말을 합성하는 단계는, 먼저, 열전소재 제조를 위한 원료 금속(Bi, Te, Se 및 Cu)을 소정의 비율로 혼합한 후, 석영 튜브에 넣고 진공 실링하여, 800 내지 1200°C에서 1 내지 5시간 용융한 다음, 이를 냉각하여 잉곳 형태의 제1상 조성 원료 합금을 제조할 수 있다.
- [0082] 다음으로, 상기 잉곳 형태의 제1상 조성 원료합금과 제2상 형성을 위한 원료 금속인 Ag 및 Te를 소정의 비율로 혼합한 후, 볼밀로 1 내지 10분 동안 100 내지 1000rpm으로 혼합 및 분쇄한 후, 금속옹고법을 수행하여 리본 형태의 복합체 원료 분말을 제조할 수 있다.

- [0083] 상기 급속응고법은 통상적으로 사용되는 급속응고법, 예를 들어, 용융스피닝법, 가스원자화법, 원심 분무법, 스플렛 퀸칭법 중에서 선택된 공정에 의해 수행될 수 있으며, 바람직하게는 용융스피닝법에 의해 수행될 수 있다.
- [0084] 다만, 본 발명에서 상기 금속응고법은, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 급속응고법으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0085] 상기 급속응고법, 예를 들어, 용융스피닝 공정에서는 상기 혼합 원료를 융점 이상으로 가열하여 액체 상태를 만들고 노즐을 통해 상온의 0.1 내지 1bar 범위의 진공 또는 불활성 분위기의 챔버에서 1000 내지 5000rpm의 고속으로 회전하는 Cu 휠로 분출하여 리본 형태의 복합체 원료를 합성할 수 있다.
- [0086] 이후, 상기 리본 형태의 복합체 원료는 볼밀, 막자사발 등을 이용하여 분쇄될 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며, 분쇄하여 분말을 제조하는 방법으로서 당해 기술분야에서 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0087] 이를 통해, 본 발명에 따른 나노복합체 원료 분말을 합성할 수 있다.
- [0088] 다음으로, 상기 합성된 원료 분말을 소결하여 나노복합체형 열전소재를 제조하는 단계는, 통상적으로 사용되는 소결 공정에 의하여 수행될 수 있다.
- [0089] 예를 들어, 상기 나노복합체형 열전소재가는 가압소결로 제조될 수 있으며, 보다구체적으로, 복합체 원료 분말을 소정 형상의 몰드에 장입하고 고온, 예를 들어 약 400 내지 580°C 및 고압, 예를 들어 약 20 내지 100MPa에서 소결하는 핫 프레스 법에 의하여 제조할 수 있다.
- [0090] 또한, 소정 형상의 몰드에 장입된 복합체 원료 분말에 고압의 조건에서 고전압 전류, 예를 들어 약 20 내지 100 MPa의 압력조건에서 약 50 내지 500 A를 통전하여 짧은 시간에 재료를 소결하는 스파크 플라즈마 소결법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0091] 다만, 본 발명에서 상기 소결법의 종류를 제한하는 것은 아니다.
- [0092] 이하에서는 본 발명에 따른 열전 소재의 열전 성능특성을 설명하기로 한다.
- [0093] 본 발명에서는 열전 소재의 열전 성능을 측정하기 위하여, 다음과 같은 실험을 실시하였으며, 다만, 본 발명에서 하기 실험예에 제한되는 것은 아니다.
- [0094] [실시예 1] $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + \text{Ag}_2\text{Te}$ ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 0.1 중량비)의 제조
- [0095] 원료 금속인 Bi, Te, Se를 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 조성식을 가지는 열전반도체가 얻어지도록 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하였다. 준비된 혼합물을 석영튜브(quartz tube)에 넣고 진공 실링(vacuum sealing)한 후, 1000 °C에서 3시간 용융시킨 다음, 600 °C에서 1시간 유지시킨 후, 상온의 물을 이용하여 급냉(quenching)시켜 잉곳(ingot) 형태의 열전반도체를 제조하였다.
- [0096] 잉곳 형태의 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 와 금속 Ag 및 금속 Te를 준비한 후, 고에너지볼밀(hightenergy ball mill)을 이용하여 1,425 rpm으로 2분 동안 균일하게 분쇄하여 분말을 제조하였다.
- [0097] 이때, Ag_2Te 의 함량은 상기 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 100%에 대하여 중량비로 0.1%로 포함하였다.
- [0098] 얻어진 분말을 용융 스피닝시켜 리본 형태의 복합체 원료를 제조하였다.
- [0099] 상기 용융 스피닝에 의해 제조된 리본을 막자 사발에서 분쇄하여 복합체 원료 분말을 준비하였다.
- [0100] 이후, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 와 Ag-Te 화합물의 복합체 원료 분말을 스파크 플라즈마 소결법(Spark Plasma Sintering)을 이용하여 500 °C에서, 2분 동안, 30 MPa의 압력 및 진공 조건에서 소결하여 복합 열전소재를 제조하였다.
- [0101] [실시예 2] $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + \text{Ag}_2\text{Te}$ ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 0.3 중량비)의 제조
- [0102] Ag_2Te 의 함량을 상기 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 100%에 대하여 중량비로 0.3%로 포함한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0103] [실시예 3] $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + \text{Ag}_2\text{Te}$ ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 0.5 중량비)의 제조

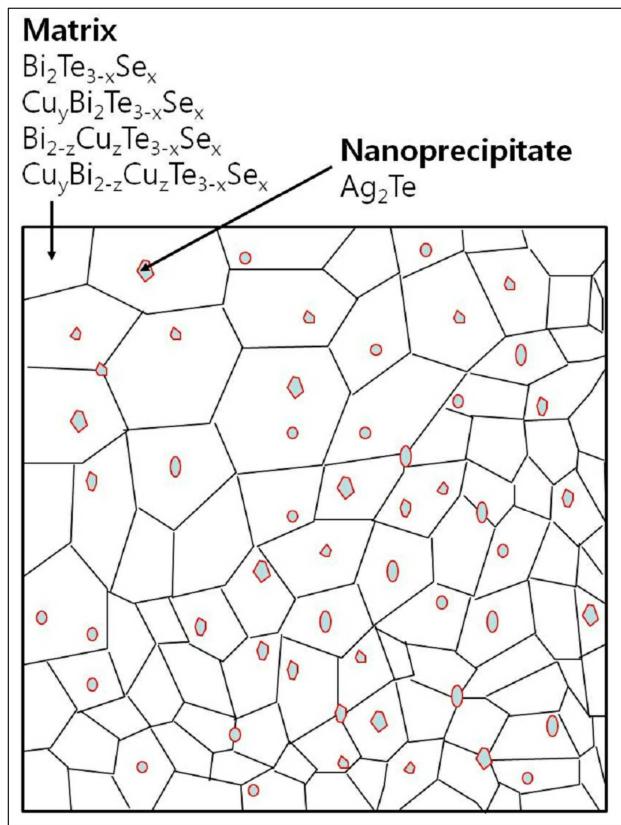
- [0104] Ag_2Te 의 함량을 상기 $\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 100%에 대하여 중량비로 0.5%로 포함한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0105] [실시예 4] $\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + \text{Ag}_2\text{Te}$ ($\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 1.0 중량비)의 제조
- [0106] Ag_2Te 의 함량을 상기 $\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 100%에 대하여 중량비로 1.0%로 포함한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0107] [실시예 5] $\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + \text{Ag}_2\text{Te}$ ($\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 3.0 중량비)의 제조
- [0108] Ag_2Te 의 함량을 상기 $\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 100%에 대하여 중량비로 3.0%로 포함한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0109] [실시예 6] $\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + \text{Ag}_2\text{Te}$ ($\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 5.0 중량비)의 제조
- [0110] Ag_2Te 의 함량을 상기 $\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 100%에 대하여 중량비로 5.0%로 포함한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0111] [비교예 1] $\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 제조
- [0112] Ag_2Te 를 포함하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0113] 도 3은 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1에 따른 전기전도도를 측정한 그래프이다.
- [0114] 도 3을 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1의 전기전도도의 온도의존성 측정 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예의 경우, 비교예 1과 비교하여, 전기전도도가 감소함을 확인할 수 있다.
- [0115] 따라서, 본 발명에서는, Ag_2Te 의 함량의 조절을 통하여, 열전냉각모듈에서 요구하는 상온 전기전도도의 범위의 값을 구현할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0116] 도 4는 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1에 따른 제백계수를 측정한 그래프이고, 도 5는 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1에 따른 파워팩터를 측정한 그래프이다.
- [0117] 먼저, 도 4를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1의 제백계수의 온도의존성 측정 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 도 3에 나타낸 전기전도도와 기본적으로 trade-off(전기전도도가 높을수록 제백계수는 감소, 전기전도도가 낮을수록 제백계수 증가) 관계를 나타내고 있으나, 일반적인 trade-off 관계를 고려하면 전기전도도의 변화 대비 제백계수의 변화가 작게 나타남을 확인할 수 있다.
- [0118] 이러한 경향은 도 5의 파워팩터(전기전도도와 제백계수의 제곱을 곱한 값)에서 확실히 확인할 수 있으며, 본 발명에 따른 실시예의 경우, 비교예 1과 비교하여, 높은 파워팩터 값을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.
- [0119] 도 6은 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1에 따른 열전도도를 측정한 그래프이고, 도 7은 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1에 따른 열전성능을 측정한 그래프이다.
- [0120] 도 6을 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1의 열전도도의 온도의존성 측정 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예의 경우, 비교예 1과 비교하여, 열전도도의 값이 낮은 값을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0121] 결과적으로, 도 7에 나타낸 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 열전성능 ZT는, Ag_2Te 의 함량의 조절을 통하여, 300K 내지 480K에서 0.8 이상의 ZT를 가질 수 있다.
- [0122] [실시예 7] $\text{Cu}_{0.03}\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + \text{Ag}_2\text{Te}$ ($\text{Cu}_{0.03}\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 1.0 중량비)의 제조
- [0123] 원료 금속인 Bi, Te, Se, Cu를 $\text{Cu}_{0.03}\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 조성식을 가지는 열전반도체가 얻어지도록 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하였다. 준비된 혼합물을 석영 튜브(quartz tube)에 넣고 진공 실링(vacuum sealing)한 후, 1000 °C에서 3시간 용융시킨 다음, 600 °C에서 1시간 유지시킨 후, 상온의 물을 이용하여 급냉(quenching) 시켜 잉곳(ingot) 형태의 열전반도체를 제조하였다.

- [0124] 잉곳 형태의 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 와 금속 Ag 및 금속 Te를 준비한 후, 고에너지볼밀(hightenergy ball mill)을 이용하여 1,425 rpm으로 2분 동안 균일하게 분쇄하여 분말을 제조하였다.
- [0125] 이때, Ag_2Te 의 함량은 상기 $\text{Cu}_{0.03}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 100%에 대하여 중량비로 1.0%로 포함하였다.
- [0126] 얻어진 분말을 용융 스피닝시켜 리본 형태의 복합체 원료를 제조하였다.
- [0127] 상기 용융 스피닝에 의해 제조된 리본을 막자 사발에서 분쇄하여 복합체 원료 분말을 준비하였다.
- [0128] 이후, $\text{Cu}_{0.03}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 와 Ag-Te 화합물의 복합체 원료 분말을 스파크 플라즈마 소결법(Spark Plasma Sintering)을 이용하여 500 °C에서, 2분 동안, 30 MPa의 압력 및 진공 조건에서 소결하여 복합 열전소재를 제조하였다.
- [0129] [실시예 8] $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + \text{Ag}_2\text{Te}$ ($\text{Cu}_{0.03}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 1.0 중량비)의 제조
- [0130] 원료 금속인 Bi, Te, Se, Cu를 $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 조성식을 가지는 열전반도체가 얻어지도록 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, Ag_2Te 의 함량을 상기 $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 100%에 대하여 중량비로 1.0%로 포함한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 실시하였다.
- [0131] [실시예 9] $\text{Bi}_{1.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + \text{Ag}_2\text{Te}$ ($\text{Bi}_{1.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 1.0 중량비)의 제조
- [0132] 원료 금속인 Bi, Te, Se, Cu를 $\text{Bi}_{1.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 조성식을 가지는 열전반도체가 얻어지도록 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, Ag_2Te 의 함량을 상기 $\text{Bi}_{1.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 100%에 대하여 중량비로 1.0%로 포함한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 실시하였다.
- [0133] [실시예 10] $\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + \text{Ag}_2\text{Te}$ ($\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 1.0 중량비)의 제조
- [0134] 원료 금속인 Bi, Te, Se, Cu를 $\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 조성식을 가지는 열전반도체가 얻어지도록 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, Ag_2Te 의 함량을 상기 $\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 100%에 대하여 중량비로 1.0%로 포함한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 실시하였다.
- [0135] [실시예 11] $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + \text{Ag}_2\text{Te}$ ($\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 1.0 중량비)의 제조
- [0136] 원료 금속인 Bi, Te, Se, Cu를 $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 조성식을 가지는 열전반도체가 얻어지도록 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, Ag_2Te 의 함량을 상기 $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 100%에 대하여 중량비로 1.0%로 포함한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 실시하였다.
- [0137] [비교예 2] $\text{Cu}_{0.03}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 제조
- [0138] Ag_2Te 를 포함하지 않은 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 실시하였다.
- [0139] [비교예 3] $\text{Bi}_{1.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 제조
- [0140] Ag_2Te 를 포함하지 않은 것을 제외하고는 실시예 9와 동일하게 실시하였다.
- [0141] 도 8은 실시예 7 내지 실시예 11, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 전기전도도를 측정한 그래프이다.
- [0142] 도 8을 참조하면, 실시예 7 내지 실시예 11, 비교예 2 및 비교예 3의 전기전도도의 온도의존성 측정 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예의 경우, 비교예 2와 비교하여, 전기전도도가 감소함을 확인할 수 있다.
- [0143] 따라서, 본 발명에서는, Ag_2Te 의 함량의 조절을 통하여, 열전냉각모듈에서 요구하는 상온 전기전도도의 범위의 값을 구현할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0144] 도 9는 실시예 7 내지 실시예 11, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 제벡계수를 측정한 그래프이고, 도 10은 실시예 7 내지 실시예 11, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 파워팩터를 측정한 그래프이다.

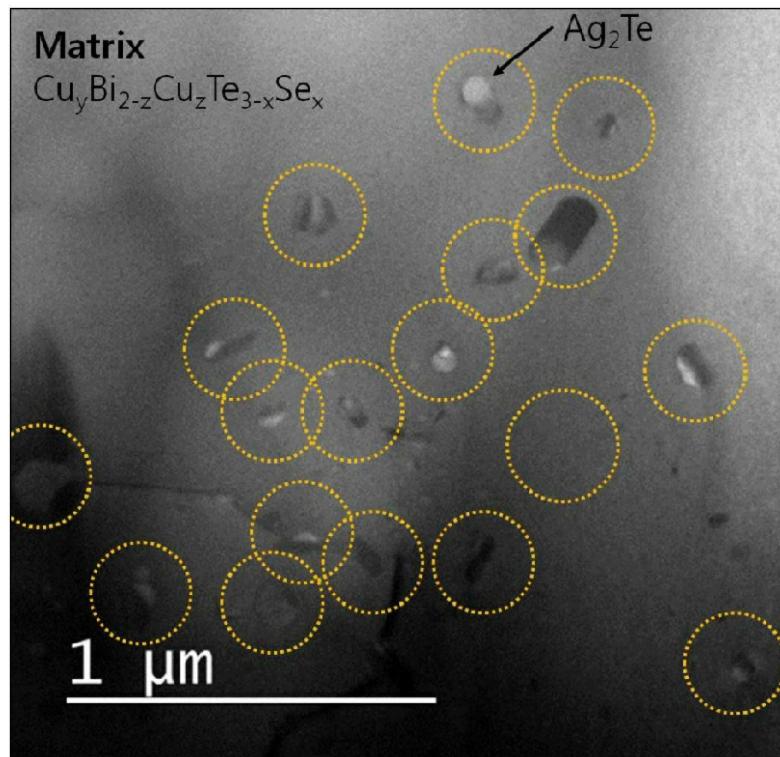
- [0145] 먼저, 도 9를 참조하면, 실시예 7 내지 실시예 11, 비교예 2 및 비교예 3의 제벡계수의 온도의존성 측정 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 도 8에 나타낸 전기전도도와 기본적으로 trade-off(전기전도도가 높을수록 제벡계수는 감소, 전기전도도가 낮을수록 제벡계수 증가) 관계를 나타내고 있으나, 일반적인 trade-off 관계를 고려하면 전기전도도의 변화 대비 제벡계수의 변화가 작게 나타남을 확인할 수 있다.
- [0146] 이러한 경향은 도 10의 파워팩터(전기전도도와 제벡계수의 제곱을 곱한 값)에서 확실히 확인할 수 있으며, 본 발명에 따른 실시예의 경우, 비교예 2와 비교하여, 높은 파워팩터 값을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.
- [0147] 도 11은 실시예 7 내지 실시예 11, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 열전도도를 측정한 그래프이고, 도 12는 실시예 7 내지 실시예 11, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 열전성능을 측정한 그래프이다.
- [0148] 도 11을 참조하면, 실시예 7 내지 실시예 11, 비교예 2 및 비교예 3의 열전도도의 온도의존성 측정 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예의 경우, 비교예 2 및 비교예 3과 비교하여, 열전도도의 값이 낮은 값을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0149] 결과적으로, 도 12에 나타낸 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 열전성능 ZT는, Ag_2Te 의 함량의 조절을 통하여, 300K 내지 480K에서 0.8 이상의 ZT를 가질 수 있다.
- [0150] 특히, 도 12를 참조하면, 1차 상이 $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 인 실시예 11의 경우, 다른 실시예와 비교하여, 300K 내지 350K에서 가장 높은 ZT를 가짐을 확인할 수 있다.
- [0151] 이상과 같이, 본 발명에 따른 열전소재는, 1차상인 매트릭스(matrix) 및 2차상인 Ag_2Te 나노침전물(nanoprecipitate)을 포함함으로써, 냉각모듈에서 요구되는 상온에서의 전기전도도의 범위를 발현하면서, 파워팩터의 증대와 열전도도 저감 효과를 동시에 구현하여 열전성능을 향상시킬 수 있다.
- [0152] 이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

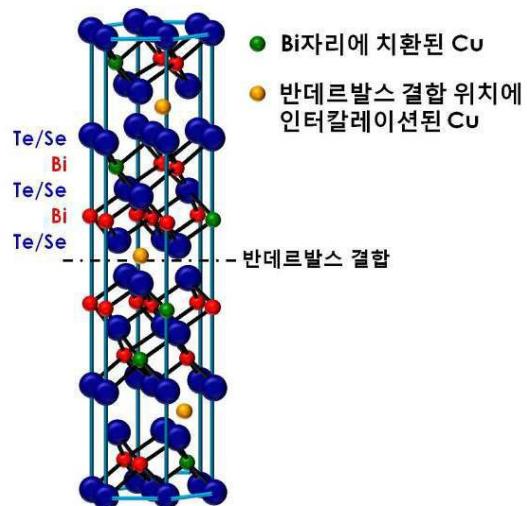
도면 1a



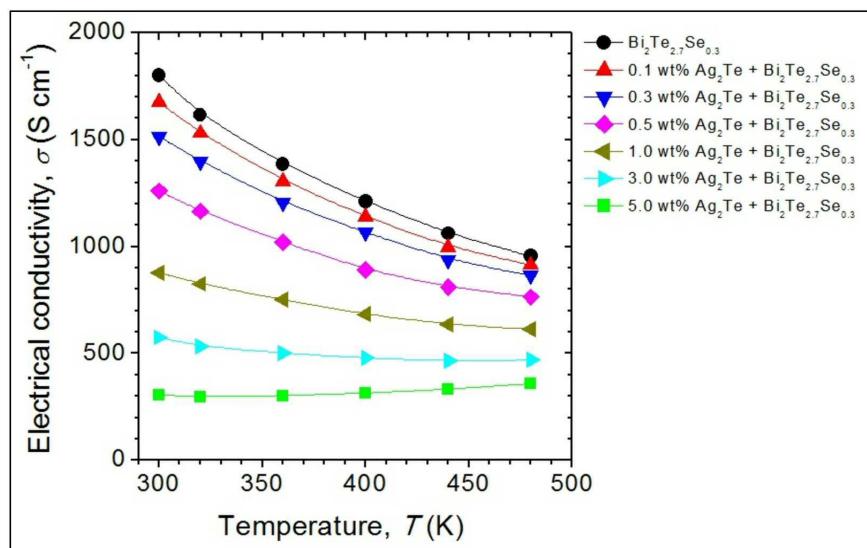
도면1b



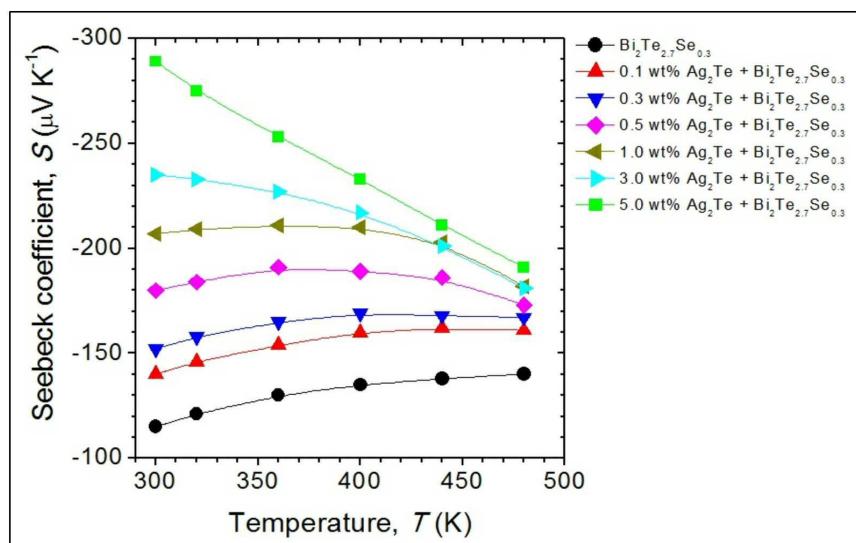
도면2



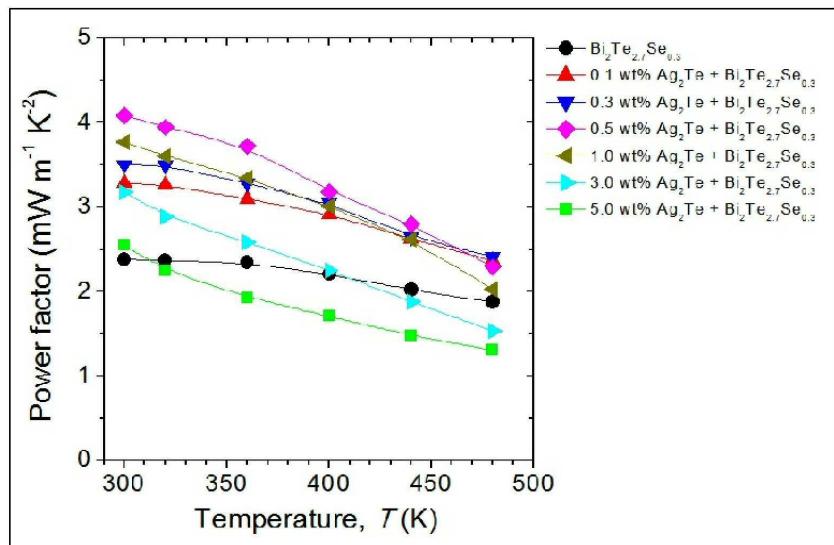
도면3



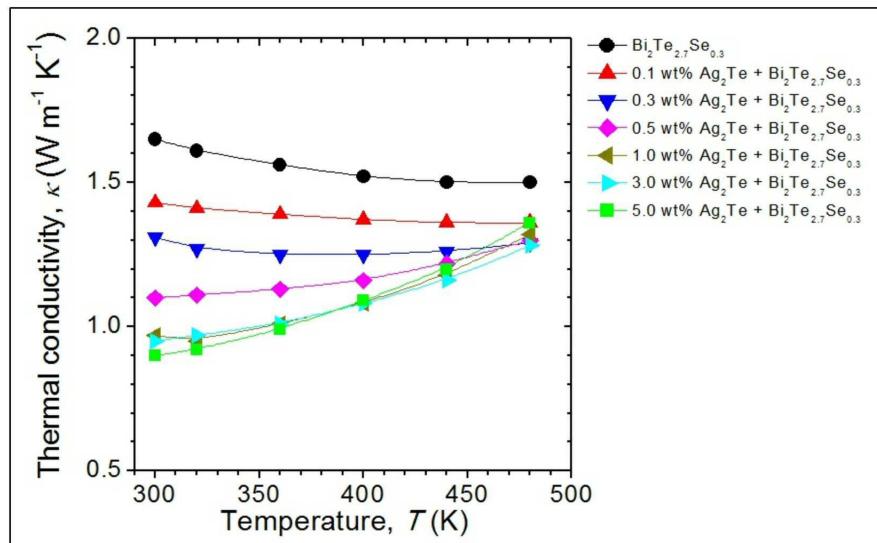
도면4



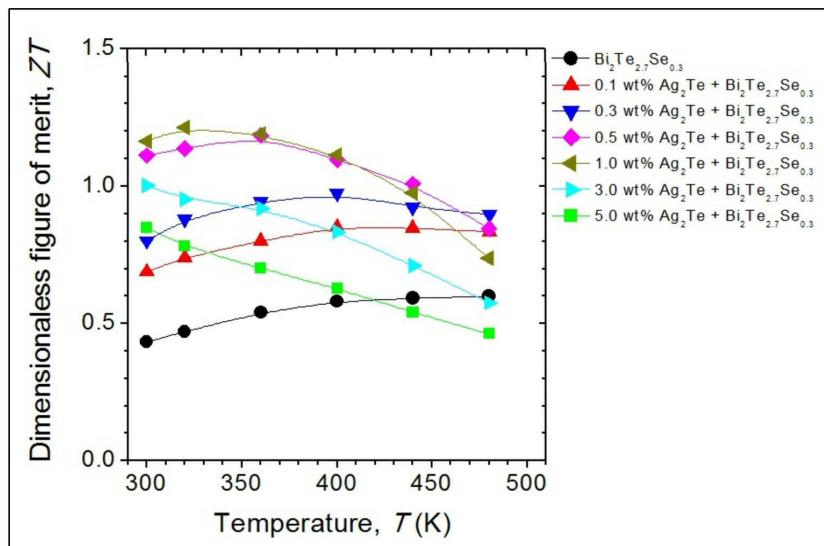
도면5



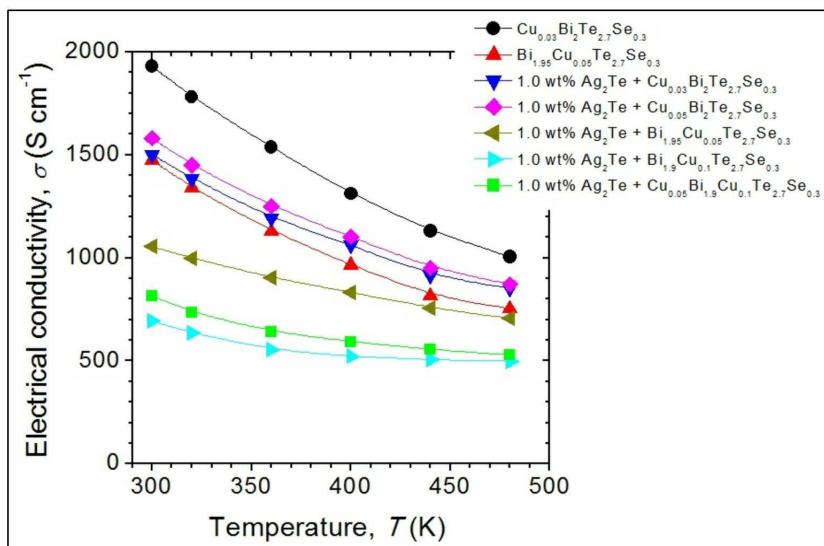
도면6



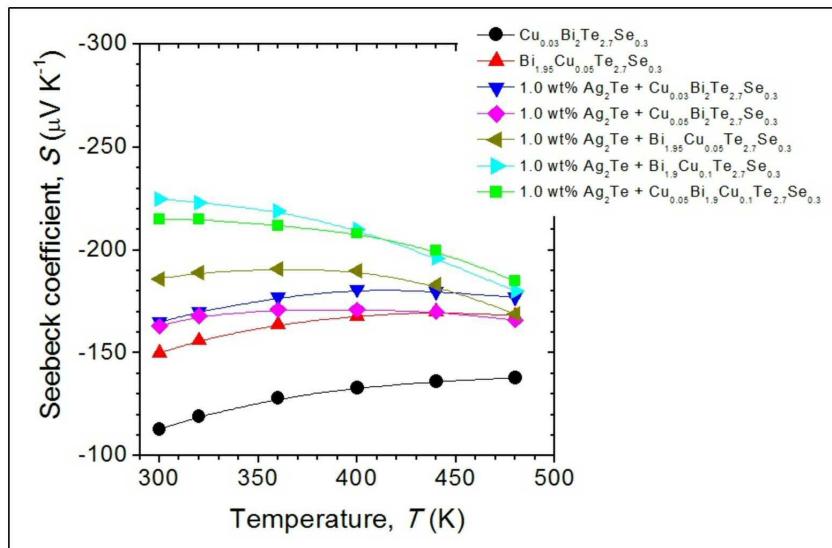
도면7



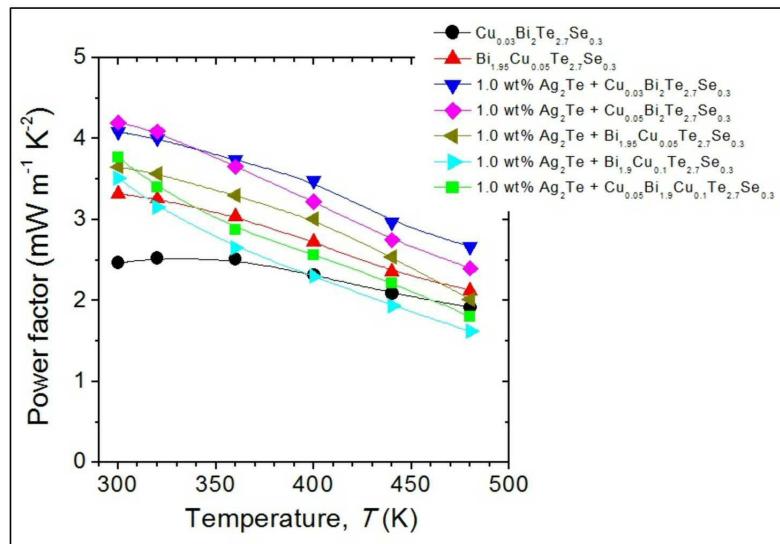
도면8



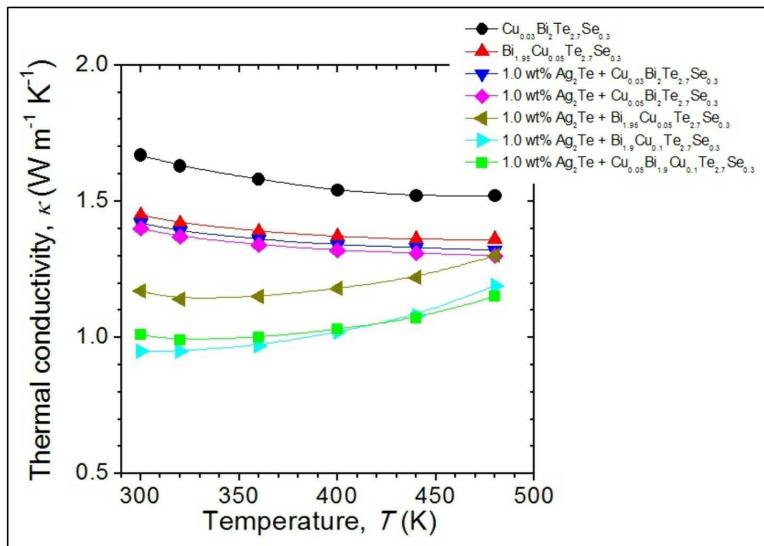
도면9



도면10



도면11



도면12

