



등록특허 10-2135245



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월17일

(11) 등록번호 10-2135245

(24) 등록일자 2020년07월13일

(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 10-2018-0166163

(22) 출원일자 2018년12월20일

심사청구일자 2018년12월20일

(65) 공개번호 10-2020-0077042

(43) 공개일자 2020년06월30일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160117040 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국기계연구원

대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)

(72) 발명자

임재홍

경상남도 창원시 의창구 북면 동전로 86, 108동 201호(창원 감계 힐스테이트 1차)

이규형

서울특별시 마포구 마포대로20길 26, 109동 1201호(공덕동, 삼성래미안공덕2차아파트)

김성용

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

(74) 대리인

특허법인가산

전체 청구항 수 : 총 5 항

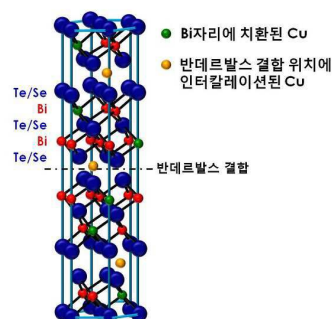
심사관 : 고재현

(54) 발명의 명칭 열전소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 열전소재에 관한 것으로, Cu가 반데르발스 결합층 내에 층간(intercalation) 형태로 존재함과 동시에 Bi 자리에 치환된 형태(Bi-사이트(Bi-site)에 혼입(doping)된 형태)로 존재함에 의하여, Bi, Te 및 Se를 특정 조성으로 포함하는 n형 열전소재에서 이종원소의 첨가를 통해 냉각모듈에서 요구되는 상온에서의 전기전도도인 900 - 1200 S/cm를 발현하면서, 파워팩터의 증대와 열전도도 저감 효과를 동시에 구현하여 열전성능을 향상시킬 수 있는 열전소재를 제공할 수 있다.

<화학식 1>

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

(52) CPC특허분류

H01L 35/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711073635

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어연구개발사업

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

기 여 율 1/1

주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 열전소재로,

상기 열전소재는, Cu가 반데르발스 결합층 내에 층간(intercalation) 형태로 존재함(화학식 1에서 Cu_y)과 동시에, Bi 자리에 치환된 형태(Bi-사이트(Bi-site)에 혼입(doping)된 형태)(화학식 1에서 Cu_z)로 존재하는 것을 특징으로 하는 열전 소재.

<화학식 1>

$Cu_yBi_{2-z}Cu_zTe_{3-x}Se_x$ (단, $0.2 \leq x \leq 0.4$, $0.01 \leq y \leq 0.2$, $0.01 \leq z \leq 0.4$)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

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

청구항 3

제 1 항에 있어서,

$0.25 \leq x \leq 0.35$ 인 것을 특징으로 하는 열전 소재.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 열전소재는, 상온에서의 전기전도도가 900 내지 1200 S/cm인 것을 특징으로 하는 열전소재.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 열전소재는, 상온에서의 기계적 강도가 70MPa 이상인 것을 특징으로 하는 열전소재.

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 증배관, 각종 써모그래프(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 이들 장치의 온도를 적정하게 유지시키거나, 온도 차이에 의한 발전

기로 응용이 가능하게 된다.

- [0003] 한편, 열 에너지와 전기 에너지 사이의 변화에 관한 현상을 일반적으로 열전 현상이라고 부르는데, 이러한 열전 현상에는 제백 효과와 펠티에 효과가 있다.
- [0004] 제백 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 제백 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 이동함에 의해 기전력이 발생하는 현상 또는 반대 현상을 이용한 것으로서 친환경 무소음 냉각 및 무공해 전기 발전을 가능케 하고 있다.
- [0007] 그중 제백 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 level)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 그의 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 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 열전소재를 제공한다.
- [0015] <화학식 1>
- [0016] $\text{Cu}_y\text{Bi}_{2-z}\text{Cu}_z\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (단, $0.2 \leq x \leq 0.4$, $0.01 \leq y \leq 0.2$, $0.01 \leq z \leq 0.4$)
- [0017] 또한, 본 발명은 $0.05 \leq y \leq 0.1$ 이고, $0.1 \leq z \leq 0.2$ 인 것을 특징으로 하는 열전 소재를 제공한다.

- [0018] 또한, 본 발명은 $0.25 \leq x \leq 0.35$ 인 것을 특징으로 하는 열전 소재를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 상기 열전소재는, Cu가 반데르발스 결합층 내에 층간(intercalation) 형태로 존재함(화학식 1에서 Cu_y)과 동시에, Bi 자리에 치환된 형태(Bi-사이트(Bi-site)에 혼입(doping)된 형태)(화학식 1에서 Cu_z)로 존재하는 것을 특징으로 하는 열전 소재를 제공한다.
- [0020] 또한, 본 발명은 상기 열전소재는, 상온에서의 전기전도도가 900 내지 1200 S/cm인 것을 특징으로 하는 열전 소재를 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기 열전소재는, 상온에서의 기계적 강도가 70MPa 이상인 것을 특징으로 하는 열전소재를 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 상기한 바와 같은 본 발명에 따르면, Cu가 반데르발스 결합층 내에 층간(intercalation) 형태로 존재함과 동시에 Bi 자리에 치환된 형태(Bi-사이트(Bi-site)에 혼입(doping)된 형태)로 존재함에 의하여, Bi, Te 및 Se를 특정 조성으로 포함하는 n형 열전소재에서 이중원소의 첨가를 통해 냉각모듈에서 요구되는 상온에서의 전기전도도인 900 - 1200 S/cm를 발현하면서, 파워팩터의 증대와 열전도도 저감 효과를 동시에 구현하여 열전성능을 향상시킬 수 있는 열전소재를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 열전소재를 도시하는 개략적인 모식도이다.
- 도 2는 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 전기전도도를 측정한 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 제백계수를 측정한 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 파워팩터를 측정한 그래프이다.
- 도 5는 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 열전도도를 측정한 그래프이다.
- 도 6은 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 열전성능을 측정한 그래프이다.
- 도 7은 실시예 4에 대한 투과전자현미경 분석 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 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.
- [0025] 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.
- [0026] 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 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 있음은 물론이다.
- [0027] 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.
- [0028] 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.

- [0029] 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. 구성 요소는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.
- [0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0031] 도 1은 본 발명에 따른 열전소재를 도시하는 개략적인 모식도이다.
- [0032] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 열전소재는, 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는다.
- [0033] <화학식 1>
- [0034] $Cu_yBi_{2-z}Cu_zTe_{3-x}Se_x$ (단, $0.2 \leq x \leq 0.4$, $0.01 \leq y \leq 0.2$, $0.01 \leq z \leq 0.4$)
- [0035] 즉, 본 발명에 따른 상기 열전소재는 Cu가 반데르발스 결합층 내에 층간(intercalation) 형태로 존재함(화학식 1에서 Cu_y)과 동시에 Bi 자리에 치환된 형태(Bi-사이트(Bi-site)에 혼입(doping)된 형태)(화학식 1에서 Cu_z)로 존재하는 것을 특징으로 한다.
- [0036] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 열전소재는 Cu가 반데르발스 결합 위치와 Bi 자리에 동시에 존재함으로써, 전자이동에 대한 경로를 제공하여, 전기전도도 증가로 파워팩터를 증대함과 동시에 고밀도로 형성된 점결합에 의해 포논산란 활성화에 의한 감소된 열전도도를 나타내어 기계적 특성이 우수한 다결정 소결체에서 우수한 열전 성능을 나타낼 수 있다.
- [0037] 이때, 상기 화학식 1에서 알 수 있는 바와 같이, 반데르발스 결합층 내에 층간(intercalation) 형태로 존재하는 Cu는 원자분율로 0.01 내지 0.2로 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.1 원자분율로 포함될 수 있다.
- [0038] 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.
- [0039] 이하에서는 본 발명에 따른 열전소재의 제조방법을 설명하기로 한다.
- [0040] 본 발명에 따른 열전소재의 제조방법은, 먼저, 상기 화학식 1의 조성비에 따른 양으로 Bi, Te, Se 및 Cu를 혼합하고, 혼합물을 용융 후 냉각하여 원료합금을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0041] 보다 구체적으로, 열전소재 제조를 위한 원료 금속(Bi, Te, Se 및 Cu)을 소정의 비율로 혼합한 후, 석영 튜브에 넣고 진공 실링한 후, 800 내지 1200℃에서 1 내지 5시간 용융한 다음, 이를 냉각하여 잉곳 형태의 원료 합금을 제조할 수 있다.
- [0042] 다음으로, 냉각 후 얻어진 원료합금을 분쇄하여 분말을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0043] 보다 구체적으로, 잉곳 형태의 원료 합금을, 볼밀로 1 내지 10분 동안 100 내지 1000rpm으로 분쇄하여 분말을 제조할 수 있다.
- [0044] 상기 분말은 볼밀, 막자사발 등을 이용하여 제조될 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 사용될 수 있는, 분쇄하여 분말을 제조하는 방법이라면 모두 가능하다.
- [0045] 다음으로, 상기 분쇄된 분말을 소결하여 벌크를 제조하는 단계를 더 포함한다.
- [0046] 즉, 분쇄된 원료 분말을 소결하여 벌크형태의 열전소재를 제조하며, 보다 구체적으로, 상기 소결은 통상적으로 사용되는 소결 공정에 의하여 수행될 수 있다.
- [0047] 예를 들어, 상기 소결은 가압소결법일 수 있으며, 구체적으로, 복합체 원료 분말을 소정 형상의 몰드에 장입하

고 고온, 예를 들어 약 400 내지 580℃의 온도 및 예를 들어, 약 20 내지 100MPa의 압력에서 소결하는 핫 프레스 법에 의하여 제조할 수 있다.

[0048] 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.

[0049] 다만, 본 발명에서 상기 소결법의 종류를 제한하는 것은 아니다.

[0050] 일반적으로 열전 반도체 등의 제조에 사용하는 열전소재의 열전 성능은 이하의 식으로 평가될 수 있다.

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

[0051]

(여기서, ZT:성능지수, α :제벡계수, σ :전기 전도도, κ :열 전도도, ρ :비저항이다.)

[0052]

[0053] 이때, ZT로 표현되는 열전소재의 성능은, 전기전도도와 제벡계수의 곱을 곱한 값(이를 파워팩터라 함)을 열전도도로 나누고 절대온도를 곱한 값으로 정의된다.

[0054]

[0054] 따라서 열전 반도체 재료의 열전 성능(성능지수: ZT)을 향상시키기 위해서는 제벡계수(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.

[0055]

[0055] 이하에서는 본 발명에 따른 열전 소재의 열전 성능특성을 설명하기로 한다.

[0056]

[0056] 본 발명에서는 열전 소재의 열전 성능을 측정하기 위하여, 다음과 같은 실험을 실시하였으며, 다만, 본 발명에서 하기 실험예에 제한되는 것은 아니다.

[0057]

[실시예 1] $\text{Cu}_{0.03}\text{Bi}_{1.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 다결정 제조

[0058]

[0058] 원료 금속인 Cu, Bi, Te, Se를 $\text{Cu}_{0.03}\text{Bi}_{1.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 조성식을 가지는 열전 소재가 얻어지도록 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, 이를 석영 튜브에 넣고 진공 실링한 후, 800 내지 1200℃에서 1 내지 5시간 용융한 다음, 이를 냉각하여 잉곳 형태의 원료 합금을 제조하였다. 이후, 잉곳 형태의 원료 합금을, 볼밀로 1 내지 10분 동안 100 내지 1000rpm으로 분쇄하여 분말을 제조하였으며, 상기 분쇄된 분말을 소결하여 벌크를 제조하였다.

[0059]

[0059] 상기 소결은, 복합체 원료 분말을 소정 형상의 몰드에 장입하고 고온, 약 400 내지 580℃의 온도 및 약 20 내지 100MPa의 압력에서 소결하는 핫 프레스 법을 사용하였다.

[0060]

[실시예 2] $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_{1.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 다결정 제조

[0061]

[0061] 원료 금속인 Cu, Bi, Te, Se를 $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_{1.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 조성식을 가지는 열전 소재가 얻어지도록 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0062]

[실시예 3] $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 다결정 제조

[0063]

[0063] 원료 금속인 Cu, Bi, Te, Se를 $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 조성식을 가지는 열전 소재가 얻어지도록 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0064]

[실시예 4] $\text{Cu}_{0.075}\text{Bi}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 다결정 제조

[0065]

[0065] 원료 금속인 Cu, Bi, Te, Se를 $\text{Cu}_{0.075}\text{Bi}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 조성식을 가지는 열전 소재가 얻어지도록 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0066]

[실시예 5] $\text{Cu}_{0.1}\text{Bi}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 다결정 제조

[0067]

[0067] 원료 금속인 Cu, Bi, Te, Se를 $\text{Cu}_{0.1}\text{Bi}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 조성식을 가지는 열전 소재가 얻어지도록 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

- [0068] [비교예 1] $\text{Cu}_{0.03}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 다결정 제조
- [0069] [비교예 2] $\text{Bi}_{1.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 다결정 제조
- [0070] [비교예 3] $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ingot
- [0071] 도 2는 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 전기전도도를 측정한 그래프이다.
- [0072] 도 2를 참조하면, 실시예 1 ~ 실시예 5, 비교예 1 ~ 비교예 2의 전기전도도의 온도의존성 측정 결과에서 알 수 있는 바와 같이, Cu의 Bi자리 치환은 전기전도도를 감소하며, 반데르발스 결합 위치에 인터칼레이션되면 전기전도도를 증가한다.
- [0073] 따라서 Cu의 치환 및 인터칼레이션 양을 조절하면 열전냉각모듈에서 요구하는 상온 전기전도도인 900 - 1200 S/cm 범위의 값을 구현할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0074] 도 3은 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 제백계수를 측정한 그래프이고, 도 4는 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 파워팩터를 측정한 그래프이다.
- [0075] 먼저, 도 3을 참조하면, 실시예 1 ~ 실시예 5, 비교예 1 ~ 비교예 2의 제백계수의 온도의존성 측정 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 도 2에 나타난 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.
- [0076] 이러한 경향은 도 4의 파워팩터(전기전도도와 제백계수의 제곱을 곱한 값)에서 확실히 확인할 수 있으며, Cu의 치환 및 인터칼레이션이 동시에 존재하는 실시예 1 ~ 실시예 5의 경우, Cu가 치환만 되었거나, 인터칼레이션만 된 조성 대비 높은 파워팩터 값을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.
- [0077] 이는 인터칼레이션된 Cu의 존재로 도 1에서 전자가 움직이기 어려운 수직방향으로의 전자움직임이 활성화되어 전기전도도가 증가하기 때문이며, 또한, Bi 자리에 치환된 Cu에 의해 전자구조가 제백계수가 증대될 수 있게 변화하였기 때문이다.
- [0078] 도 5는 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 열전도도를 측정한 그래프이고, 도 6은 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 열전성능을 측정한 그래프이다.
- [0079] 도 5를 참조하면, 실시예 1 ~ 실시예 5, 비교예 1 ~ 비교예 2의 열전도도의 온도의존성 측정 결과에서 알 수 있는 바와 같이, Cu의 치환과 인터칼레이션 양이 증가할수록 낮은 값을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0080] 이는 2종류의 점결함 (Bi 자리에 치환된 Cu 및 인터칼레이션된 Cu)이 존재하고, 그 양이 증가함에 의해 점결함에 의한 포논산란이 증가한 결과이다.
- [0081] 즉, Cu를 Bi자리에 많이 치환하거나, Cu를 반데르발스 결합 위치에 인터칼레이션을 해도 열전도도 감소 효과를 구현할 수 있으나, 2종류의 점결함 중 한 종류만 많이 형성할 경우, 전기전도도가 과도하게 감소하거나 증가하여 높은 ZT를 구현할 수 없다.
- [0082] 결과적으로, 도 6에 나타난 바와 같이 열전성능 ZT는, Cu의 치환 및 인터칼레이션이 동시에 존재하고, 전기전도도를 상온에서 900 - 1200 S/cm로 유지할 수 있도록 각각의 양을 조절한 경우에, 최대 ZT = 0.9 이상의 높은 값을 구현할 수 있다.
- [0083] 도 7은 실시예 4에 대한 투과전자현미경 분석 사진이다.
- [0084] 도 7을 참조하면, 투과전자현미경을 이용한 실시간 초고속 원소분석(Real-time Ultrafast EDX) 분석 결과, 왼쪽 사진은 실시예 4에서 제조한 샘플에 대한 Bi, Te, Se 원소에 대한 분석결과로 Bi, Te, Se 원자위치를 나타내고 있고, 오른쪽 사진은 Cu에 대한 원소분석 결과로 첨가한 Cu 원자가 intercalation 위치 및 doping 위치에 모두 존재하고 있음을 나타내는 직접적인 분석 결과이다.
- [0085] 한편, 하기 표 1은 실시예 4, 실시예 5 및 비교예 3에 대한 3점 꺾임강도를 도시하는 표이다.

표 1

시료명	3점 꺾임 강도	편차
Cu _{0.075} Bi _{1.85} Cu _{0.15} Te _{2.7} Se _{0.3} 다결정	78 MPa	±13 MPa
Cu _{0.1} Bi _{1.8} Cu _{0.2} Te _{2.7} Se _{0.3} 다결정	82 MPa	±11 MPa
Bi ₂ Te _{2.7} Se _{0.3} ingot	14 MPa	±6 MPa

[0086]

[0087]

표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 열전소재는 다결정으로, 상기 표 1에 나타난 바와 같이 상용 ingot의 14 MPa 과 비교하여 5배 이상 높은 약 80 MPa의 매우 높은 기계적 강도를 발현함을 확인할 수 있다.

[0088]

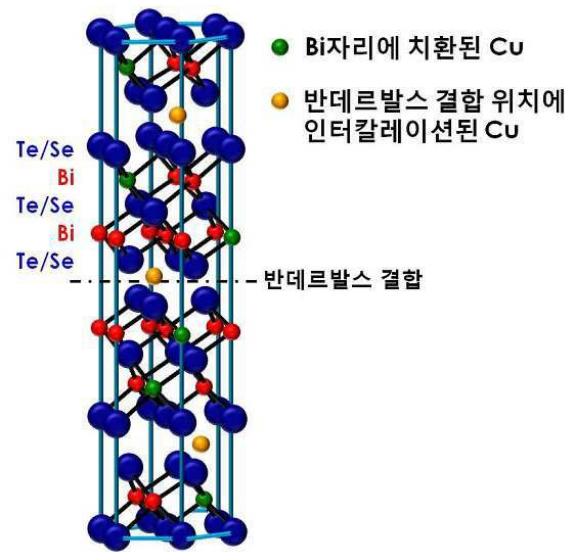
이상과 같이, 본 발명에서는, Cu가 반데르발스 결합층 내에 층간(intercalation) 형태로 존재함과 동시에 Bi 자리에 치환된 형태(Bi-사이트(Bi-site)에 혼입(doping)된 형태)로 존재함에 의하여, Bi, Te 및 Se를 특정 조성으로 포함하는 n형 열전소재에서 이종원소의 첨가를 통해 냉각모듈에서 요구되는 상온에서의 전기전도도인 900 - 1200 S/cm를 발현하면서, 파워팩터의 증대와 열전도도 저감 효과를 동시에 구현하여 열전성능을 향상시킬 수 있는 열전소재를 제공할 수 있다.

[0089]

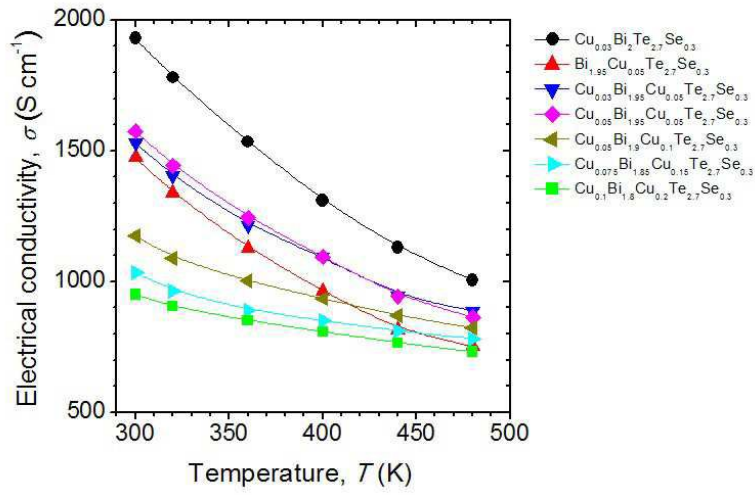
이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

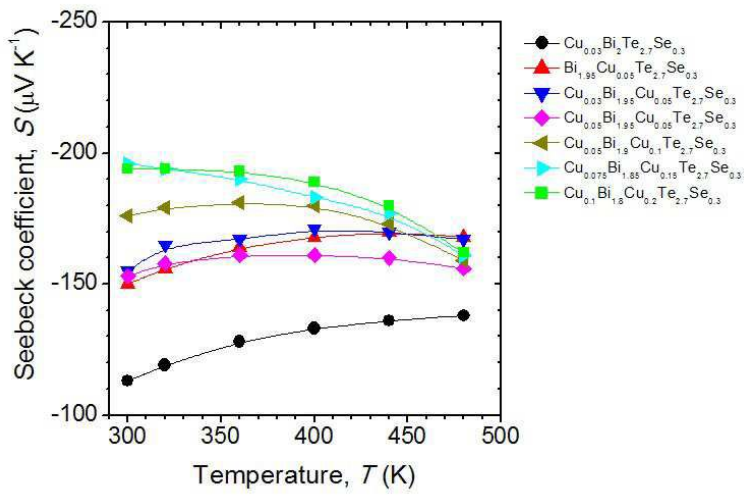
도면1



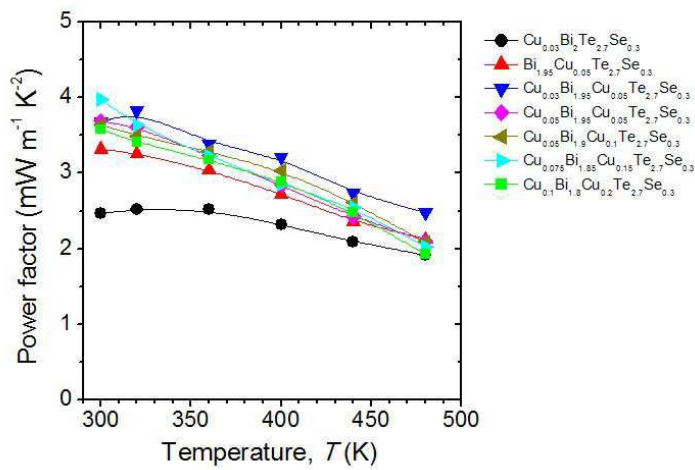
도면2



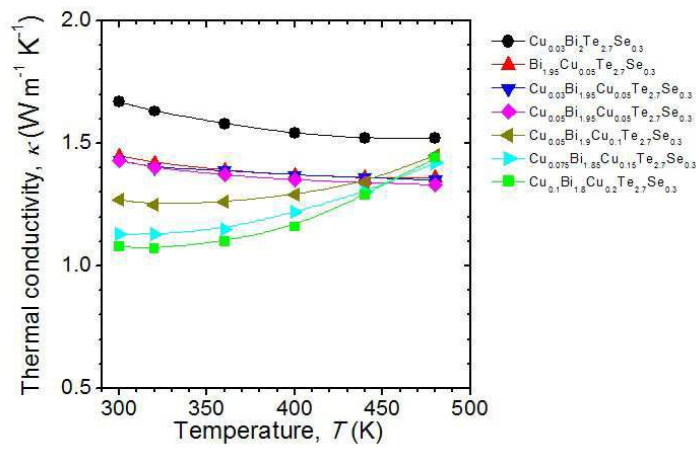
도면3



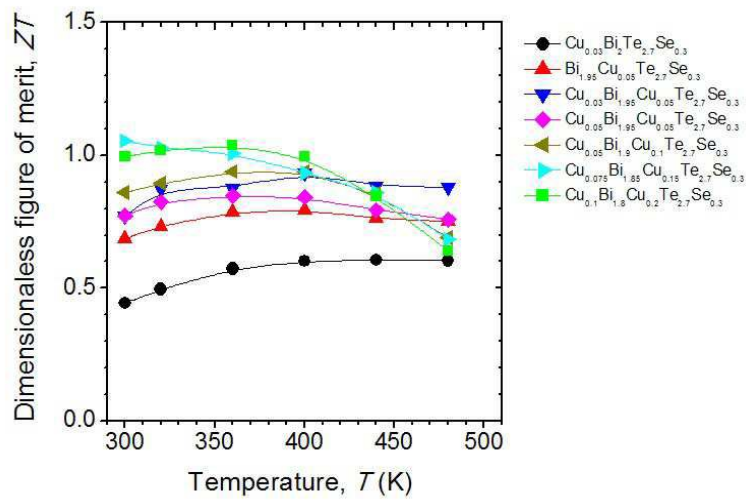
도면4



도면5



도면6



도면7

