



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월20일

(11) 등록번호 10-2145927

(24) 등록일자 2020년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 35/24 (2006.01) H01L 35/28 (2006.01)

H01L 35/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 35/24 (2013.01)

H01L 35/28 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0086635

(22) 출원일자 2018년07월25일

심사청구일자 2018년07월25일

(65) 공개번호 10-2020-0011770

(43) 공개일자 2020년02월04일

(56) 선행기술조사문헌

KR101397265 B1*

KR1020170103262 A*

Seung Hwan Lee et al., Novel solution-processable, dedoped semiconductors for application in thermoelectric devices(2014.06.13.)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 그린나노테크

서울특별시 강남구 언주로98길 32 ,1105호(역삼동,K타워오피스텔)

(72) 발명자

김중현

서울특별시 종로구 창의문로5나길 4-1 (부암동)

박찬일

서울특별시 광진구 독성로24길 48, 101호(자양동)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 고재현

(54) 발명의 명칭 전도성 고분자를 포함하는 유기계 열전 소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전도성 고분자를 포함하는 유기계 열전 소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 전도성 고분자 층을 형성하기 전 용액 상태에서 전도성 고분자를 디도판트로 디도핑시켜 전도성 고분자 층의 제백 계수를 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

H01L 35/34 (2013.01)

(72) 발명자

조원석

서울특별시 강서구 등촌로 163, 125동 1903호(등촌동, 등촌아이파크아파트)

임소은

광주광역시 서구 월드컵4강로 137, 106동 609호 (쌍촌동, 일신아파트)

김윤렬

서울특별시 서대문구 연세로4길 92, 지층1호(창천동)

김영노

경기도 안양시 동안구 관평로138번길 12, 102동 102호(평촌동, 초원성원아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018058909

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노·소재기술개발

연구과제명 유기 투명전극용 고전도성 고분자 나노입자 제조 및 공정 원천기술 연구

기 여 율 1/2

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2017.09.01 ~ 2018.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093823

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 대학중점연구소지원사업

연구과제명 나노과학기술연구소

기 여 율 1/2

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2009.09.01 ~ 2018.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

기재층; 및 전도성 고분자 층을 포함하고,
전도성 고분자 층의 제백 계수는 하기 일반식 1을 만족하고,
전도성 고분자 층의 제백 계수가 25 내지 230 $\mu\text{V}/\text{K}$ 범위이며,
전도성 고분자 층의 전기전도도가 160 S/cm 이하인 열전 소재:

[일반식 1]

$$Y = a/L + b$$

상기 일반식 1에서, Y는 제백 계수(Seebeck coefficient, 단위: $\mu\text{V}/\text{K}$)이고, L은 전기전도도(electrical conductivity, 단위: S/cm)이며, a는 5 내지 20의 범위 내의 수이고, b는 25 내지 150의 범위 내의 수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
전도성 고분자 층의 제백 계수는 하기 일반식 2를 만족하는 것인 열전 소재:

[일반식 2]

$$Y = c/L + d$$

상기 일반식 2에서, Y는 제백 계수(Seebeck coefficient, 단위: $\mu\text{V}/\text{K}$)이고, L은 전기전도도(electrical conductivity, 단위: S/cm)이며, c는 5 내지 13의 범위 내의 수이고, d는 25 내지 135의 범위 내의 수이다.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

전도성 고분자 및 디도판트를 포함하는 혼합 용액을 여과한 후 기재층에 코팅하여 전도성 고분자 층을 형성하는 단계를 포함하고,

혼합 용액은 전도성 고분자를 포함하는 용액 100 중량부에 대해 디도판트를 포함하는 용액 10 내지 110 중량부를 혼합하는 것인 열전 소재의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
전도성 고분자는 PEDOT:PSS인 것인 열전 소재의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,
디도판트는 이미다졸, 히드라진, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 산성아황산나트륨, 아황산나트륨, 티오황산나트륨, 염화 티오닐, 이산화황, 수산화암모늄, 트리에틸아민 및 테트라키스(디메틸아미노)에틸렌으로 이

루어진 군으로부터 선택된 어느 1종 이상인 열전 소재의 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 혼합용액은 전도성 고분자를 포함하는 용액과 디도판트를 포함하는 용액을 혼합하여 제조하되, 디도판트를 포함하는 용액에 함유된 용매는 극성 용매인 것인 열전 소재의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

극성 용매는 디메틸 설펍사이드, 에틸렌글리콜, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌아세테이트, 아세톤, N,N-다이메틸메탄아마이드, 아세토나이트릴, N,N-디메틸포름아마이드, N,N-디메틸아세트아마이드, N,N'-디에틸아세트아마이드, N-메틸포름아마이드, N,N'-디메틸락탐아마이드, N-메틸피롤리돈, 감마-부티로락톤, 프로필렌 카보네이트, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 1종 이상인 열전 소재의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 5 항에 있어서,

혼합 용액의 pH는 5 이상인 열전 소재의 제조방법.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 열전 소재를 포함하는 제습 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전도성 고분자를 포함하는 유기계 열전 소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열전 현상(Thermoelectric effect)은 열과 전기 사이의 가역적, 직접적인 에너지 변환을 의미하며, 재료 내부의 전자(electron)와 정공(홀, hole)의 이동에 의해 발생하는 현상이다. 이러한 열전 현상은 외부로부터 인가된 전류에 의해 형성된 양단의 온도 차를 이용하여 냉각분야에 응용하는 펠티어 효과(Peltier effect)와 재료 양단의 온도 차로부터 발생하는 기전력을 이용하여 발전 분야에 응용하는 제벡 효과(Seebeck effect)로 구분된다.

[0003] 이러한 열전 현상은 온도 전자기기의 발열 문제에 대응하는 능동형 냉각 시스템과 DNA에 응용되는 정밀온도제어 시스템 등 기존의 냉매가스 압축방식의 시스템으로는 해결 불가능한 분야에서의 수요가 확대되고 있다. 또한 열전 냉각은 환경문제를 유발하는 냉매가스를 사용하지 않는 무진동, 저소음의 친환경 냉각기술이며, 고효율의 열전 냉각 재료의 개발로 냉장고, 에어컨 등 범용 냉각 분야에까지 응용의 폭을 확대할 수 있다. 또한 자동차 엔진부, 산업용 공장 등에서 열이 방출되는 부분에 열전 재료를 적용하면 재료 양단에 발생하는 온도 차에 의한 발전이 가능하며, 태양에너지 사용이 불가능한 화성, 토성 등의 우주 탐사선에는 이미 이러한 열전 발전 시스템이 가동되고 있다.

[0004] 이러한 열전 재료로 사용될 수 있는 전도성 재료로 BiTe와 같은 무기 재료를 예로 들 수 있으나, 전도성 재료로 사용되는 무기 재료인 중금속은 자원이 적고 산출국이 한정되어 있으며, 환경오염을 야기시킬 뿐만 아니라, 형상 구현이 자유롭지 못해 대면적화나 고집적화가 곤란하다는 단점이 있었다. 구체적으로, 무기 재료를 열전 재료로 사용할 경우, 전도성 고분자 대비 약 2 내지 3배의 제조 비용이 발생하게 되어 경제성이 떨어진다는 문제점이 있다.

- [0005] 이에, 열전 재료로 풍부한 자원, 경량, 유연성, 집적화 기술(스크린인쇄, 잉크젯) 등에 유리한 전기 전도성 고분자를 사용하는 방안이 모색되고 있다. 그러나 전기 전도성 고분자를 이용할 경우, 전기적 특성은 우수하나 열전 특성을 나타내는 제백 계수(Seebeck coefficient)가 낮으며, 제백 계수가 높은 전도성 고분자의 경우에는 전도도가 현저하게 낮은 단점이 있어, 최종으로는 역률(Power factor)값이 낮아 무기 재료에 비해 현저하게 낮은 열전 효율(ZT)을 갖는다는 문제점이 있다.
- [0006] 이러한, 전기 전도성 고분자는 예를 들어, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT)에 폴리스티렌술포산(PSS)을 도핑하여 전기 전도도를 높일 수 있으나, 높아진 전기 전도도에 비하여, 제백 계수가 현저하게 낮아짐으로 인해, 최종적으로 낮은 열전 효율(ZT)을 갖는다는 문제점이 있다.
- [0007] 고분자 열전 소재의 제백계수를 향상시키기 위하여 디도판트(dedopants)로 고분자 소재를 도핑 상태를 조절하는 방법이 공지된 바 있다. 그러나, 상기 방법은 고분자 열전 소재로 필름을 제작한 후 디도판트의 오버 코팅(over coating)의 수행하는 과정을 거치므로 소자 제작 시 공정상의 어려움이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2013-0019387호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 전도성 고분자에 디도핑 공정을 도입하여 전도성 고분자의 제백 계수를 향상시키고, 유연 열전 소재 제조 시 공정성을 개선시키는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서, 기재층; 및 전도성 고분자 층을 포함하고, 전도성 고분자 층의 제백 계수는 하기 일반식 1을 만족하는 열전 소재를 제공한다.
- [0011] [일반식 1]
- [0012] $Y = a/L + b$
- [0013] 상기 일반식 1에서, Y는 제백 계수(Seebeck coefficient, 단위: $\mu V/K$)이고, L은 전기전도도(electrical conductivity, 단위: S/cm)이며, a는 5 내지 20의 범위 내의 수이고, b는 25 내지 150의 범위 내의 수이다.
- [0014] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 전도성 고분자 및 디도판트를 포함하는 혼합 용액을 여과한 후 기재층에 코팅하여 전도성 고분자 층을 형성하는 단계를 포함하는 열전 소재의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명은 전도성 고분자 층을 형성하기 전 용액 상태에서 전도성 고분자를 디도판트로 디도핑시켜 전도성 고분자 층의 제백 계수를 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명에 따른 열전 소재를 나타낸 단면도이다.
- 도 2는 실시예 및 비교예에 따른 열전 소재의 전기전도도 및 제백 계수를 측정하기 위해 전극이 증착된 열전 소재를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 실시예 및 비교예에 따른 열전 소재의 전기전도도 및 제백 계수를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고

상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

- [0018] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0019] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0020] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0021] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0022] **열전 소재**
- [0023] 도 1을 참조하면, 본 발명은 일 실시예에서, 기재층; 및 전도성 고분자 층을 포함하는 열전 소재(100)를 제공한다.
- [0024] 기재층은 고분자성 필름, 무기물을 함유하는 필름 또는 전도성 무기물을 함유하는 필름을 사용할 수 있다. 예를 들어, 고분자성 필름은 폴리에스터, 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 사용할 수 있고, 무기물을 함유하는 필름은 일반적인 유리필름(Glass film)을 사용할 수 있으며, 전도성 무기물을 함유하는 필름은 ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), ATO(antimony-doped tin oxide), AZO(Al-doped zinc oxide), GZO(gallium-doped zinc oxide), IGZO(indium-gallium-zinc oxide), FTO(fluorine-doped tin oxide), ZnO, TiO₂, SnO₂, WO₃, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 1종 이상을 포함하는 필름을 사용할 수 있다.
- [0025] 전도성 고분자 층의 제백 계수는 하기 일반식 1을 만족하는 것이다.
- [0026] [일반식 1]
- [0027] $Y = a/L + b$
- [0028] 상기 일반식 1에서, Y는 제백 계수(Seebeck coefficient, 단위: $\mu V/K$)이고, L은 전기전도도(electrical conductivity, 단위: S/cm)이며, a는 5 내지 20의 범위 내의 수이고, b는 25 내지 150의 범위 내의 수이다.
- [0029] 본 출원에서 용어 「제백 계수」는, 제백 기전력을 접합점에서의 온도차로 나눈 값의, 온도차가 0에 근접한 극한의 값을 의미하며, 열전 재료의 열전 특성을 나타내는 지표로 사용된다.
- [0030] 상기 a 및 b는 전기전도도(L)와 제백 계수(Y)와의 상관 관계를 함수로 나타내기 위해 기재한 임의의 요소이다.
- [0031] 또한, 전도성 고분자 층의 제백 계수는 하기 일반식 2를 만족할 수 있다.
- [0032] [일반식 2]
- [0033] $Y = c/L + d$
- [0034] 상기 일반식 1에서, Y는 제백 계수(Seebeck coefficient, 단위: $\mu V/K$)이고, L은 전기전도도(electrical conductivity, 단위: S/cm)이며, c는 5 내지 13의 범위 내의 수이고, d는 25 내지 135의 범위 내의 수이다.
- [0035] 상기 c 및 d는 전기전도도(L)와 제백 계수(Y)와의 상관 관계를 함수로 나타내기 위해 기재한 임의의 요소이다.
- [0036] 또한, 전도성 고분자 층의 제백 계수는 25 내지 230 $\mu V/K$ 범위 내 일 수 있으며, 구체적으로 25 내지 220 $\mu V/K$, 25 내지 60 $\mu V/K$, 25 내지 45 $\mu V/K$, 25 내지 35 $\mu V/K$ 또는 25 내지 30 $\mu V/K$ 일 수 있다.
- [0037] 전도성 고분자 층의 전기전도도가 160 S/cm 이하일 수 있으며, 구체적으로 전도성 고분자 층의 전기전도도는 0.1 내지 160 S/cm, 0.1 내지 158 S/cm, 0.1 내지 130 S/cm, 0.1 내지 110 S/cm, 20 내지 160 S/cm, 20 내지 158 S/cm, 20 내지 130 S/cm, 20 내지 110 S/cm, 110 내지 160 S/cm 또는 110 내지 130 S/cm 일 수 있다.
- [0038] 상기 전도성 고분자 층의 제백 계수와 전기전도도가 상기 범위를 벗어날 경우, 열전 효율이 감소 될 수 있다.
- [0039] 전도성 고분자 층의 평균 두께는 10 nm 내지 10 μm 일 수 있으며, 구체적으로 전도성 고분자 층의 평균 두께는 100 nm 내지 10 μm , 500 nm 내지 10 μm , 1 μm 내지 10 μm , 3 μm 내지 10 μm , 5 μm 내지 10 μm 또는 100 내지

200 nm일 수 있고, 상기 범위를 벗어날 경우 균일한 코팅이 어려운 문제가 있다.

[0040] **열전 소재의 제조방법**

[0041] 본 발명은 일실시예에서, 전도성 고분자 및 디도판트를 포함하는 혼합 용액을 여과한 후 기재층에 코팅하여 전도성 고분자 층을 형성하는 단계를 포함하는 열전 소재의 제조방법을 제공한다.

[0042] 전도성 고분자는 PEDOT:PSS일 수 있다.

[0043] PEDOT:PSS는 대표적인 전도성 고분자의 일종으로, 가시광 영역에서 투과도가 좋으며, 물에 녹아 있어 친환경적으로 용액 공정이 가능하고 게다가 안정성이 우수하다.

[0044] 본 출원에서 용어 「디도판트(Dedopant)」는, 산화된 전도성 고분자를 환원시키는 물질이며, 산화된 전도성 고분자를 환원시키는 공정을 「디도핑(De-doping)」이라 한다.

[0045] 디도판트는 이미다졸(Imidazole), 히드라진(Hydrazine), 수산화나트륨(Sodium hydroxide), 수산화칼륨(Potassium hydroxide), 탄산나트륨(Sodium carbonate), 산성아황산나트륨(Sodium bisulfite), 아황산나트륨(Sodium sulfite), 티오황산나트륨(sodium thiosulfate), 염화 티오닐(Thionyl chloride), 이산화황(Sulfur dioxide), 수산화암모늄(Ammonium hydroxide), 트리에틸아민(Triethylamine) 및 테트라키스(디메틸아미노)에틸렌(tetrakis(dimethylamino)ethylene)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 1종 이상일 수 있다.

[0046] 상기 혼합용액은 전도성 고분자를 포함하는 용액과 디도판트를 포함하는 용액을 혼합하여 제조하되, 디도판트를 포함하는 용액에 함유된 용매는 특별히 제한을 두는 것은 아니나, 극성 용매일 수 있다.

[0047] 본 출원에서 용어 「극성 용매」는, 분자 내부에 고정적으로 전기 쌍극자를 갖는 액체를 의미한다. 구체적으로, 극성 용매는 예를 들어, 디메틸 설펍사이드, 에틸렌글리콜, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌아세테이트, 아세톤, N,N-다이메틸메탄아마이드, 아세토나이트릴, N,N-디메틸포름아마이드, N,N-디메틸아세트아마이드, N,N'-디에틸아세트아마이드, N-메틸포름아마이드, N,N'-디메틸락탐아마이드, N-메틸피롤리돈, 감마-부티로락톤, 프로필렌 카보네이트, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 1종 이상일 수 있다.

[0048] 극성 용매를 사용할 경우, 이는 소량의 디도판트로 강한 디도핑 효과를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 디도판트 용액에 함유된 용매로 극성 용매를 사용할 경우에 대한 디도핑 효과는 도핑된 전도성 고분자인 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)(PEDOT):폴리스티렌술폰산(PSSA)를 예를 들어 설명하면, 폴리스티렌술폰산(PSSA)에 둘러 쌓여있는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 체인은 서로 전기적 상호작용에 의해 산화상태를 갖게 되고, 그 상호작용 사이에 극성 용매가 가리움효과를 해주어 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 체인과 폴리스티렌술폰산(PSSA)를 벌려주고, 이렇게 벌어진 사이를 극성 용매에 녹아 있는 디도판트가 침투하여 디도판트와 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)(PEDOT) 체인과 반응할 수 있는 장소를 많게 함으로써, 보다 효과적인 디도핑 공정을 수행할 수 있다. 이러한 극성 용매의 사용은 소량의 디도판트 사용만으로도 강한 디도핑 효과를 나타낼 수 있어, 경제적인 면에서 우수한 효과를 가질 수 있다.

[0049] 디도판트 용액은 용매와 디도판트를 1 : (0.5 ~ 1.5)의 부피비로 혼합하여 얻어진 것일 수 있고, 구체적으로 디도판트 용액은 용매와 디도판트를 1 : (0.8 ~ 1.2)의 부피비로 혼합하여 얻을 수 있다.

[0050] 혼합 용액은 전도성 고분자를 포함하는 용액 100 중량부에 대해 디도판트를 포함하는 용액 10 내지 110 중량부를 혼합한 것일 수 있고, 구체적으로 혼합 용액은 전도성 고분자를 포함하는 용액 100 중량부에 대해 디도판트를 포함하는 용액 10 내지 107 중량부, 14 내지 107 중량부, 15 내지 107 중량부, 16 내지 107 중량부 또는 10 내지 20 중량부를 혼합한 것일 수 있고, 이러한, 디도판트의 함량이 상기 범위일 때 높은 기계적 물성과 열전 효율을 얻을 수 있다.

[0051] 혼합 용액의 pH는 5 이상일 수 있고, 구체적으로 혼합 용액의 pH는 5 내지 13, 5 내지 12, 5 내지 9, 5 내지 7, 7 내지 13, 7 내지 12, 7 내지 9, 9 내지 13, 9 내지 12 또는 11 내지 13일 수 있다.

[0052] 여과된 혼합 용액을 기재층에 코팅하는 단계 이후에, 건조하는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 이러한 건조 단계를 통해 미반응 디도판트 물질을 산화시키고, 최종적으로는 남아있는 용매를 제거시킬 수 있다. 상기 건조하는 단계는 50 내지 300℃의 온도에서 5 내지 60분 동안 수행하는 것이 바람직하며, 상기 온도와 시간을 벗어날 경우, 열전효과가 떨어질 수 있다.

[0053] 전도성 고분자 층의 제백 계수는 하기 일반식 1을 만족하는 것이다.

- [0054] [일반식 1]
- [0055] $Y = a/L + b$
- [0056] 상기 일반식 1에서, Y는 제백 계수(Seebeck coefficient, 단위: $\mu V/K$)이고, L은 전기전도도(electrical conductivity, 단위: S/cm)이며, a는 5 내지 20의 범위 내의 수이고, b는 25 내지 150의 범위 내의 수이다.
- [0057] 본 출원에서 용어 「제백 계수」는, 제백 기전력을 접합점에서의 온도차로 나눈 값의, 온도차가 0에 근접한 극한의 값을 의미하며, 열전 재료의 열전 특성을 나타내는 지표로 사용된다.
- [0058] 상기 a 및 b는 전기전도도(L)와 제백 계수(Y)와의 상관 관계를 함수로 나타내기 위해 기재한 임의의 요소이다.
- [0059] 또한, 전도성 고분자 층의 제백 계수는 하기 일반식 2를 만족할 수 있다.
- [0060] [일반식 2]
- [0061] $Y = c/L + d$
- [0062] 상기 일반식 1에서, Y는 제백 계수(Seebeck coefficient, 단위: $\mu V/K$)이고, L은 전기전도도(electrical conductivity, 단위: S/cm)이며, c는 5 내지 13의 범위 내의 수이고, d는 25 내지 135의 범위 내의 수이다.
- [0063] 상기 c 및 d는 전기전도도(L)와 제백 계수(Y)와의 상관 관계를 함수로 나타내기 위해 기재한 임의의 요소이다.
- [0064] 또한, 전도성 고분자 층의 제백 계수는 25 내지 230 $\mu V/K$ 범위 내 일 수 있으며, 구체적으로 25 내지 220 $\mu V/K$, 25 내지 60 $\mu V/K$, 25 내지 45 $\mu V/K$, 25 내지 35 $\mu V/K$ 또는 25 내지 30 $\mu V/K$ 일 수 있다.
- [0065] 전도성 고분자 층의 전기전도도가 160 S/cm 이하일 수 있으며, 구체적으로 전도성 고분자 층의 전기전도도는 0.1 내지 160 S/cm, 0.1 내지 158 S/cm, 0.1 내지 130 S/cm, 0.1 내지 110 S/cm, 20 내지 160 S/cm, 20 내지 158 S/cm, 20 내지 130 S/cm, 20 내지 110 S/cm, 110 내지 160 S/cm 또는 110 내지 130 S/cm 일 수 있다.
- [0066] 상기 전도성 고분자 층의 제백 계수와 전기전도도가 상기 범위를 벗어날 경우, 열전 효율이 감소 될 수 있다.
- [0067] 전도성 고분자 층의 평균 두께는 10 nm 내지 10 μm 일 수 있으며, 구체적으로 전도성 고분자 층의 평균 두께는 100 nm 내지 10 μm , 500 nm 내지 10 μm , 1 μm 내지 10 μm , 3 μm 내지 10 μm , 5 μm 내지 10 μm 또는 100 내지 200 nm일 수 있고, 상기 범위를 벗어날 경우 균일한 코팅이 어려운 문제가 있다.
- [0068] **제습 장치**
- [0069] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 상기 열전 소재를 포함하는 제습 장치를 제공한다.
- [0070] 제습 장치의 구조 및 구성요소 등은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지되어 있으므로, 이하 이에 대한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0071] 제습 장치의 구조 및 구성요소에 대해서는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지된 내용은 본 발명의 내용에 합체된다.
- [0072] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [0073] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] **제조예 1. PEDOT:PSS 용액(a) 제조**
- [0075] 폴리스티렌설폰산(Polystyrene sulfonic acid, PSSA) 21.75 g(Mw: 75,000)을 증류수 670 g에 녹인 후 1시간 동안 교반하였다. 그런 다음, 황산철(iron sulfate) 0.086 g을 넣고 녹을 때까지 교반 시켰다. 교반 시, 1시간 동안 질소를 투입하여 용액 안으로 유입시켰다. 황산철(iron sulfate)이 다 녹으면 용액의 온도를 10℃로 낮추고, 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 모노머 2.610 g을 넣고, 과황산나트륨(sodium persulfate) 5.022 g을 녹인 수용액 30 g을 투입하였다. 그런 다음, 24시간 동안 중합반응을 진행 한 후, 양이온 교환수지와 음이온 교환수지가 1:1의 질량 비율로 섞인 혼합이온교환수지를 500 ml 넣어 불필요한 이온들을 제거하여, PEDOT:PSS 용액(a)을 제조하였다.
- [0076] **제조예 2. 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액(b)**
- [0077] 제조예 1에 따른 PEDOT:PSS 용액(a) 100 중량부에 대해 디도판트 용액 10.5 중량부를 첨가한 후, 30분 동안 교

반하였다.

- [0078] 디도판트 용액은 극성용매인 EG에 디도판트인 NaOH를 1:1 부피비로 혼합한 용액을 사용하였다. 그런 다음, 한 외여과(ultra-filtration, 제품명: Amicon사 model 8400)를 통해 과량의 수산화 이온 및 PSS 혼합물을 제거하였고, 정제 과정 중에는 교반을 지속적으로 진행하여 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액을 제조하였다.
- [0079] **제조예 3. 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액(c)**
- [0080] 제조예 1에 따른 PEDOT:PSS 용액(a) 100 중량부에 대해 디도판트 용액 14 중량부를 첨가한 것을 제외하고는, 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액을 제조하였다.
- [0081] **제조예 4. 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액(d)**
- [0082] 제조예 1에 따른 PEDOT:PSS 용액(a) 100 중량부에 대해 디도판트 용액 15 중량부를 첨가한 것을 제외하고는, 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액을 제조하였다.
- [0083] **제조예 5. 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액(e)**
- [0084] 제조예 1에 따른 PEDOT:PSS 용액(a) 100 중량부에 대해 디도판트 용액 16.25 중량부를 첨가한 것을 제외하고는, 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액을 제조하였다.
- [0085] **제조예 6. 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액(e)**
- [0086] 제조예 1에 따른 PEDOT:PSS 용액(a) 100 중량부에 대해 디도판트 용액 106.5 중량부를 첨가한 것을 제외하고는, 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액을 제조하였다.
- [0087] **비교예 1. 열전 소재(A)**
- [0088] 제조예 1에 따른 PEDOT:PSS 용액(a)을 유리 기판(두께: 1 mm) 상에 코팅하고, 150℃의 온도에서 10분 동안 열처리하여(PEDOT:PSS 층 두께: 220 nm) 열전 소재(A)를 제조하였다.
- [0089] **실시예 1. 열전 소재(B)**
- [0090] 제조예 2에 따른 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액(b)을 유리 기판(두께: 1 mm) 상에 코팅하고 (PEDOT:PSS 층 두께: 150 nm), 150℃의 온도에서 10분 동안 열처리하여 열전 소재(B)를 제조하였다.
- [0091] **실시예 2. 열전 소재(C)**
- [0092] 제조예 3에 따른 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액(d)을 기판 상에 코팅한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열전 소재(C)를 제조하였다.
- [0093] **실시예 3. 열전 소재(D)**
- [0094] 제조예 4에 따른 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액(d)을 기판 상에 코팅한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열전 소재(D)를 제조하였다.
- [0095] **실시예 4. 열전 소재(E)**
- [0096] 제조예 5에 따른 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액(e)을 기판 상에 코팅한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열전 소재(E)를 제조하였다.
- [0097] **실시예 5. 열전 소재(F)**
- [0098] 제조예 6에 따른 디도판트 용액을 포함하는 PEDOT:PSS 용액(f)을 기판 상에 코팅한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열전 소재(F)를 제조하였다.
- [0099] **실험예 1. 열전 소재의 전기전도도 측정**
- [0100] 상기 실시예 및 비교예에 따른 열전 소재를 가로*세로 각 10 mm*10 mm의 크기로 제작하였고, 열전 소재의 네 모퉁이에 금 혹은 은을 소재로 한 전극을 증착시켰다(도 2 참조). 열전 소재의 전기전도도는 반데르 파우 리지스 티버티(van der pauw resistivity) 방법을 이용하여 면 저항(sheet resistance)을 측정하였고, 열전 소재의 두께는 표면 프로파일(surface profile) 장비(기기명: DektakXT)를 이용하여 측정하였다. 이렇게 측정한 열전 소재의 면 저항과 두께를 이용하여 전기전도도를 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0101] 실험예 2. 열전 소재의 제백 계수 측정

[0102] 상기 실시예 및 비교예에 따른 열전 소재를 가로*세로 각 10 mm*10 mm의 크기로 제작하였고, 열전 소재의 네 모퉁이에 금 혹은 은을 소재로 한 전극을 증착시켰다(도 2 참조). 열전 소재의 양 쪽에 펠티어 소자(peltier device)를 이용하여 온도차를 준 후, 기전력을 측정하여 제백 계수를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	전기전도도(S/cm)	제백 계수($\mu\text{V/K}$)	pH
비교예 1	322.5	19.0	1.69
실시예 1	157.7	28.6	5.42
실시예 2	129.6	29.4	7.18
실시예 3	107.8	34.5	9.06
실시예 4	21.1	43.9	11.03
실시예 5	0.14	220.2	12.41

[0104] 표 1과 도 3에 나타난 바와 같이, 디도판트 용액을 PEDOT:PSS 용액에 혼합하여 이를 코팅함으로써, 전도성 고분자 층의 제백 계수를 다양하게 변화시킬 수 있었다.

[0105] 디도판트 용액을 포함한 PEDOT:PSS 용액(b~e)은 기존의 유기계 열전 소재의 한계였던 높은 제백계수를 구현할 수 있고, 여과공정을 거친 PEDOT:PSS 혼합용액은 불순물인 과량의 잔여 염들을 제거할 수 있는 장점이 있다.

[0106] 실시예를 통해 디도판트 용액의 함량에 따라 PEDOT:PSS 전도성 고분자 용액의 도핑 수준(doping level)을 조절할 수 있다. 도 3은 디도판트 용액의 함량에 따라 열전 소재의 전기전도도와 열전계수 변화를 보여준다. 디도판트 용액의 함량이 증가할수록 도핑 수준은 낮아진다. 따라서, 전기전도도와 제백계수는 trade-off 관계이기 때문에 디도판트 용액의 함량이 증가할수록 전기전도도는 감소하지만, 유기소재로는 높은 제백계수를 구현하기 어려웠던 점을 극복할 수 있다.

부호의 설명

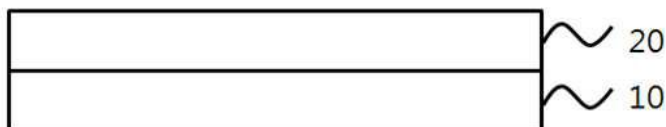
[0107] 10: 기재층, 20: 전도성 고분자 층

100: 열전 소재

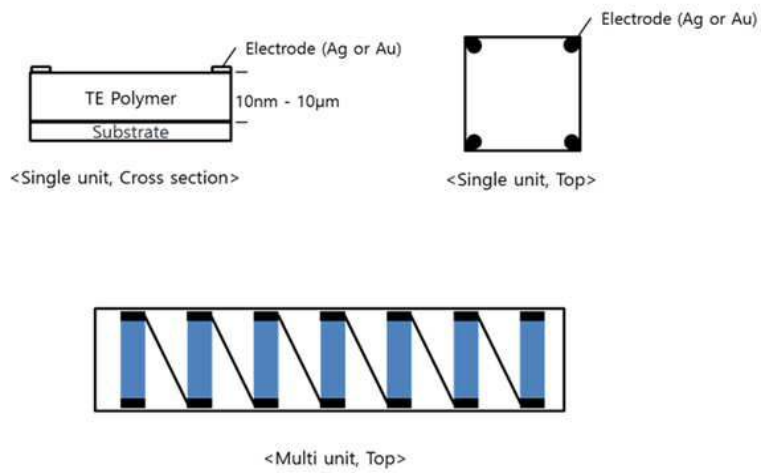
도면

도면1

100



도면2



도면3

