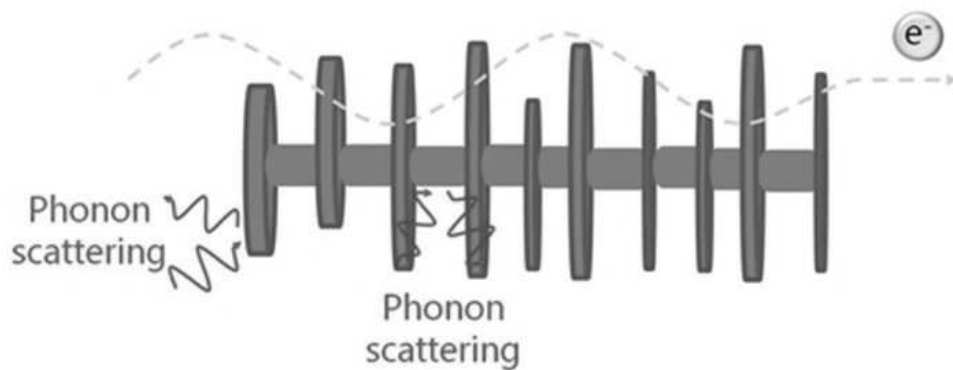
	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0065597 (43) 공개일자 2014년05월30일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 35/12 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)		(71) 출원인 삼성전자주식회사 경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동) 연세대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동)
(21) 출원번호 10-2012-0130511 (22) 출원일자 2012년11월16일 심사청구일자 없음		(72) 발명자 노중욱 경기 용인시 수지구 포은대로 298, 102동 1404호 (상현동, 만현마을동보2차아파트) 조중영 경기도 화성시 반월동 반달마을 885 대우푸르지오 303-303 (뒷면에 계속)
		(74) 대리인 리엔목특허법인

(57) 요약

1차원 나노구조체에 하나 이상의 2차원 나노구조체가 연결된 3차원 나노구조체를 포함하는 열전재료, 이를 포함하는 열전소자 및 열전장치, 및 열전재료의 제조방법이 제공된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

신원호

부산 금정구 청룡예전로 74, 102동 703호 (청룡동,
경동아파트)

양대진

경북 영주시 시청로23번길 22, (휴천동)

이규형

경기 화성시 동탄중앙로 213, 243동 2601호 (반송
동, 시범한빛마을금호어울림아파트)

정운룡

서울특별시 서대문구 신촌동 134 연세대학교 신소
재공학과

특허청구의 범위

청구항 1

1차원 나노구조체에 하나 이상의 2차원 나노구조체가 연결된 3차원 나노구조체를 포함하는 열전재료.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 1차원 나노구조체가 나노와이어인 열전재료.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 2차원 나노구조체가 나노플레이트인 열전재료.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 2차원 나노구조체가 원형, 타원형, 육각형, 사각형, 오각형, 삼각형, 봉상 또는 침상의 형태를 가지는 열전재료.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 1차원 나노구조체가 상기 2차원 나노구조체가 형성하는 일면을 관통하는 열전재료.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 1차원 나노구조체가 소정의 간격으로 이격되어 배치되는 복수의 2차원 나노구조체를 관통하는 열전재료.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 복수의 2차원 나노구조체가 일 방향으로 배향되는 열전재료.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 2차원 나노구조체의 일면의 적어도 일부가 비틀어진(twisted) 열전재료.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 1차원 나노구조체와 2차원 나노구조체가 일체(one body)를 형성하는 열전재료.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 3차원 나노구조체가 원소주기율표 그룹 III 내지 그룹 VI에 속하는 원소를 함유하는 반도체를 포함하며, 선택적으로 도핑되는 열전재료.

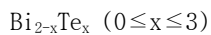
청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 3차원 나노구조체가 칼코게나이드 화합물을 포함하는 열전재료.

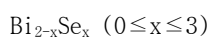
청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 3차원 나노구조체가 하기 화학식 1 내지 2로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 열전재료.

<화학식 1>



<화학식 2>



청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 3차원 나노구조체를 함유하는 나노벌크상(nanobulk)을 포함하는 열전재료.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 나노플레이트, 나노디스크, 나노시트, 나노와이어, 나노섬유, 나노벨트, 나노튜브, 나노결정 및 나노분말로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 나노구조체를 추가적으로 포함하는 열전재료.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 3차원 나노구조체에 대하여 불활성인 벌크상 열전재료 매트릭스를 추가적으로 포함하는 열전재료.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 벌크상 결정성 열전재료 매트릭스의 결정 계면 또는 결정 구조 내부에 3차원 나노구조체가 도입된 열전재료.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 열전재료를 포함하는 열전소자.

청구항 18

제 1 전극;

제 2 전극; 및

상기 제 1 전극 및 제 2 전극 사이에 개재되며, 상기 제 17 항에 따른 열전소자를 포함하는 열전모듈.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 열전모듈이 열전 발전기, 열전 냉각기 및 열전 센서로 이루어진 군에서 선택된 하나의 열전장치에 포함되는 열전모듈.

청구항 20

열전재료 전구체를 포함하는 용액을 100℃ 이상의 고온에서 교반하여 시드를 형성시키는 단계; 및

상기 시드가 형성된 용액에 환원제를 투입하여 3차원 나노구조체를 형성시키는 단계를 포함하는 열전재료 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에서, 상기 용액의 용매가 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 티오글리콜리산, 시스테인, 암모니아수, 탈이온수, 올레일아민 및 모노에탄올아민으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 제조방법.

청구항 22

제 20 항에서, 상기 용액이 계면활성제를 추가적으로 포함하는 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 열전재료, 이를 포함하는 열전소자 및 열전장치, 및 열전재료의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 열전현상은 열과 전기의 가역적이고 직접적인 에너지 변환 현상으로서, 열전재료 내부의 전자(electron) 및/또는 정공(hole)의 이동에 의해 발생하는 현상이다.

[0003] 열전현상은 접점에 의하여 연결된 2개의 이종(dissimilar) 재료에 외부로부터 인가된 전류에 의해 이종 재료의 접점에서 열이 방출되거나 흡수되는 펠티어 효과(Peltier effect), 접점에 의하여 연결된 2개의 이종 재료 양단의 온도차로부터 기전력이 발생하는 제벡효과(Seebeck effect), 및 소정의 온도 기울기를 가지는 재료에 전류가 흐르면 열이 방출되거나 흡수되는 톰슨 효과(Thomson effect)를 포함한다.

[0004] 상기 열전현상을 이용하여 저온 폐열을 직접 전기로 변환시킬 수 있으며, 그 반대도 가능하므로, 에너지의 이용 효율을 증가시킬 수 있다. 또한, 열전 발전기, 열전 냉각기 등 다양한 분야에 적용이 가능하다.

[0005] 열전현상을 보여주는 열전재료의 에너지 변환 효율은 하기 수학적 식 1의 무차원 성능지수(figure of merit) ZT에 의하여 표시된다.

[0006] <수학적 식 1>

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

[0007]

[0008] 상기 식에서, ZT는 성능지수, S는 제벡계수, σ 는 전기전도도, T는 절대온도, κ 는 열전도도이다.

[0009] 에너지변환 효율을 증가시키기 위하여 높은 제벡계수, 높은 전기전도도, 및 낮은 열전도도를 가지는 열전재료가 필요하나, 일반적으로 제벡계수, 전기전도도 및 열전도도는 서로 상충관계(trade-off)관계이다.

[0010] 나노구조체는 벌크 재료에 비하여 입자의 크기가 작아 입계의 밀도가 증가하므로 나노구조체의 경계에서 포논(phonon)의 산란이 증가함에 의하여 열전도도가 감소하고, 양자 제한(quantum confinement) 효과로부터 제벡계수와 전기전도도의 상충관계가 붕괴됨에 의하여 성능계수가 향상될 수 있다.

[0011] 나노구조체는 예를 들어 초격자 박막, 나노와이어, 양자점 등일 수 있으나, 제조가 어렵거나 벌크상에서 성능계수가 부진하다.

[0012] 따라서, 제조가 간단하면서도 벌크상에서 향상된 성능계수를 제공하는 나노구조체가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 한 측면은 향상된 성능계수를 제공하는 새로운 구조의 열전재료를 제공하는 것이다.

[0014] 다른 한 측면은 상기 열전재료를 포함하는 열전소자를 제공하는 것이다.

[0015] 또 다른 한 측면은 상기 열전소자를 포함하는 열전모듈을 제공하는 것이다.

[0016] 또 다른 한 측면은 상기 열전재료의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 한 측면에 따라,

[0018] 1차원 나노구조체에 하나 이상의 2차원 나노구조체가 연결된 3차원 나노구조체를 포함하는 열전재료가 제공된다.

[0019] 다른 한 측면에 따라 상기 열전재료를 포함하는 열전소자가 제공된다.

[0020] 또 다른 한 측면에 따라,

[0021] 제 1 전극;

[0022] 제 2 전극; 및

[0023] 상기 제 1 전극 및 제 2 전극 사이에 개재되며, 상기기 따른 열전소자를 포함하는 열전모듈이 제공된다.

[0024] 또 다른 한 측면에 따라,

[0025] 열전재료 전구체를 포함하는 용액을 100℃ 이상의 온도에서 교반하여 시드를 형성시키는 단계; 및

[0026] 상기 시드가 형성된 용액에 환원제를 투입하여 3차원 나노구조체를 형성시키는 단계를 포함하는 열전재료 제조

방법이 제공된다.

발명의 효과

[0027] 한 측면에 따르면 새로운 구조의 3차원 나노구조체를 포함함에 의하여 입계 등에서 포논(phonon)의 산란이 증가되어 열전재료의 성능계수가 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 일 구현예에 따른 3차원 나노구조체의 모식도이다.
 도 2a는 실시예 1에서 제조된 3차원 나노구조체의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
 도 2b는 도 2a의 확대도이다.
 도 2c는 실시예 4에서 제조된 3차원 나노구조체의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
 도 3a는 실시예 2에서 제조된 나노벌크상 열전재료의 투과전자현미경 사진이다.
 도 3b는 도 3a의 확대도이다.
 도 4a는 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 열전재료의 전기전도도 측정 결과이다.
 도 4b는 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 열전재료의 열전도도 측정 결과이다.
 도 4c는 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 열전재료의 격자 열전도도 측정 결과이다.
 도 4d는 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 열전재료의 제백계수 측정 결과이다.
 도 4e는 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 열전재료의 파워팩터 측정 결과이다.
 도 4f는 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 열전재료의 성능계수 측정 결과이다.
 도 5는 실시예 1에서 제조된 3차원 나노구조체 형성과정의 모식도이다.
 도 6은 일 구현예에 따른 열전모듈의 모식도이다.
 도 7은 일 구현예에 따른 열전 냉각기의 모식도이다.
 도 8은 일 구현예에 따른 열전 발전기의 모식도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

11: 상부 절연기관	12: 하부 전극
21: 하부 절연기관	22: 상부 전극
15: p-타입 열전소자	16: n-타입 열전소자
24: 전극리드	

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 열전재료, 이를 포함하는 열전소자 및 열전장치, 및 열전재료의 제조방법에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0030] 일 구현예에 따른 열전재료는 1차원(1D) 나노구조체에 하나 이상의 2차원(2D) 나노구조체가 연결된 3차원(3D) 나노구조체를 포함한다.

[0031] 본 명세서에서 1차원 나노구조체는 적어도 2개의 차원에서 1nm 내지 1000nm의 길이로 제한되는 구속(confinement)을 가지는 1차원 구조체이며, 상기 2차원 나노구조체는 적어도 1개의 차원에서 1nm 내지 1000nm의 길이로 제한되는 구속(confinement)을 가지는 2차원 구조체이며, 3차원 나노구조체는 1차원 나노구조체와 2차원 나노구조체를 동시에 포함함에 의하여 형성되는 3차원 구조체이다.

[0032] 상기 3차원 나노구조체는 소정의 길이를 가지는 1차원 나노구조체에 연결된 소정의 면적을 가지는 2차원 나노구조체를 포함한다. 상기 1차원 나노구조체의 길이 및 상기 2차원 나노구조체의 면적은 특별히 한정되지 않으나,

수 나노미터 내지 수백 마이크로미터, 수 나노미터 내지 수 마이크로미터, 또는 수 나노미터 내지 수백 나노미터일 수 있다.

- [0033] 상기 2차원 나노구조체가 1차원 나노구조체로 이루어진 기둥에 연결된 나노가지(nano-branch)의 역할을 함으로써, 3차원 나노구조체가 나노트리(nano-tree)의 형태를 가질 수 있다. 예를 들어, 도 1에 3차원 나노구조체의 모식적인 일 형태가 도시된다. 상기 3차원 나노구조체는 1차원 나노구조체 또는 2차원 나노구조체에 비하여 향상된 표면적/부피 비를 가지므로, 포논(phonon)의 증가된 입계(grain boundary) 및 나노구조체간의 계면간의 산란을 유도할 수 있다.
- [0034] 구체적으로, 상기 3차원 나노구조체는 1차원 나노구조체에 의한 나노 크기의 치수(dimension)을 가짐에 의하여 장파장(long-wavelength) 포논의 산란이 가능하며, 더욱 복잡하고 미세한 구조의 2차원 나노구조체를 추가적으로 포함함에 의하여 중파장 포논 내지 단파장 포논의 추가적인 산란이 가능하다. 따라서, 대부분의 파장 범위의 포논을 산란시킴에 의하여 포논에 의한 열전달을 더욱 효과적으로 차단할 수 있다. 또한, 상기 3차원 나노구조체에서 2차원 나노구조체는 1차원 나노구조체 상에 좁은 간격으로 배치되며 상기 열전재료 내에서 전달되는 전자는 포논에 비하여 상대적으로 긴 파장을 가지므로, 전자 전달은 상기 2차원 나노구조체의 추가적인 도입에 의하여 실질적으로 영향을 받지 않을 수 있다. 특히, 반도체의 경우에는 열전도도에서 전자 열전도도가 차지하는 비중이 격자 열전도도에 비하여 상대적으로 낮으므로 그 영향이 더욱 감소될 수 있다.
- [0035] 상기 열전재료에서 1차원 나노구조체는 나노와이어일 수 있으나, 이로써 한정되지 않으며, 나노섬유, 나노튜브, 나노막대, 나노벨트 등 당업계에서 1차원 나노구조체로 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0036] 1차원 나노구조체는 1000nm 미만의 직경을 가질 수 있다. 예를 들어, 1차원 나노구조체는 800nm 미만의 직경을 가질 수 있다. 예를 들어, 1차원 나노구조체는 600nm 미만의 직경을 가질 수 있다. 예를 들어, 1차원 나노구조체는 500nm 미만의 직경을 가질 수 있다. 예를 들어, 1차원 나노구조체는 300nm 미만의 직경을 가질 수 있다. "직경"은 1차원 구조체의 횡단면이 원형이 아닌 경우, 그 평면이 길이방향 축에 수직인 횡단면의 장축 및 단축의 길이의 평균이다.
- [0037] 1차원 나노구조체는 최대 1000nm 미만의 직경을 가지며 길이방향 축을 따르는 직경은 직경의 최대값과 최소값의 차이가 약 50% 미만일 수 있다. 예를 들어, 1차원 나노구조체는 최대 1000nm 미만의 직경을 가지며 길이방향 축을 따르는 직경은 직경의 최대값과 최소값의 차이가 약 25% 미만일 수 있다. 예를 들어, 1차원 나노구조체는 최대 1000nm 미만의 직경을 가지며 길이방향 축을 따르는 직경은 직경의 최대값과 최소값의 차이가 약 10% 미만일 수 있다.
- [0038] 예를 들어, 1차원 나노구조체는 원통 형태일 수 있으며, 원통 형태의 직경은 약 1000nm 미만, 약 800nm 미만, 약 600nm 미만, 약 500nm 미만, 약 300nm 미만일 수 있다.
- [0039] 상기 열전재료에서 2차원 나노구조체는 나노플레이트일 수 있으나, 반드시 나노플레이트로 한정되지 않으며, 나노디스크, 나노시트 등 당업계에서 2차원 나노구조체로 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0040] 2차원 나노구조체가 형성하는 2차원 공간은 원형, 타원형, 육각형, 사각형, 오각형, 삼각형, 봉상 또는 침상의 형태를 가질 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 2차원 공간을 형성하는 형태로서 당해 기술분야에서 사용가능한 형태라면 모두 가능하다.
- [0041] 2차원 나노구조체는 300nm 미만의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 2차원 나노구조체는 200nm 미만의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 2차원 나노구조체는 100nm 미만의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 2차원 나노구조체는 80nm 미만의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 2차원 나노구조체는 50nm 미만의 두께를 가질 수 있다. "두께"는 2차원 구조체의 양 표면 사이의 간격이 일정하지 않은 경우 상기 간격의 최대값 및 최소값의 평균이다.
- [0042] 예를 들어, 2차원 나노구조체는 최대 300nm 미만의 두께를 가지며 양 표면 사이의 간격의 최대값과 최소값의 차이가 약 25% 미만일 수 있다. 예를 들어, 2차원 나노구조체는 최대 300nm 미만의 두께를 가지며 양 표면 사이의 간격의 최대값과 최소값의 차이가 약 10% 미만일 수 있다.
- [0043] 예를 들어, 2차원 나노구조체는 원판 형상일 수 있으며, 원판 형상의 두께는 약 300nm 미만, 약 200nm 미만, 약 100nm 미만, 약 80nm 미만, 약 50nm 미만일 수 있다.
- [0044] 3차원 나노구조체에서 1차원 나노구조체는 상기 2차원 나노구조체가 형성하는 일면을 관통하는 구조를 가질 수 있다. 즉, 1차원 나노구조체는 2차원 나노구조체가 형성하는 일 표면으로부터 돌출되는 방향으로 배치될 수 있

다. 상기 돌출되는 1차원 나노구조체가 2차원 나노구조체의 일 표면과 형성하는 각도는 30도 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 1차원 나노구조체가 2차원 나노구조체의 일 표면과 형성하는 각도는 45도 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 1차원 나노구조체가 2차원 나노구조체의 일 표면과 형성하는 각도는 60도 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 1차원 나노구조체가 2차원 나노구조체의 일 표면과 형성하는 각도는 70도 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 1차원 나노구조체가 2차원 나노구조체의 일 표면과 형성하는 각도는 80도 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 1차원 나노구조체가 2차원 나노구조체의 일 표면과 형성하는 각도는 90도일 수 있다. 이러한 구조를 가짐에 의하여 3차원 나노구조체에서 포논의 증가된 산란이 얻어질 수 있다.

[0045] 상기 1차원 나노구조체가 2차원 나노구조체가 형성하는 평면을 관통하는 지점은 2차원 나노구조체가 형성하는 평면의 중심 부근일 수 있다. 예를 들어, 상기 1차원 나노구조체는 2차원 나노구조체가 형성하는 원형 평면의 중심점으로부터 반지름의 절반 이하의 거리에서 2차원 나노구조체가 형성하는 평면을 관통할 수 있다.

[0046] 또한, 상기 1차원 나노구조체는 소정의 간격으로 이격되어 배치되는 복수의 2차원 나노구조체를 관통하는 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 3차원 나노구조체는 도 1에 도시된 것과 같은 구조를 가질 수 있다.

[0047] 또한, 상기 복수의 2차원 나노구조체가 1차원 나노구조체에 대하여 일 방향으로 배향될 수 있다. 즉, 복수의 2차원 나노구조체가 2차원 나노구조체를 통과하는 1차원 나노구조체와 실질적으로 동일한 각도를 형성할 수 있다. 예를 들어, 복수의 2차원 나노구조체가 1차원 나노구조체와 형성하는 각도의 최대값과 최소값의 차이가 30도 이하일 수 있다. 예를 들어, 복수의 2차원 나노구조체가 1차원 나노구조체와 형성하는 각도의 최대값과 최소값의 차이가 20도 이하일 수 있다. 예를 들어, 복수의 2차원 나노구조체가 1차원 나노구조체와 형성하는 각도의 최대값과 최소값의 차이가 10도 이하일 수 있다.

[0048] 상기 열전재료에서 상기 3차원 나노구조체에 포함된 2차원 나노구조체의 일면의 적어도 일부가 비틀어진(twisted) 형태일 수 있다. 예를 들어, 도 2c에 보여지는 바와 같이 2차원 나노구조체의 평면이 비틀어진 형태일 수 있다. 상기 2차원 나노구조체의 일면의 적어도 일부가 비틀어짐에 의하여 3차원 나노구조체의 표면적이 더욱 증가할 수 있다.

[0049] 상기 3차원 나노구조체에서 1차원 나노구조체와 2차원 나노구조체가 일체(one body)를 형성할 수 있다. 즉, 1차원 나노구조체와 2차원 나노구조체가 단순한 물리적 접촉관계가 아니라 화학적으로 결합될 수 있다. 1차원 나노구조체와 2차원 나노구조체가 일체를 형성함에 의하여 포논의 산란이 더욱 향상될 수 있다. 1차원 나노구조체와 2차원 나노구조체가 동종접합(homojunction) 또는 이종접합(heterojunction)에 의하여 연결될 수 있다. 1차원 나노구조체와 2차원 나노구조체는 서로 동일한 화학적 조성을 가지는 동종구조체(homostucture) 또는 서로 다른 화학적 조성을 가지는 이종구조체(heterostructure)일 수 있다. 상기 3차원 나노구조체는 단결정(single crystal) 또는 다결정(polycrystalline)일 수 있다.

[0050] 상기 열전재료에서 3차원 나노구조체는 원소주기율표 그룹 III 내지 그룹 VI에 속하는 원소를 함유하는 반도체를 포함하며, 선택적으로 도핑될 수 있다. 상기 반도체는 도핑되거나 도핑되지 않은 V-VI형 반도체, 도핑되거나 도핑되지 않은 III-V형 반도체 등을 포함할 수 있다.

[0051] 상기 열전재료에서 상기 3차원 나노구조체가 칼코게나이드 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 3차원 나노구조체가 하기 화학식 1 내지 2로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다:

[0052] <화학식 1>

[0053] $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 3$)

[0054] <화학식 2>

[0055] $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 3$)

[0056] 상기 열전재료는 상기 3차원 나노구조체로 이루어진 벌크상(bulk)을 포함할 수 있다. 상기 열전재료는 벌크상 이면서도 3차원 나노구조체의 구조적 특징을 유지하는 나노벌크상(nanbulk)이다. 상기 나노벌크상 열전재료는 3차원 나노구조체 분말의 가압 및 소결에 의하여 제조되는 가압소결물일 수 있다.

[0057] 상기 나노벌크상 열전재료는 다양한 방법들에 의하여 가압소결될 수 있다. 예를 들어, 3차원 나노구조체 분말을 소정 형상의 몰드에 가하고 고온, 예를 들어 약 300 내지 약 800℃ 및 고압, 예를 들어 약 30 내지 약 300 MPa에서 성형하는 핫 프레스 법에 의하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 3차원 나노구조체 분말에 고압의 조건에서 고전압 전류, 예를 들어 약 30MPa 내지 약 300Mpa의 압력조건에서 약 50 내지 약 500 A를 통전하여 짧은 시

간에 재료를 소결하는 스파크 플라즈마 소결법에 의하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 3차원 나노구조체 분말에 가압 성형시 고온, 예를 들어 약 300 내지 약 700℃을 가하여 압출소결하여 가공하는 핫 포징법에 의하여 제조될 수 있다.

- [0058] 상기 가압소결 방법들에 의해 열전재료는 이론밀도의 약 70 내지 약 100%에 달하는 밀도를 가질 수 있다. 상기 이론 밀도는 분자량을 원자부피로 나뉘어 계산되며, 격자상수로 평가될 수 있다. 예를 들어 약 95 내지 약 100%의 밀도를 갖게 되고, 그에 따라 보다 증가된 전기전도도를 나타낼 수 있다.
- [0059] 상기 나노벌크상 열전재료는 다양한 형태로 제조될 수 있으므로 1mm 이하의 얇은 고효율 열전소자를 구현할 수 있다. 상기 열전재료는 종래의 일반적인 나노구조체와 달리 벌크상으로 제조가 용이하며, 벌크상에서도 높은 성능계수를 제공하므로 상업적 적용가능성이 높다.
- [0060] 상기 열전재료는 3차원 나노구조체 외에 추가적인 나노구조체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 열전재료는 나노플레이트, 나노디스크, 나노시트, 나노와이어, 나노섬유, 나노벨트, 나노튜브, 나노결정 및 나노분말로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 1차원 및/또는 2차원 나노구조체를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0061] 상기 열전재료는 3차원 나노구조체 외에 상기 3차원 나노구조체에 대하여 불활성인 벌크상 열전재료 매트릭스를 추가적으로 포함하여 복합체를 형성할 수 있다. 예를 들어, 벌크상 결정성 열전재료 매트릭스의 결정 계면 또는 결정 구조 내부에 3차원 나노구조체가 도입된 복합체 구조를 가질 수 있다.
- [0062] 상기 벌크상 열전재료 매트릭스는 특별히 한정되지 않은 당해 기술분야에서 사용할 수 있는 열전재료로서 3차원 나노구조체와 반응을 일으키기 않는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 상기 벌크상 열전재료 매트릭스는 결정성을 갖는 것으로서, 비스무트(Bi), 안티몬(Sb), 텔루르(Te), 및 셀렌(Se)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 2종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 열전재료 매트릭스는 조성식이 A_2B_3 (여기서, A는 Bi 및/또는 Sb이고, B는 Te 및/또는 Se임)인 것일 수 있다. 예를 들어, Bi-Te계 열전재료가 사용되어 상온 근방에서의 우수한 열전성능을 나타낼 수 있다.
- [0063] 다른 구현예에 따른 열전소자(thermoelectric element)는 상술한 3차원 나노구조체를 포함하는 열전재료를 포함할 수 있다. 상기 열전 소자는 p-타입 열전소자 또는 n-타입 열전소자일 수 있다. 상기 열전소자는 열전소재를 소정 형상, 예를 들어 직육면체의 형상으로 형성한 것을 의미할 수 있다.
- [0064] 상기 열전소자는 전극과 결합되어, 전류 인가에 의해 냉각 효과를 나타낼 수 있으며, 온도차에 의해 발전 효과를 나타내는 성분일 수 있다.
- [0065] 또 다른 구현예에 따른 열전모듈은 제 1 전극, 제 2 전극 및 상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 개재되며 상기 3차원 나노구조체를 포함하는 열전재료를 포함하는 열전소자를 포함한다.
- [0066] 예를 들어, 상기 열전모듈은 제 1 전극과 제 2 전극 간에 온도차가 존재하게 되면 열전소자를 통하여 전류가 생성되도록 구성될 수 있다. 상기 열전모듈에서 열전소자는 3차원 나노구조체를 포함하는 열전재료를 포함하며, 열전소자의 제 1 단부는 제 1 전극과 접촉하고 열전소자의 제 2 단부는 제 2 전극과 접촉한다. 제 1 전극의 온도가 제 2 전극의 온도에 비해 증가되거나, 제 2 전극의 온도가 제 1 전극의 온도에 비하여 감소되면, 제 1 전극에서 열전소자로 흐르고 열전소자를 통과하여 제 2 전극으로 흐르는 전류가 생성될 수 있다. 상기 열전모듈이 동작중일 때 제 1 전극 및 제 2 전극은 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 열전모듈은 제 3 전극을 추가적으로 포함하며, 제 1 전극과 제 3 전극 상이에 개재되는 열전소자를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0068] 예를 들어, 상기 열전모듈은 제 1 전극, 제 2 전극, 제 3 전극, 제 1 단부 및 제 2 단부를 갖는 p-타입 열전소자, 제 1 단부 및 제 2 단부를 갖는 n-타입 열전소자를 포함하며, 상기 p-타입 열전소자의 제 1 단부는 제 1 전극에 접촉하고, 상기 p-타입 열전소자의 제 2 단부는 제 3 전극에 접촉하며, 상기 n-타입 열전소자의 제 1 단부는 제 1 전극에 접촉하며, p-타입 열전소자의 제 2 단부는 제 2 전극에 접촉하여, 제 1 전극이 제 2 전극 및 제 3 전극보다 더 높은 온도를 가지면, 제 2 전극에서 n-타입 열전소자로 흐르고, n-타입 열전소자를 통과해 제 1 전극으로 흐르며, 제 1 전극을 통해 p-타입 나노구조체로 흐르며, 상기 p-타입 나노구조체를 통과해 제 3 전극으로 흐르는 전류가 생성될 수 있다. 상기 열전모듈이 동작중일 때 제 2 전극 및 제 3 전극은 전기적으로 연결

될 수 있다. 상기 p-타입 열전소자 및 n-타입 열전소자 중 하나 이상이 3차원 나노구조체를 포함하는 열전재료를 포함한다.

- [0069] 상기 열전모듈은 상기 제1 전극 및 제2 전극, 선택적으로 제 3 전극, 중 적어도 하나가 배치되는 절연기판을 더 구비할 수 있다.
- [0070] 상기 절연기판으로서는 갈륨비소 (GaAs), 사파이어, 실리콘, 파이렉스, 석영 기판 등을 이용할 수 있다. 상기 전극은 알루미늄, 니켈, 금, 티타늄 등 다양하게 선택될 수 있으며, 그 크기 또한 다양하게 선택될 수 있다. 상기 전극이 패터닝되는 방법은 종래 알려져 있는 패터닝 방법을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 리프트 오프 반도체 공정, 증착 방법, 포토리소그래피법 등을 사용할 수 있다.
- [0071] 도 6은 상기 열전소자를 채용한 열전모듈의 일례를 나타낸다. 도 6에 도시된 바와 같이, 상부 절연기판(11)과 하부 절연기판(21)에는 상부 전극(12) 및 하부 전극(22)이 패터닝되어 형성되어 있고, 상기 상부 전극(12)과 하부 전극(22)을 p-타입 열전소자(15) 및 n-타입 열전소자(16)가 상호 접촉하고 있다. 이들 전극(12, 22)은 리드 전극(24)에 의해 열전소자의 외부와 연결된다.
- [0072] 상기 열전모듈에서 도 6에 나타낸 바와 같이 상기 p-타입 열전소자 및 n-타입 열전소자는 교호적으로 배열될 수 있으며, 상기 p-타입 열전소자 및 n-열전소자 열전소자 중 적어도 하나는 상기 3차원 나노구조체를 포함하는 열전재료를 포함할 수 있다.
- [0073] 상기 열전모듈에서 상기 제1 전극 및 제2 전극 중 하나는 전력 공급원에 전기적으로 연결될 수 있다. 제 1 전극과 제 2 전극의 온도 차이는 1도 이상, 5도 이상, 50도 이상, 100도 이상, 또는 200도 이상일 수 있다. 각각의 전극의 온도는 열전모듈의 임의의 구성요소의 용해, 전류 간섭을 초래하지 않는 한 임의의 온도를 가질 수 있다.
- [0074] 상기 열전모듈에서 제1 전극 및 제2 전극, 선택적으로 제 3 전극, 중 하나는 도 7에 나타낸 바와 같은 전력 공급원에 전기적으로 연결되거나, 또는 열전모듈의 외부, 예를 들어 도 8에 도시한 바와 같이 전력을 소비하거나 저장하는 전기소자(예를 들어 전지)에 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0075] 상기 열전모듈은 열전 발전기, 열전 냉각기 및 열전 센서로 이루어진 군에서 선택된 하나의 열전장치에 포함될 수 있으나, 이에 한정되지 않으며 열과 전기의 직접적인 변환이 가능한 장치라면 모두 가능하다. 상기 열전냉각시스템의 구성 및 제조방법에 대해서는 당업계에 공지되어 있는 바 본 명세서에서는 구체적인 기재를 생략한다.
- [0076] 또 다른 일구현예에 따른 열전재료 제조방법은 열전재료 전구체를 포함하는 용액을 100℃ 이상의 고온에서 교반하여 시드를 형성시키는 단계; 및 상기 시드가 형성된 용액에 환원제를 투입하여 3차원 나노구조체를 형성시키는 단계를 포함한다.
- [0077] 예를 들어, 도 5에서 보여지는 바와 같이, 고온의 용액 중에서 열전재료의 단결정 시드가 형성된 후, 환원제의 투입에 의하여 상기 시드에서 2차원 구조를 가지는 나노가지가 형성되며, 이와 동시에 또는 이후에 상기 단결정의 c-축 방향을 따라 1차원 나노구조체가 성장하면서 1차원 나노구조체가 형성됨에 의하여 3차원 나노구조체가 형성될 수 있다.
- [0078] 상기 제조방법에서 열전재료 전구체는 열전재료를 구성하는 원소를 포함하는 화합물들일 수 있다. 예를 들어, 상기 열전재료 전구체는 원소주기율표 그룹 III 내지 그룹 VI에 속하는 원소의 산화물, 수산화물, 질산화물, 염화물 등일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용할 수 있는 전구체라면 모두 가능하다. 예를 들어, 상기 열전재료 전구체는 비스무트(Bi), 안티몬(Sb), 텔루르(Te), 및 셀렌(Se)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 2종 이상을 포함하는 원소의 전구체화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 열전재료 전구체는 BiCl_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2TeO_3 , Na_2SeO_3 , $\text{Se}(\text{OH})_6$ 등일 수 있다.
- [0079] 상기 제조방법에서 용액의 용매는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 시스테인, 암모니아수, 탈이온수, 올레일아민 및 모노에탄올아민으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 용매로 사용할 수 있으며 3차원 나노구조체를 제조할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0080] 상기 제조방법에서 환원제는 하이드록시아민(NH_2OH), 티오글리콜리산, 시스테인, 암모니아, 및 모노에탄올아민으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 환원제

로 사용할 수 있으며 3차원 나노구조체를 제조할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0081] 상기 제조방법에서 용액의 온도는 100℃ 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며, 3차원 나노구조체를 제조할 수 있는 조건이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 상기 용액의 온도는 100℃ 내지 300℃일 수 있다. 예를 들어, 상기 용액의 온도는 150℃ 내지 250℃일 수 있다. 예를 들어, 상기 용액의 온도는 170℃ 내지 230℃일 수 있다.

[0082] 상기 제조방법은 계면활성제를 포함하지 않고도 3차원 나노구조체를 제조할 수 있으므로 소결시 계면활성제에 의한 오염을 방지할 수 있어 전기전도도가 높은 열전재료를 제조할 수 있다.

[0083] 그러나, 필요한 경우, 상기 제조방법에서 상기 용액은 계면활성제를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 제조방법에 사용되는 계면활성제는 특별히 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것으로서 3차원 나노구조체를 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 상기 계면활성제를 황원자를 포함할 수 있다.

[0084] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0085] (3차원 나노구조체 분말의 제조)

[0086] 실시예 1: Bi₂Te₃ 3차원 나노구조체 분말의 제조

[0087] 에틸렌글리콜 80 ml를 둥근바닥 플라스크에 투입하고, 여기에 Na₂TeO₃ 0.242g을 35ml의 에틸렌글리콜에 녹인 용액 및 Bi(NO₃)₃·5H₂O 0.452g을 25ml의 에틸렌글리콜에 녹인 용액의 혼합용액을 투입하였다. 얻어진 용액을 상온에서 마그네틱 교반기(magnetic stirrer)를 사용하여 교반하면서, 질소분위기에서 상기 플라스크를 180℃까지 승온시켰다. 투명한 용액이 흰색으로 변하고 최종적으로 짙은 파랑색으로 변하면서 반응이 완료되어 Bi₂Te₃ 단결정 시드(seed)가 형성되었다. 여기에, 환원제인 NH₂OH 2.4ml를 20ml의 에틸렌글리콜에 녹인 용액을 플라스크 내로 주입하여 용액이 짙은 보라색으로 변하면서 3차원 나노구조체인 Bi₂Te₃ 나노트리가 석출되었다.

[0088] 석출반응이 완료된 후 10분 뒤에 산화방지를 위하여 질소분위기하에서 플라스크를 상온으로 냉각하였다. 얻어진 반응액을 12000rpm으로 10분간 원심분리 한 후, 석출물을 아세톤 300ml와 물 60ml의 혼합 용액으로 3번 세정하여 최종적으로 Bi₂Te₃의 나노트리 분말을 수득하였다.

[0089] 제조된 Bi₂Te₃의 나노트리의 주사전자현미경 사진을 도 2a 및 2에 나타내었다. 도 2a 및 2b에서 보여지는 바와 같이 나노와이어 형태의 1차원 나노구조체 상에 나노플레이트 형태의 2차원 나노구조체가 연결되어 3차원 나노구조체를 형성하였다.

[0090] 1차원 나노구조체의 직경은 약 50nm 내지 약 300nm 이었으며, 2차원 나노구조체의 두께는 약 100nm 미만이었다.

[0091] 실시예 3: Bi₂Se₃ 3차원 나노구조체 분말의 제조

[0092] Na₂TeO₃ 0.242g을 35ml의 에틸렌글리콜에 녹인 용액 대신에 Na₂SeO₃ 0.242g을 35ml의 에틸렌글리콜에 녹인 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 3차원 나노구조체를 제조하였다.

[0093] 실시예 4

[0094] 석출반응이 완료된 후 60분 뒤에 산화방지를 위하여 질소분위기에서 플라스크를 상온으로 냉각한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 3차원 나노구조체를 제조하였다.

[0095] 비교예 1: Bi₂Te₃ 나노플레이트 분말의 제조

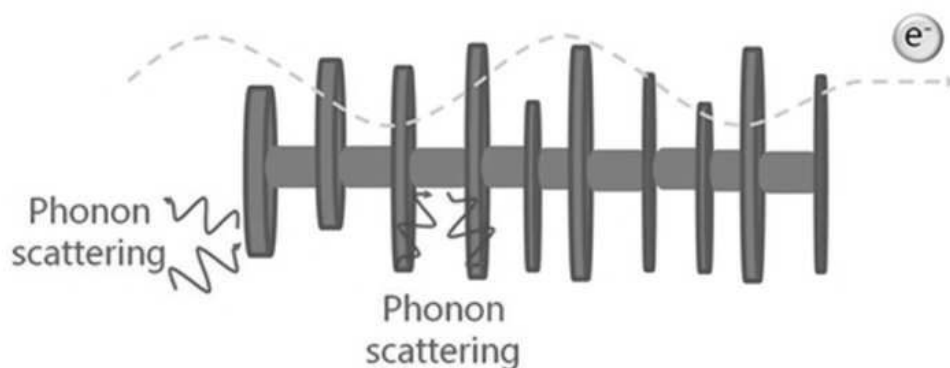
[0096] *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134* (6), pp 2872-2875에 개시된 방법을 사용하여 Bi₂Te₃ 나노플레이트 분말을 제조하였다.

[0097] (벌크상 3차원 나노구조체의 제조)

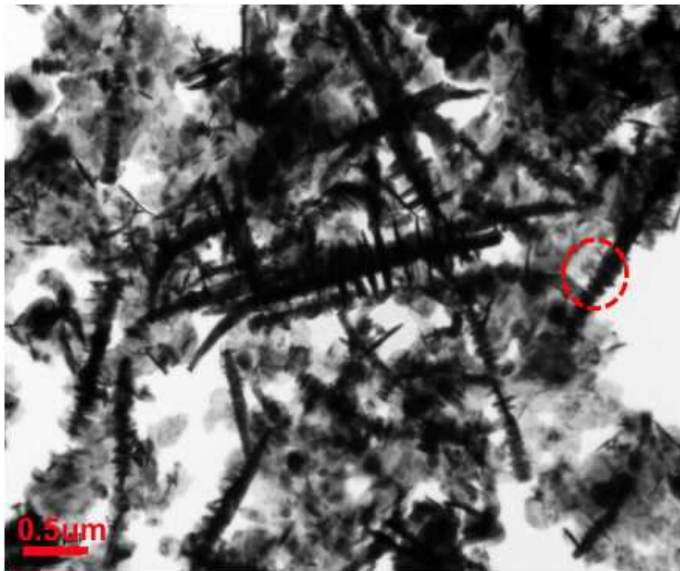
- [0098] 실시예 2: 벌크상 Bi_2Te_3 3차원 나노구조체의 제조
- [0099] 실시예 1에서 제조된 나노구조체 분말을 흑연(graphite) 재질의 몰드에 넣고 10^{-2} torr 이하의 진공에서 500MPa의 압력과 220℃의 온도 조건에서 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering)로 3분 동안 가압소결하여 나노벌크상의 Bi_2Te_3 3차원 나노구조체를 제조하였다.
- [0100] 도 3a 및 3b에 나노구조가 유지되는 나노벌크상 3차원 나노구조체에 대한 투과전자현미경 사진이 보여진다.
- [0101] 벌크상에서 열전재료의 나노구조가 유지됨에 의하여 포논의 산란이 증가되며 전자의 통과는 용이해지는 일종의 PGE(Phonon Glass Electron Crystal)에 부합하는 구조를 가질 수 있다.
- [0102] 비교예 2: 벌크상 Bi_2Te_3 나노플레이트의 제조
- [0103] 실시예 1에서 제조된 나노구조체 분말 대신에 비교예 1에서 제조된 나노구조체 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 벌크상 나노플레이트를 제조하였다.
- [0104] 평가예 1
- [0105] 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 열전재료를 ULVAC-RIKO사 ZEM-3를 이용하여 전기전도도와 제백계수를 동시에 측정하였으며, 그 결과를 각각 도 4a 및 도 4d에 각각 도시하였다.
- [0106] 열전도도는 ULVAC TC-9000H(Laser Flash법)으로 측정된 열확산율(Thermal Diffusivity)로부터 계산하여 도 4b에 도시하였고, 격자 열전도도는 로렌즈 상수($L=2 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{mK}^{-2}$)로 가정 및 계산하여 도 4c에 도시하였다.
- [0107] 상기 결과로부터 계산된 열전 성능지수 ZT의 결과는 도 4f에 도시하였다.
- [0108] 도 4a~4f에 보여지는 바와 같이, 3차원 나노구조체인 나노트리를 포함하는 실시예 2의 열전재료는 2차원 나노구조체인 나노플레이트를 포함하는 비교예 2의 열전재료에 비하여 전기전도도가 50% 증가하면서 제백계수의 증가는 미미하였고, 열전도도가 30% 감소하여, 열전재료의 성능지수 ZT가 증가하였다.
- [0109] 또한, 실시예 2의 열전재료는 비교예 2의 열전재료에 비하여 격자 열전도도가 현저히 감소하였다.

도면

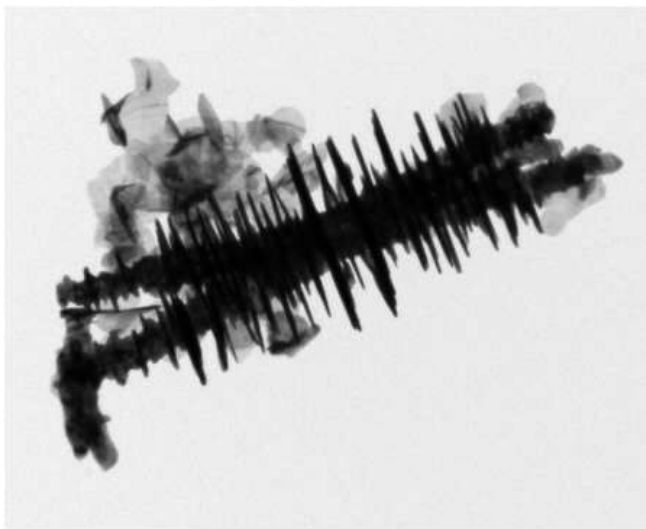
도면1



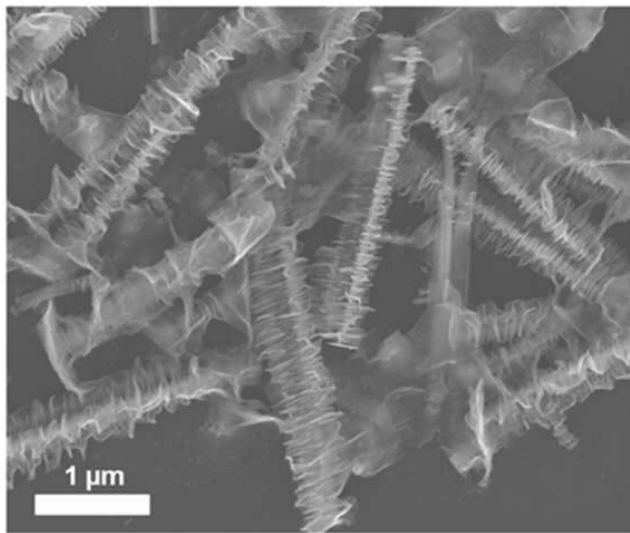
도면2a



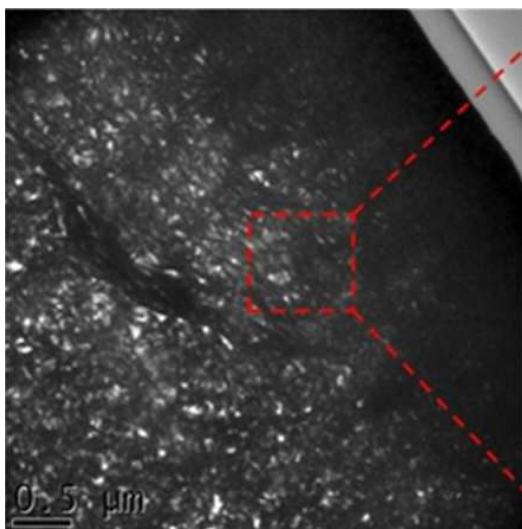
도면2b



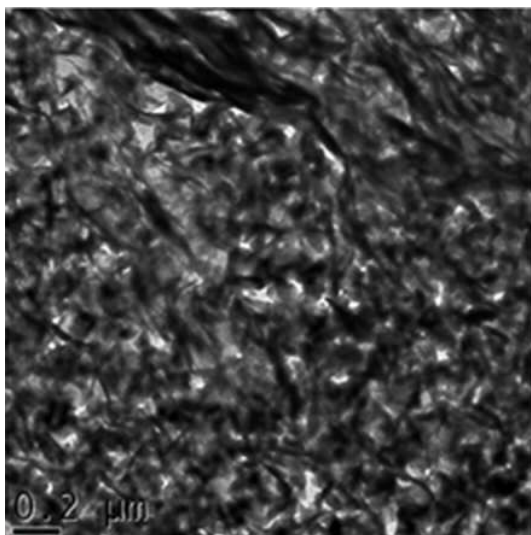
도면2c



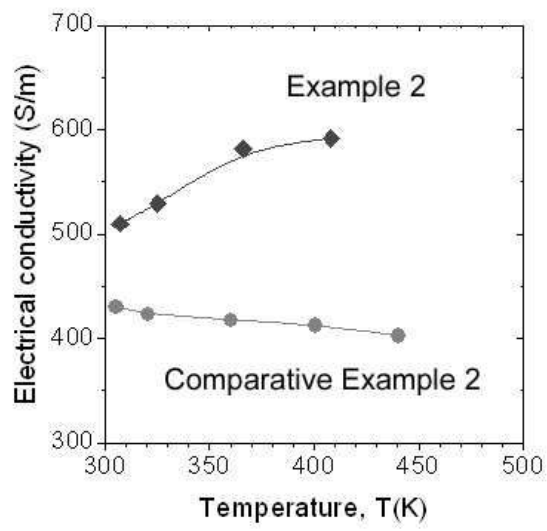
도면3a



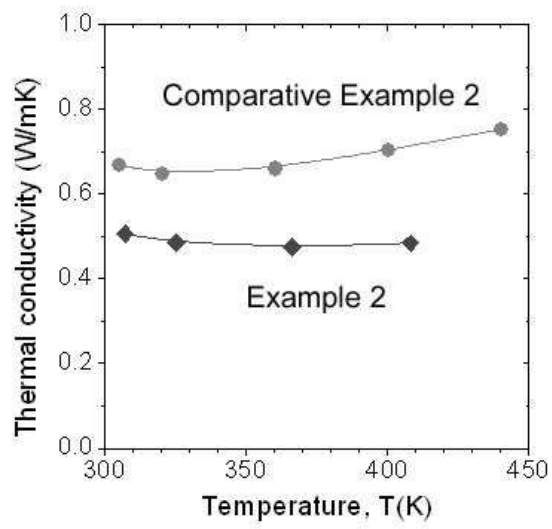
도면3b



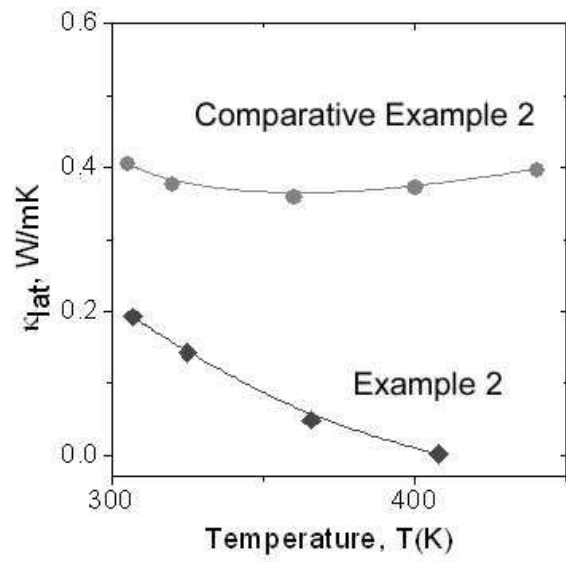
도면4a



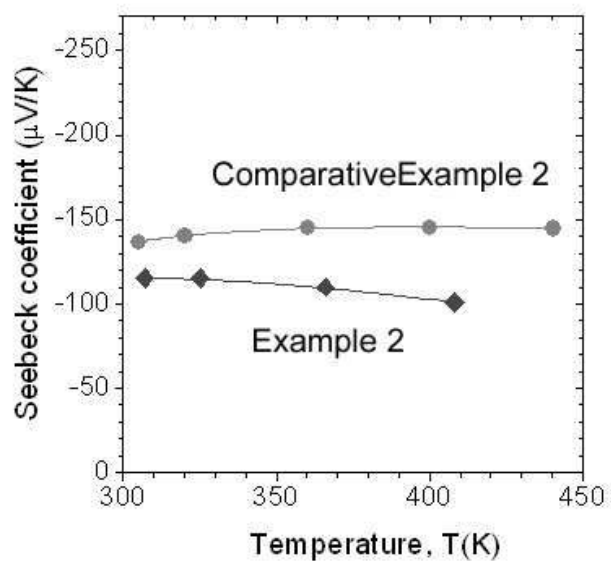
도면4b



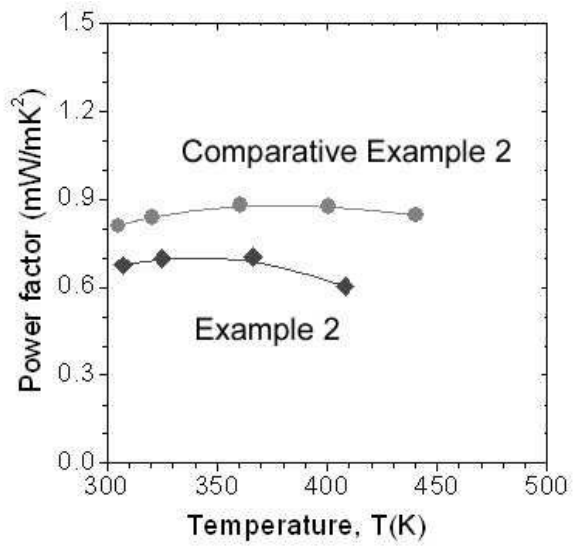
도면4c



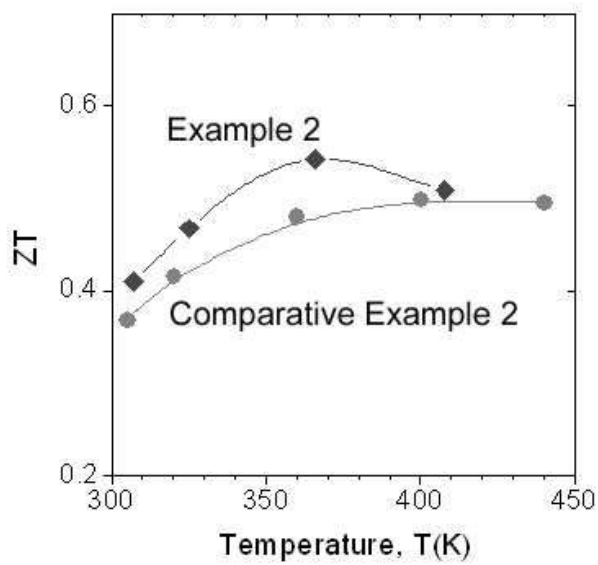
도면4d



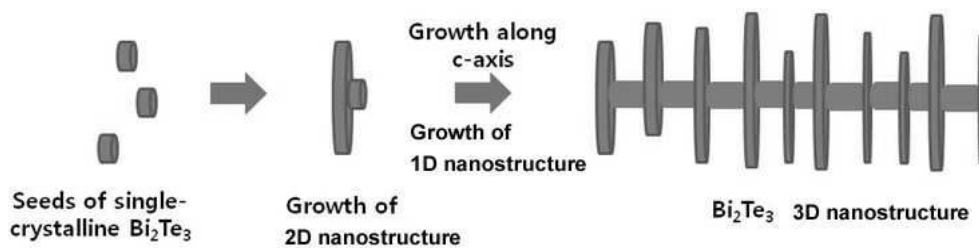
도면4e



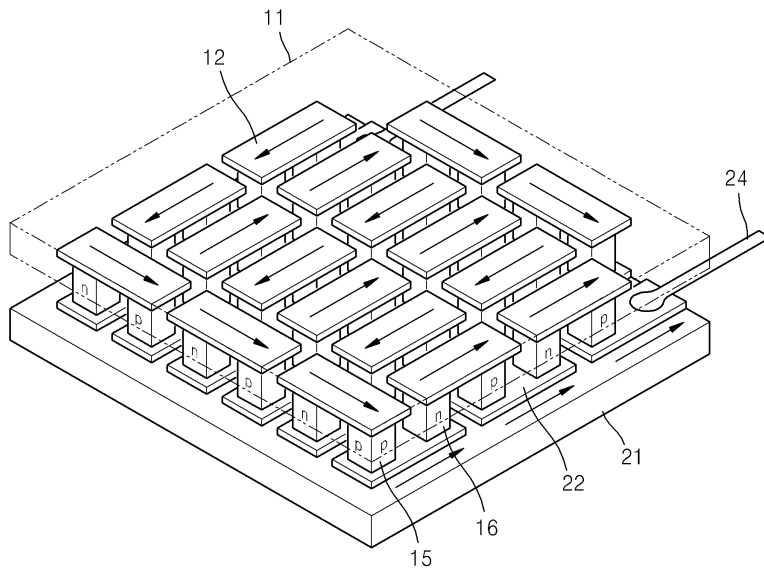
도면4f



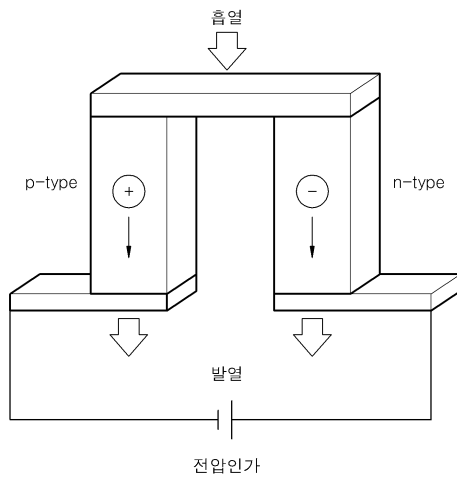
도면5



도면6



도면7



도면8

