



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월30일
 (11) 등록번호 10-1791599
 (24) 등록일자 2017년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 35/14 (2006.01) B82B 3/00 (2017.01)
 H01L 35/16 (2006.01) H01L 35/18 (2006.01)
 H01L 35/26 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0098341
 (22) 출원일자 2010년10월08일
 심사청구일자 2015년10월06일
 (65) 공개번호 10-2012-0036587
 (43) 공개일자 2012년04월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 US20090151767 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국교통대학교산학협력단
 충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
 (72) 발명자
 이규형
 경기도 용인시 수지구 신봉2로 26, LG신봉자이1차
 아파트 101동 1206호 (신봉동)
 김현식
 서울특별시 송파구 중대로 24, 올림픽훼미리타운
 103동 501호 (문정동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 33 항

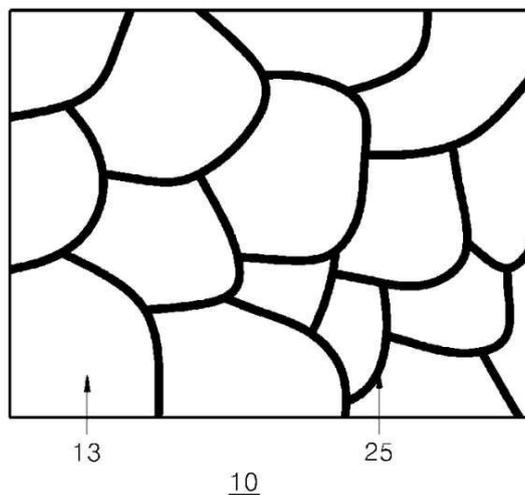
심사관 : 노영철

(54) 발명의 명칭 **벌크 나노 복합체형 열전재료, 나노 복합체형 열전재료 분체 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명의 일 측면에 따라서, 복수의 열전 소재의 그레인; 및 상기 열전 소재의 그레인 경계의, 상기 열전 소재의 용융점보다 낮은 유리 전이 온도 및 결정화 온도를 갖는 비정질 금속으로부터 결정화된 나노 금속층; 을 포함하는 벌크 나노 복합체형 열전 재료를 개시한다. 열전 소재 그레인의 경계에 금속 나노층을 도입함으로써 양자 구속 효과 및 PGEC 개념을 벌크 소재에서 구현하여 높은 열전 성능을 갖는 열전 재료 분체 및 벌크 열전 재료를 형성할 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

이상목

경기도 용인시 기흥구 용구대로 1842, 103동 401호
(보라동, 보라마을현대모닝사이드)

이은성

서울특별시 서대문구 성산로 309-38 (연희동)

지상수

경기도 화성시 동탄원천로 315-34, 능동마을이지더
원아파트 772동 101호 (능동)

김일호

충청북도 충주시 이류면 대학로 50 (충주대학교)

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 열전 소재의 그레인; 및

상기 열전 소재의 그레인 경계의, 상기 열전 소재의 용융점보다 낮은 유리 전이 온도 및 결정화 온도를 갖는 비정질 금속으로부터 결정화된 나노 금속층; 을 포함하며,

상기 나노 금속층은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금으로 이루어지되,

상기 A는 Al, Cu, Fe, Ni, Mg, Mn, Ca, Ti 또는 Zr 이고,

상기 B는 Y, Ni, Zr, Ti, Gd, Hf, B, Nb, Cu, Al, Ag, Zn, Mg 또는 Be 이고,

상기 C는 Fe, Ce, Sm, Y, Gd, Dy, Er, La, Al, Zr, Ti, Ag, Be, Nb, Ni, Mo, Mn, Ta, P, Y, Cu 또는 Mg 이고,

상기 D는 V, Ti, Co, Ni, Ag, Al, In, Nb, Ta, Y, Nb, Si, Sn, Cu, Gd, Y, Pd, Zn 또는 C 이고,

상기 E는 O, Si, Ni, Sn, Ag, Co, Al, Y, Pd 또는 Be 이고,

상기 F는 Si, Zn, C, Y, Nb 또는 Zr 이고,

상기 a, b, c, d, e 및 f의 범위는 $20 \leq a \leq 90$, $2 \leq b \leq 50$, $0 \leq c \leq 30$, $0 \leq d \leq 12$, $0 \leq e \leq 10$, $0 \leq f \leq 7$, $a+b+c+d+e+f=100$ 인, 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 2

제1 항에 있어서, 상기 열전 소재의 그레인은 1 나노미터 내지 100 마이크로미터의 직경을 갖는 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 3

제1 항에 있어서, 상기 나노 금속층은 1 나노미터 내지 50 나노미터의 두께를 갖는 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 4

제1 항에 있어서, 상기 열전 소재는 Bi, Sb, Te 및 Se 중 2종 이상의 원소를 포함하는 Bi-Te계, Pb와 Te를 모두 포함하는 Pb-Te계, Co와 Fe 중 하나의 원소와 Sb를 포함하는 Co-Sb계, Si와 Ge를 모두 포함하는 Si-Ge계 또는 Fe와 Si를 모두 포함하는 Fe-Si계의 물질을 포함하는 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 5

제1 항에 있어서, 상기 나노 금속층은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금으로 이루어지되,

상기 A는 Al이고, 상기 B는 Y 또는 Ni 이고, 상기 C는 Fe, Ce, Sm, Y, Gd, Dy, Er 또는 La 이고, 상기 D는 V, Ti 또는 Co 이고, 상기 E는 O이고,

상기 a, b, c, d, e, f의 범위는 $80 \leq a \leq 90$, $2 \leq b \leq 12$, $3 \leq c \leq 10$, $0 \leq d \leq 3$, $0 \leq e \leq 2$, $f=0$, $a+b+c+d+e+f=100$ 인 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 6

제5 항에 있어서, 상기 합금의 유리 전이 온도는 215℃ 내지 290℃인 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 7

제1 항에 있어서, 상기 나노 금속층은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금

으로 이루어지되,

상기 A는 Cu이고, 상기 B는 Zr, Ti, Y, Gd 또는 Hf이고, 상기 C는 Al, Zr, Ti, Ag, Be, Nb, 또는 Ni 이고, 상기 D는 Ni, Ti, Ag, Al, In, Nb, Ta 또는 Y 이고, 상기 E는 Si, Ni, Sn, Ag 또는 Co 이고, 상기 F는 Si 이고, 상기 a,b,c,d,e,f의 범위는 $30 \leq a \leq 60$, $30 \leq b \leq 50$, $0 \leq c \leq 30$, $0 \leq d \leq 12$, $0 \leq e \leq 10$, $0 \leq f \leq 2$, $a+b+c+d+e+f=100$ 인 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 8

제7 항에 있어서, 상기 나노 금속층의 합금의 유리 전이 온도는 240℃ 내지 520℃인 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 9

제1 항에 있어서, 상기 나노 금속층은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금으로 이루어지되,

상기 A는 Fe 또는 Ni이고, 상기 B는 B, Zr, Nb, Ti 또는 Y이고, 상기 C는 Mo, Mn, Nb, Al, Ta, Zr, Ti 또는 P 이고, 상기 D는 Y, Nb, Al, Si 또는 Sn 이고, 상기 E는 Al, Y, Si 또는 Sn이고, 상기 F는 Si 이고,

상기 a,b,c,d,e,f의 범위는 $20 \leq a \leq 80$, $15 \leq b \leq 35$, $2 \leq c \leq 20$, $0 \leq d \leq 12$, $0 \leq e \leq 5$, $0 \leq f \leq 3$, $a+b+c+d+e+f=100$ 인 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 10

제9 항에 있어서, 상기 나노 금속층의 합금의 유리 전이 온도는 420℃ 내지 625℃인 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 11

제1 항에 있어서, 상기 나노 금속층은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금으로 이루어지되,

상기 A는 Mg, Mn 또는 Ca이고, 상기 B는 Cu, Al, Ni, Gd, Ag, Y, Zn 또는 Mg 이고, 상기 C는 Ni, Gd, Ag, Y, Cu 또는 Mg이고, 상기 D는 Cu, Ni, Ag, Gd, Y, Pd, Co, Zn 또는 C 이고, 상기 E는 Ag, Co 또는 Pd 이고, 상기 F는 Zn 또는 C 이고,

상기 a,b,c,d,e,f의 범위는 $55 \leq a \leq 80$, $10 \leq b \leq 25$, $5 \leq c \leq 20$, $0 \leq d \leq 10$, $0 \leq e \leq 5$, $0 \leq f \leq 5$, $a+b+c+d+e+f=100$ 인 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 12

제11 항에 있어서, 상기 나노 금속층의 합금의 유리 전이 온도는 100℃ 내지 220℃인 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 13

제1 항에 있어서, 상기 나노 금속층은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금으로 이루어지되,

상기 A는 Ti 또는 Zr이고, 상기 B는 Cu, Zr 또는 Be 이고, 상기 C는 Ni, Be, Zr 또는 Cu 이고, 상기 D는 Cu, Al, Ni, Sn, Ag, Y 또는 Nb이고, 상기 E는 Ni, Ag, Sn 또는 Be 이고, 상기 F는 Y, Nb 또는 Zr이고,

상기 a,b,c,d,e,f의 범위는 $30 \leq a \leq 65$, $10 \leq b \leq 40$, $5 \leq c \leq 25$, $0 \leq d \leq 10$, $0 \leq e \leq 10$, $0 \leq f \leq 7$, $a+b+c+d+e+f=100$ 인 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 14

제13 항에 있어서, 상기 나노 금속층의 합금의 유리 전이 온도는 310℃ 내지 420℃인 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 15

제1 항에 있어서, 상기 나노 금속층은 2층 이상이고, 각각의 층은 유리전이 온도 및 결정화 온도 중 어느 하나 이상이 다른 비정질 금속으로부터 결정화된 합금으로 이루어진 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 16

제1 항에 있어서, 상기 나노 금속층은 유리전이 온도 및 결정화 온도 중 어느 하나 이상이 다른 2종 이상의 비정질 금속으로부터 결정화된 합금인 벌크 나노 복합체형 열전 재료.

청구항 17

열전 소재의 분체; 및

상기 열전 소재의 분체의 표면을 감싸는, 비정질 금속으로 이루어진 나노 금속층; 을 포함하며,

상기 나노 금속층은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금으로 이루어지되,

상기 A는 Al, Cu, Fe, Ni, Mg, Mn, Ca, Ti 또는 Zr 이고,

상기 B는 Y, Ni, Zr, Ti, Gd, Hf, B, Nb, Cu, Al, Ag, Zn, Mg 또는 Be 이고,

상기 C는 Fe, Ce, Sm, Y, Gd, Dy, Er, La, Al, Zr, Ti, Ag, Be, Nb, Ni, Mo, Mn, Ta, P, Y, Cu 또는 Mg 이고,

상기 D는 V, Ti, Co, Ni, Ag, Al, In, Nb, Ta, Y, Nb, Si, Sn, Cu, Gd, Y, Pd, Zn 또는 C 이고,

상기 E는 O, Si, Ni, Sn, Ag, Co, Al, Y, Pd 또는 Be 이고,

상기 F는 Si, Zn, C, Y, Nb 또는 Zr 이고,

상기 a, b, c, d, e 및 f의 범위는 $20 \leq a \leq 90$, $2 \leq b \leq 50$, $0 \leq c \leq 30$, $0 \leq d \leq 12$, $0 \leq e \leq 10$, $0 \leq f \leq 7$, $a+b+c+d+e+f=100$ 인,

나노 복합체형 열전 재료 분체.

청구항 18

제17 항에 있어서, 상기 열전 소재의 분체는 1 나노미터 내지 100 마이크로미터의 직경을 갖는 나노 복합체형 열전 재료 분체.

청구항 19

제17 항에 있어서, 상기 열전 소재는 Bi, Sb, Te 및 Se 중 2종 이상의 원소를 포함하는 Bi-Te계, Pb와 Te를 모두 포함하는 Pb-Te계, Co와 Fe 중 하나의 원소와 Sb를 포함하는 Co-Sb계, Si와 Ge를 모두 포함하는 Si-Ge계 또는 Fe와 Si를 모두 포함하는 Fe-Si계의 물질을 포함하는 나노 복합체형 열전 재료 분체.

청구항 20

삭제

청구항 21

열전 소재의 분체를 형성하는 단계;

상기 열전 소재의 용융점보다 낮은 유리 전이 온도 및 결정화 온도를 갖는 비정질 금속의 분체를 형성하는 단계;

상기 열전 소재의 분체 및 상기 비정질 금속의 분체를 혼합하여 혼합 분체를 형성하는 단계;

상기 열전 소재의 분체의 표면이 상기 비정질 금속으로 웨팅되도록 상기 혼합 분체를 상기 비정질 금속의 유리 전이 온도에서 1차 열처리하는 단계;

상기 열전 소재의 분체의 표면의 상기 비정질 금속이 결정화되도록 상기 1차 열처리된 혼합 분체를 상기 비정질 금속의 결정화 온도 이상에서 2차 열처리하는 단계; 및

상기 혼합 분체가 벌크 형태를 갖도록 상기 2차 열처리된 혼합 분체를 상기 열전 소재의 용점 이상의 온도에서 소결하는 단계; 를 포함하며

상기 비정질 금속은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금으로 이루어지며,

상기 A는 Al, Cu, Fe, Ni, Mg, Mn, Ca, Ti 또는 Zr 이고,

상기 B는 Y, Ni, Zr, Ti, Gd, Hf, B, Nb, Cu, Al, Ag, Zn, Mg 또는 Be 이고,

상기 C는 Fe, Ce, Sm, Y, Gd, Dy, Er, La, Al, Zr, Ti, Ag, Be, Nb, Ni, Mo, Mn, Ta, P, Y, Cu 또는 Mg 이고,

상기 D는 V, Ti, Co, Ni, Ag, Al, In, Nb, Ta, Y, Nb, Si, Sn, Cu, Gd, Y, Pd, Zn 또는 C 이고,

상기 E는 O, Si, Ni, Sn, Ag, Co, Al, Y, Pd 또는 Be 이고,

상기 F는 Si, Zn, C, Y, Nb 또는 Zr 이고,

상기 a, b, c, d, e 및 f의 범위는 $20 \leq a \leq 90$, $2 \leq b \leq 50$, $0 \leq c \leq 30$, $0 \leq d \leq 12$, $0 \leq e \leq 10$, $0 \leq f \leq 7$, $a+b+c+d+e+f=100$ 인,

벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

청구항 22

제21 항에 있어서, 상기 열전 소재의 분체는 1 나노미터 내지 100 마이크로미터의 직경을 갖는 벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

청구항 23

제21 항에 있어서, 상기 비정질 금속의 분체는 1 나노미터 내지 10 마이크로미터의 직경을 갖는 벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

청구항 24

제21 항에 있어서, 상기 열전 소재는 Bi, Sb, Te 및 Se 중 2종 이상의 원소를 포함하는 Bi-Te계, Pb와 Te를 모두 포함하는 Pb-Te계, Co와 Fe 중 하나의 원소와 Sb를 포함하는 Co-Sb계, Si와 Ge를 모두 포함하는 Si-Ge계 또는 Fe와 Si를 모두 포함하는 Fe-Si계의 물질을 포함하는 벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

청구항 25

제21 항에 있어서, 상기 비정질 금속은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금으로 이루어지며,

상기 A는 Al이고, 상기 B는 Y 또는 Ni 이고, 상기 C는 Fe, Ce, Sm, Y, Gd, Dy, Er 또는 La 이고, 상기 D는 V, Ti 또는 Co 이고, 상기 E는 O이고,

상기 a,b,c,d,e,f의 범위는 $80 \leq a \leq 90$, $2 \leq b \leq 12$, $3 \leq c \leq 10$, $0 \leq d \leq 3$, $0 \leq e \leq 2$, $f=0$, $a+b+c+d+e+f=100$ 인 벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

청구항 26

제25 항에 있어서, 상기 비정질 금속의 합금의 유리 전이 온도는 215℃ 내지 290℃인 벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

청구항 27

제21 항에 있어서, 상기 비정질 금속은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금으로 이루어지며,

상기 A는 Cu이고, 상기 B는 Zr, Ti, Y, Gd 또는 Hf이고, 상기 C는 Al, Zr, Ti, Ag, Be, Nb, 또는 Ni 이고, 상기 D는 Ni, Ti, Ag, Al, In, Nb, Ta 또는 Y 이고, 상기 E는 Si, Ni, Sn, Ag 또는 Co 이고, 상기 F는 Si 이고,

상기 a,b,c,d,e,f의 범위는 $30 \leq a \leq 60$, $30 \leq b \leq 50$, $0 \leq c \leq 30$, $0 \leq d \leq 12$, $0 \leq e \leq 10$, $0 \leq f \leq 2$, $a+b+c+d+e+f=100$

인 벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

청구항 28

제27 항에 있어서, 상기 비정질 금속의 합금의 유리 전이 온도는 240℃ 내지 520℃인 벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

청구항 29

제21 항에 있어서, 상기 비정질 금속은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금으로 이루어지되,

상기 A는 Fe 또는 Ni이고, 상기 B는 B, Zr, Nb, Ti 또는 Y이고, 상기 C는 Mo, Mn, Nb, Al, Ta, Zr, Ti 또는 P이고, 상기 D는 Y, Nb, Al, Si 또는 Sn 이고, 상기 E는 Al, Y, Si 또는 Sn이고, 상기 F는 Si 이고,

상기 a,b,c,d,e,f의 범위는 $20 \leq a \leq 80$, $15 \leq b \leq 35$, $2 \leq c \leq 20$, $0 \leq d \leq 12$, $0 \leq e \leq 5$, $0 \leq f \leq 3$, $a+b+c+d+e+f=100$ 인 벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

청구항 30

제29 항에 있어서, 상기 합금의 유리 전이 온도는 420℃ 내지 625℃인 벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

청구항 31

제21 항에 있어서, 상기 비정질 금속은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금으로 이루어지되,

상기 A는 Mg, Mn 또는 Ca이고, 상기 B는 Cu, Al, Ni, Gd, Ag, Y, Zn 또는 Mg 이고, 상기 C는 Ni, Gd, Ag, Y, Cu 또는 Mg이고, 상기 D는 Cu, Ni, Ag, Gd, Y, Pd, Co, Zn 또는 C 이고, 상기 E는 Ag, Co 또는 Pd 이고, 상기 F는 Zn 또는 C 이고,

상기 a,b,c,d,e,f의 범위는 $55 \leq a \leq 80$, $10 \leq b \leq 25$, $5 \leq c \leq 20$, $0 \leq d \leq 10$, $0 \leq e \leq 5$, $0 \leq f \leq 5$, $a+b+c+d+e+f=100$ 인 벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

청구항 32

제31 항에 있어서, 상기 비정질 금속의 합금의 유리 전이 온도는 100℃ 내지 220℃인 벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

청구항 33

제21 항에 있어서, 상기 비정질 금속은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금으로 이루어지되,

상기 A는 Ti 또는 Zr이고, 상기 B는 Cu, Zr 또는 Be 이고, 상기 C는 Ni, Be, Zr 또는 Cu 이고, 상기 D는 Cu, Al, Ni, Sn, Ag, Y 또는 Nb이고, 상기 E는 Ni, Ag, Sn 또는 Be 이고, 상기 F는 Y, Nb 또는 Zr이고,

상기 a,b,c,d,e,f의 범위는 $30 \leq a \leq 65$, $10 \leq b \leq 40$, $5 \leq c \leq 25$, $0 \leq d \leq 10$, $0 \leq e \leq 10$, $0 \leq f \leq 7$, $a+b+c+d+e+f=100$ 인 벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

청구항 34

제33 항에 있어서, 상기 비정질 금속의 합금의 유리 전이 온도는 310℃ 내지 420℃인 벌크 나노 복합체형 열전 재료의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

열전재료 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 특히 나노 복합체형 열전재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 열전 현상(thermoelectric effect)은 열과 전기 사이의 가역적(reversible)이고, 직접적인 에너지 변환을 의미한다. 열전 현상은 재료 내부의 전하 운반자(charge carrier), 즉 전자(electron)와 정공(hole)의 이동에 의해 발생하는 현상이다.
- [0003] 제백 효과(Seebeck effect)는 온도 차이가 전기로 직접적으로 변환되는 것으로서, 재료 양단의 온도 차이로부터 발생하는 기전력을 이용하여 발전분야에 응용된다. 펠티어 효과(Peltier effect)는 회로에 전류를 흘릴 때 상부 접합(upper junction)에서 열이 발생하고 하부 접합(lower junction)에서 열이 흡수되는 현상으로서, 외부로부터 인가된 전류에 의해 형성된 양단의 온도차를 이용하여 냉각분야에 응용된다. 한편, 제백 효과, 펠티어 효과는 열역학적으로 가역적인 점에서 그렇지 않은 줄 가열(Joule heating)과 다르다.
- [0004] 현재 열전재료는 수동형 냉각 시스템으로 발열 문제 해결이 어려운 반도체 장비 및 전자기기의 능동형 냉각 시스템으로 적용되고 있으며, DNA 연구에 응용되는 정밀 온도제어 시스템 등 기존의 냉매가스 압축방식의 시스템으로는 해결 불가능한 분야에서의 수요가 확대되고 있다. 열전냉각은 환경문제를 유발하는 냉매가스를 사용하지 않는 무진동, 저소음의 친환경 냉각기술이다. 고효율의 열전냉각재료의 개발로 냉각효율을 향상하면 냉장고, 에어컨 등 범용 냉각 분야에까지 응용의 폭을 확대할 수 있다. 또한 자동차 엔진부, 산업용 공장 등에서 열이 방출되는 부분에 열전재료를 적용하면 재료 양단에 발생하는 온도차에 의한 발전이 가능하여 신재생 에너지원의 하나로 주목 받고 있다. 태양에너지 사용이 불가능한 화성, 토성 등의 우주 탐사선에는 이미 이러한 열전 발전 시스템이 가동되고 있다.
- [0005] 열전재료의 성능은 무차원 성능지수(dimensionless figure of merit)로 통칭되는 식 (1)과 같이 정의되는 ZT 값을 통해 나타낼 수 있다.

[0006]
$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1)$$

- [0007] 위 식 (1)에서, S는 제백 계수(1℃당 온도차로 인하여 발생하는 열기전력(thermoelectric power)을 의미한다), σ 는 전기전도도, T는 절대온도, κ 는 열전도도이다. 식 (1)에 나타난 바와 같이 열전재료의 ZT 값을 증가시키기 위해서는 제백 계수와 전기전도도, 즉, 파워팩터($S^2 \sigma$)는 증가시키고 열전도도는 감소시켜야 한다. 그러나 제백 계수와 전기전도도는 트레이드-오프의 관계가 있어서, 운반자인 전자 또는 홀의 농도의 변화에 따라 한 값이 증가하면 다른 한 값은 작아진다. 예를 들면, 전기전도도가 높은 금속의 제백 계수는 낮고, 전기전도도가 낮은 절연 물질의 제백 계수는 높은 편이다. 따라서 파워팩터를 증가하는데 큰 제약이 된다.
- [0008] 1990년대 후반 나노 구조화 기술이 비약적으로 발전하면서 초격자 박막, 나노 와이어, 양자점(quantum dot) 등의 제조가 가능해짐에 따라서, 양자구속 효과(quantum confinement effect)에 의해 제백 계수를 증대시키거나, PGEC(Phonon Glass Electron Crystal) 개념에 의해 열전도도를 낮추어 매우 높은 열전성능이 구현되고 있다.
- [0009] 양자 구속 효과는 소재 내 운반자의 에너지의 상태밀도(density of states: DOS)를 크게 하여 유효 질량을 증대시켜 제백 계수를 상승시키는 개념이며, 이때 전기전도도는 크게 변화시키지 않는다.
- [0010] 도 1은 낮은 차원의 구조에서 전자의 에너지 상태밀도 함수의 대략적인 형태를 보여주는 그래프이다. 도 1을 참조하면, 2차원 양자우물 구조에서는 상태밀도 함수가 계단형으로 증가하며, 1차원 양자선 구조와 0차원 양자점 구조에서는 DOS가 무한대로 증대되는 형태를 갖는다. 저차원의 나노 구조로 갈수록 에너지의 상태밀도가 비약적으로 증가함을 알 수 있다. 에너지의 상태밀도가 커지면 유효 질량이 증가하며, 유효 질량이 증가하면 제백 계수가 커진다.
- [0011] PGEC 개념은 열전달을 담당하는 포논(phonon)의 움직임은 차단(blocking)하고 전하 캐리어의 이동은 방해하지 않게 하여 전기전도도의 저하 없이 열전도도만을 저감하는 개념이다.
- [0012] 도 2는 PGEC 를 설명하기 위한 개념도이다. 도 2를 참조하면, 재료의 고온 측면에서 저온 측면으로 열을 전달하는 포논(phonon)과 전하 운반자 전자(charge carrier electron) 중에서 포논의 진행만 장벽에 부딪쳐서 방해되고, 전하 운반자 전자는 막힘 없이 진행한다. 따라서 포논에 의한 열전도도는 저감되지만 전하 운반자 전자에 의한 전기전도도는 저감되지 않는다.
- [0013] 그러나 지금까지 개발된 양자구속 효과와 PGEC 를 이용한 대부분의 고효율의 나노구조 열전 재료는 박막의 형태

이고, 벌크(bulk)화 기술의 한계로 말미암아 열전 재료의 실용화에 큰 제약이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 일 측면은 양자 구속 효과 및 PGEC 개념을 벌크 소재에서 구현하여 높은 열전 성능을 갖는 열전 소재 분체, 열전 소재 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 측면에 따라서, 복수의 열전 소재의 그레인 및 상기 열전 소재의 그레인 경계의, 상기 열전 소재의 용융점보다 낮은 유리 전이 온도 및 결정화 온도를 갖는 비정질 금속으로부터 결정화된 나노 금속층을 포함하는 벌크 나노 복합체형 열전 재료를 개시한다.

[0016] 상기 열전 소재의 그레인은 1 나노미터 내지 100 마이크로미터의 직경을 가질 수 있다. 상기 비정질 금속은 1 나노미터 내지 50 나노미터의 두께를 가질 수 있다.

[0017] 상기 열전 소재는 Bi, Sb, Te 및 Se 중 2종 이상의 원소를 포함하는 Bi-Te계, Pb와 Te를 모두 포함하는 Pb-Te계, Co와 Fe 중 하나의 원소와 Sb를 포함하는 Co-Sb계, Si와 Ge를 모두 포함하는 Si-Ge계 또는 Fe와 Si를 모두 포함하는 Fe-Si계의 물질을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 나노 금속층은 조성식 $AaBbCcDdEeFf$ (상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)의 합금으로 이루어질 수 있다. 이때 상기 A는 Al, Cu, Fe, Ni, Mg, Mn, Ca, Ti 또는 Zr 이고, 상기 B는 Y, Ni, Zr, Ti, Gd, Hf, B, Nb, Cu, Al, Ag, Zn, Mg 또는 Be 이고, 상기 C는 Fe, Ce, Sm, Y, Gd, Dy, Er, La, Al, Zr, Ti, Ag, Be, Nb, Ni, Mo, Mn, Ta, P, Y, Cu 또는 Mg 이고, 상기 D는 V, Ti, Co, Ni, Ag, Al, In, Nb, Ta, Y, Nb, Si, Sn, Cu, Gd, Y, Pd, Zn 또는 C 이고, 상기 E는 O, Si, Ni, Sn, Ag, Co, Al, Y, Pd 또는 Be 이고, 상기 F는 Si, Zn, C, Y, Nb 또는 Zr 일 수 있다. 이때 상기 a, b, c, d, e 및 f의 범위는 $20 \leq a \leq 90$, $2 \leq b \leq 50$, $0 \leq c \leq 30$, $0 \leq d \leq 12$, $0 \leq e \leq 10$, $0 \leq f \leq 7$, $a+b+c+d+e+f=100$ 일 수 있다.

[0019] 상기 나노 금속층은 2층 이상이고, 각각의 층은 유리전이 온도 및 결정화 온도 중 어느 하나 이상이 다른 비정질 금속으로부터 결정화된 합금으로 이루어질 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 일 측면에 따라서, 열전 소재의 분체 및 상기 열전 소재의 분체의 표면을 감싸는, 비정질 금속으로 이루어진 나노 금속층을 포함하는 나노 복합체형 열전 재료 분체를 개시한다.

[0021] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따라서, 나노 복합체형 열전 재료를 제조하는 방법을 개시한다. 상기 방법은 열전 소재의 분체를 형성하는 단계; 상기 열전 소재의 용융점보다 낮은 유리 전이 온도 및 결정화 온도를 갖는 비정질 금속의 분체를 형성하는 단계; 상기 열전 소재의 분체 및 상기 비정질 금속의 분체를 혼합하여 혼합 분체를 형성하는 단계; 상기 열전 소재의 분체의 표면이 상기 비정질 금속으로 웨팅되도록 상기 혼합 분체를 상기 비정질 금속의 유리 전이 온도에서 1차 열처리하는 단계; 상기 열전 소재의 분체의 표면의 상기 비정질 금속이 결정화되도록 상기 1차 열처리된 혼합 분체를 상기 비정질 금속의 결정화 온도 이상에서 2차 열처리하는 단계; 및 상기 혼합 분체가 벌크 형태를 갖도록 상기 2차 열처리된 혼합 분체를 상기 열전 소재의 용점 이상의 온도에서 소결하는 단계; 를 포함한다.

발명의 효과

[0022] 열전 소재 그레인의 경계에 금속 나노층을 도입함으로써 양자 구속 효과 및 PGEC 개념을 벌크 소재에서 구현하여 높은 열전 성능을 갖는 열전 재료 분체 및 벌크 열전 재료를 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 낮은 차원의 구조에서 전자의 에너지 상태밀도 함수의 대략적인 형태를 보여주는 그래프들이다.

도 2는 PGEG의 개념을 설명하기 위한 개념도이다.

도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 벌크 나노 복합체형 열전 재료를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 4는 운반자 필터 효과를 설명하기 위한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 나노 복합체형 열전재료의 제조 방법을 공정 순서대로 설명하기 위한 순서도이다.

도 6은 열전소재 분체와 비정질 금속 분체가 혼합되어 혼합 분체를 형성하는 과정을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 7은 혼합 분체의 열처리에 의하여 열전 소재 분체의 표면이 비정질 금속으로 웨팅되는 과정을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 8은 열전 소재 분체의 표면의 비정질 금속의 나노층이 결정질 금속의 나노층으로 변환되는 과정을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 9는 가스 분무법에 의하여 합성한 비정질 금속 분체의 SEM(secondary electron microscopy) 이미지이다.

도 10은 결정화된 $Cu_{43}Zr_{43}Al_7Ag_7$ 나노층이 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 표면에 코팅된 분체의 단면 SEM 이미지이다.

도 11a 내지 도 11f는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예의 열전 소재의 열전 특성을 비교한 그래프들이다.

도 12a 내지 도 12f는 실시예 3, 실시예 4 및 비교예의 열전 소재의 열전 특성을 비교한 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 명세서에서 "나노 복합체형"이란 같이 나노미터 단위보다 큰 크기를 갖는 부분과 나노미터 단위의 크기를 갖는 부분이 혼합되어 있는 구조를 지칭하기 위한 용어이다. 또한 본 명세서에서 "벌크"란 나노미터 또는 마이크로미터 단위의 분체와 대조적으로 부피가 큰 것을 지칭하기 위한 용어이다.

[0025] 본 발명의 일 구현예에 따른 열전재료에 관하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0026] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 벌크 나노 복합체형 열전 재료를 개략적으로 도시한 도면이다.

[0027] 도 3의 벌크 나노 복합체형 열전 재료(10)는 열전 소재의 그레인(grain)(13) 및 그레인 경계의 나노 금속층(25)으로 이루어져 있다. 그레인(13)은 1 내지 100 마이크로미터의 직경을 가질 수 있다. 나노 금속층(25)은 1 나노미터 내지 50 나노미터의 두께를 가질 수 있다.

[0028] 그레인(13)의 열전 소재는 예를 들어, Bi-Te계, Pb-Te계, Co-Sb계, Si-Ge계 또는 Fe-Si계의 물질로 이루어질 수 있다. Bi-Te계의 열전소재는 Bi, Sb, Te 및 Se 중 2종 이상의 원소를 포함하는 물질일 수 있다. Pb-Te계의 열전소재는 Pb와 Te를 모두 포함하고 다른 원소를 포함하는 물질일 수 있다. Co-Sb계의 열전소재는 Co와 Fe 중 하나의 원소와 Sb를 포함하는 물질일 수 있다. Si-Ge계의 열전소재는 Si와 Ge를 모두 포함하는 물질일 수 있다. Fe-Si계의 열전소재는 Fe와 Si를 모두 포함하는 물질일 수 있다. 그레인(13)의 열전 소재는 좀더 구체적으로 예를 들면, Bi_2Te_3 합금, $CsBi_4Te_6$, $CoSb_3$, $PbTe$ 합금, Zn_4Sb_3 , Zn_4Sb_3 합금, Na_xCoO_2 , $CeFe_{3.5}Co_{0.5}Sb_{12}$, $Bi_2Sr_2Co_2O_9$, $Ca_3Co_4O_9$ 또는 $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ 합금으로 이루어질 수 있다. 그러나 열전 소재가 이들 물질로 한정되는 것은 아니다.

[0029] 나노 금속층(25)은 유리 전이 온도와 결정화 온도가 열전 소재의 용융점 보다 낮은 온도를 갖는 비정질 금속으로부터 형성된다. 한편, 양자구속 효과와 PGEC 개념을 동시에 구현하기 위하여 나노 금속층의 두께가 얇아야 하고 금속의 전도특성을 가져야 하므로 열전 소재 분체 표면에 대한 젖음성(wettability)이 우수하고, 전기전도도가 높은 비정질 금속으로부터 형성하는 것이 더 바람직하다. 이러한 나노 금속층(25)은 비정질 상태에서 낮은 유리 전이 온도를 가지며 젖음성이 좋은 합금으로 이루어질 수 있다. 나노 금속층(25)은 예를 들어, Al, Cu, Ni 또는 Ti를 주성분으로 하는 합금으로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 나노 금속층(25)은 유리전이 온도 또는 결정화 온도가 서로 다른 비정질 금속으로부터 결정화된 다층(multilayer)으로 이루어질 수도 있다. 나노 금속층(25)이 다층으로 이루어진 경우 포논을 산란하는 나노 크기의 계면의 수가 증가하므로 열전도도 감소 효과를 증대할 수 있는 장점을 가질 수 있다. 또는 나노 금속층(25)은 유리전이 온도 또는 결정화 온도가 서로 2종 이상의 비정질 금속으로부터 결정화된 합금일 수 있다.

[0030] Bi_2Te_3 계 열전소재의 경우 포논(phonon)은 수 nm의 평균 자유 행로(mean free path)를 가지며, 전자는 포논보다 훨씬 긴 수백 nm의 평균 자유 행로를 갖는다. 벌크 나노 복합체형 열전 재료(10)의 고온면에서 저온면으로 진행하던 포논은 그레인(13) 경계의 나노 금속층(25)에 부딪혀서 진행이 중단되어 열전도를 감소시킨다. 즉, 그레인(13) 경계에서 포논이 산란되어 열전도도가 저감된다. 그러나 평균 자유 행로가 긴 전자는 그레인(13) 경계의 나노 금속층(25)에 방해받지 않고 그레인(13)을 통과할 수 있으므로 열전 재료의 전기전도도는 저감은 거의

발생하지 않는다.

- [0031] 한편, 나노 금속층(25)은 에너지 베리어의 역할을 하여 열전 소재의 전도대의 아래쪽의 낮은 에너지를 갖는 전자를 차단하고 전도대 위쪽의 높은 에너지를 갖는 전자만을 통과시킴으로써 전도대의 에너지 밴드를 필터링하는 운반자 필터 효과(carrier filtering effect)를 가져온다.
- [0032] 도 4는 운반자 필터 효과를 설명하기 위한 에너지 밴드의 그래프이다. 도 4의 그래프를 참조하면, 열전 소재 그레이н(13)의 전도대(conduction band)의 하부에 있는 전자는 나노 금속층(25)의 에너지 밴드가 장벽으로 작용하여 다른 그레이н(13)으로의 이동이 차단된다. 나노 금속층(25)의 에너지 밴드에 의하여 차단되지 않은 전도대의 상부에 있는 전자만이 다른 열전 소재 그레이н(13)으로 이동 가능하다. 결과적으로 열전 소재(13)의 전도대는 나노 금속층(25)의 에너지 밴드에 의하여 필터링되어 에너지 폭이 좁아지게 된다. 이와 같은 필터링 효과는 넓은 의미에서 양자 구속 효과로 볼 수 있다. 즉, 열전 소재(13)의 에너지 밴드의 폭이 좁아져서 전자의 유효 질량을 높임으로써 제백 계수를 증대시킬 수 있고, 따라서 파워 팩터를 증대시킬 수 있다.
- [0033] 이처럼, 그레이н(13) 경계의 나노 금속층(25)의 존재는 포논 산란에 의하여 열전도도는 저감시키고 운반자 필터 효과, 즉 양자 구속 효과에 의하여 파워팩터를 증대시킴으로써 고효율의 열전 성능을 갖는 벌크 열전 소재를 제공할 수 있게 한다.
- [0034] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 열전재료의 제조 방법을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0035] 도 5는 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 나노 복합체형 열전재료의 제조 방법을 공정 순서대로 설명하기 위한 순서도이다.
- [0036] 도 5를 참조하면, 열전소재의 분체를 제조한다(S110a). 예를 들어, 앞에서 설명한 바와 같은 Bi-Te계, Pb-Te계, Co-Sb계, Si-Ge계 또는 Fe-Si계의 열전소재 분체를 제조할 수 있으나, 열전소재의 물질이 상기 물질로 제한되는 것은 아니다. 이들 열전소재의 분체는 예를 들어, 원료 분말을 혼합하여 기계적 합금화법(mechanical alloying)에 의하여 제조할 수 있다. 기계적 합금화법에서는 원료 분말과 강철볼(steel ball)을 초경합금 소재의 단지(jar)에 넣고 회전시켜서 강철볼이 원료분말을 기계적으로 충격함에 의해 합금화하는 방법이다. 그러나 열전소재 분체의 제조 방법이 기계적 합금화법에 제한되는 것은 아니다. 열전소재의 분체는 1 나노미터 내지 100 마이크로미터의 크기로 형성할 수 있다.
- [0037] 열전소재의 분체의 제조와 별도로 비정질 금속의 분체를 제조한다(S110b). 비정질 금속의 분체는 예를 들어 가스 분무법(gas atomization) 또는 용융 방사법(melt spinning)에 의하여 제조할 수 있다. 비정질 금속의 분체는 1 나노미터 내지 10 마이크로미터의 크기로 형성할 수 있다.
- [0038] 가스 분무법은 가스의 수퍼소닉 제트(supersonic jet)로부터의 운동 에너지(kinetic energy)를 액체 금속 흐름(liquid metal stream)에 전달하여 액체 금속을 액적(droplet)으로 분산시키는 방법이다. 구체적으로, 비정질 금속의 원료를 조성비로 포함하는 혼합물을 진공 또는 아르곤 가스 분위기에서 아크 용융법(arc melting) 등으로 용융 및 냉각함에 의하여 덩어리 형태의 혼합원료로 제조한다. 상기 혼합원료를 용점 이상으로 가열하여 액체 상태로 만들고, 용융 금속을 분사노즐을 통하여 흘려주면서 상온의 아르곤 또는 질소와 같은 불활성 가스를 분사하면 금방하면서 구형대의 비정질 금속 분말을 얻을 수 있다.
- [0039] 용융 방사법은 물이나 액체 질소 등에 의하여 내부적으로 냉각되고 회전하는 휠(wheel) 위로 액체의 얇은 흐름을 투하하여 금속 냉각에 의하여 비정질 금속 등을 얻기 위하여 사용되는 방법이다. 구체적으로, 비정질 금속의 원료를 조성비로 포함하는 혼합물을 진공 또는 아르곤 가스 분위기에서 아크 용융법 등으로 용융 및 냉각함에 의하여 덩어리 형태의 혼합원료로 제조한다. 혼합원료를 용점 이상으로 가열하여 액체상태를 만들고 노즐을 통해 상온의 진공 또는 아르곤 가스 분위기에서 고속으로 회전하는 휠로 분출하면 리본(ribbon) 형태의 비정질 금속을 얻을 수 있다. 이를 볼 밀(ball mill) 등으로 분쇄하여 비정질 금속 입자를 얻을 수 있다.
- [0040] 비정질 금속은 금속 합금으로 이루어질 수 있다. 비정질 금속은 열전소재의 용점보다 낮은 유리 전이 온도(glass transition temperature)와 결정화 온도를 갖는 금속이면 어떠한 금속이라도 사용 가능하다. 다만, 양자 구속 효과와 포논 글래스 전자 결정(PGEC) 개념을 동시에 구현하기 위하여는 열전소재 분체 표면에 대한 젖음성(wettability)이 우수하며, 전기전도도가 높은 비정질 금속이 더욱 바람직하다. 비정질 금속으로 예를 들면, Al, Cu, Ni 또는 Ti를 주성분으로 하는 합금을 사용할 수 있다.
- [0041] 아래의 표 1 내지 표 5는 본 발명의 실시예들에 사용될 수 있는 비정질 금속의 합금을 열거한 표이다. 표 1은 Al이 풍부한 합금이고, 표 2는 Cu가 풍부한 합금이고, 표 3은 Fe 또는 Ni 이 풍부한 합금이고, 표 4는 Mg, Mn

또는 Ca 이 풍부한 합금이고, 표 5는 Ti 또는 Zr이 풍부한 합금이다. 그러나 상기 비정질 금속이 상기 표들에 열거된 합금으로 제한되는 것은 아니다.

표 1

[0042]

합금	T _g	T _x	T _L
Al88Y7Fe5	258	280	1000
Al88Sm8Ni4	220	241	1000
Al87.5Y7Fe5V0.5	280	340	960
Al87.5Y7Fe5Ti0.5	275	310	950
Al87Y7Fe5Ti1	270	340	960
Al86Y7Fe5Ti2	280	350	995
Al85Ni10Ce5	246	264	1000
Al85.35Y8Fe6V0.65	285	365	1010
Al85Y8Fe6V0.6500.35	285	355	1012
Al85Y8Ni5Co2	267	297	1000
Al85Gd8Ni5Co2	281	302	1000
Al85Dy8Ni5Co2	277	303	1000
Al85Er8Ni5Co2	274	305	1000
Al84Ni10Ce6	273	286	1000
Al84Ni10La6	273	289	845
Al84.35Y8Fe6V0.6501	285	355	1000

표 2

[0043]

합금	T _g	T _x	T _L
Cu30Ag30Zr30Ti10	393	427	794
Cu40Ni20Zr30Ti10	454	476	944
Cu40Ni5Ag15Zr30Ti10	424	454	797
Cu43Zr43A17Ag7	449	521	852
Cu46Gd47A17	245	266	
Cu46Hf42.5A17	519	551	
Cu46Y42.5A17	290	319	
Cu46Zr46A18	430	513	886
Cu46Zr47A17	445	504	
Cu47.5Zr40Be12.5	425	483	825
Cu47Ti33Nb11Ni8Si1	437	459	992
Cu47Ti33Zr11In8Si1	430	460	816
Cu47Ti33Zr11Ni6Ag2Si1	441	465	
Cu47Ti33Zr11Ni6Co2Si1	447	491	
Cu47Ti33Zr11Ni6Sn2Si1	436	489	
Cu47Ti33Zr11Ni8Si1	447	484	884
Cu47Ti33Zr9Nb2Ni8Si1	455	489	
Cu47Ti33Zr9Y2Ni8Si1	429	456	
Cu50Zr35Ti10Al5	427	468	848
Cu50Zr40Ti10	387	435	880
Cu50Zr43A17	458	519	903
Cu50Zr45A15	434	494	862
Cu50Zr50	402	451	957
Cu57Zr28.5Ti9.5Ta5	456	478	
Cu60Zr30Ti10	451	473	833
Cu60Zr40	453	503	894

표 3

합금	T _g	T _x	T _L
Fe65Mn13B17Y3	561	611	1082
Fe67Mn13B17Y3	506	555	1082
Fe67Mo13B17Y3	587	628	1157
Fe70Mo13B17	549	577	1116
Fe72Nb4B20Si4	569	607	1147
(Fe72Nb4B20Si4)96Y4	632	660	1151
Fe74Nb6B20	550	574	1156
Fe74Nb6Y3B17	558	606	1118
Fe77Nb6B17	524	541	1151
Ni20Nb20P20	448	462	
Ni55Zr12Al11Y22	423	460	
Ni55Zr34Al11	562	580	
Ni57.5Zr24Nb11Al7.5	576	609	1078
Ni57.5Zr35Al7.5	550	575	1060
Ni59Zr11Ti16Si2Sn3Nb9	569	609	999
Ni59Zr20Ti16Si2Sn3	548	604	941
Ni60Nb15Zr25	570	601	1132
Ni60Nb30Ta10	661	688	1208
Ni61Zr20Nb7Al4Ta8	603	661	1113
Ni61Zr28Nb7Al4	575	625	1075

표 4

합금	T _g	T _x	T _L
Mg65Ag25Gd10	202	202	443
Mg65Cu15Ag10Gd10	143	186	
Mg65Cu15Ag10Gd10	143	186	402
Mg65Cu15Ag10Y10	155	196	413
Mg65Cu15Ag5Pd5Gd10	157	199	414
Mg65Cu20Ag5Y10	152	204	416
Mg65Cu25Gd10	150	211	406
Mg65Cu25Y10	153	215	457
Mg65Cu7.5Ni7.5Ag5Zn5Gd10	167	204	453
Mg65Cu7.5Ni7.5Ag5Zn5Y10	157	186	455
Mg70Ni10Gd20	215	237	
Mg75Ni15Gd10	190	231	
Mg80Ni10Gd10	158	178	
Mn55Al25Ni10Cu10	199	267	657
Mn55Al25Ni10Cu5Co5	205	289	655
Mn55Al25Ni20	220	277	682
(Mn55Al25Ni10Cu5Co5)96C4	220	290	693
Ca60Mg25Ni15	158	180	410
Ca65Mg15Zn20	106	139	351

표 5

합금	T _g	T _x	T _L
Ti34Zr31Cu10Ni8Be17	352	378	
Ti40Zr25Ni8Cu9Be18	348	395	675
Ti40Zr28Cu9Ni7Be16	337	357	
Ti45Ni15Cu25Sn3Be7Zr5	407	468	791
Ti49Nb6Zr18Be14Cu7Ni6	348	375	

Ti50Ni15Cu25Sn3Be7	415	460	849
Ti50Ni15Cu32Sn3	413	486	932
Ti50Zr15Be18Cu9Ni8	349	389	736
Ti51Y4Zr18Be14Cu7Ni6	312	339	
Ti55Zr18Be14Cu7Ni6	312	349	
Ti65Be18Cu9Ni8	362	397	863
Zr36Ti24Be40	354	440	
Zr65Al17.5Cu12.6Ni10Ag5	386	436	
Zr65Al17.5Cu17.5Ni10	380	443	

[0047] 표 1의 Al이 풍부한 합금의 경우 유리 전이 온도가 약 215℃ 내지 290℃의 범위에 있고, 표 2의 Cu가 풍부한 합금의 경우 유리 전이 온도가 약 240℃ 내지 520℃의 범위에 있고, 표 3의 Fe 또는 Ni 이 풍부한 합금의 경우 유리 전이 온도가 약 420℃ 내지 625℃의 범위에 있고, 표 4의 Mg, Mn 또는 Ca 이 풍부한 합금의 경우 유리 전이 온도가 약 100℃ 내지 220℃의 범위에 있고, 표 5의 Ti 또는 Zr이 이 풍부한 합금의 경우 유리 전이 온도가 약 310℃ 내지 420℃의 범위에 있음을 알 수 있다.

[0048] 비정질 금속의 합금의 조성을 조성식 AaBbCcDdEeFf(상기 A, B, C, D, E, F는 서로 다른 원소임)으로 나타내보면, 표 1의 Al이 풍부한 합금의 경우, A는 Al이고, B는 Y 또는 Ni 이고, C는 Fe, Ce, Sm, Y, Gd, Dy, Er 또는 La 이고, D는 V, Ti 또는 Co 이고, E는 O 이고, 이때 a,b,c,d,e의 $80 \leq a \leq 90$, $2 \leq b \leq 12$, $3 \leq c \leq 10$, $0 \leq d \leq 3$, $0 \leq e \leq 2$, $a+b+c+d+e=100$ 이다. 표 2의 Cu가 풍부한 합금의 경우, A는 Cu이고, B는 Zr, Ti, Y, Gd 또는 Hf이고, C는 Al, Zr, Ti, Ag, Be, Nb, 또는 Ni 이고, D는 Ni, Ti, Ag, Al, In, Nb, Ta 또는 Y 이고, E는 Si, Ni, Sn, Ag 또는 Co 이고, F는 Si 이다. 표 3의 Fe 또는 Ni 이 풍부한 합금의 경우, B는 B, Zr, Nb, Ti 또는 Y 이고, C는 Mo, Mn, Nb, Al, Ta, Zr, Ti 또는 P 이고, D는 Y, Nb, Al, Si 또는 Sn 이고, E는 Al, Y, Si 또는 Sn 이고, F는 Si 이고, 이때 a,b,c,d,e,f의 범위는 $20 \leq a \leq 80$, $15 \leq b \leq 35$, $2 \leq c \leq 20$, $0 \leq d \leq 15$, $0 \leq e \leq 5$, $0 \leq f \leq 3$, $a+b+c+d+e+f=100$ 이다. 표 4의 Mg, Mn 또는 Ca 이 풍부한 합금의 경우, A는 Mg, Mn 또는 Ca이고, B는 Cu, Al, Ni, Gd, Ag, Y, Zn 또는 Mg 이고, C는 Ni, Gd, Ag, Y, Cu 또는 Mg이고, D는 Cu, Ni, Ag, Gd, Y, Pd, Co, Zn 또는 C 이고, E는 Ag, Co 또는 Pd 이고, F는 Zn 또는 C 이고, 이때 a,b,c,d,e,f의 범위는 $55 \leq a \leq 80$, $10 \leq b \leq 25$, $5 \leq c \leq 20$, $0 \leq d \leq 10$, $0 \leq e \leq 5$, $0 \leq f \leq 5$, $a+b+c+d+e+f=100$ 이다. 표 5의 Ti 또는 Zr이 이 풍부한 합금의 경우, B는 Cu, Zr 또는 Be 이고, C는 Ni, Be, Zr 또는 Cu 이고, D는 Cu, Al, Ni, Sn, Ag, Y 또는 Nb이고, E는 Ni, Ag, Sn 또는 Be 이고, F는 Y, Nb 또는 Zr이고, 이때 a,b,c,d의 범위는 $30 \leq a \leq 65$, $10 \leq b \leq 40$, $5 \leq c \leq 25$, $0 \leq d \leq 10$, $0 \leq e \leq 10$, $0 \leq f \leq 7$, $a+b+c+d+e+f=100$ 이다.

[0049] 한편, 비정질 금속 분체의 양은 최종적으로 형성된 나노복합체 열전소재의 전기전도도가 500S/cm 이상이며 1500S/cm 이하의 범위 내에서 첨가할 수 있다. 전기전도도가 500S/cm 미만이거나 1500S/cm 이 넘으면 열전성능을 최대로 하는 전하밀도(carrier concentration)인 $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 범위를 벗어날 수 있다.

[0050] 이어서 열전소재 분체와 비정질 금속 분체의 혼합 분체를 제조한다(S120). 도 6은 열전소재 분체(11)와 비정질 금속 분체(21)가 혼합되어 혼합 분체를 형성하는 과정을 개략적으로 도시한 도면이다. 혼합 분체는 건식으로 분체를 혼합하는 모든 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들면, 볼 밀링(ball milling), 어트리션 밀링(attrition milling) 또는 플래너터리 밀링(planetary milling)에 의하여 열전소재 분체와 비정질 금속 분체의 혼합 분체를 제조할 수 있다.

[0051] 다시 도 5을 참조하면, 혼합 분체를 비정질 금속의 유리 전이 온도에서 열처리한다(S130). 도 7은 혼합 분체의 열처리에 의하여 열전 소재 분체의 표면이 비정질 금속으로 웨팅(wetting)되는(적셔지는) 과정을 개략적으로 도시한 도면이다. 도 7을 참조하면, 비정질 금속의 유리전이 온도에서의 열처리에 의하여 비정질 금속(21)이 유동성이 매우 큰 과냉각 액체상태가 되어 열전소재 분체(11)의 표면에 1 nm 내지 50 nm 두께로 웨팅되어 비정질 금속의 나노층(22)을 형성한다.

[0052] 다시 도 5를 참조하면, 비정질 금속의 나노층이 형성된 열전 소재 분체를 비정질 금속의 결정화 온도 이상에서 열처리한다(S140). 도 8은 비정질 금속의 나노층이 형성된 열전소재 분체의 열처리에 의하여 비정질 금속의 나노층이 결정질 금속의 나노층으로 변환되는 과정을 개략적으로 도시한 도면이다. 도 8을 참조하면, 결정화 온도 이상의 온도에서의 열처리에 의하여 비정질 금속이 결정화되어 열전 소재 분체(11)의 표면에 1 nm 내지 50 nm 두께의 결정질 금속 나노층(23)이 형성되어 있다. 선택적으로 비정질 금속의 결정화 온도에서의 열처리는 비정질 금속의 유리 전이 온도에서의 열처리 온도를 승온하여 연속적으로 수행될 수 있다.

- [0053] 한편, 열전 소재의 녹는점은 비정질 금속의 유리 전이 온도 및 결정화 온도보다 높으므로, 비정질 금속의 유리 전이 온도 및 결정화 온도에서 열처리 시 열전 소재는 영향을 받지 않는다.
- [0054] 다시 도 5를 참조하면, 이어서 결정화된 나노 금속층을 갖는 열전소재 분체를 소결하여 열전 소재-금속 나노층의 나노 복합체형 열전 재료를 제조한다(S150). 다시 도 3을 참조하면, 1 내지 100 마이크로 미터 크기의 열전 소재 그레인들 사이의 경계에 1 내지 50 나노미터 두께의 금속 나노층이 형성되어 있다.
- [0055] 실시예 1
- [0056] 열전 소재 분체로서 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분체를 사용하였다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분체는 원료 분말인 비스무트(Bi), 안티모니(Sb), 텔루륨(Te)과 강철볼을 초경합금 소재의 단지(jar)에 넣고 회전시켜, 강철볼이 원료 분말을 기계적으로 충격함에 의해 합금화하는 기계적 합금화법에 의하여 제조하였다. 이어서 제조된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분체를 기계적 거름망(sieve)(325 Mesh)을 이용하여 수십 마이크로미터 이하의 크기의 분체를 분리하였다.
- [0057] 비정질 금속의 분체로서 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ 분체를 사용하였다. $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ 분체는 가스 분무법(Gas atomization)을 사용하여 얻었으며, 입경이 45um 이하인 구형 입자를 사용하였다. 도 9는 가스 분무법에 의하여 형성한 비정질 금속 분체의 SEM(secondary electron microscopy) 이미지이다. 도 9로부터 비정질 금속 분체가 수 내지 수십 마이크로미터의 크기로 형성되어 있음을 알 수 있다.
- [0058] $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분체 10g 에 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ 분체를 1g(0.1 중량 %)을 첨가하고, 이를 고에너지 볼밀(high energy ball mill)을 이용하여 10분간 혼합하여 혼합 분체를 형성하였다. 볼 밀링 시 발생하는 열에 의하여 열전 소재가 산화되는 것을 방지하기 위하여 볼밀 용기 내에 질소를 주입하였다.
- [0059] 혼합 분체를 알루미늄이나 도가니에 넣고 질소 중에서 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ 의 유리 전이 온도인 450℃로 승온하였다. 비정질 금속인 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ 은 유리 전이 온도에서 유동성이 큰 과냉각 액체 상태가 되어, 열전 소재인 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분체의 표면에 웨팅되어 1 내지 50 나노미터(nm) 두께의 층을 형성하였다. $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ 이 웨팅된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 를 다시 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ 의 결정화가 진행되는 온도 즉 유리 전이 온도 이상에서 열처리하여 결정화된 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ 나노층이 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 표면에 코팅된 형태의 분체를 제조하였다.
- [0060] 도 10은 결정화된 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ 나노층이 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 표면에 코팅된 분체의 단면 SEM 이미지이다. 도 10을 참조하면, 대략 1um 직경의 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분체의 표면에 수십 nm 두께의 결정질 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ 나노층이 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다. 결정화 여부는 XRD 분석을 통해 확인할 수 있다.
- [0061] 이어서 결정화된 금속 나노층을 포함하는 열전소재 분체($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + \text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$)를 스파크 플라즈마 소결 방법(Spark Plasma Sintering)을 이용하여 진공, 70MPa, 500℃의 조건에서 5분 동안 소결하여 벌크 나노 복합체형 열전 재료를 제조하였다.
- [0062] 실시예 2
- [0063] $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분체 10g에 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ 분체를 1.5g(0.15 중량 %)을 첨가한 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 조건에서 벌크 나노 복합체형 열전 재료를 제조하였다.
- [0064] 실시예 3
- [0065] 열전 소재 분체로서 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분체를 사용하였다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분체는 원료 분말인 비스무트(Bi), 안티모니(Sb), 텔루륨(Te)과 강철볼을 초경합금 소재의 단지(jar)에 넣고 회전시켜, 강철볼이 원료 분말을 기계적으로 충격함에 의해 합금화하는 기계적 합금화법에 의하여 제조하였다. 이어서 제조된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분체를 기계적 거름망(sieve)(325 Mesh)을 이용하여 수십 마이크로미터 이하의 크기의 분체를 분리하였다.
- [0066] 비정질 금속 분체로서 $\text{Al}_{85.35}\text{Y}_8\text{Fe}_6\text{V}_{0.65}$ 분체를 사용하였다. $\text{Al}_{85.35}\text{Y}_8\text{Fe}_6\text{V}_{0.65}$ 분체는 가스 분무법(Gas atomization)을 사용하여 얻었으며, 입경이 45um 이하인 구형 입자를 사용하였다.
- [0067] $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분체 10g에 $\text{Al}_{85.35}\text{Y}_8\text{Fe}_6\text{V}_{0.65}$ 분체를 1g(0.1 중량 %)을 첨가하고, 이를 고에너지 볼밀(high energy ball mill)을 이용하여 10분간 혼합하여 혼합 분체를 형성하였다. 볼 밀링시 발생하는 열에 의하여 열전 소재가

산화되는 것을 방지하기 위하여 불밀 용기에 질소를 주입하였다.

[0068] 혼합 분체를 알루미늄이나 도가니에 넣고 질소 중에서 $Al_{85.35}Y_8Fe_6V_{0.65}$ 의 유리 전이 온도인 $285^{\circ}C$ 로 승온하였다. 비정질 금속인 $Al_{85.35}Y_8Fe_6V_{0.65}$ 은 유리 전이 온도에서 유동성이 큰 과냉각 액체 상태가 되어, 열전 소재인 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 분체의 표면에 웨팅되어 1 내지 50 나노미터(nm) 두께의 층을 형성하였다. $Al_{85.35}Y_8Fe_6V_{0.65}$ 이 웨팅된 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 를 다시 $Al_{85.35}Y_8Fe_6V_{0.65}$ 의 결정화가 진행되는 온도 즉 유리 전이 온도 이상에서 열처리 하여 결정화된 $Al_{85.35}Y_8Fe_6V_{0.65}$ 나노층이 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 표면에 코팅된 형태의 분체를 제조하였다.

[0069] 이어서 결정화된 금속 나노층을 포함하는 열전소재 분체($Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3 + Al_{85.35}Y_8Fe_6V_{0.65}$)를 스파크 플라즈마 소결 방법(Spark Plasma Sintering)을 이용하여 진공, 70MPa, $500^{\circ}C$ 의 조건에서 5분 동안 소결하여 벌크 나노 복합체형 열전 재료를 제조하였다.

[0070] 실시예 4

[0071] $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 분체 10g에 $Al_{85.35}Y_8Fe_6V_{0.65}$ 분체를 5g(0.5 중량 %)을 첨가한 것을 제외하면 실시예 3과 동일한 조건에서 벌크 나노 복합체형 열전 재료를 제조하였다.

[0072] 비교예

[0073] $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 분체를 원료 분말인 비스무트(Bi), 안티모니(Sb), 텔루륨(Te)과 강철볼을 초경합금 소재의 단지(jar)에 넣고 회전시켜, 강철볼이 원료 분말을 기계적으로 충격함에 의해 합금화하는 기계적 합금화법에 의하여 제조하였다. 이어서 제조된 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 분체를 기계적 거름망(sieve)(325 Mesh)을 이용하여 수 십 마이크로미터 이하의 크기의 분체를 분리하였다.

[0074] 이어서 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 분체를 스파크 플라즈마 소결 방법(Spark Plasma Sintering)을 이용하여 진공, 70MPa, $500^{\circ}C$ 의 조건에서 5분 동안 소결하여 벌크 열전 재료를 제조하였다.

[0075] 평가

[0076] 도 11a 내지 도 11f는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예의 열전 소재의 열전 특성을 비교한 그래프들이다. 도 11a는 온도에 따른 전기전도도, 도 11b는 온도에 따른 제백 계수, 도 11c는 온도에 따른 파워 팩터, 도 11d는 온도에 따른 열전도도, 도 11e는 온도에 따른 격자 열전도도, 도 11f는 온도에 따른 ZT를 도시한 그래프이다. 도 11a 내지 도 11f를 참조하면, 실시예 1과 실시예 2의 전기전도도, 파워 팩터 및 ZT가 비교예 보다 더 높고, 실시예 1과 실시예 2의 열전도도 및 격자 열전도도는 비교예 보다 더 낮은 것을 알 수 있다. 한편, $Cu_{43}Zr_{43}Al_7Ag_7$ 분체를 0.1 중량 % 사용한 실시예 1의 경우보다 $Cu_{43}Zr_{43}Al_7Ag_7$ 분체를 0.15 중량 % 사용한 실시예 2의 경우가 전기전도도, 파워팩터, 무차원 성능지수(ZT) 면에서 더 우수한 것으로 나타났다.

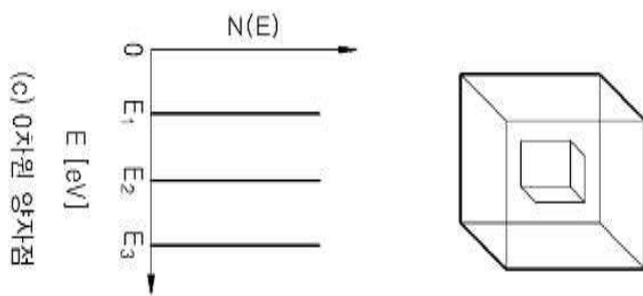
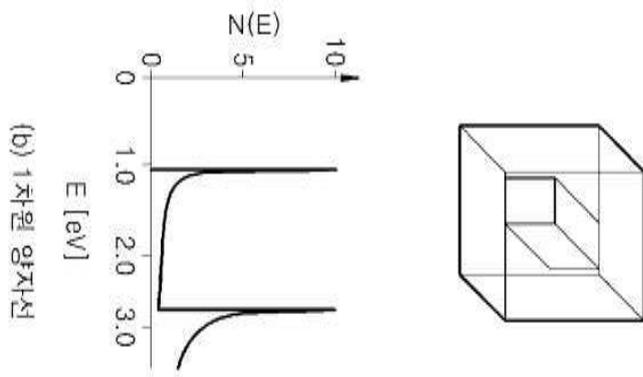
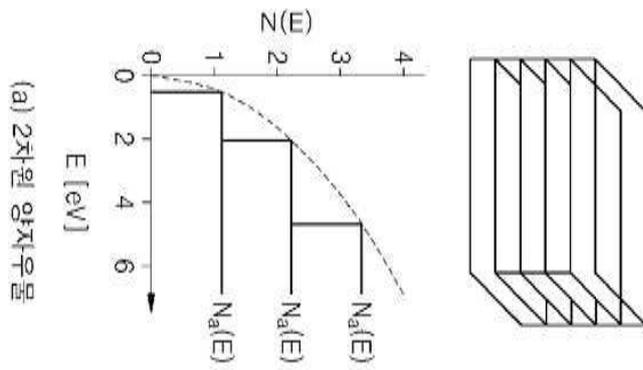
[0077] 이와 같은 결과는 전도성이 있는 금속 나노층의 도입으로 전자 상태의 변화를 유발하였기 때문이다. ZT의 증가는 $Cu_{43}Zr_{43}Al_7Ag_7$ 에 의해 형성된 나노층에 의한 격자 열전도도 저감 효과와 고전도성(전기전도도 $\sim 5,000S/cm$, 열전소재의 약 10배) 나노크기 금속층의 존재에 의한 캐리어 필터(carrier filtering) 효과에 의하여 제백 계수가 증대되었기 때문이다.

[0078] 도 12a 내지 도 12f는 실시예 3, 실시예 4 및 비교예의 열전 소재의 열전 특성을 비교한 그래프들이다. 도 11a는 온도에 따른 전기전도도, 도 11b는 온도에 따른 제백 계수, 도 11c는 온도에 따른 파워 팩터, 도 11d는 온도에 따른 열전도도, 도 11e는 온도에 따른 격자 열전도도, 도 11f는 온도에 따른 ZT를 도시한 그래프이다. 도 11a 내지 도 11f를 참조하면, 실시예 3과 실시예 4의 전기전도도, 파워 팩터 및 ZT가 비교예 보다 더 높고, 실시예 3과 실시예 4의 열전도도 및 격자 열전도도는 비교예보다 더 낮은 것을 알 수 있다.

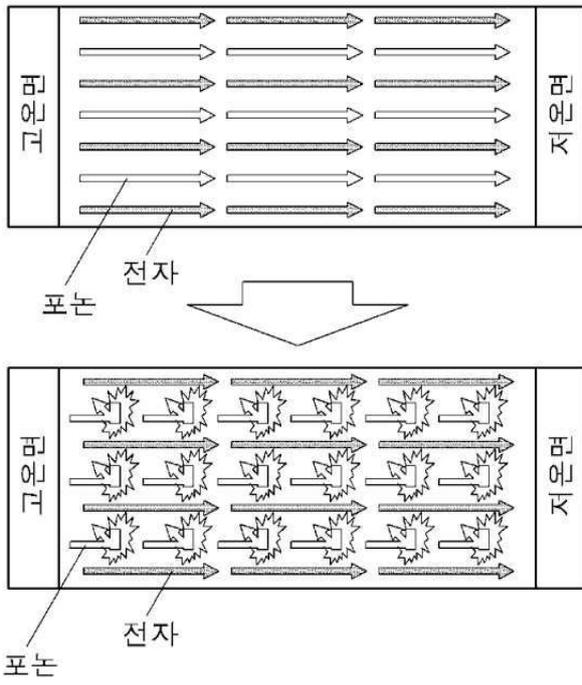
[0079] 이와 같은 결과는 실시예 1,2의 경우와 마찬가지로 전도성이 있는 금속 나노층의 도입으로 전자 상태의 변화를 유발하였기 때문이다. ZT의 증가는 $Al_{85.35}Y_8Fe_6V_{0.65}$ 에 의해 형성된 나노층에 의한 격자 열전도도 저감 효과와 고전도성(전기전도도 $\sim 5,000S/cm$, 열전소재의 약 10배) 나노크기 금속층의 존재에 의한 캐리어 필터(carrier filtering) 효과에 의하여 제백 계수가 증대되었기 때문이다.

도면

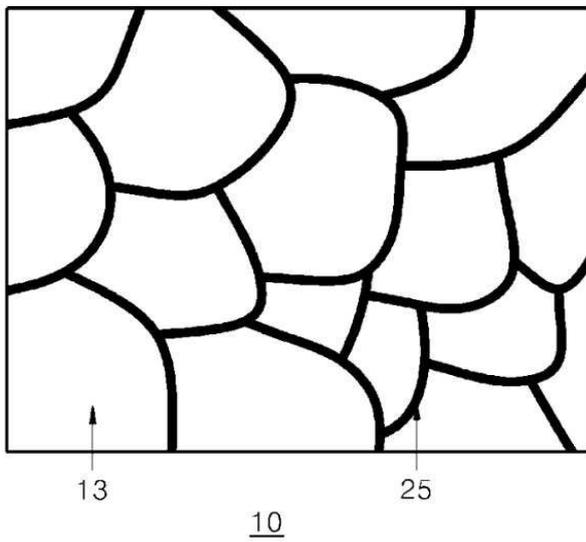
도면1



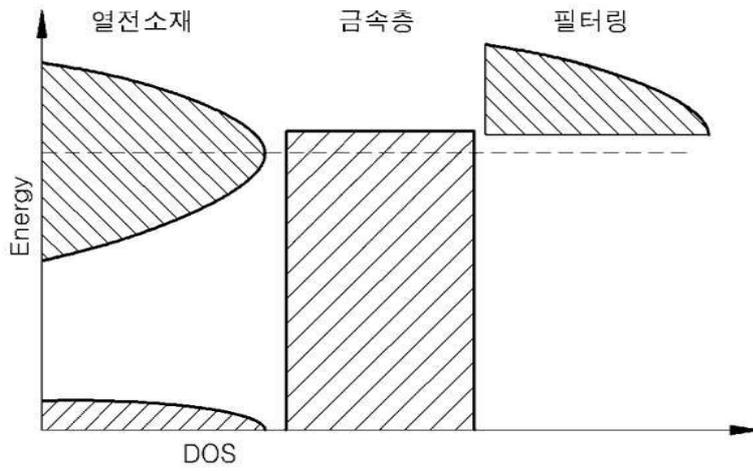
도면2



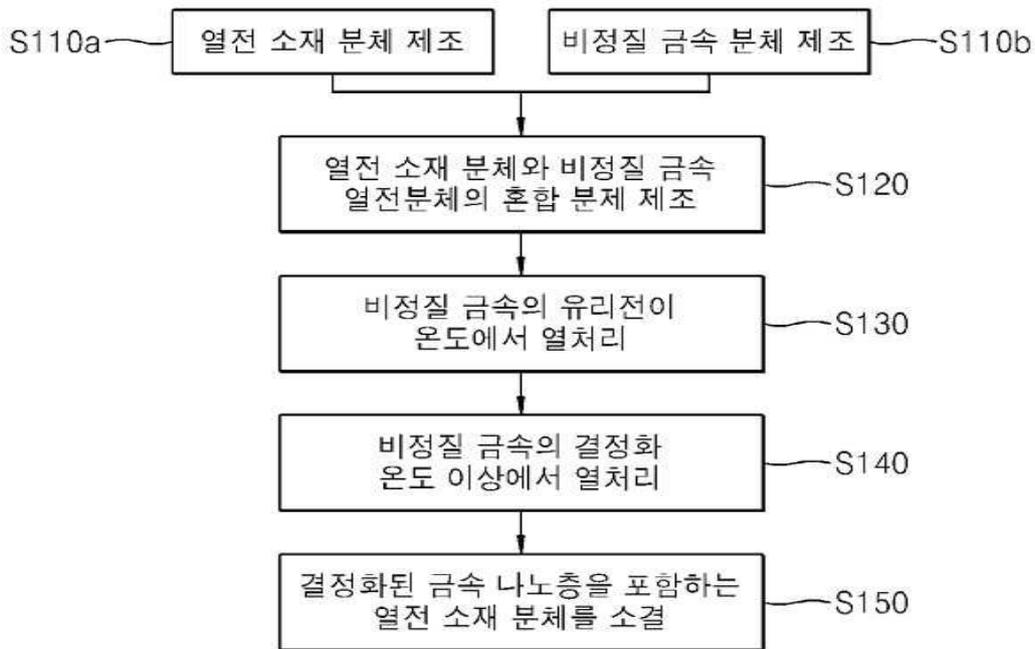
도면3



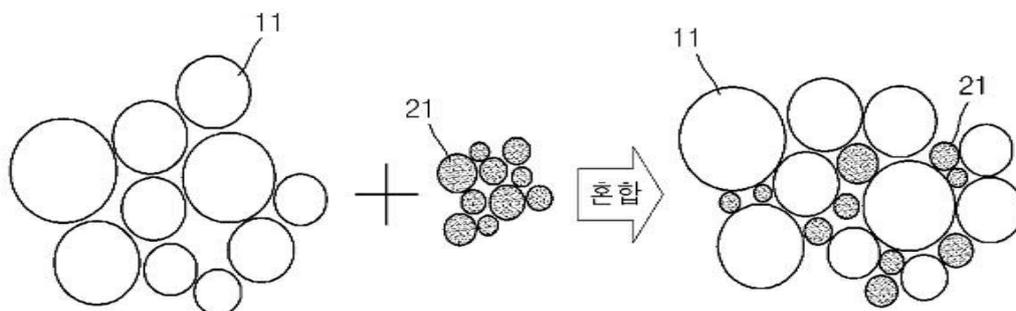
도면4



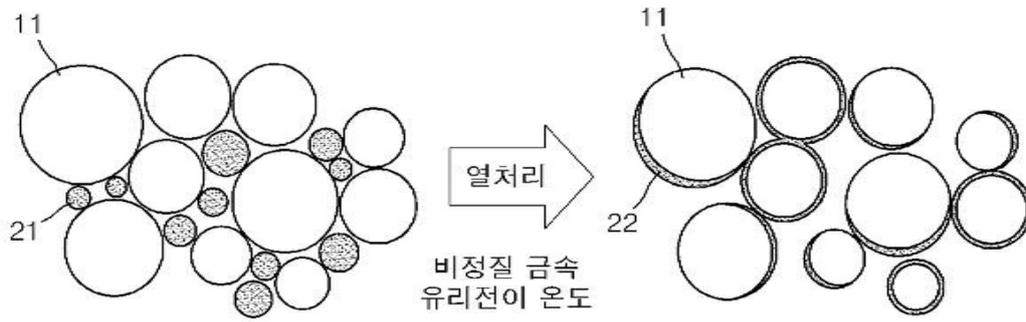
도면5



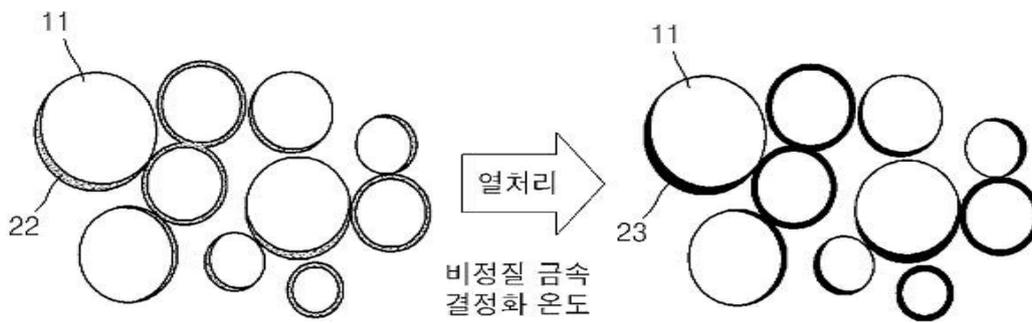
도면6



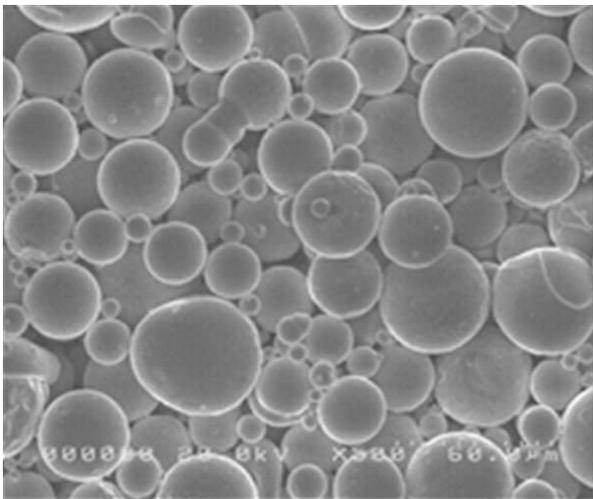
도면7



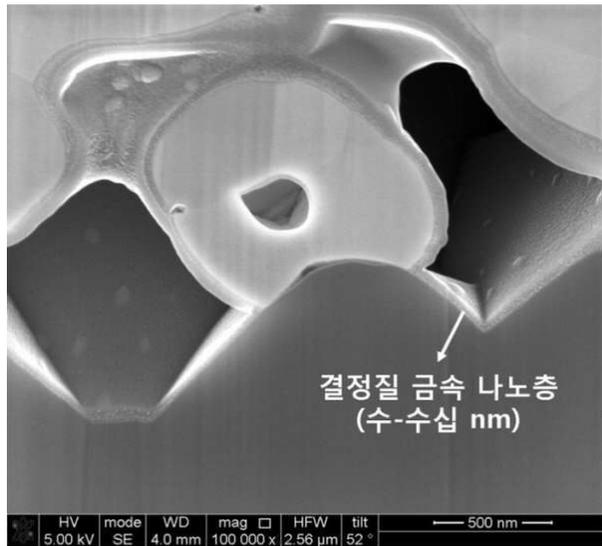
도면8



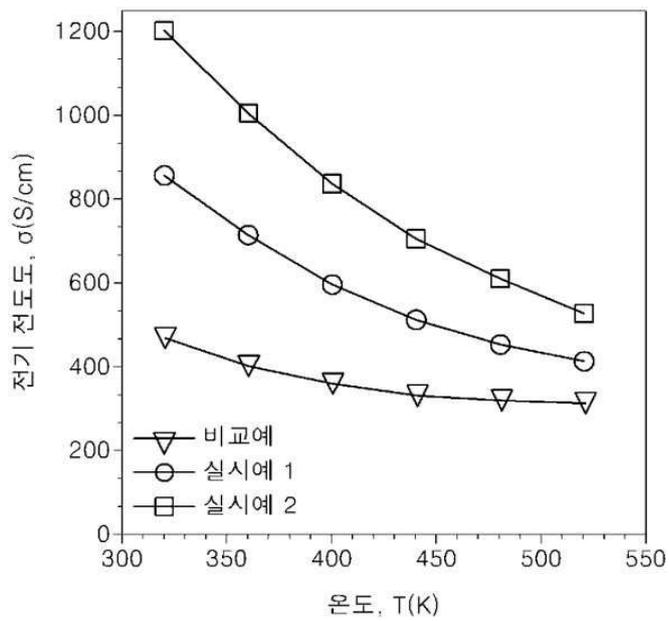
도면9



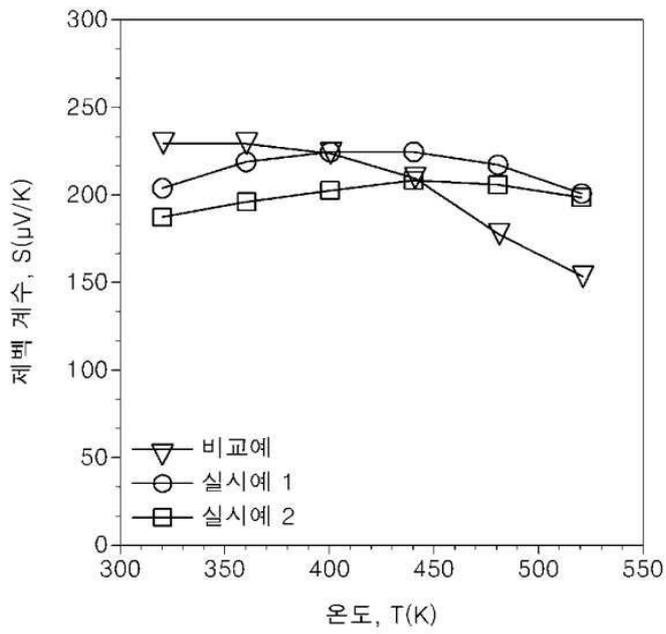
도면11



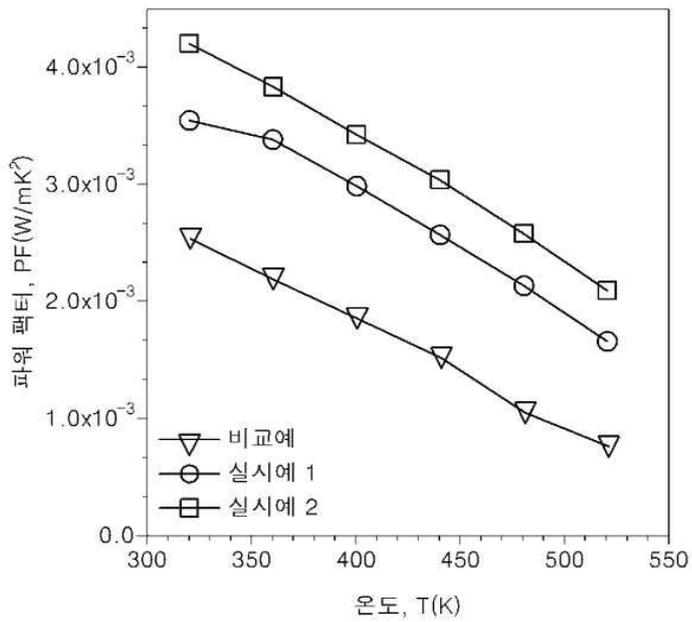
도면11a



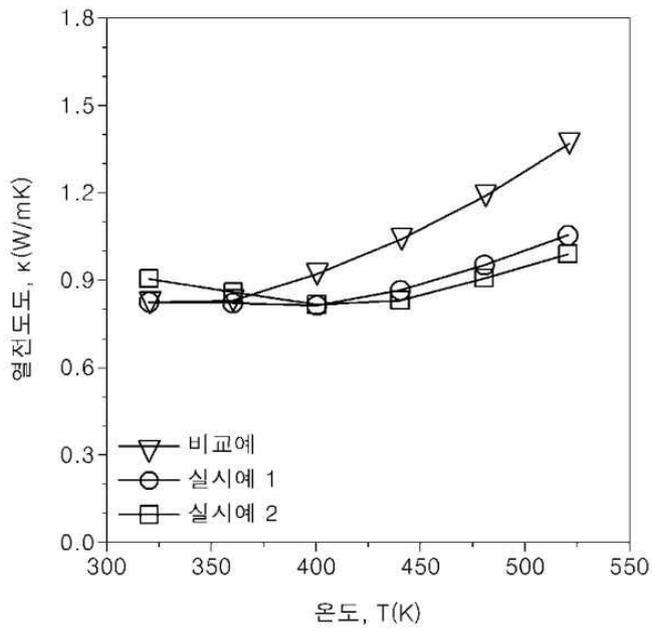
도면11b



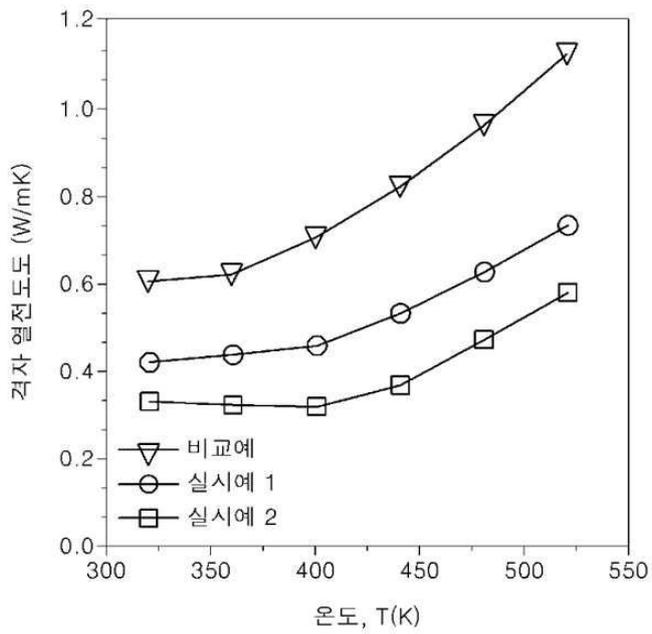
도면11c



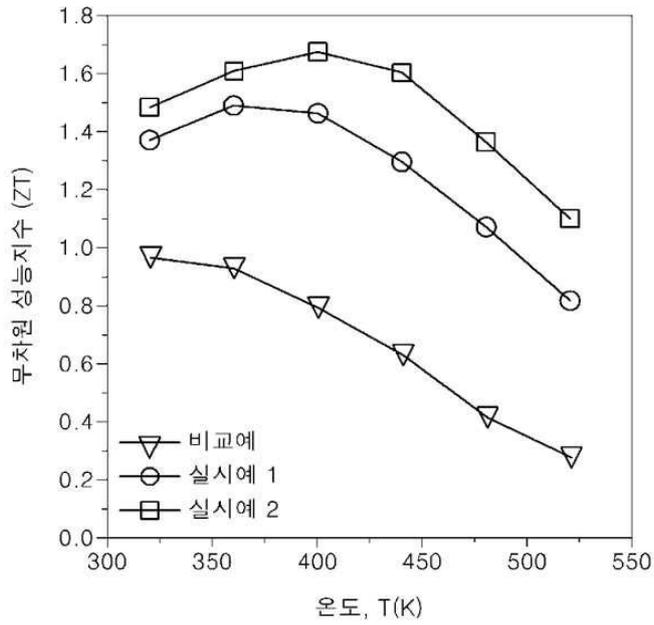
도면11d



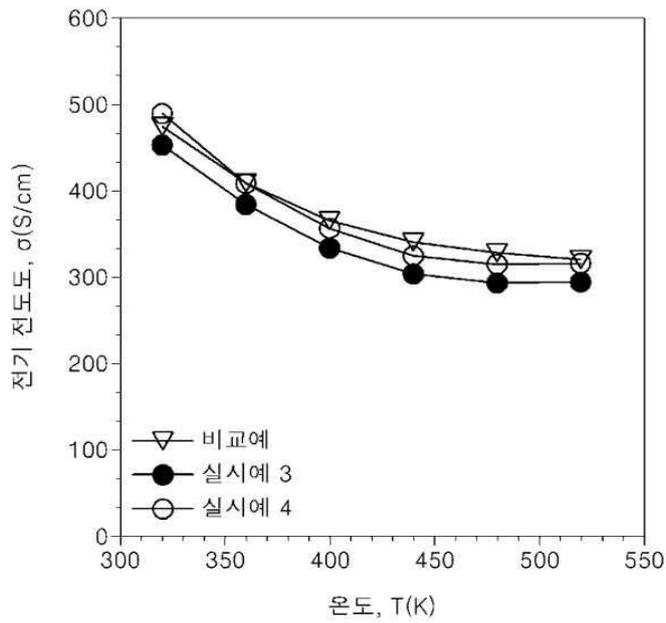
도면11e



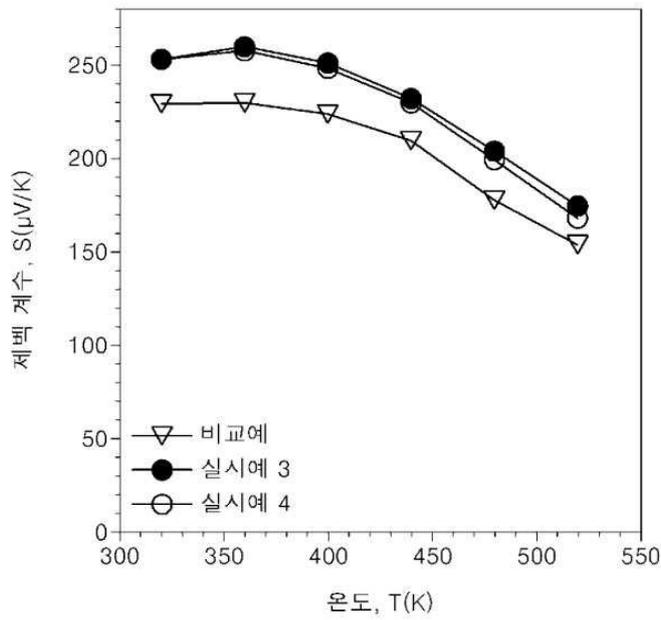
도면11f



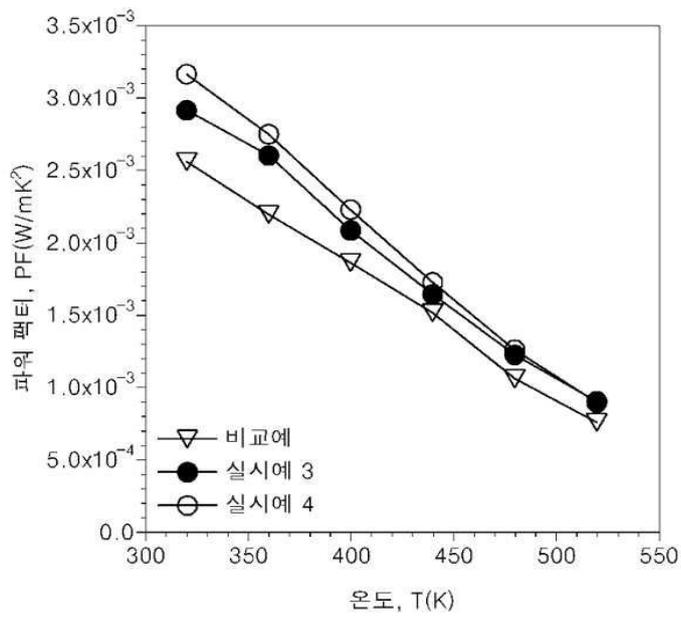
도면12a



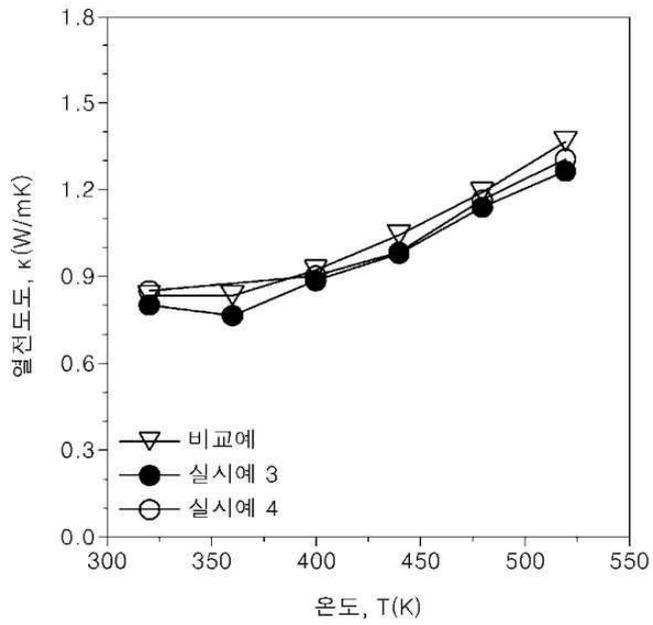
도면12b



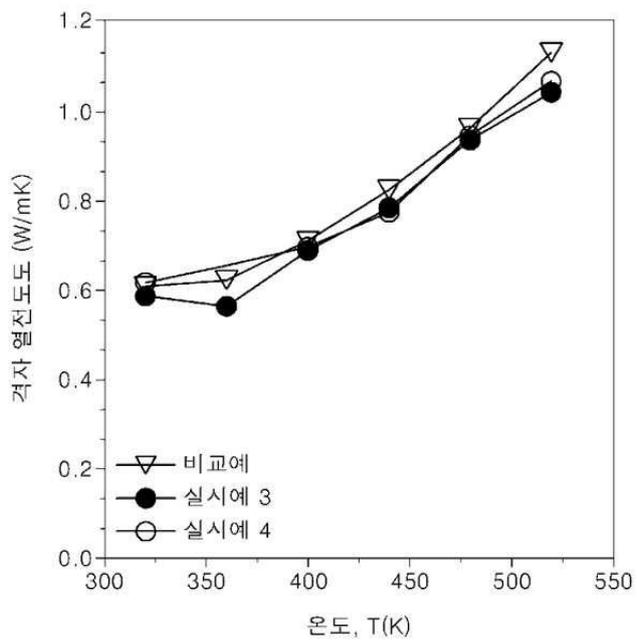
도면12c



도면12d



도면12e



도면12f

