



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월14일
(11) 등록번호 10-2165812
(24) 등록일자 2020년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/34 (2006.01) H01L 35/18 (2006.01)
H01L 35/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 35/34 (2013.01)
H01L 35/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0131311
(22) 출원일자 2019년10월22일
심사청구일자 2019년10월22일
(56) 선행기술조사문헌
논문 2

(73) 특허권자
한국교통대학교 산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
김일호
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50, 한국교통대학교 신소재공학과
이고은
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50, 한국교통대학교 신소재공학과
피지희
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50, 한국교통대학교 신소재공학과
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 14 항

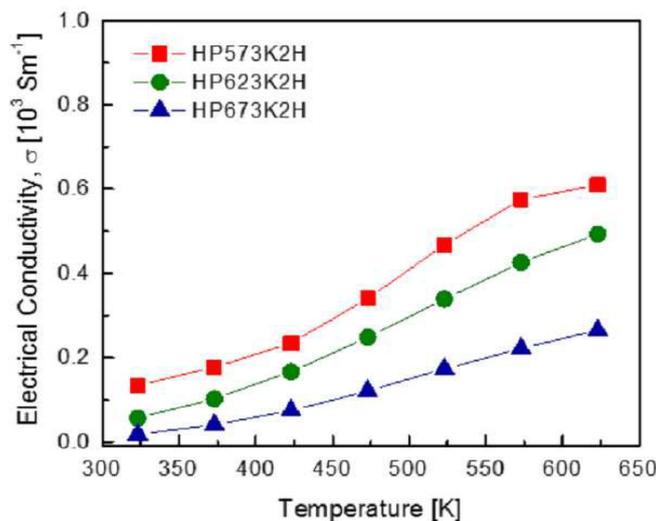
심사관 : 고재현

(54) 발명의 명칭 파마티나이트계 열전재료의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 분말 상태의 구리(Cu), 안티모니(Sb) 및 황(S)을 화학양론 조성으로 칭량하여 혼합한 혼합분말을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합분말을 기계적 합금화(mechanical alloying)하여 Cu_3SbS_4 파마티나이트(famatinite)계 분말을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 Cu_3SbS_4 파마티나이트계 분말을 열간압축성형(hot pressing)을 수행하여 Cu_3SbS_4 파마티나이트(famatinite)계 소결체를 제조하는 단계;를 포함하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법이 제공된다. 이에 의하여 기계적 합금화와 열간압축성형을 이용함으로써 종래 용해법에 비하여 제조단가를 낮추며, 공정 시간을 현저히 줄여 공정효율을 높일 수 있다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

H01L 35/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019R1A6C1010047
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초과학연구역량강화사업
연구과제명	핵심연구지원센터 조성 지원 과제
기여율	50/100
과제수행기관명	한국교통대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2025.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10083640
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업핵심기술개발사업
연구과제명	상용 Bi-Te계 대체 열전 신소재 및 고신뢰성 모듈화 원천 기술 개발
기여율	50/100
과제수행기관명	한국교통대학교 산학협력단
연구기간	2017.10.01 ~ 2020.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 분말 상태의 구리(Cu), 안티모니(Sb) 및 황(S)을 화학양론 조성으로 칭량하여 혼합한 혼합분말을 제조하는 단계;

(b) 상기 혼합분말을 기계적 합금화(mechanical alloying)하여 Cu_3SbS_4 파마티나이트(famatinite)계 분말을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 Cu_3SbS_4 파마티나이트계 분말을 열간압축성형(hot pressing)을 수행하여 Cu_3SbS_4 파마티나이트(famatinite)계 소결체를 제조하는 단계;를 포함하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

단계 (a)에서, 상기 구리(Cu)는 평균입경이 35 내지 $45\mu m$ 의 분말, 상기 안티모니(Sb)는 평균입경 65 내지 $75\mu m$ 의 분말, 황(S)은 평균입경이 65 내지 $75\mu m$ 인 분말인 것을 특징으로 하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

단계 (b)에서, 상기 기계적 합금화는 메카노퓨전(Mechano fusion) 장치에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 메카노퓨전 장치는 플라네타리 밀(planetary mill) 장치, 고에너지 볼밀(high energy ball mill) 장치, 교반 볼밀(stirred ball mill) 장치, 및 진동밀(vibrating mill) 장치 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

단계 (b)에서, 상기 기계적 합금화는 상기 혼합분말과 볼 1:10 내지 1:30의 비율로 볼밀링하여 수행되는 것을 특징으로 하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 기계적 합금화는 300 내지 400rpm 의 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 기계적 합금화는 4 내지 30시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열

전재료의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

단계 (b)의 상기 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 분말은 TG-DSC 분석에서 810 내지 825 K 사이 및 860 내지 880 K 사이에서 흡열 피크를 나타내는 것을 특징으로 하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

단계 (c)에서, 상기 열간압축성형은 진공 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

단계 (c)에서, 상기 열간압축성형은 560 내지 680 K의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 열간압축성형은 1 내지 3시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

단계 (c)에서, 열간압축성형은 60 내지 80 MPa의 압력으로 수행되는 것을 특징으로 하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

단계 (c)의 상기 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 소결체의 융점은 829 내지 830 K 인 것을 특징으로 하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

단계 (c)의 상기 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 소결체는 XRD 분석에서 (112) 면에 대한 회절피크의 반가폭(FWHM)이 0.135 내지 0.239 ° 인 것을 특징으로 하는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 파마티나이트계 열전재료의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 열전재료의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열에너지와 전기에너지의 직접적인 변환이 가능한 열전변환기술이 유망한 친환경 에너지 시스템으로 관심 받고 있다. 열전모듈의 에너지 변환 효율은 재료의 무차원 열전성능지수(ZT)에 의해 결정되며, $ZT = \alpha^2 \sigma \kappa^{-1} T$ (α : 제백계수, σ : 전기전도도, κ : 열전도도, 그리고 T: 절대온도)로 정의된다. 대표적으로 Bi₂Te₃, PbTe, SiGe의 열전재료가 높은 성능지수를 보이는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 소재들은 대부분 독성의 중금속 또는 매장량에 한계가 있는 희소원소로 이루어진 문제점이 있다. 실제 응용에는 대량생산에 적합하고 값이 저렴하며 친환경적인 열전재료가 요구된다.

[0003] 최근 이를 만족하는 Cu-Sb-S 3원계 화합물이 중온 영역의 p형 열전재료로서 관심 받고 있으며, Cu₃SbS₄(famatinite), Cu₁₂Sb₄S₁₃(tetrahedrite), Cu₃SbS₃ (skinnerite), Cu₃SbS₂(chalcostibite)의 안정한 상이 존재한다. Cu₁₂Sb₄S₁₃을 제외한 Cu-기반 설파이드(sulfides)는 높은 전기비저항으로 인한 낮은 ZT로 Cu-기반 셀레나이드(selenides)에 비해 연구가 많이 이루어지고 있지 않다. 특히 Cu₃SbS₄는 다른 Cu-Sb-S 화합물과 달리 낮은 격자 열전도도의 원인이 되는 Sb 고립전자쌍이 없어 상대적으로 열전도도가 높고, 전기전도도는 낮아 열전성능이 좋지 않은 것으로 알려져 있었다. 비슷한 조성의 같은 구조를 갖는 Cu₃SbSe₄ (permingeatite)가 좋은 p형 열전재료로 주목을 받고 있는 것과는 달리, Cu₃SbS₄의 연구는 충분히 이루어지고 있지 않다. 황은 셀레늄에 비해 낮은 단가, 무독성 그리고 풍부한 매장량의 이점이 있어, 열전재료로서 잠재성이 기대된다.

[0004] 대부분의 연구에서 용융-열처리와 같은 공정을 통해 Cu₃SbS₄ 화합물을 합성하는데, 느린 승온/냉각속도와 오랜 열처리 시간이 필요하다. Skoug et al. 은 1173 K까지 24 K/min 속도로 승온하여 12시간 유지하였고, 다시 623 K에서 48 시간 동안 열처리하여 Cu₃SbS₄를 합성하였다. Suzumura et al.은 먼저 1173 K에서 12시간동안 Cu₃SbS₃를 합성한 후, Cu₃SbS₄가 되도록 황 분말을 혼합하여 673 K에서 12시간 유지하였다. 또한 Chen et al. 은 용해 시 황의 휘발로 인한 Cu₁₂Sb₄S₁₃ 이차상이 생성되며, 이를 방지하기 위한 S의 첨가는 쿼츠 튜브의 폭발을 야기할 수도 있음을 지적한 바 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Phys. Chem. Chem. Phys., 2018,20, 1460-1475

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 기존의 Cu₃SbS₄ 제조를 위한 용해 공정에서 발생할 수 있는 칼코젠 원소의 휘발과 조성 및 도펀트의 편석을 방지하고, 높은 온도를 오랫동안 유지해야 하는 용해법에 비하여 제조단가를 낮추며, 공정 시간을 현저히 줄여 공정효율을 높임으로써 대량생산에 적합한 기계적 합금화와 열간압축성형을 이용한 파마티나이트계 Cu₃SbS₄를 포함하는 열전재료의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 하나의 측면에 따르면,

[0008] (a) 분말 상태의 구리(Cu), 안티모니(Sb) 및 황(S)을 화학양론 조성으로 칭량하여 혼합한 혼합분말을 제조하는 단계;

[0009] (b) 상기 혼합분말을 기계적 합금화(mechanical alloying)하여 Cu₃SbS₄ 파마티나이트(famatinite)계 분말을 제조하는 단계; 및

[0010] (c) 상기 Cu₃SbS₄ 파마티나이트계 분말을 열간압축성형(hot pressing)을 수행하여 Cu₃SbS₄ 파마티나이트(famatinite)계 소결체를 제조하는 단계;를 포함하는 파마티나이트계 Cu₃SbS₄를 포함하는 열전재료의 제조방법이

제공된다.

- [0011] 단계 (a)에서, 상기 구리(Cu)는 평균입경이 35 내지 45 μ m의 분말, 상기 안티모니(Sb)는 평균입경 65 내지 75 μ m의 분말, 황(S)은 평균입경이 65 내지 75 μ m인 분말일 수 있다.
- [0012] 단계 (b)에서, 상기 기계적 합금화는 메카노퓨전(Mechano fusion) 장치에 의해 수행될 수 있다.
- [0013] 상기 메카노퓨전 장치는 플라네터리 밀(planetary mill) 장치, 고에너지 볼밀(high energy ball mill) 장치, 교반 볼밀(stirred ball mill) 장치, 및 진동밀(vibrating mill) 장치 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0014] 상기 플라네터리 밀 장치에 포함된 스틸 볼은 직경이 4 내지 6mm 일 수 있다.
- [0015] 단계 (b)에서, 상기 기계적 합금화는 상기 혼합분말과 볼 1:10 내지 1:30의 비율로 볼밀링하여 수행될 수 있다.
- [0016] 상기 기계적 합금화는 300 내지 400rpm 의 조건에서 수행될 수 있다.
- [0017] 상기 기계적 합금화는 4 내지 30시간 동안 수행될 수 있다.
- [0018] 단계 (b)의 상기 과마티나이트계 Cu₃SbS₄ 분말은 TG-DSC 분석에서 810 내지 825 K 사이 및 860 내지 880 K 사이에서 흡열 피크를 나타낼 수 있다.
- [0019] 단계 (c)에서, 상기 열간압축성형은 진공 상태에서 수행될 수 있다.
- [0020] 단계 (c)에서, 상기 열간압축성형은 560 내지 680 K의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0021] 상기 열간압축성형은 1 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [0022] 단계 (c)에서, 열간압축성형은 60 내지 80 MPa의 압력으로 수행될 수 있다.
- [0023] 단계 (c)의 상기 과마티나이트계 Cu₃SbS₄ 소결체의 용점은 829 내지 830 K 일 수 있다.
- [0024] 단계 (c)의 상기 과마티나이트계 Cu₃SbS₄ 소결체는 XRD 분석에서 (112) 면에 대한 회절피크의 반가폭(FWHM)이 0.135 내지 0.239 ° 일 수 있다.
- [0025] 상기 열전재료는 P형 열전재료일 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 과마티나이트계 Cu₃SbS₄를 포함하는 열전재료의 제조방법은 기계적 합금화와 열간압축성형을 이용함으로써 기존의 Cu₃SbS₄ 제조를 위한 용해 공정에서 발생할 수 있는 칼코젠 원소의 휘발과 조성 및 도펀트의 편석을 방지하고, 높은 온도를 오랫동안 유지해야 하는 용해법에 비하여 제조단가를 낮추며, 공정 시간을 현저히 줄여 공정효율을 높임으로써 대량생산에 매우 적합하다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 실험예 1의 X선 회절 분석 결과이다.
- 도 2는 실험예 2에 따른 제조예 1 내지 4의 합금 분말에 대한 TG-DSC 분석 결과이다.
- 도 3은 실험예 2에 따른 실시예 1 내지 3의 소결체에 대한 TG-DSC 분석 결과이다.
- 도 4는 실험예 3에 따른 원료 (Cu, Sb 및 S)와 제조예 1의 MA350R12H 합금 분말의 FESEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 5는 실험예 3에 따른 실시예 1 내지 3의 소결체에 대한 표면 및 파단면의 FESEM 이미지이다.
- 도 6은 실험예 3에 따른 실시예 2에 따라 제조된 소결체의 EDS line scan 및 원소 매핑 결과를 나타낸 것이다.
- 도 7은 실험예 4에 따른 열전특성 평가 결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은 실험예 5의 제벡계수(seebeck coefficient, α) 변화 분석 결과이다.
- 도 9는 실험예 6의 출력인자 분석 결과이다.
- 도 10은 실험예 7의 열전도도 변화 분석 결과이다.

도 11은 실험에 8의 열전성능지수(ZT) 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0029] 이하, 본 발명의 파마티나이트계 화합물을 포함하는 열전재료의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.
- [0030] 먼저, 분말 상태의 구리(Cu), 안티모니(Sb) 및 황(S)을 화학양론 조성으로 칭량하여 혼합한 혼합분말을 제조한다(단계 a).
- [0031] 상기 구리(Cu)는 평균입경이 35 내지 45 μ m의 분말, 상기 안티모니(Sb)는 평균입경 65 내지 75 μ m의 분말, 황(S)은 평균입경이 65 내지 75 μ m인 분말을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 상한과 하한을 벗어나는 경우 이후 볼밀링에 의한 기계적 합금화가 제대로 이루어지지 않을 수 있다.
- [0033] 이후, 상기 혼합분말을 기계적 합금화(mechanical alloying)하여 Cu₃SbS₄ 파마티나이트(famatinite)계 분말을 제조한다(단계 b).
- [0034] 상기 기계적 합금화는 메카노퓨전(Mechano fusion) 장치에 의해 수행될 수 있고, 상기 메카노퓨전 장치는 플라네터리 밀(planetary mill) 장치, 고에너지 볼밀(high energy ball mill) 장치, 교반 볼밀(stirred ball mill) 장치, 진동밀(vibrating mill) 장치 등인 것이 바람직하고, 이중 플라네터리 밀 장치를 이용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0035] 상기 플라네터리 밀 장치에 포함된 스틸 볼은 직경이 4 내지 6 mm인 것이 바람직하다.
- [0036] 상기 기계적 합금화는 상기 혼합 분말과 볼 1:10 내지 1:30의 비율로 볼밀링하여 수행되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1:15 내지 1:25의 비율로 수행될 수 있다.
- [0037] 상기 볼밀링은 300 내지 400 rpm, 바람직하게는 320 내지 370 rpm, 더욱 더 바람직하게는 340 내지 360 rpm 일 수 있다.
- [0038] 상기 기계적 합금화는 4 내지 30시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 더욱 바람직하게는 6 내지 24시간, 더욱 더 바람직하게는 11 내지 13시간 동안 수행될 수 있다.
- [0039] 이에 따라 제조된 상기 파마티나이트계 Cu₃SbS₄ 분말은 TG-DSC 분석에서 810 내지 825 K 사이 및 860 내지 880 K 사이에서 흡열 피크를 나타내는 것일 수 있다.
- [0040] 다음으로, 상기 Cu₃SbS₄ 파마티나이트계 분말을 열간압축성형(hot pressing)을 수행하여 Cu₃SbS₄ 파마티나이트(famatinite)계 소결체를 제조한다(단계 c).
- [0041] 상기 열간압축성형은 진공 상태에서 수행될 수 있다.
- [0042] 상기 열간압축성형은 560 내지 680 K의 온도에서 수행하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 573 내지 673 K, 더욱 더 바람직하게는 620 내지 630 K 일 수 있다.
- [0043] 상기 열간압축성형은 1 내지 3시간 동안 수행될 수 있고, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 2.5 시간 동안 수행될 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 2시간 전후의 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0044] 열간압축성형은 60 내지 80 MPa의 압력으로 수행되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 65 내지 75 MPa의 압력으로 수행될 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 68 내지 72 MPa의 압력으로 수행될 수 있다.
- [0045] 상기 파마티나이트계 Cu₃SbS₄ 소결체의 용점은 829 내지 830 K 일 수 있다.
- [0046] 상기 파마티나이트계 Cu₃SbS₄ 소결체는 XRD 분석에서 (112) 면에 대한 회절피크의 반가폭(FWHM)이 0.135 내지

0.239 ° 일 수 있다.

- [0047] 상기 열전재료는 P형 열전재료 일 수 있다.
- [0048] 특히, 하기 실시예에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 열전재료의 제조방법에 있어서, 단계 (a)의 금속 분말의 평균입경, 단계 (b)의 기계적 합금화에서 볼밀링의 혼합분말과 볼의 비율, 볼밀링의 속도 및 시간, 단계 (c)에서 진공 열간압축성형의 온도 및 압력 조건을 변화시키면서 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료를 제조하였다.
- [0049] 이와 같이 제조된 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 포함하는 열전재료에 대하여 전기화학적 특성 시험을 수행하여 출력 인자 및 열전성능지수를 확인하였다. 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래의 조건을 모두 만족하는 출력인자를 최적화하며, 열전성능지수(ZT)가 향상된 파마티나이트계 Cu_3SbS_4 를 열전재료를 수득할 수 있었다. 이와 같은 제조조건은 아래와 같다.
- [0050] 단계 (a)에서 상기 구리(Cu)는 평균입경이 35 내지 $45\mu m$ 의 분말, 상기 안티모니(Sb)는 평균입경 65 내지 $75\mu m$ 의 분말, 황(S)은 평균입경이 65 내지 $75\mu m$ 인 분말을 사용하고, 단계 (b)에서 기계적 합금화는 플라네타리 밀 (planetary mill) 장치를 사용하고, 혼합분말과 볼 1:10 내지 1:30의 비율로 사용하고, 스틸 볼은 직경이 4 내지 6mm이고, 300 내지 400rpm으로 4 내지 30시간 동안 수행하며, 단계 (c)에서 진공 열간압축성형은 560 내지 680 K의 온도, 60 내지 80 MPa의 압력으로 수행한다.
- [0051] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0052] [실시예]
- [0053] 제조예 1: MA350R6H
- [0054] Cu_3SbS_4 화합물을 합성하기 위하여, 원소분말 상태의 Cu (purity 99.9%, $<45\mu m$), Sb (purity 99.999%, $<75\mu m$) 및 S (purity 99.99%, $<75\mu m$)를 화학양론 조성으로 칭량 후 혼합 분말과 steel 볼 (직경 5 mm)을 1:20의 비율로 hardened steel jar에 장입하였다. Planetary ball mill (Fritsch, Pulverisette5)을 이용하여 350 rpm으로 6시간 동안 기계적합금화 (MA)를 실시하여 합금 분말을 제조하였다.
- [0055] 제조예 2: MA350R12H
- [0056] 기계적합금화를 6시간 대신에 12시간 동안 수행한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 조건으로 합금 분말을 제조하였다.
- [0057] 제조예 3: MA350R18H
- [0058] 기계적합금화를 6시간 대신에 18시간 동안 수행한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 조건으로 합금 분말을 제조하였다.
- [0059] 제조예 4: MA350R24H
- [0060] 기계적합금화를 6시간 대신에 24시간 동안 수행한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 조건으로 합금 분말을 제조하였다.

[0061] 실시예 1: HP573K2H

[0062] 제조예 2에 따라 제조된 합금 분말을 내경 10 mm의 그라파이트 몰드에 장입하여 573 K에서 2시간 동안 70 MPa의 압력으로 진공 열간압축성형 (HP) 하여 소결체를 제조하였다.

[0063] 실시예 2: HP623K2H

[0064] 573 K 대신에 623 K 온도로 열간압축성형을 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소결체를 제조하였다.

[0065] 실시예 3: HP673K2H

[0066] 573 K 대신에 673 K 온도로 열간압축성형을 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소결체를 제조하였다.

[0067] 제조예 2에 따라 제조된 합금 분말, 실시예 1 내지 3에 따라 각각 제조된 소결체에 대한 조성 및 상대적 밀도를 정리하여 아래의 표 1에 나타내었고, 격자상수, (112)면에 대한 회절피크의 반가폭(FWHM), 로렌츠 상수를 정리하여 아래의 표 2에 나타내었다.

표 1

구분	조성		상대적 밀도 [%]
	Nominal	Actual	
MA350R12H(제조예2)	Cu ₃ SbS ₄	Cu _{3.40} Sb _{0.99} S _{3.61}	-
HP573K2H(실시예1)	Cu ₃ SbS ₄	Cu _{3.07} Sb _{1.05} S _{3.88}	91.5
HP623K2H(실시예 2)	Cu ₃ SbS ₄	Cu _{3.13} Sb _{1.04} S _{3.83}	99.5
HP673K2H(실시예 3)	Cu ₃ SbS ₄	Cu _{3.33} Sb _{0.94} S _{3.73}	100.0

표 2

구분	격자상수 [nm]		FWHM ₍₁₁₂₎ [deg]	Lorenz number [10 ⁻⁸ V ² K ⁻²]	
	a	c		at 323 K	at 623 K
MA350R12H(제조예2)	0.5385	1.0765	0.384	-	-
HP573K2H(실시예1)	0.5386	1.0738	0.239	1.53	1.52
HP623K2H(실시예 2)	0.5386	1.0744	0.184	1.51	1.51
HP673K2H(실시예 3)	0.5386	1.0747	0.135	1.50	1.51

[0070] [실험예]

[0071] 실험방법

[0072] X-선 회절분석기 (XRD; Bruker, D8-Advance)로 Cu K_α radiation (λ = 0.15405 nm)을 사용하여 기계적합금화 (MA) 분말 및 열간압축성형(HP) 시편의 상을 분석하였다. MA 분말과 소결 시편의 질량 및 상 변화는 열중량분석 및 시차열분석기를 (TG-DSC; Mettler Toledo TG/DSC1) 이용하여 Ar 분위기에서 973 K까지 5 K/min의 승온속도로 분석하였다. 전기전자현미경 (FESEM; JEOL, JSM-7610F)으로 원료 및 MA 분말과 HP 시편의 미세조직을 관찰하였고, 에너지분산형 분광기 (EDS; Oxford, X-Max50)로 성분원소의 분포 및 조성을 확인하였다.

[0073] 실시예 1에 따라 제조된 소결체는 열전도도 및 홀계수 측정을 위한 10 mm (직경) × 1 mm (두께)의 디스크 형태로 절단하였고, 제백계수 및 전기전도도를 측정하기 위한 3 mm × 3 mm × 9 mm의 직육면체 형태로 절단하였다. 제백계수는 온도 미분법을, 전기전도도는 4-probe법을 이용하여 He 분위기에서 ZEM-3 (Ulvac-Riko) 장비로 측정

하였다. 열전도도는 열확산도, 비열 및 밀도로부터 얻을 수 있으며, 진공에서 레이저 플래쉬 TC-9000H (Ulvac-Riko) 시스템으로 측정하였다. 열전성능 평가는 323 ~ 623 K 온도에서 측정되었다.

[0074] 실험예 1: XRD 분석

[0075] 도 1은 실시예 1의 Cu₃SbS₄에서 기계적합금화 조건(MA)(a) 및 열간압축성형 조건(HP)(b)에 따른 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 이에 따르면, 기계적합금화 350 rpm에서 6시간 밀링 후(MA350R6H) Cu₃SbS₄ 상이 합성된 것으로 확인되었고, 모든 기계적합금화 조건에서 이차상이 관찰되지 않았다.

[0076] 도 1의 (b)에서 HP 절대온도를 의미한다. 예를 들어 HP573K2H은 573 K에서 2시간 동안 열간압축성형한 시편을 말한다. 모든 시편의 회절패턴이 Cu₃SbS₄ 표준회절자료 (PDF #35-0581)와 잘 일치하는 것으로 보아, MA로 합성한 분말의 파마티나이트(famatinite) 상이 소결 후에도 잘 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 제조예 2의 합금 분말의 회절피크가 broad한 것은 기계적합금화 과정 중 기계적 충돌에 의한 분말의 미세화 및 응력이 남아있기 때문이며, 소결 후 결정성 향상, 결정립 성장 그리고 응력완화 등으로 회절피크의 폭이 감소한 것으로 보인다. 표 1에 나타난 것처럼 (112) 면에 대한 회절피크의 반가폭(FWHM)이 MA350R12H 분말의 0.384° 에서 열간압축성형 후인 실시예 1 내지 3에서 0.135 내지 0.239° 로 감소하였다. 또한 열간압축성형에 의해 c축이 약간 감소하였으나, Cu₃SbS₄ 표준회절자료의 격자상수 (a = 0.5385 nm 및 c = 1.0748 nm)에 가까운 값을 나타내었다.

[0077] 실험예 2: TG-DSC 분석

[0078] 상변화에 대해 더 자세히 확인하기 위해 TG-DSC 분석을 실시하고 그 결과를 도 2에 나타내었다. 제조예 1 내지 4의 합금 분말은 810 - 825 K 사이의 약한 흡열피크와 860 - 880 K에서의 큰 흡열피크를 나타내었다. tetrahedrite (Cu₁₂Sb₄S₁₃) + chalcostibite (CuSbS₂)가 약 793 K에서 파마티나이트(famatinite) (Cu₃SbS₄) + skinnerite (Cu₃SbS₃)로 분해되고, 약 816 K에서는 tetrahedrite가 Cu_{1.8}S (Cu₂S) + famatinite + skinnerite로 분해되며, 약 880 K에서는 스킨러이트(skinnerite)가 녹는다고 보고된 바 있다. Cu₃SbS₄의 녹는점이 828 K임이 알려져 있다. 따라서 828 K 근처에서의 흡열피크는 Cu₃SbS₄의 용융 때문이며, 이외의 흡열 피크는 황의 휘발에 의한 상 변화 때문으로 보인다. 이는 TG 커브의 질량 손실과도 일치한다. XRD 및 TG-DSC 결과로부터 안정한 Cu₃SbS₄ 상을 합성하기 위한 최적의 기계적합금화 시간은 12시간으로 결정하였으며, 이후의 열간압축성형 온도에 따른 상분석 및 열전특성을 평가하였다.

[0079] 이에 따라, 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 시편에 대한 TG-DSC 분석결과를 도 3에 나타내었다. 본 발명에서 Cu₃SbS₄의 용점은 829 - 830 K으로 분석되었고, 이 온도 이하까지 특별한 상 변화가 없는 것으로 나타났으며, 이는 소결 중 파마티나이트(famatinite) 상이 안정하였기 때문이다. 880 K에서 나타나는 큰 흡열피크는 도 2에서 설명한 바와 같이 스킨러이트(skinnerite)의 용점으로 판단된다.

[0080] 실험예 3: FESEM 이미지 및 EDS 분석

[0081] 도 4는 원료 (Cu, Sb 및 S)와 제조예 1의 MA350R12H 분말의 FESEM 이미지를 나타낸 것이다. 각 원소 분말의 입자크기는 실험 방법에서 언급한 것과 같이 75 μm 이하였고, 기계적합금화에 의해 수 μm 이하로 입자 크기가 감소하였다.

[0082] 도 5는 열간압축성형 온도에 따른 실시예 1 내지 3의 Cu₃SbS₄ 표면 및 파단면의 FESEM 이미지이다. 실시예 1의 시편의 경우 많은 기공을 포함한 치밀하지 않은 조직을 볼 수 있으며, 이는 표 1의 낮은 상대밀도와 일치한다. 실시예 2와 3의 시편의 경우 실시예 1의 시편에 비해 기공이나 크랙이 없었고, 이론밀도 (4.635 gcm⁻³) 대비 99% 이상의 높은 상대밀도를 얻었다.

[0083] 도 6은 실시예 2에 따라 제조된 HP623K2H 시편의 EDS line scan 및 원소 매핑 결과를 나타내었으며, 모든 구성 원소가 균질하게 분포되어 있음을 확인하였다.

[0084] 실험예 4: 열전특성 평가

[0085] 열간압축성형 온도에 따른 실시예 1 내지 3의 Cu_3SbS_4 에 대한 열전특성을 평가하여 그 결과를 도 7에 나타내었다. 이에 따르면, 모든 시편은 온도가 증가할수록 전기전도도가 증가하는 비축퇴 반도체 거동을 보였으며, 열간압축성형 온도가 증가하면 전기전도도가 감소하였다. 이는 온도가 증가할수록 증기압이 높은 원소 특히 S의 휘발로 인한 캐리어 농도의 변화 때문으로 판단된다. $Cu-FeS_{2-x}$ 나 Cu_2FeSnS_{4-x} 등과 같은 다른 Cu-칼코게나이드(chalcogenides) 화합물에서 S와 같은 음이온 공공(vacancies)은 도너 도핑의 역할을 하기 쉽다고 알려져 있다.

[0086] 실험예 5 제백계수(seebeck coefficient, α) 변화 분석

[0087] 도 8은 온도에 따른 제백계수의 변화 분석결과이다. 제백계수는 다수 캐리어가 정공인 p형 전도성을 의미하는 양의 값을 나타낸다. Mott equation을 바탕으로 제백계수(α)는 $\alpha = (8\pi^2 k_B^2 T / 3eh^2) m^* (\pi / 3n)^{2/3} k_B$: Boltzmann constant, e : electron charge, h : Planck constant, m^* : effective carrier mass and n : carrier concentration)로 표현할 수 있으며, 이는 제백계수가 유효질량 m^* 에 비례하고 캐리어 농도에 반비례하는 관계임을 나타낸다. 따라서 열간압축성형 온도 증가에 따른 제백계수의 증가는 전기전도도의 변화와 같은 캐리어 농도 차이 때문으로 보인다. 323 K에서 $412 - 670 \mu VK^{-1}$ 과 623 K에서 $482 - 585 \mu VK^{-1}$ 의 높은 제백계수 값을 나타내었다.

[0088] 실험예 6: 출력인자 분석

[0089] Cu_3SbS_4 의 전기전도도 및 제백계수로부터 얻은 출력인자 ($PF = \alpha^2 \sigma$)를 도 9에 나타내었다. 이에 따르면, 모든 시편은 온도가 증가할수록 출력인자가 증가하였고, 실시예 1(HP573K2H) 및 실시예 2(HP623K2H) 시편이 623 K에서 $0.14 mWm^{-1}K^{-2}$ 의 비슷한 값을 보였다. 실시예 3(HP673K2H)의 경우 높은 제백계수에도 불구하고 전기전도도가 매우 낮아 가장 낮은 출력인자를 가졌다. 전기전도도와 제백계수는 모두 캐리어 농도에 의존하는 trade-off 관계이므로, 높은 출력인자를 얻기 위해서 최적의 캐리어 농도가 요구된다.

[0090] 실험예 7: 열전도도 변화 분석

[0091] 도 10은 Cu_3SbS_4 의 열전도도를 나타낸 것이다. 열전도도는 전자에 의한 열전도도 (κ_E)와 격자진동에 의한 열전도도 (κ_L)의 합으로서 나타낼 수 있으며, 전자 열전도도는 Wiedemann-Franz 식 ($\kappa_E = L\sigma T$, L : Lorenz number)에 의해 계산될 수 있다. 이 때 로렌츠상수는 식 $L = 1.5 + \exp\left[\frac{-\alpha/116}{1 - \alpha/116}\right]$ 을 사용하여 계산하였고, 323 K에서 $(1.50 - 1.53) \times 10^{-8} V^2 K^{-2}$ 을, 623 K에서 $(1.51 - 1.52) \times 10^{-8} V^2 K^{-2}$ 의 값을 얻었다. 상기 표 2에는 각 시편의 로렌츠상수를 나타내었다. 모든 시편은 673 K에서 $1 Wm^{-1}K^{-1}$ 이하의 낮은 열전도도를 보였으며, 매우 낮은 전기전도도로 인해 전자 열전도도의 기여는 거의 없었다. 모든 시편은 용해-열처리-소결 공정으로 제작한 Cu_3SbS_4 의 상온 격자 열전도도 (약 $4 Wm^{-1}K^{-1}$) 보다 낮은 $0.88 - 1.59 Wm^{-1}K^{-1}$ 의 격자 열전도도를 보였다. 이는 기계적 합금화에 의해 도입된 많은 그레인 바운더리(grain boundary)에서 중/장파장 포논의 산란 때문이다.

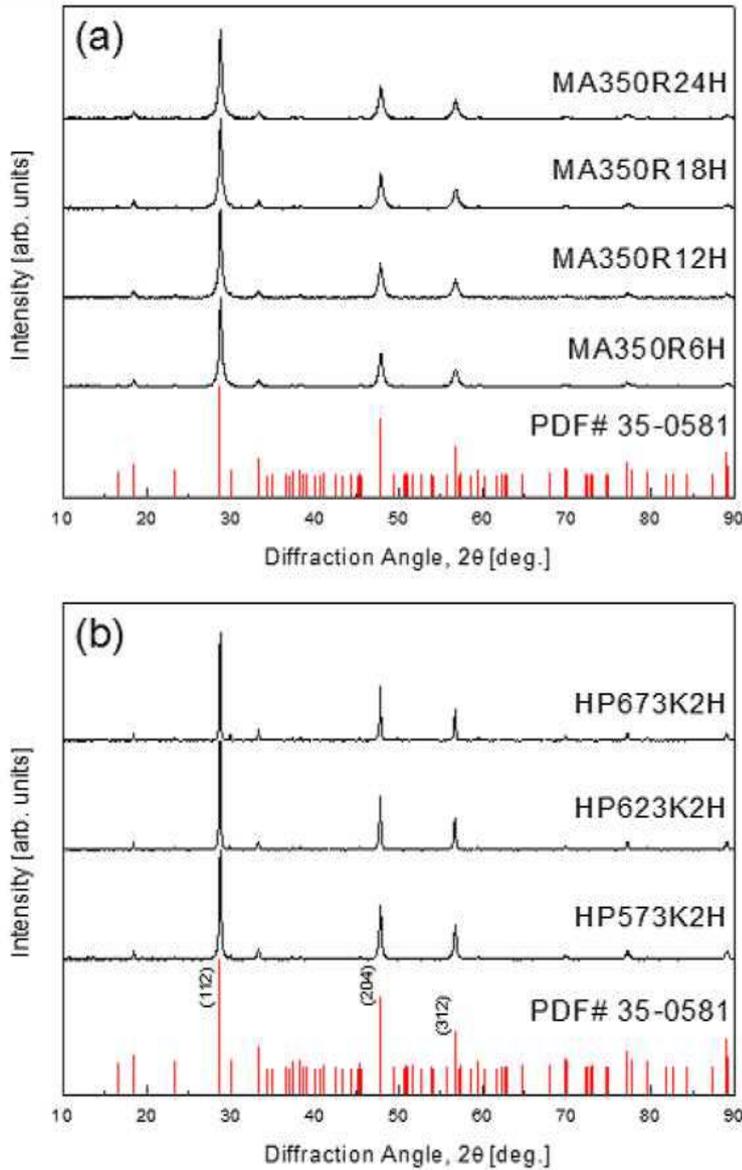
[0092] 실험예 8: 열전성능지수(ZT) 분석

[0093] 도 11은 열간압축성형 조건에 따른 Cu_3SbS_4 의 무차원 열전성능지수(ZT)를 나타낸 것이다. 모든 시편은 온도가 증가할수록 ZT가 증가하여 623 K에서 0.14의 최대 ZT를 보였고, 이는 기계적 합금화로 합성한 Cu_3SbS_4 의 $ZT_{max} =$

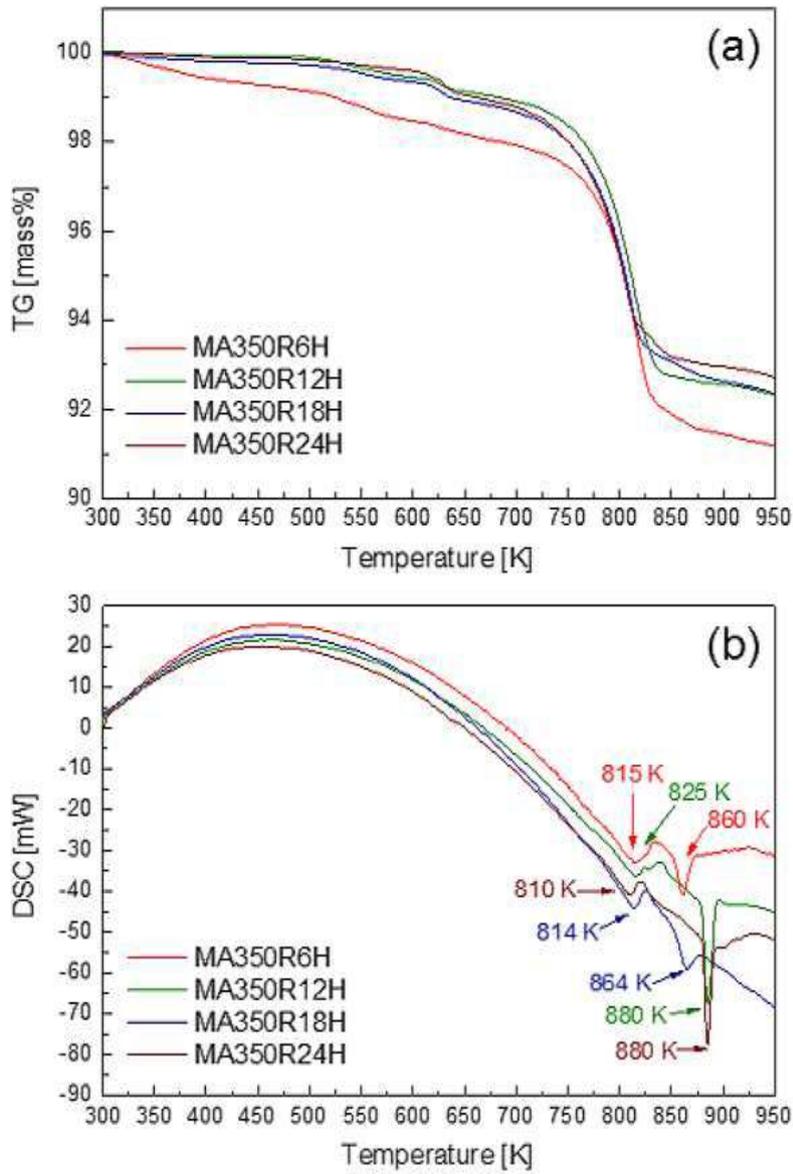
0.12 @ 623 K와 비슷하고, 종래 밀폐용해방법으로 제조한 Cu_3SbS_4 의 $ZT_{\text{max}} = 0.03 @ 573 \text{ K}$ 보다 높은 값이다. 따라서 기계적 합금화 방법이 상대적으로 빠른 시간 내에 Cu_3SbS_4 를 제조할 수 있는 유용한 공정임을 확인하였다. 또한 소결밀도와 열전특성을 고려했을 때, 적절한 소결온도는 623 K으로 판단된다. Cu_3SbS_4 는 낮은 전기전도도 때문에 열전성능이 낮지만, 도핑을 통한 캐리어농도 조절로 열전특성이 향상될 것으로 기대된다.

도면

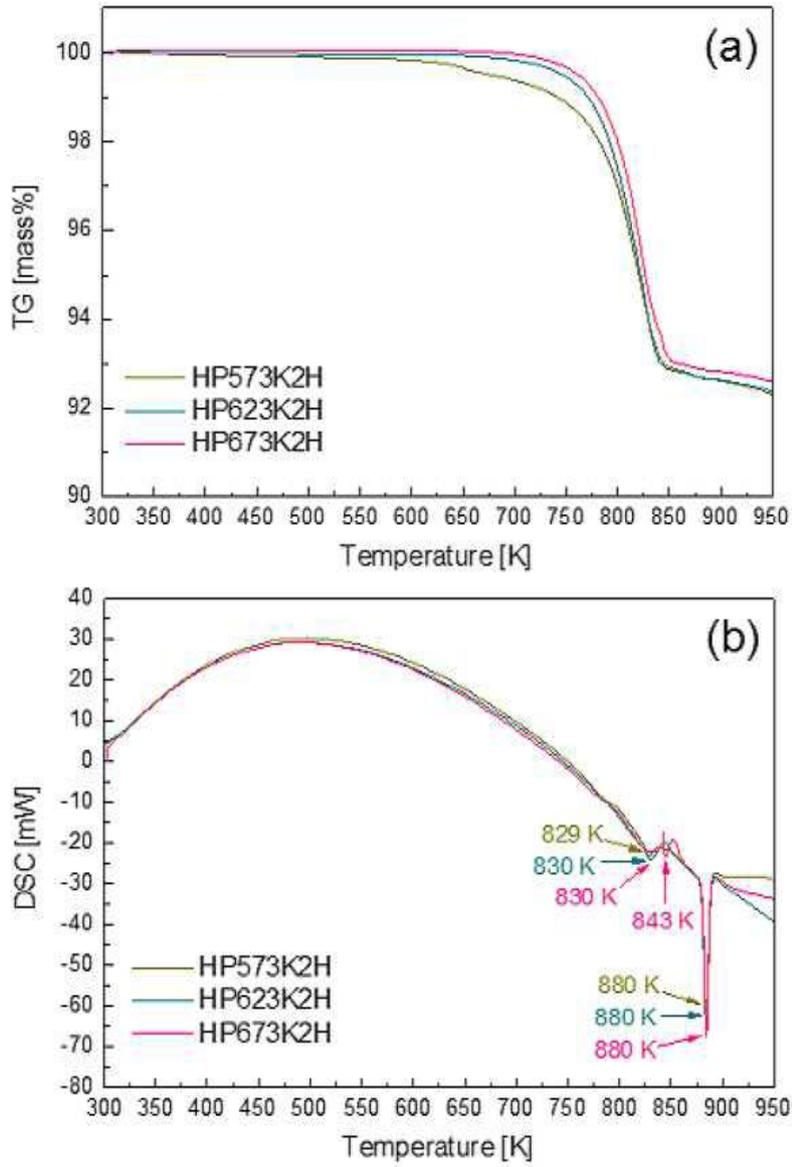
도면1



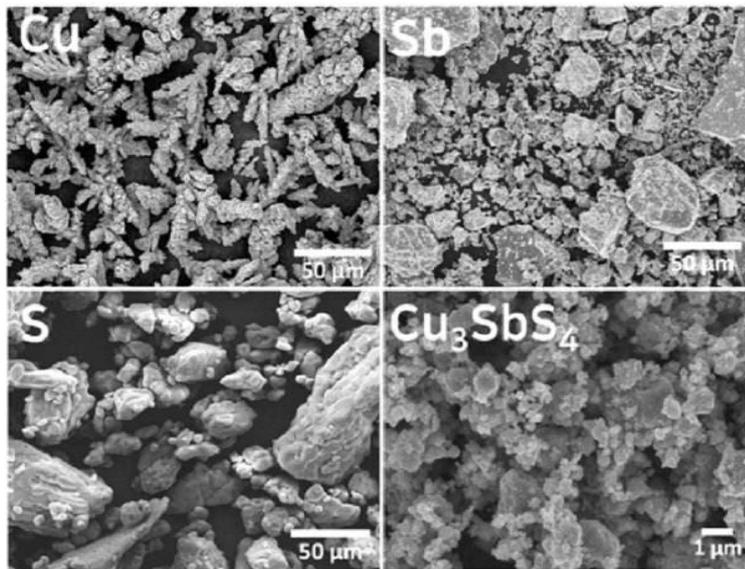
도면2



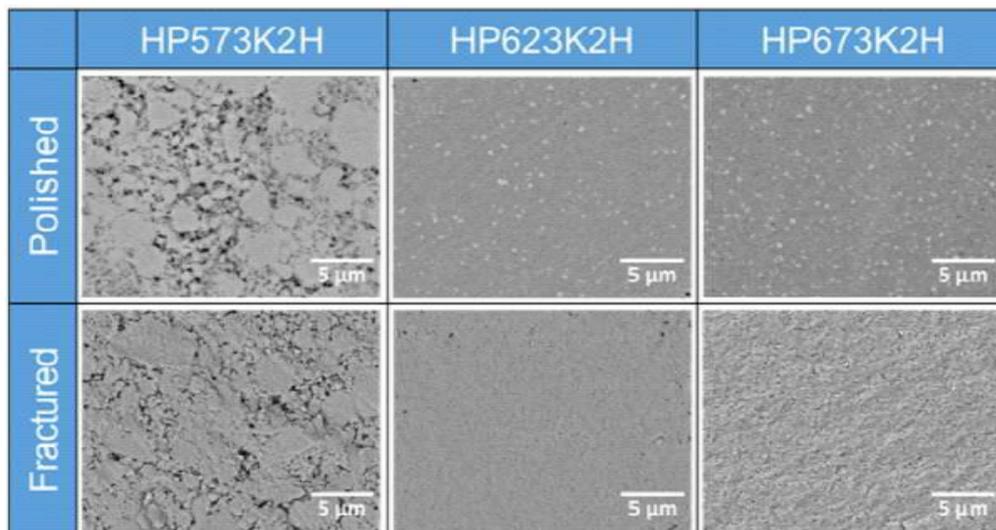
도면3



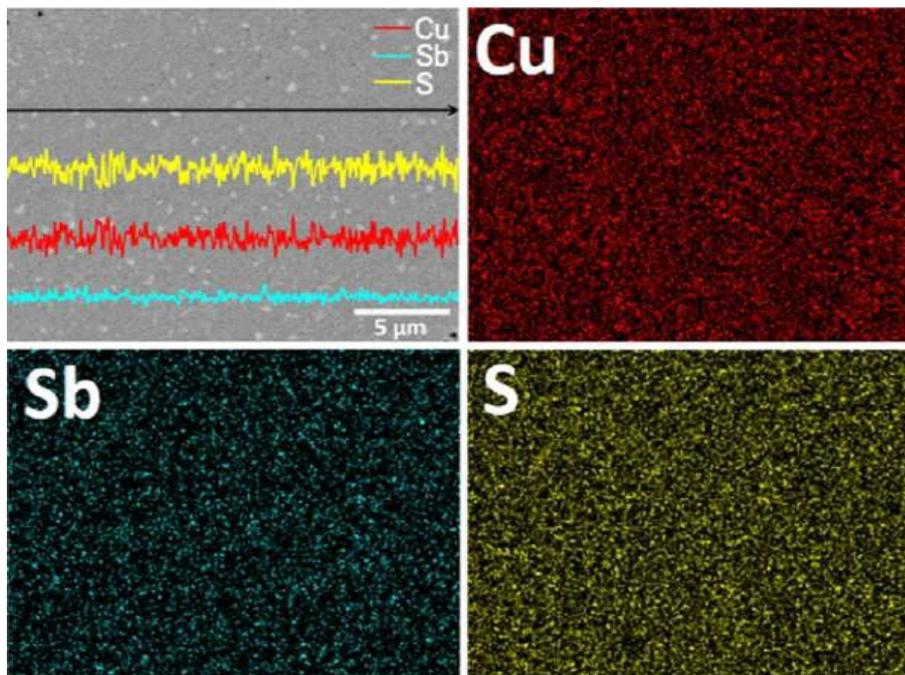
도면4



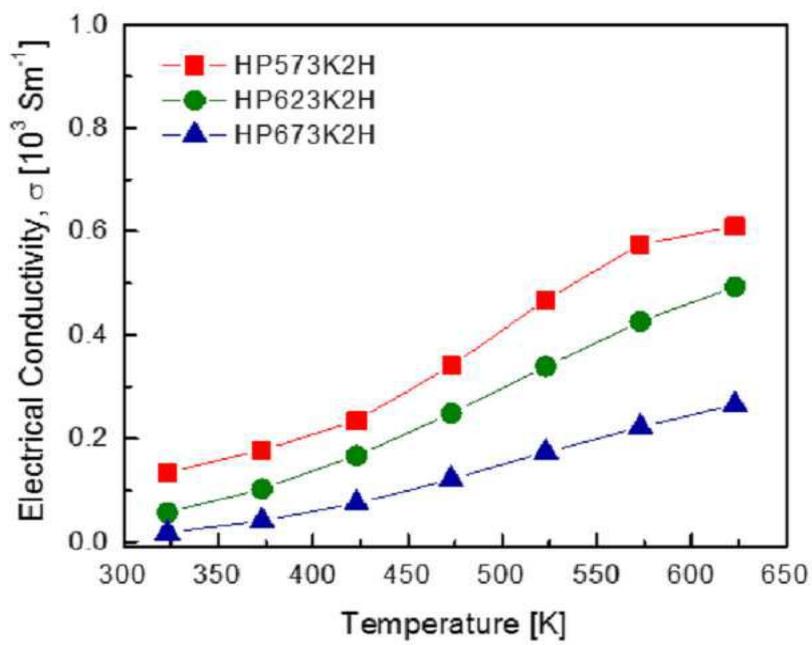
도면5



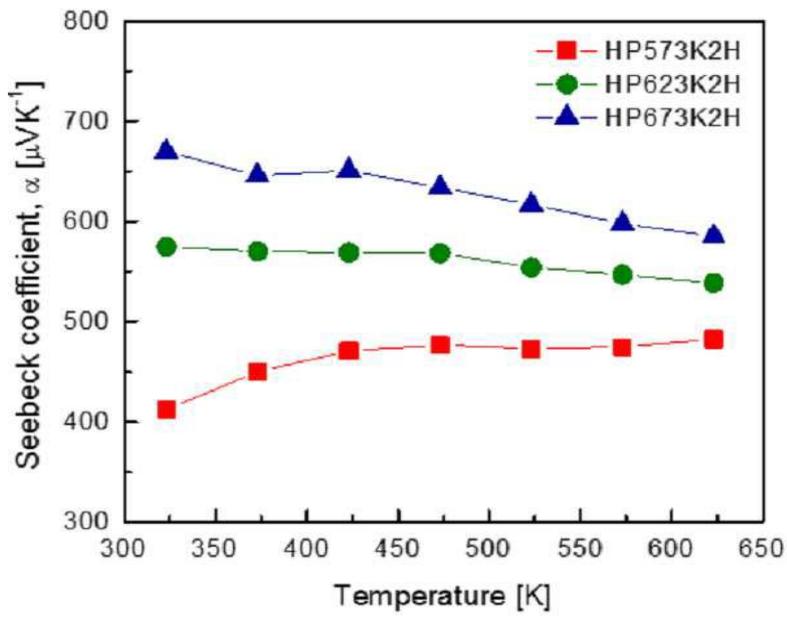
도면6



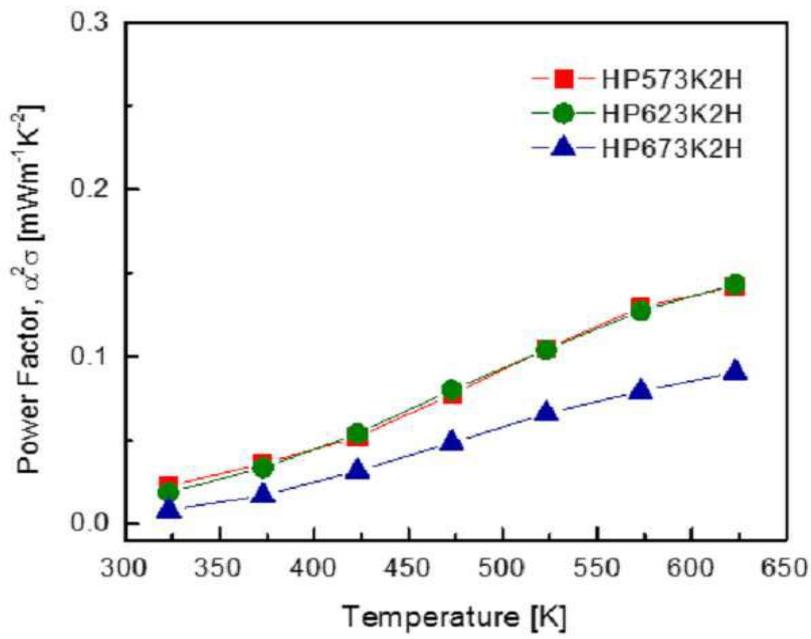
도면7



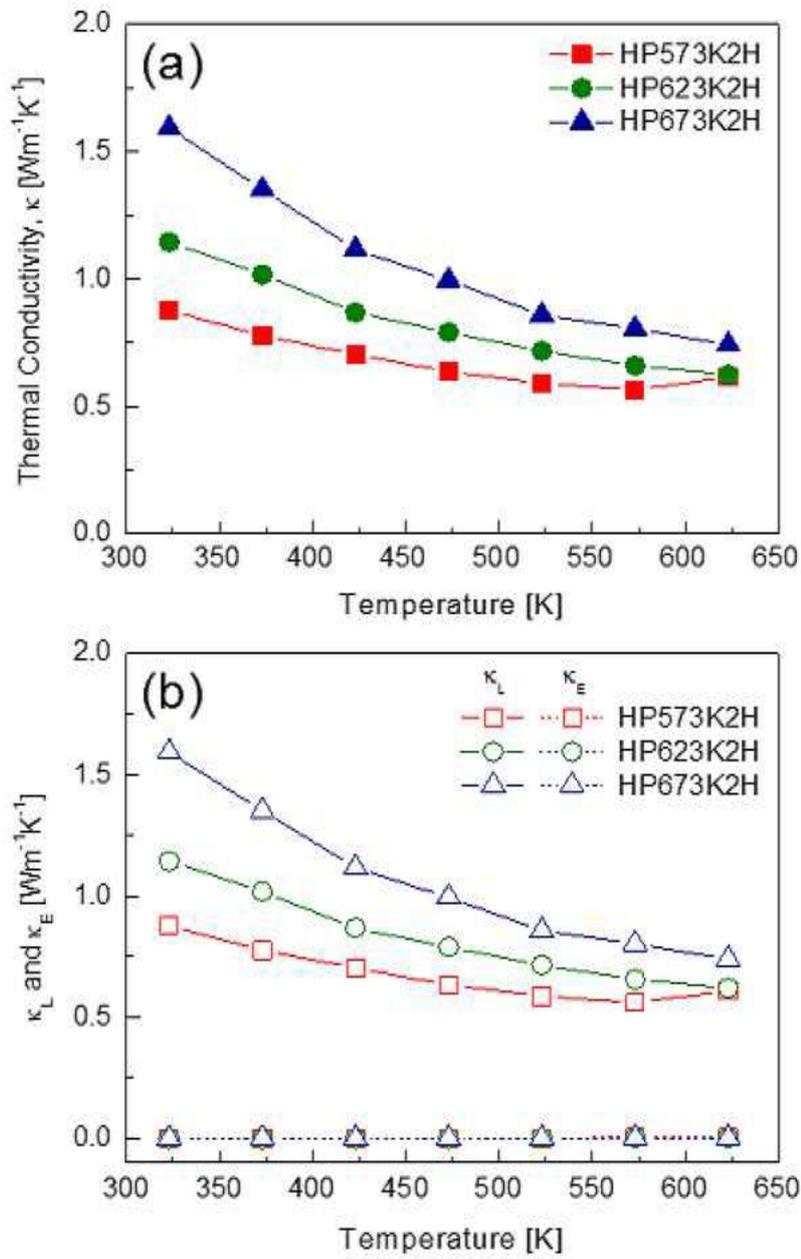
도면8



도면9



도면10



도면11

