



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월18일  
(11) 등록번호 10-2192671  
(24) 등록일자 2020년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B22F 3/15 (2006.01) B22F 9/04 (2006.01)  
G01N 23/207 (2018.01)  
(52) CPC특허분류  
B22F 3/15 (2013.01)  
B22F 9/04 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0160727  
(22) 출원일자 2019년12월05일  
심사청구일자 2019년12월05일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2000096162 A  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
한국교통대학교산학협력단  
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50  
(72) 발명자  
어순철  
서울특별시 송파구 가락로5길 13-3, 102호(석촌동, 동궁빌라)  
에이.케이.엠. 아쉬쿠즈만 샤윈  
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50 국원생활관 208호 (검단리, 한국교통대학교)  
(74) 대리인  
설인보, 배지현

전체 청구항 수 : 총 11 항

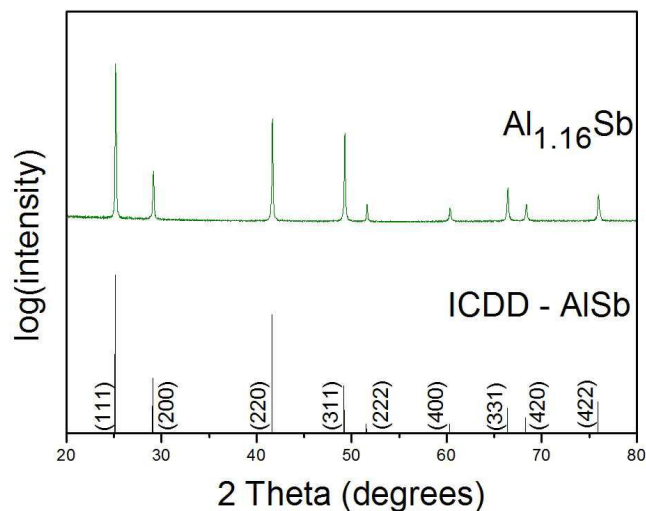
심사관 : 방현석

(54) 발명의 명칭 기계적 합금화와 진공 핫프레스를 이용한 단상의 벌크 AlSb 합성 방법

(57) 요약

본 발명에 따르면, 기계적 합금화와 진공 핫프레스의 공정을 이용하여, 단상의 벌크 AlSb의 성공적인 생산을 위한 새로운 합성 루트를 제시하는 것에 그 목적이 있다. 특히, 본 발명에 따라 제시된 새로운 합성 루트를 통해 제작된 단상의 벌크 AlSb가 가지는 열전 특성을 분석하고, 새롭게 합성된 단상의 벌크 AlSb가 가지는 고유한 열전 특성을 토대로, AlSb에 대한 열전 소재로의 활용 가능성을 제시하고 있다는 것에 의의가 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

**G01N 23/2076** (2013.01)  
*B22F 2009/043* (2013.01)  
*B22F 2201/20* (2013.01)  
*B22F 2203/11* (2013.01)  
*B22F 2203/13* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP08092603 A  
 JP56077301 A  
 Trans. Nonferrous Met. Soc. China 16,  
 pp.987-991(2006.06.20.)  
 J. of Materials Engineering and  
 Performance(2018), vol.27(11),  
 pp.6196-6205(2018.09.25.)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019R1A6C1010047
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초과학연구 역량강화사업
연구과제명	핵심연구지원센터 조성 지원 과제
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국교통대학교
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.02.29
공지예외적용	: 있음

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

알루미늄의 원자백분율과 안티몬의 원자백분율이 50:50인 것을 기준으로, 2 원자퍼센트 내지 8원자퍼센트의 알루미늄이 추가된 조성비의 알루미늄 분말과 안티몬 분말을 미리 설정된 임계 가공 시간 동안 기계적 합금화 (Mechanical Alloying)하여 AlSb 분말을 제작하는 단계; 및  
 상기 AlSb 분말을 진공 핫프레스에 의해 소결시키는 단계;  
 를 포함하는 벌크 AlSb 합성 방법.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,  
 상기 AlSb 분말을 제작하는 단계에서는, 진동밀 내에서 분말과 볼의 무게비를 1:10으로 유지한 채, 1080rpm 속도로 밀링 가공되는 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법.

#### 청구항 3

청구항 2에 있어서,  
 상기 임계 가공 시간은 6시간인 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,  
 상기 진공 핫프레스는 진공로 내에서 80MPa의 압력과 1073K 내지 1273K의 범위 내에서 설정된 온도로 4시간 내지 6시간 범위 내에서 설정된 시간 동안 실시되는 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,  
 상기 AlSb 분말을 미리 설정된 크기 이하로 분급하는 단계를 더 포함하고, 상기 진공 핫프레스에서는 분급된 AlSb 분말을 소결시키는 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,  
 상기 AlSb 분말을 제작하는 단계에서는, 공칭조성이  $Al_{1.16}Sb$ 가 되도록 초과 알루미늄 분말을 투입하여 AlSb 분말을 제작하는 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법.

#### 청구항 7

알루미늄의 원자백분율과 안티몬의 원자백분율이 50:50인 것을 기준으로, A 원자퍼센트(A는 상수)의 알루미늄이 추가된 조성비의 알루미늄 분말과 안티몬 분말을 미리 설정된 임계 가공 시간 동안 기계적 합금화(Mechanical Alloying)하여 AlSb 분말을 제작하고, X-선 회절 분석을 통해 안티몬 상에 대한 피크 유무를 검출하는 단계;

안티몬 상에 대한 피크가 검출되지 않을 때까지, 알루미늄의 조성을 A 원자퍼센트 만큼 추가시키면서 기계적 합금화에 의해 AlSb 분말을 제작하는 과정을 반복하는 단계;

안티몬 상에 대한 피크가 검출되지 않은 AlSb 분말을 진공 핫프레스에 의해 소결시키는 단계;

를 포함하는 벌크 AlSb 합성 방법.

### 청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 기계적 합금화는 진동밀 내에서 분말과 볼의 무게비를 1:10으로 유지한 채, 1080rpm 속도로 밀링 가공되는 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법.

### 청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 임계 가공 시간은 6시간인 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법.

### 청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 진공 핫프레스는 진공로 내에서 80MPa의 압력과 1073K 내지 1273K의 범위 내에서 설정된 온도로 4시간 내지 6시간 범위 내에서 설정된 시간 동안 실시되는 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법.

### 청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 AlSb 분말을 미리 설정된 크기 이하로 분급하는 단계를 더 포함하고, 상기 진공 핫프레스에서는 분급된 AlSb 분말을 소결시키는 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 안티몬화 알루미늄(AlSb)를 합성하기 위한 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 단상의 벌크 안티몬화 알루미늄(AlSb)의 합성 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] III-V족 반도체는 그 다양한 특성으로 인해 전자공학, 전력공학 및 열전기학의 분야에서 중요한 관심을 받고 있다. InSb, GaSb와 같은 안티몬계 화합물은 zinc-blende structure를 갖는 우수한 열전 재료로 입증되었다.

[0003] 한편, 안티몬화 알루미늄(AlSb)은 넓은 간접 밴드 갭을 갖는 III-V족 화합물 반도체이다. 알루미늄과 안티몬 모두는 지각 내에 풍부하고 친환경적인 물질로 알려져 있다.

[0004] 금속간 합금 화합물인 AlSb는 그것의 높은 밴드 갭 에너지로 알려져 있다. 이 화합물 반도체는 1.69eV 라는 큰

밴드 갭을 가지고 있으며, 밴드 갭의 속성은 간접적이다. 그 결과, 화합물 반도체 AlSb의 열전 특성에는 큰 관심을 두고 연구가 진행되고 있지 않다.

[0005] AlSb의 열전 특성을 연구함에 있어서 가장 큰 문제점은 단상의 벌크 합금의 합성이다. 알루미늄은 매우 반응성 있는 금속이고 공기중에서 빠르게 산화되어 산화 알루미늄을 형성한다. 반면, 안티몬은 높은 증기압을 가지고 어떤 물리적 형태로든 그것의 표면으로부터 탈출하려는 경향을 보인다. AlSb은 라인 화합물(line compound)로, 어떠한 화학양론의 변화가 합금 내에 잔여 원소들이 잔존하는 결과를 야기할 수 있으므로, 단상을 이루는 데 어려움이 있다. 이 때문에, 단상의 벌크 AlSb를 합성하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있으며, 단상의 AlSb를 합성하는 것은 벌크 머티리얼 시스템을 위해 극복해야 할 중요한 장애물이다.

[0006] 이러한 점에서, 기계적 합금화(MA)는 금속간 화합물을 합성하기 위해 과거에 사용되어 왔으나, 단상의 금속 화합물을 제조하는 측면에서는 많은 성공을 이루지 못하였다. Triches et al. (Structural instability and photoacoustic study of AlSb prepared by mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds 2010, 505, 762-767, 이하 '문헌 1')에서는 분쇄된 파우더들이 합성된 AlSb와 함께 잉여의 안티몬을 가짐을 보여주고 있다. 알루미늄은 매우 연성인 물질이고, 문헌 1의 기계적 합금화 방식에 따르면 볼밀의 용기(vial)과 볼(ball)들의 벽면에 알루미늄이 들러붙을 수 있으며, 이로 인해 용기(vial) 구성성분의 화학양론의 변화가 발생할 수 있기 때문이다.

[0007] 재료 시스템의 열전 특성은 열을 전기로 변환하기 위한 시스템의 효율이다. 미래에 많은 잠재적인 용처와 관련, 열전기 분야에서의 연구는 특정 공정들 동안 버려지는 거대 에너지량과 관련이 있다. 열전특성은 ZT로 불리는 무차원 성능지수(a dimensionless figure of merit)에 의해 측정되고 고려될 수 있다. ZT가 높은 값을 가지는 것은 더 나은 열전 특성을 가지는 것을 의미한다. ZT는 아래 수학적 식 1에 의해 정의될 수 있다.

**수학적 식 1**

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

[0009]

여기서, S는 제백 계수이고,  $\sigma$ 는 전기전도도이고, k는 열전도도이며, T는 절대온도이다.

[0010]

[0011] 열전 특성 개선을 위해 ZT 값을 증가시키는 것은 수학적 식 1로부터 보여지는 것 보다 훨씬 복잡하다. 제백 계수와 전기전도도 모두는 ZT에 직접적으로 비례하고, 재료의 캐리어 농도에 의해 서로 관련된다. 캐리어 농도가 높아짐에 따라 전기 전도도는 더 높아지는 반면, 제백 계수는 더 낮아진다. 그러므로, S와  $\sigma$  값의 최적치를 선정함으로써, 높은 ZT 값을 제공할 필요가 있다. 이러한 ZT 값의 최적화는 Power Factor라 부르는 아래 수식에 의해 결정될 수 있다.

[0011]

**수학적 식 2**

$$PF = S^2 \sigma$$

[0013]

[0015] 진성(Intrinsic) AlSb은 P-타입 도전성을 가지는 것으로 알려져 있다. 이전에, 몇몇 도펀트에 대한 연구들에서는 Be와 Si이 도핑된 AlSb는 p-타입 거동을 지속적으로 보이는 반면, Se와 Te이 도핑된 AlSb에서는 n-타입 전도 특성들을 나타내는 것으로 나타났다. 한편, 이전에는 벌크 Alsb의 합성은 물론, 합성된 벌크 AlSb에 대하여 ZT 또는 다른 어떤 열전 특성에 대하여 측정된 예는 없었다.

[0015]

**선행기술문헌**

**비특허문헌**

[0017] (비특허문헌 0001) 문헌 1: Triches et al. (Structural instability and photoacoustic study of AlSb prepared by mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds 2010, 505, 762-767)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0018] 본 발명에 따르면, 기계적 합금화와 진공 핫프레스의 공정을 이용하여, 단상의 벌크 AlSb의 성공적인 생산을 위한 새로운 합성 루트를 제시하는 것에 그 목적이 있다.
- [0019] 또한, 본 발명에 따르면, 분말 야금 공정을 통해 단상의 벌크 AlSb를 제작함으로써, 멜팅을 이용한 공정 대비 개선된 전기전도성을 부여할 수 있는 효과가 있다.
- [0020] 특히, 본 발명에 따라 제시된 새로운 합성 루트를 통해 제작된 단상의 벌크 AlSb가 가지는 열전 특성을 분석하고, 새롭게 합성된 단상의 벌크 AlSb가 가지는 고유한 열전 특성을 토대로, AlSb에 대한 열전 소재로의 활용 가능성을 제시하고 있다는 것에 의의가 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0022] 본 발명의 바람직한 구현예에서는, 알루미늄의 원자백분율과 안티몬의 원자백분율이 50:50인 것을 기준으로, 2원자퍼센트 내지 8원자퍼센트의 알루미늄을 추가된 조성비의 알루미늄 분말과 안티몬 분말을 미리 설정된 임계 가공 시간 동안 기계적 합금화(Mechanical Alloying)하여 AlSb 분말을 제작하는 단계; 및 상기 AlSb 분말을 진공 핫프레스에 의해 소결시키는 단계;를 포함하는 벌크 AlSb 합성 방법을 제공한다.
- [0023] 또한, 상기 AlSb 분말을 제작하는 단계에서는, 진동 밀 내에서 분말과 볼의 무게비를 1:10으로 유지한 채, 1080rpm 속도로 밀링 가공되는 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법을 제공한다.
- [0024] 또한, 상기 임계 가공 시간은 6시간인 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법을 제공한다.
- [0025] 또한, 상기 진공 핫프레스는 진공로 내에서 80MPa의 압력과 1073K 내지 1273K의 범위 내에서 설정된 온도로 4시간 내지 6시간 범위 내에서 설정된 시간 동안 실시되는 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법을 제공한다.
- [0026] 또한, 상기 AlSb 분말을 미리 설정된 크기 이하로 분급하는 단계를 더 포함하고, 상기 진공 핫프레스에서는 분급된 AlSb 분말을 소결시키는 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법을 제공한다.
- [0027] 또한, 상기 AlSb 분말을 제작하는 단계에서는, 공칭조성이  $Al_{1.16}Sb$ 가 되도록 초과 알루미늄 분말을 투입하여 AlSb 분말을 제작하는 것을 특징으로 하는 벌크 AlSb 합성 방법을 제공한다.
- [0028] 또한, 알루미늄의 원자백분율과 안티몬의 원자백분율이 50:50인 것을 기준으로, A 원자퍼센트(A는 상수)의 알루미늄이 추가된 조성비의 알루미늄 분말과 안티몬 분말을 미리 설정된 임계 가공 시간 동안 기계적 합금화(Mechanical Alloying)하여 AlSb 분말을 제작하고, X-회절 분석을 통해 안티몬 상에 대한 피크 유무를 검출하는 단계; 안티몬 상에 대한 피크가 검출되지 않을 때까지, 알루미늄의 조성을 A 원자퍼센트 만큼 추가시키면서 기계적 합금화에 의해 AlSb 분말을 제작하는 과정을 반복하는 단계; 및 안티몬 상에 대한 피크가 검출되지 않은 AlSb 분말을 진공 핫프레스에 의해 소결시키는 단계;를 포함하는 벌크 AlSb 합성 방법을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0030] 본 발명에 따르면, 기계적 합금화와 진공 핫프레스 공정을 통해 효과적으로 단상의 벌크 AlSb를 합성할 수 있으므로, 제조 공정이 단순하고 저렴한 비용으로 단상의 벌크 AlSb를 합성할 수 있는 효과가 있다.
- [0031] 또한, 본 발명에 따르면, 제어된 멜팅(melting) 공정을 통해 제작된 벌크 AlSb에 비하여, 개선된 전기 전도성을 포함한 차별화된 열전 성능을 가짐을 규명함으로써, 도핑 또는 복합재료화 등 추가적인 합금화를 통해 열전재료로의 활용 가능성을 크게 높일 수 있다는 점에 또 다른 장점이 있다.
- [0032] 또한, 본 발명에 따라 제작된 단상의 벌크 AlSb는 다른 열전 재료와 대비할 때 화합물의 구성 성분들이 매우 저렴하므로, 양산 시 경제성을 확보할 수 있는 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0034] 도 1은 볼밀에 의해 가공된 분말의 밀링 가공 시간 별 XRD 데이터이고,
- 도 2는 볼밀에 의해 가공된 분말의 공칭조성 별 XRD 데이터이고,

도 3은 진공 핫프레스 처리 이후 각 샘플들의 XRD 데이터이고,  
 도 4는 도 3의 데이터 중,  $Al_{1.16}Sb$  조성을 갖는 샘플에 대한 XRD 데이터를 로그 스케일로 표시한 것이고,  
 도 5a는 밀링 가공 후 진공 핫프레스 처리한 샘플에 대한 SEM 이미지이고,  
 도 5b는 도 5a의 SEM 이미지 중 일부를 5000배 확대한 이미지이고,  
 도 5c는 도 5a의 SEM 이미지 중 일부를 10000배 확대한 이미지이고,  
 도 6a는  $AlSb_{1.04}$ ,  $Al_{1.04}Sb$ ,  $Al_{1.12}Sb$  의 조성을 갖는 샘플들에 대한 온도와 제백계수와의 관계를 도시한 것이고,  
 도 6b는 동일 샘플들에 대한 온도와 전기전도도와의 관계를 도시한 것이고,  
 도 6c는 동일 샘플들에 대한 온도와 열전도도와의 관계를 도시한 것이고,  
 도 6d는 동일 샘플들에 대한 온도와 열전성능지수(ZT)와의 관계를 도시한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0035] 이하에서는 본 발명을 설명하기 위한 다양한 실시예들이 첨부된 도면을 참조하여 기재된다. 아래의 실시예들은 본 발명을 설명하기 위한 제시된 것들일 뿐, 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 의도로 제시된 것은 아니다. 따라서, 본 발명은 이하에서 제시된 실시예 및 관련 용어들은 그것들의 다양한 변경, 균등물, 및/또는 대체물을 포함하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0036] 본 발명은 기본적으로, 화합물 반도체인  $AlSb$ 의 다양한 적용 가능성, 특히 열전재료로서의 활용 가능성을 검토하고, 개선된 열전 특성을 갖는 단상의 벌크  $AlSb$ 를 합성하는 방법을 제공한다.
- [0037] 알려진 것처럼,  $AlSb$ 는 라인 화합물(line compound)로서, 단상 벌크  $AlSb$ 를 합성하는 것은 항상 커다란 도전임이 입증되어왔다. 특히, 분말 야금에 의해 단상 벌크  $AlSb$ 를 합성하는 예는 아직 보고된 바가 없다. 이와 관련, 본 발명에서는 기계적 합금과 진공 핫프레스를 이용하여 단상의 벌크  $AlSb$ 를 성공적으로 생산할 수 있는 새로운 합성 루트를 제시한다.
- [0038] 본 명세서에서는 본 발명에 따른 분말 야금 공정을 통해 합성된 단상의 벌크  $AlSb$ 의 존재를 XRD 데이터 및 SEM 이미지를 평가하여 확인하고, 합성된 단상의 벌크  $AlSb$ 가 고유하고 차별화된 열전특성을 가짐을 보여준다. 특히, 아래 시험 결과를 토대로, 합성된 진성 반도체는 적절한 제백 계수와 높은 전기전도도를 포함한 차별화된 열전 특성을 가짐이 확인될 것이다.
- [0039] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 단상의 벌크  $AlSb$  합성 방법을 상세히 설명한다.
- [0041] [비교예 1]
- [0042] 알루미늄 분말(99.9% 순도, 평균입경  $45\mu m$ )과 안티몬 분말(99.9% 순도, 평균입경  $45\mu m$ )을 아르곤 가스의 불활성 분위기의 글로브 박스 내에 준비시킨 다음, 알루미늄( $Al$ ) 및 안티몬( $Sb$ ) 분말들을 고 에너지 진동 밀(HEVM; KMTech TMM-70, Korea)에서 1080 rpm의 속도로 가공하였다. 밀링 가공은 지르코니아 용기 내에서 지르코니아 볼들을 사용하여 실시되었으며, 이 때 분말과 볼의 무게 비는 1:10으로 유지하였다. 밀링 가공된 분말들은 325mesh 이하로 분급될 수 있도록 325-메시 채(sieve)를 사용하여 걸러진 다음, 진공 내에서 고온 프레스된다. 진공 핫 프레스(VHP) 공정은 4시간 동안 1073K로 실시되었으며, 진공 핫프레스에 의한 분말의 소결 과정 동안 압력은 80 MPa로 유지되었다. 진공 핫프레스의 압력 조건은 그라파이트 다이의 최대 허용압력에 따라 설정된 것이며, 온도 조건은 1073K 내지 1273K 범위에서 제어할 수 있다. 진공 핫프레스 공정 시간은 4시간 내지 6시간 정도가 바람직하며, 열간압축 시간이 길어질 경우, 효과에 비해 공정비용이 과다해지므로 진공 핫프레스 시간을 6시간 이하로 설정하는 것이 바람직하며, 본 비교예에서는 4시간으로 설정하였다. 이 공정에서는 10mm 직경의 BN이 코팅된 그라파이트 다이가 진공로로 사용되었다.
- [0044] [실험예 1]
- [0045] 위 실시예에 따라 합성된  $AlSb$ 의 평가를 위해 아래와 같은 실험을 진행하였다.
- [0046] 비교예 1을 통해 제작된 샘플에 대하여 기계적 합금과 진공 핫프레스 처리된 분말들은 X-선 회절기(XRD; BRUKER AXS Advance D-8, Germany)의  $Cu-K\alpha$  (파장: 0.154nm)의 X-선을 사용하여 측정 각도( $2\theta$ )에 따른 회절법의 강도



를 측정함으로써 상변태를 분석하였다.

- [0047] 한편, 본 실험을 위한 샘플을 준비함에 있어서, 위 비교예 1에서의 밀링 가공 시간을 달리한 5개의 샘플을 제작하여, 각각에 대한 X-선 회절 분석을 실시하였다. 즉, 위 비교예 1에 있어서, 고에너지 진동 밀에 의한 분말의 가공 시간을 2시간으로부터 10시간 까지 2 시간 단위로 늘려가면서 가공시간이 각각 2시간, 4시간, 6시간, 8시간 또는 10시간인 5개의 샘플들을 제작하였으며, 이에 따라 제작된 5개 샘플들에 대하여 측정된 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0049] 위 실험에 1에 따른 도 1의 결과를 분석하면, 2시간의 볼밀이 수행된 이후, AISb 상들이 형성되기 시작하고, 6시간 가공시에는 AISb 상들이 지배적인 것으로 나타난다. 한편, 10시간의 가공 후에는, AISb 상에 대한 피크들이 감소하고, Sb 상에 대한 피크들이 다시 지배적이게 된다. 이것은 고주파수 진동 밀에 의해 상대적으로 긴 시간동안 가공이 이루어질 경우, AISb은 그것의 기초 구성성분으로 분해될 수 있다는 점을 의미한다. 앞서 연구 결과들에서 확인할 수 있듯이, 가공 시간을 늘리더라도, 고에너지 진동 밀을 사용하여 합성될 수 있는 화합물의 입자 사이즈에 대한 한계가 정해지는 것은 아니며, 위 실험에 1에 근거할 때, 단상의 AISb을 형성하기 위한 임계 가공 시간이 결정될 수 있음을 의미한다. 실험에 1에 따르면, 분말과 볼의 무게비가 1:10이며, 진동밀이 1080 rpm으로 구동할 때, AISb 상은 6시간의 밀링 가공 수행 시 가장 지배적인 것으로 나타나므로, 임계 가공 시간은 6시간으로 결정된다. 이러한 임계 가공 시간은 진동밀의 구동 조건에 종속적일 수 있으나, 이러한 AISb가 지배적이었다가 Sb가 지배적이게 되는 경향성은 구동 조건을 달리한 실험예들에서도 동일하게 관찰된다. 이러한 경향성은 진동 밀에 의한 가공 시간이 길어질수록 기초 구성성분으로 분해가 이루어지고, 이 때 알루미늄(AI) 분말들의 높은 연성으로 인해 알루미늄(AI) 분말들이 용기와 볼의 벽면에 들러 붙으면서 초과 안티몬(Sb) 분말들이 지배적으로 나타날 수 있다는 점에 기인한다.
- [0050] 따라서, 본 발명의 바람직한 구현예에 따른 단상의 벌크 AISb 합성 방법에서는 AISb 상이 지배적으로 나타나는 임계 가공 시간을 미리 설정하고, 설정된 임계 가공 시간 동안 분말의 분쇄 가공을 실시하는 것을 특징으로 한다.
- [0051] 한편, 진공 핫프레스(VHP) 공정은 분말 배향(powder orientations)들로 인해 더 작은 피크들을 제한함으로써 XRD의 검출 한계를 크게 증가시킨다. 게다가, 열전기적 특성에 대한 측정 시, 그리고 열전기적인 특성을 이용한 잠재적인 응용례에서는 벌크로 치밀화된 샘플들이 요구된다. 이와 관련, 비교예 1에서도 밀링 가공된 분말들을 진공 핫 프레스 처리하여 소결시키는 과정을 수행하였다.
- [0052] 앞서 설명하였듯이, AISb는 AI-Sb의 상 다이어그램으로부터 50:50 화학량론비인 경우에만 단상 AISb로 존재하는 라인 화합물이다. 따라서, 어떤 원소에 대한 조금의 잉여분이라도 화학량론의 불균형을 야기할 수 있고, 단상으로 존재하지 않게 된다. 특히, 알루미늄 분말들의 높은 연성으로 인해, 볼 밀링을 사용한 AISb 합성 과정에서, 밀링 동안, 알루미늄 분말들은 볼과 용기의 벽면에 들러 붙는 경향이 있으며, 이것이 알루미늄(AI)의 결핍을 야기한다. 그러므로, 도 1에서와 같이 XRD 패턴들은 기재(matrix) 내에 존재하는 초과 안티몬(Sb)에 대한 피크들을 포함하게 된다.
- [0053] AISb 기재 내에 존재하는 초과 안티몬을 보상하기 위해, 본 발명에서는 초과 알루미늄을 추가하여 분말의 조성을 조정한 다음, 기계적 합금화를 수행하도록 구성하는 것에 또 다른 특징이 있다.
- [0054] 아래의 실시예들은 초과 알루미늄이 추가된 예에 대한 것이며, AISb 상들이 해당 스테이지에서 가장 지배적일 수 있도록 밀링 가공 시간을 6시간(임계 가공 시간)으로 설정하였으며, 임계 가공 시간 동안 가공된 샘플들에 대해 진공 핫프레스 공정을 실시하였다.

**실시예 1**

- [0056] 알루미늄 분말(99.9% 순도, 평균입경 45 $\mu$ m)과 안티몬 분말(99.9% 순도, 평균입경 45 $\mu$ m)을 Al<sub>1.04</sub>Sb의 공칭조성이 되도록(알루미늄의 원자백분율과 안티몬의 원자백분율이 50:50인 것을 기준으로, 2 원자퍼센트의 알루미늄이 추가) 준비하고, 아르곤 가스의 불활성 분위기의 글로브 박스 내에서 알루미늄(AI) 및 안티몬(Sb) 분말들을 고 에너지 진동 밀(high energy vibratory mill(HEVM); KMTech TMM-70, Korea)에서 1080 rpm의 속도로 6시간 동안 가공하였다.
- [0057] 밀링 가공은 지르코니아 용기 내에서 지르코니아 볼들을 사용하여 실시되었으며, 이 때 분말과 볼의 무게 비는 1:10으로 유지하였다. 밀링 가공된 분말들은 325mesh 이하로 분급될 수 있도록 325-메시 체(sieve)를 사용하여 걸러진 다음, 진공 내에서 고온 프레스 처리하였다. 진공 핫 프레스(VHP) 공정은 4시간 동안 1073K로 실시되었



으며, 진공 핫프레스에 의한 분말의 소결 과정 동안 압력은 80 MPa로 유지되었다. 진공 핫프레스의 압력 조건은 그라파이트 다이의 최대 허용압력에 따라 설정된 것이며, 온도 조건은 1073K 내지 1273K 범위에서 제어할 수 있다. 진공 핫프레스 공정 시간은 4시간 내지 6시간 정도가 바람직하며, 열간압축 시간이 길어질 경우, 효과에 비해 공정비용이 과다해지므로 진공 핫프레스 시간을 6시간 이하로 설정하는 것이 바람직하며, 본 실시예 1에서는 4시간으로 설정하였다. 이 공정에서는 10mm 직경의 BN이 코팅된 그라파이트 다이가 진공로로 사용되었다.

**실시예 2**

[0059] 알루미늄 분말(99.9% 순도, 평균입경 45 $\mu$ m)과 안티몬 분말(99.9% 순도, 평균입경 45 $\mu$ m)을 Al<sub>1.08</sub>Sb의 공칭조성이 되도록(알루미늄의 원자백분율과 안티몬의 원자백분율이 50:50인 것을 기준으로, 4 원자퍼센트의 알루미늄이 추가) 준비하고, 상기 실시예 1과 동일한 공정을 진행하였다.

**실시예 3**

[0061] 알루미늄 분말(99.9% 순도, 평균입경 45 $\mu$ m)과 안티몬 분말(99.9% 순도, 평균입경 45 $\mu$ m)을 Al<sub>1.12</sub>Sb의 공칭조성이 되도록(알루미늄의 원자백분율과 안티몬의 원자백분율이 50:50인 것을 기준으로, 6 원자퍼센트의 알루미늄이 추가) 준비하고, 상기 실시예 1과 동일한 공정을 진행하였다.

**실시예 4**

[0063] 알루미늄 분말(99.9% 순도, 평균입경 45 $\mu$ m)과 안티몬 분말(99.9% 순도, 평균입경 45 $\mu$ m)을 Al<sub>1.16</sub>Sb의 공칭조성이 되도록(알루미늄의 원자백분율과 안티몬의 원자백분율이 50:50인 것을 기준으로, 8 원자퍼센트의 알루미늄이 추가) 준비하고, 상기 실시예 1과 동일한 공정을 진행하였다.

[0065] [비교예 2]

[0066] 알루미늄 분말(99.9% 순도, 평균입경 45 $\mu$ m)과 안티몬 분말(99.9% 순도, 평균입경 45 $\mu$ m)을 AlSb<sub>1.04</sub>의 공칭조성이 되도록(알루미늄의 원자백분율과 안티몬의 원자백분율이 50:50인 것을 기준으로, 2 원자퍼센트의 안티몬이 추가) 준비하고, 상기 실시예 1과 동일한 공정을 진행하였다.

[0068] [실험예 2]

[0069] 비교예 1(6시간 밀링 가공 실시), 비교예 2 및 실시예 1 내지 4의 샘플에 있어서, 진공 핫프레스 처리되기 전 가공된 분말들의 상을 X선 회절 실험을 진행하였으며, 측정 결과는 도 2에 나타내었다.

[0071] [실험예 3]

[0072] 단상의 AlSb의 합성 여부를 확인하기 위해, 합성된 샘플에 대한 X-선 회절 분석 및 SEM 이미지를 통한 표면 모폴로지 분석을 진행하였다.

[0073] 비교예 1(6시간 밀링 가공 실시), 비교예 2 및 실시예 1 내지 4의 샘플에 있어서, 최종적으로 진공 핫프레스까지 완료된 각 샘플들에 대하여 X선 회절 실험을 진행하였으며, 결과는 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0074] 또한, 주사전자현미경(SEM; Quanta-400, Netherlands)를 이용하여, 합성된 AlSb 샘플의 표면 모폴로지를 분석하였으며, 분석 결과는 도 5a 내지 도 5c에 나타내었다.

[0076] 위 실험예 2, 3과 관련, 도 2에서는 서로 다른 공칭조성(nominal composition)으로 밀링 가공된 분말들의 상 변이를 보여주는 반면, 도 3에서는 진공 핫프레스(VHP) 이후 XRD를 통해 발견된 상들을 보여주고 있다.

[0077] 도 2에서와 같이, AlSb의 50:50 조성비에서는 초과 안티몬의 많은 피크들이 나타나는 바, 알루미늄의 결핍이 발생하였음을 알 수 있다. 앞서 설명하였듯이, 알루미늄 분말들은 면심 입방 구조(face-centered cubic structure)를 가지며, 매우 연성이기 때문에 알루미늄 분말들은 용기의 벽면과 볼들에 달라붙게 되고, 이것이 Al의 결손을 야기한다.

[0078] 이를 보상하기 위해, 실시예 1에서는 2% 초과 Al이 추가되었으며, Sb 피크가 감소되었음을 확인할 수 있다. 이러한 경향은 진공 핫프레스 처리한 샘플에 대한 XRD 데이터(도 3 참조)에서도 동일하게 확인된다.

[0079] 실시예 2 내지 4에서와 같이, Al 추가량을 2%씩 늘려가면서, 8%까지 Al 초과량을 증가시키에 따라 Sb 피크는 점진적으로 감소한다.

- [0080] 특히, Al<sub>1.16</sub>Sb의 공칭조성에서, 가공된 분말들은 도 2에서와 같이 Al의 작은 피크들을 보이며, 알루미늄 손실에 대한 보상이 이루어졌음을 나타낸다. 후속 핫프레스 공정을 통해 합금화를 완료하게 되면, 도 3에서와 같이 잉여의 Al, Sb의 흔적 없이 단상의 AlSb를 제공함을 확인할 수 있다.
- [0081] 도 4는 로그 스케일의 강도로 표시된 Al<sub>1.16</sub>Sb의 공칭조성의 XRD 데이터를 보여준다. 로그 스케일은 작은 피크들은 더 크게, 큰 피크들은 더 작게 만들어서, 도 3에서 잘 보이지 않던 2차 상 피크들을 더 쉽게 식별할 수 있도록 만들어준다.
- [0082] 도 4에서는 2θ=28.690°에서의 안티몬 1차 피크가 보여지지 않고, 따라서 단상의 AlSb이 합성되었음을 확인할 수 있다.
- [0083] 벌크 AlSb를 합성함에 있어서, 위 실시예 1 내지 4 중 어느 하나를 선택적으로 진행할 수도 있으나, 완전히 단상인 벌크 AlSb를 합성하기 위해 기계적 합금화 및 합금화된 분말에 대한 X-선 회절 분석 과정을 반복할 수 있다. 즉, 알루미늄의 원자백분율과 안티몬의 원자백분율이 50:50인 것을 기준으로, A 원자퍼센트(A는 상수)의 알루미늄이 추가된 조성비의 알루미늄 분말과 안티몬 분말을 미리 설정된 임계 가공 시간 동안 기계적 합금화(Mechanical Alloying)하여 AlSb 분말을 제작하고, X-선 회절 분석을 통해 안티몬 상에 대한 피크 유무를 검출하는 과정을 실시하되, 알루미늄의 조성을 A 원자퍼센트 만큼 추가시키면서 이 과정을 안티몬 상에 대한 피크가 검출되지 않을 때까지 반복한다. 이후, 안티몬 상에 대한 피크가 검출되지 않은 AlSb 분말을 진공 핫프레스에 의해 소결시켜 단상의 벌크 AlSb를 합성하게 된다.
- [0084] 도 5a에서는 실시예 4에 따라 합성된 샘플의 SEM 이미지로, SEM에 의해 관찰되는 미세구조에서는 구형에 가까운 형상의 입자들이 확인된다. 단일 입자들은 약 300nm의 크기를 가지는 것으로 확인되지만, 대부분 분말들은 덩어리 상태로 발견된다. 입자 알갱이들은 0.3 μm~ 5μm 범위 내의 중간 크기로 관찰된다. 진공 핫프레스(VHP) 이후, 도 5(b)의 벽개면은 이전 입자들이 결정립계로 형성됨을 보여준다. 도 5b에 동글게 표시되어 있듯이, 진공 핫프레스(VHP) 처리된 샘플들에서는 라멜라 적층 패턴이 보여진다. 도 5c는 더 높은 배율로 확대된 샘플에 대한 것으로, 도 5c에서는 여러 다른 위치들에서 라멜라 적층 패턴들을 명확하게 확인할 수 있는 표면 모폴로지를 보여 주며, 이 때 상대 밀도는 92%~98% 범위 내로 확인된다. 이러한 파단면은 첨가연석형구조(zinc-blende structure)를 갖는 벌크 상 합금들에서 전형적으로 보여지는 라멜라 적층을 분명하게 보여준다.
- [0086] [실험예 4]
- [0087] 4-프로브 방식으로 동작하는 ZEM-3(ULVAC-RIKO, Japan)에 의해, 300-973 K 범위에 걸쳐 합성된 AlSb 샘플들(공칭조성 AlSb<sub>1.04</sub>, Al<sub>1.04</sub>Sb, Al<sub>1.12</sub>Sb에 따라 합성된 샘플들)에 대한 제백 계수와 전기전도도를 측정하였으며, 측정 결과는 도 6a 및 도 6b에 나타내었다. 또한, TC-9000H (ULVAC-RIKO, Japan)를 사용하여 레이저 플래쉬 방법에 의해 AlSb 샘플의 열확산도(Thermal diffusivity)를 측정하였으며, 측정 결과는 도 6c에 나타내었다.
- [0089] 상대적으로 큰 AlSb의 간접전이 에너지갭과 낮은 캐리어 농도 때문에, 단상 AlSb의 전기 저항은 꽤 크다. 그러므로, 열전기적 특성을 측정하는 시스템에서는 σ와 S를 측정하는데 필요한 전압 vs 전류 선도를 설정할 수 없다. 따라서, 본 발명에 따라 제작된 단상 AlSb의 열전기적 특성은 정확하게 결정되기 어렵다. 한편, 미소량의 초과 Sb가 존재하는 경우 전기 전도도가 증가하게 되는데, 이러한 Sb-리치 샘플들에서는 열전기적 특성에 대한 측정은 가능하다. 2 원자% 초과 안티몬, 2 원자% 초과 알루미늄, 및 6 원자% 초과 알루미늄이 각각 추가된 샘플들에서 측정된 열전기적 특성에 대한 결과는 그림 6(a) 및 그림 6(b)에 각각 도시된다. 그림 6(a) 및 그림 6(b)에서 도시된 것처럼, 제백 계수(S)는 공칭조성에서 알루미늄 함량이 증가할수록 증가하는 반면, 전기 전도도(σ)는 알루미늄 함량이 증가함에 따라 감소한다. 이것은 Sb-하이 리치 샘플 내 더 높은 캐리어 농도에서, 제백 계수(S) 값은 가장 낮고, 전기 전도도(σ) 값은 가장 높게 캐리어 농도를 튜닝하는 것에 부합한다. 도 6(b)에 도시되어 있듯이, 샘플들의 전기 전도도는 특정 온도까지 금속성 거동을 보이다가, 이후 반도체성 거동을 보인다. 이러한 반도체 재료들과 같은 거동은 Sb-하이 리치 상들의 존재 때문일 수 있다. 금속성 거동은 2% 초과 Sb 리치 샘플에서 가장 두드러지고, 알루미늄(Al) 함량이 증가됨에 따라 감소한다. 아울러, 금속에서 반도체 거동으로 전환되는 임계 온도 또한 알루미늄(Al) 함량이 증가됨에 따라 750K에서 550K로 떨어짐으로써, 이러한 가설을 확인해준다.
- [0090] 본 건 출원인에 의해 출원된 대한민국 특허출원 제10-2019-0084911호(이하, '문헌 2')에서는 용융 후 진공 핫프레스 처리된 AlSb의 열전특성을 측정된 결과를 제시하고 있다. 위 문헌 2에 제시된 결과를 참조하면, 용융 후 진공 핫프레스 처리된 AlSb의 제백 계수는 350 μV K<sup>-1</sup> 범위 내에 존재하는 반면, 전기 전도도는 8 Scm<sup>-1</sup> 보다 더

작은 것으로 확인된다. 이는 본 발명에서 측정된 결과와 상당한 차이를 보이는 것으로, 특히 도 6b에 나타나듯이, 본 발명에 따라 합성된 샘플들은 문헌 2의 샘플들에 비하여 크게 개선된 전기 전도도를 가짐이 확인된다. 비록 합성의 실험 방법에 따라 크게 가변되는 값이기는 하나,  $\sigma$  와 S 사이 관계의 경향은 캐리어 농도의 함수로써 동일하게 취급될 수 있으며, 따라서 캐리어 농도가 AlSb의 열전기적 특성을 좌우하는 것을 의미한다. 전기 전도도가 크게 증가하는 것은, Sb-하이 리치 샘플에서, 전하 운반체 원자들 사이의 상호 연결들이 침투이론(percolation theory)에 따라 더 개선되기 때문으로 볼 수 있다. 기계적 합금화는 캐스팅에 비해 전하 캐리어들의 더 고른 분배를 제공하므로, 효과적으로 전기 전도도를 크게 개선한다. 따라서, 전기 전도도의 증가는 더 높은 캐리어 농도와 상당한 수준의 제백계수 하락을 의미한다.

[0091] 도 6c는 AlSb의 첨가연석형구조(zinc-blende structure) 내에서 전체 열전도도를 표시하고 있다. 전체 열 전도도는 전자 열전도도(electronic thermal conductivity)와 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)의 합으로 간주될 수 있다. 비데만-프란츠 법칙(Weidemann-Frantz law)를 이용하여 계산된 열 전도도의 전기적 기여는 본 발명에 따라 합성된 화합물에서 매우 낮은 것으로 확인되었다. 결과적으로, 본 발명에 따라 합성된 화합물에서의 전체 열 전도도는 대체로 격자 열전도도로 구성된다고 볼 수 있다. 이점은 도 6c에서, 모든 샘플에 대한 온도가 증가함에 따라 열 전도도가 감소하는 것으로부터 확인할 수 있다. 이것은 300K ~ 900K의 온도범위 내의 반도체 물질에서 전형적으로 보여지는 음향 포논 산란 메커니즘과 일치한다. 아울러, 단상의 AlSb로부터, 안티몬(Sb) 함량을 증가시켜 Sb-하이 리치 AlSb가 됨에 따라 열 전도도는 감소한다. 이것은 Al 사이트에서의 다량의 공공들(vacancies)의 존재 때문에 발생하는 것일 수 있으며, 따라서 뒤틀림 메커니즘에 큰 영향을 미친다. 이는 공공들이 더 큰 격자 변형으로 인해 포논의 점-결합 분산이 증가할 수 있다는 점에서 확인될 수 있다. 첨가연석형구조(zinc-blende structure)는, 순수 실리콘에서 보여지듯이, 전형적으로 더 높은 열전도도를 보인다.

[0092] 도 6d에서는 앞서의 샘플들에 대하여 온도와 열전 성능 지수(ZT)와의 관계를 도시하고 있다. 6d에 도시된 열전 성능 지수(thermoelectric figure of merit)는 AlSb 열전기적 응용례의 관점에서 극히 낮다. 이러한 낮은 ZT 값은 상대적으로 낮은 제백 계수, 낮은 전기 전도도 및 높은 열전도도로 드러난다. 낮은 제백 계수와 전기전도도는 큰 간접전이 에너지갭 때문으로 보여지고, 높은 열전도도는 견고한(rigid) 첨가연석형구조(zinc-blende structure)와 래틀링(rattling)과 같이 효과적으로 포논들을 산란시키기 위한 메커니즘이 없는 것에 기인하는 것으로 보인다. 적절한 성분들(예를 들어 인듐)을 도핑함에 따라 효과적으로 캐리어 농도를 조정하는 경우, 열전 성능지수는 증가될 수 있을 것으로 예상된다. 열 전도도는 적절한 원소들을 사용하여 구조적 지오메트리를 변경함에 따라, 또는 음향 포논을 매우 효과적으로 산란시킬 수 있는 소형화된 나노입자들을 갖는 화합물의 형성에 따라 크게 감소될 수 있다.

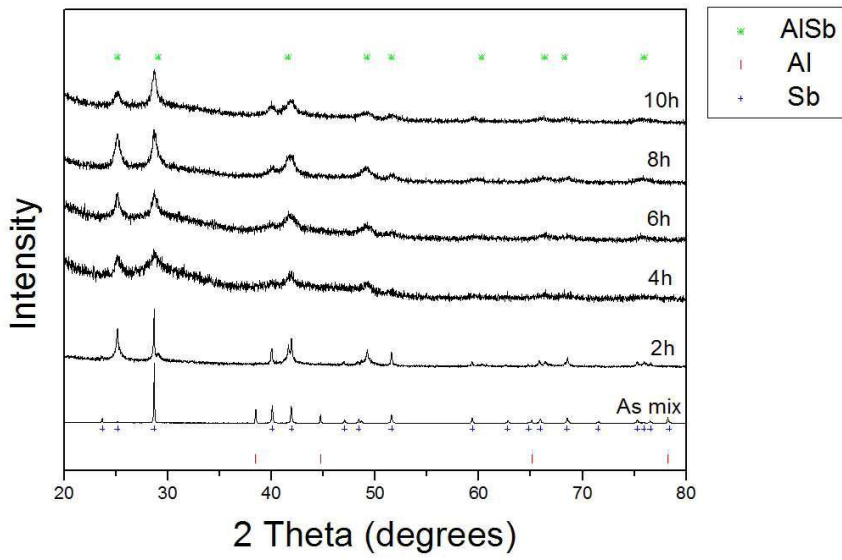
[0093] 따라서, 본 발명에 따른 벌크 AlSb 합성 방법에서는 열전 성능 지수를 개선하기 위한 도핑, 복합재료화 등 부가적인 합금화를 포함하여 AlSb 열전재료를 제작하는 것을 포함한다.

[0094] 이상과 같이, 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 밀링과 진공 핫프레스에 의한 기계적 합금화 과정을 통해 AlSb를 합성하는 신규하고 체계적인 방법을 제시하고 있다. X-선 회절 시험을 통해 측정되는 상 해석은 공칭 화학량론의 변화와 함께 상의 점진적 변화가 나타남을 확인해주고 있으며, 그 결과 적정한 초과 알루미늄 분말을 첨가한 예에서 단일한 단상의 AlSb이 합성됨을 확인하였다. 아울러, 메소-사이즈의 입자들이 합성되어 단상의 벌크 AlSb를 형성하고 있음을 확인하였으며, 기계적 합금화된 AlSb의 열전기적 특성이 처음으로 제시하고, 열전 재료로의 활용 가능성을 제시한 점에서 그 의의가 있다. 기계적 합금화 및 제어된 용융으로 합성된 AlSb의 제백 계수와 전기전도도 사이의 관계는 다른 방식으로 합성된 동일 화합물의 열전기적 특성의 차이에 대한 원인이 되는 캐리어 농도에서의 차이가 있음을 시사하고, 본 발명에 따라 합성된 AlSb는 상대적으로 높은 전기전도성을 가짐을 입증하였다.

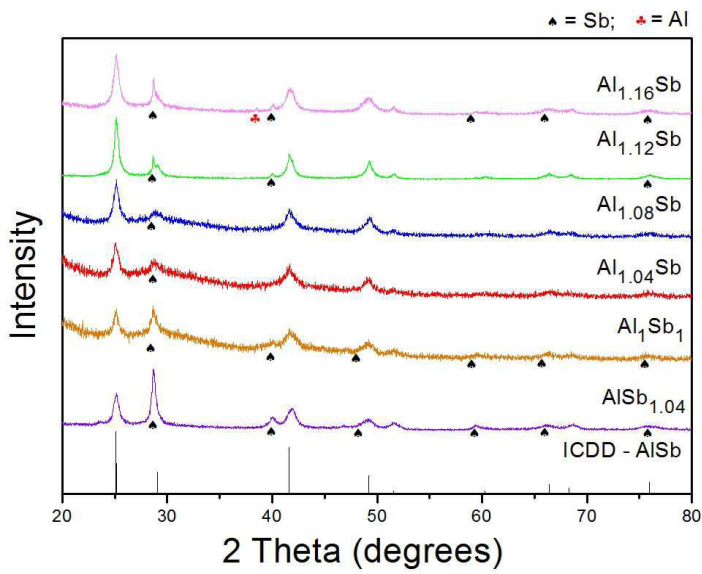
[0095] 이상에서, 본 발명은 실시예 및 첨부도면에 기초하여 상세히 설명되었다. 그러나, 이상의 실시예들 및 도면에 의해 본 발명의 범위가 제한되지는 않으며, 본 발명의 범위는 후술한 특허청구범위에 기재된 내용에 의해서만 제한될 것이다.

도면

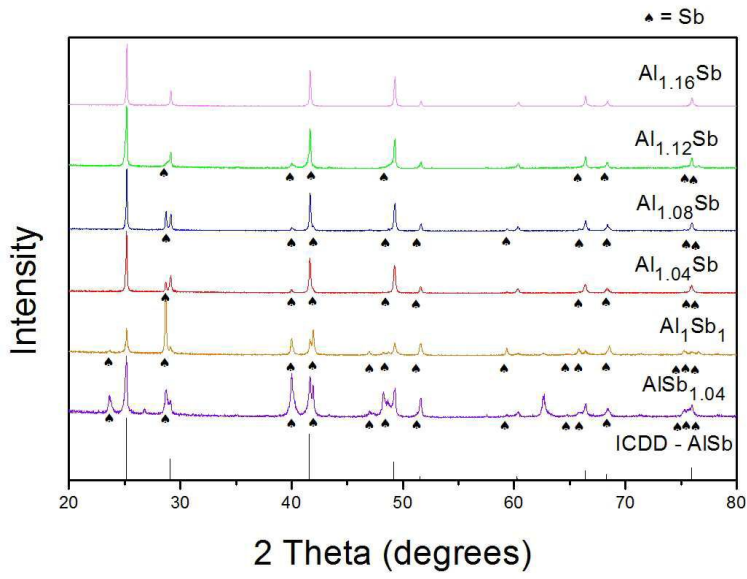
도면1



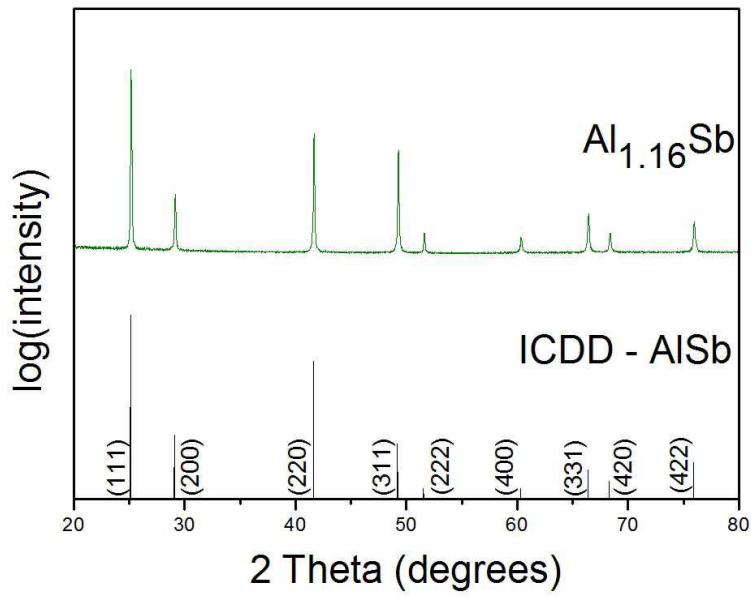
도면2



도면3

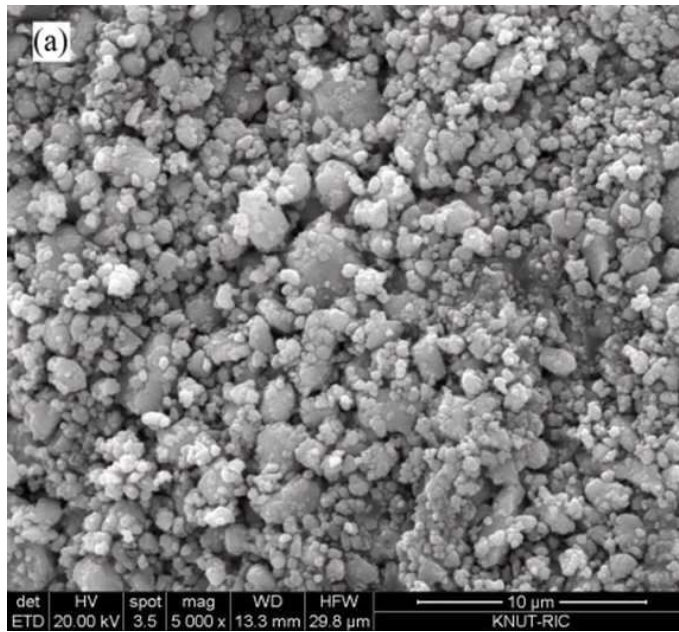


도면4

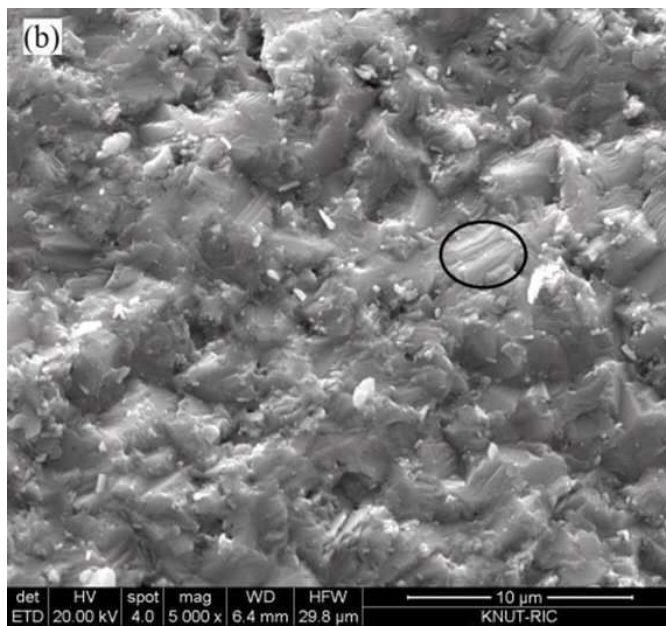




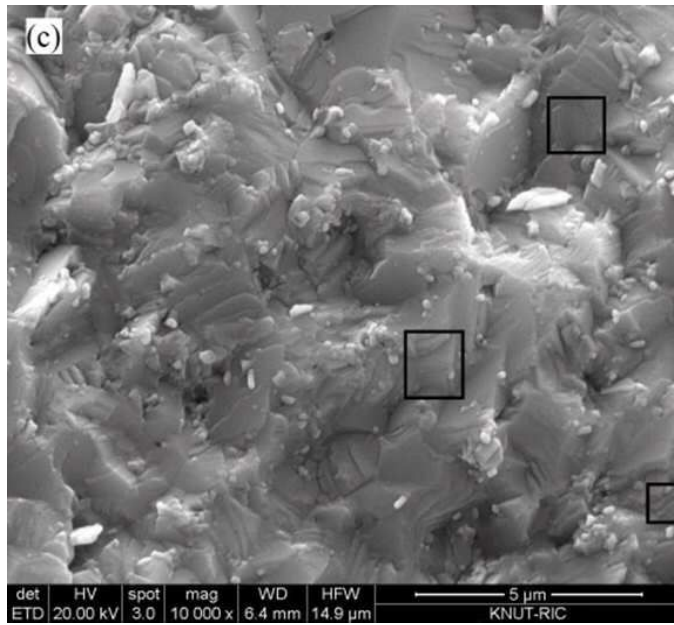
도면5a



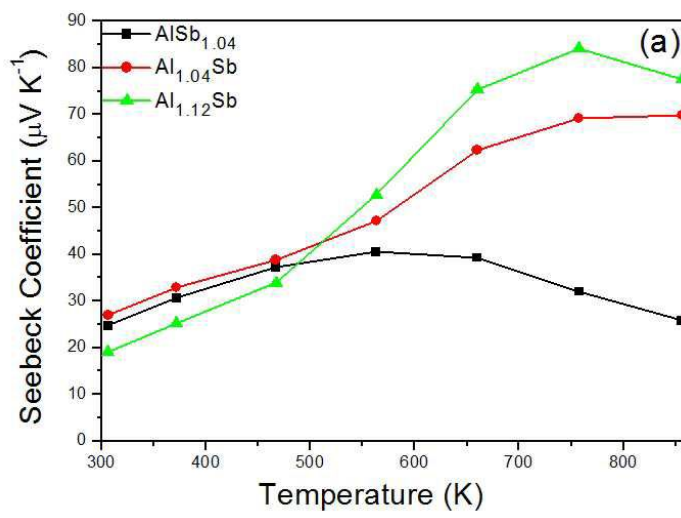
도면5b



도면5c

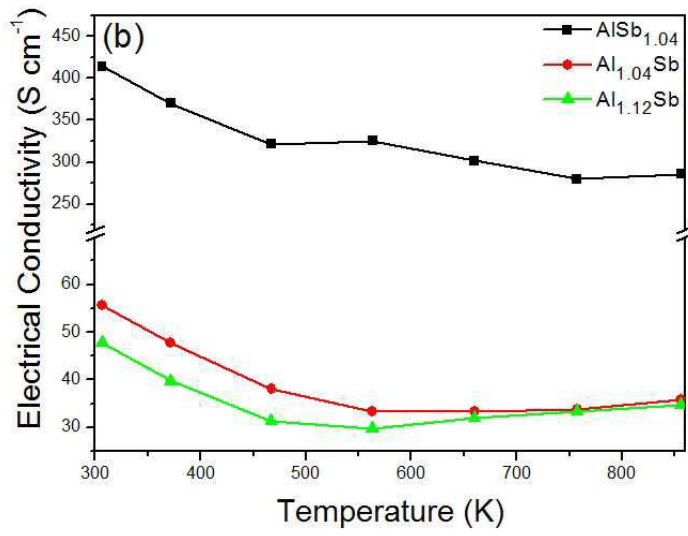


도면6a

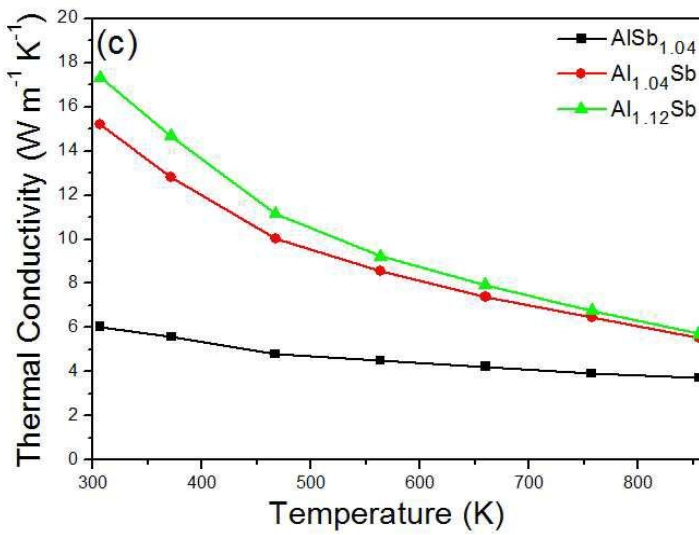




도면6b



도면6c



도면6d

