



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월26일

(11) 등록번호 10-1530376

(24) 등록일자 2015년06월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 35/00 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)
- (21) 출원번호 10-2008-0104263
- (22) 출원일자 2008년10월23일  
심사청구일자 2013년10월23일
- (65) 공개번호 10-2010-0045190
- (43) 공개일자 2010년05월03일
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2000164940 A\*  
JP2008523614 A\*  
US20080173344 A1  
KR1020070108853 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
한국교통대학교산학협력단  
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
- (72) 발명자  
이규형  
경기도 용인시 수지구 신봉1로48번길 29, 한일아파트 101동 1201호 (신봉동)
- 이상목  
경기도 용인시 기흥구 용구대로 1842, 103동 401호 (보라동, 보라마을현대모닝사이드)  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
리앤맥특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

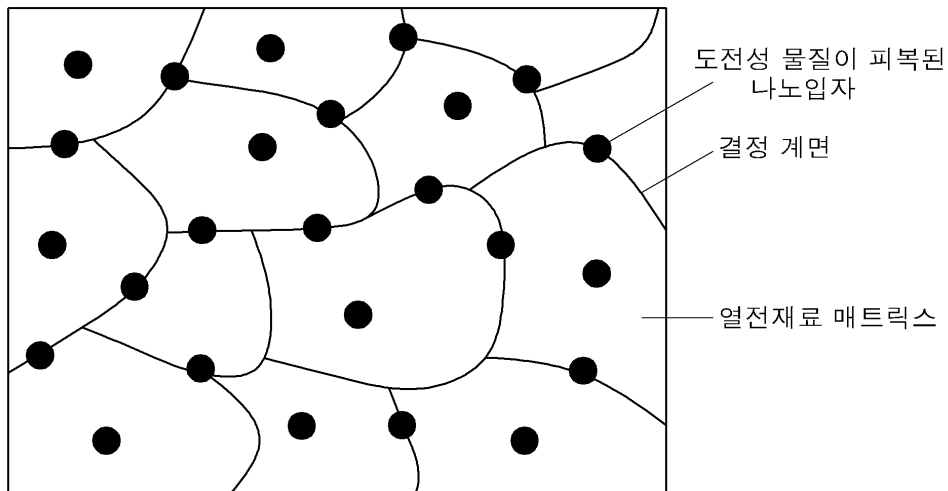
심사관 : 노영철

(54) 발명의 명칭 **벌크상 열전재료 및 이를 구비한 열전소자**

**(57) 요약**

전자의 이동을 방해하지 않지 않으면서, 포논을 산란시킬 수 있는 구조를 갖는 벌크상 열전재료를 개시한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 벌크형 열전재료는 벌크상의 결정성 열전재료 매트릭스; 및 상기 열전재료 매트릭스에 임베딩된 나노 입자를 포함한다.

**대표도** - 도2



(72) 발명자

**이은성**

서울특별시 서대문구 성산로 309-38 (연희동)

**김일호**

충청북도 충주시 이류면 대학로 50 (충주대학교)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

벌크상의 결정성 열전재료 매트릭스; 및 도전성 물질이 피복되어 있는 나노 입자;를 포함하고,  
상기 도전성 물질이 피복되어 있는 나노 입자가 상기 벌크상의 결정성 열전재료 매트릭스 내에 임베딩되어 있고,  
상기 나노 입자는 금속 입자 또는 세라믹 입자이고,  
상기 나노 입자의 입경이 1 nm 내지 50nm 이고,  
상기 나노 입자가 도전성 물질이 1 ~ 10 nm의 두께로 피복되어 있는 열전재료.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서,  
상기 도전성 물질이 피복되어 있는 나노 입자가 열전재료 매트릭스의 결정 계면 또는 결정구조 내부에 도입된 것인 열전재료.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제1항에 있어서,  
상기 세라믹 입자가 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 세라믹스 산화물, 세라믹스 질화물, 세라믹스 탄화물 및 이들의 혼합물 또는 복합체로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것인 열전재료.

**청구항 6**

제1항에 있어서,  
상기 금속 입자가 알루미늄, 티타늄, 납, 바륨, 규소, 주석, 마그네슘, 니오븀, 지르코늄, 철, 텅스텐, 바나듐, 망간, 코발트, 니켈, 아연, 및 희토류 금속 원소로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것인 열전재료.

**청구항 7**

제1항에 있어서,  
상기 도전성 물질이 카본을 포함하는 것인 열전재료.

**청구항 8**

제1항에 있어서,  
상기 나노입자가 전체 표면적의 30 내지 100%가 도전성 물질로 피복되어 있는 것인 열전재료.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 나노 입자와 도전성 물질 간의 결합력이 상기 열전재료 매트릭스의 결정 구조 내의 원자간 결합력보다 큰 것인 열전재료.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 나노 입자의 입경과 포논의 평균자유행로와의 차이가 0 내지 7nm인 열전재료.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

상기 도전성 물질의 피복 두께와 포논의 평균자유행로(mean free path)와의 차이가 0~3nm인 열전재료

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

제1항에 있어서,

상기 나노 입자가 구형인 열전재료.

**청구항 15**

제1항에 있어서,

상기 결정성 열전재료 매트릭스가 비스무트(Bi), 안티몬(Sb), 텔루르(Te), 및 셀렌(Se)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함하는 열전재료.

**청구항 16**

제15항에 있어서,

상기 결정성 열전재료 매트릭스의 조성식이  $[A]_2[B]_3$  (여기서, A는 Bi 및/또는 Sb이고, B는 Te 및/또는 Se임)인 열전재료.

**청구항 17**

제1항에 있어서,

상기 결정성 열전재료 매트릭스가 나노 구조를 갖는 열전재료.

**청구항 18**

제1항에 있어서,

상기 나노 입자가 열전재료의 전체 부피 대비 0.5 내지 15 vol.%의 함량으로 포함되는 열전재료.

**청구항 19**

제1항, 제3항, 제5항 내지 제8항, 제10항 내지 제12항, 및 제14항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 열전재료를 포함하는 열전 소자.

**청구항 20**

제19항에 따른 열전소자를 구비한 열전모듈.

**발명의 설명**

**발명의 상세한 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 성능지수가 향상된 벌크상 열전재료에 관한 기술로서, 상세하게는 벌크상의 결정성 열전재료 매트릭스와 나노 입자를 포함하는 열전재료에 관한 것이다.

**배경 기술**

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

[0003] 현재 온도전자기기의 발열문제에 대응하는 능동형 냉각 시스템과 DNA에 응용되는 정밀온도제어 시스템 등 기존의 냉매가스 압축방식의 시스템으로는 해결 불가능한 분야에서의 수요가 확대되고 있다. 열전냉각은 환경문제를 유발하는 냉매가스를 사용하지 않는 무진동, 저소음의 친환경 냉각기술이며, 고효율의 열전냉각재료의 개발로 냉장고, 에어컨 등 범용냉각 분야에까지 응용의 폭을 확대할 수 있다. 또한 자동차 엔진부, 산업용 공장 등에서 열이 방출되는 부분에 열전재료를 적용하면 재료 양단에 발생하는 온도차에 의한 발전이 가능하다. 태양 에너지 사용이 불가능한 화성, 토성 등의 우주 탐사선에는 이미 이러한 열전발전시스템이 가동되고 있다.

[0004] 이러한 열전냉각 및 발전의 응용을 제한하는 가장 큰 요소는 재료의 낮은 에너지변환 효율이다. 열전재료의 성능은 무차원 성능지수(dimensionless figure of merit)로 통칭되며, 이는 하기 수학적 식 1과 같이 정의되는 ZT값을 사용한다.

[0005] <수학적 식 1>

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

[0006] 여기서, Z는 figure of merit, S는 제벡계수,  $\sigma$ 는 전기전도도, T는 절대온도,  $k$ 는 열전도도이다.

[0007] 그러나 전기전도도와 제벡계수는 어느 한쪽의 성능을 증가시키면 다른 한쪽이 감소하는 trade-off 관계를 나타내어 1990년대 중반까지 ZT값은 1을 넘지 못하는 수준이었다. 이에, 상기 수학적 식 1에 나타낸 바와 같이, 열전재료의 성능지수(ZT)을 증가시키기 위해서는 제벡계수와 전기전도도 즉, 파워팩터( $S^2 \sigma$ )는 증가시키고 열전도도는 감소시키기 위한 연구가 진행되어 왔다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0009] 본 발명의 일 실시예는 전자의 이동을 방해하지 않지 않으면서, 포논을 산란시킬 수 있는 구조를 갖는 벌크상 열전재료를 제공한다.

[0010] 본 발명의 다른 실시예는 상기의 벌크상 열전재료를 포함하는 열전소자를 제공한다.

**과제 해결수단**

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전재료는, 벌크상의 결정성 열전재료 매트릭스; 및 도전성 물질이 피복되어 있는 나노 입자를 포함하고, 상기 나노 입자는 상기 벌크상 결정성 열전재료 매트릭스 내에 임베딩된 형태를 형성할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 도전성 물질이 피복되는 나노 입자로서는 금속 입자 또는 세라믹 입자를 사용할 수 있으며, 상기 도전성 물질은 상기 나노 입자의 전체 표면적의 30 내지 100%를 피복할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 나노 입자에서 금속 또는 세라믹과 도전성 물질 간의 결합력은 열전재료 매트릭스의 결정 구조 내의 원자간 결합력보다 큰 것일 수 있다.

- [0014] 또한, 상기 나노 입자의 입경은 포논의 평균자유행로(mean free path)와 유사할 수 있으며, 예컨대 나노 입자의 입경과 포논의 평균자유행로와의 차이가 0~7nm일 수 있으며, 예를 들어 상기 나노 입자의 입경은 1 nm 내지 50 nm 일 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 나노 입자에 피복된 도전성 물질의 두께는 포논의 평균자유행로와 유사할 수 있으며, 예컨대 도전성 물질의 두께와 포논의 평균자유행로와의 차이가 0 내지 5nm일 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 도전성 물질이 피복된 나노 입자는 상기 벌크상 결정성 열전재료의 전체 부피 대비 0.5 내지 15 vol.%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 열전재료를 포함하는 열전 소자를 제공한다.

**효 과**

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 벌크상의 결정성 열전재료 매트릭스 내부에, 도전성 물질이 피복된 나노 입자가 도입됨으로써, 상기 열전재료의 성능지수(ZT)를 향상시킬 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0019] 열전재료의 성능지수(ZT)를 높이기 위해, 도 1에서와 같이 포논은 산란시키면서 캐리어는 산란시키지 않는 미세 구조, 즉 포논 차단-전자 투과 (Phonon blocking-Electron transmitting) 구조가 제안될 수 있다.
- [0020] 일례로, 박막형 열전재료에서 계면의 특성 크기를 조절하여, 계면에서의 포논산란을 유발하여 성능지수를 향상시키는 기술이 제시되었다. 그러나 박막형 열전재료는 주로 물리적 증착법을 이용하여 제조되어 그 두께가 최대 수  $\mu\text{m}$  수준으로 제한되므로, 실제 응용을 위해 필요한 막의 두께방향으로의 방열 즉, 온도차 유지가 거의 불가능하며, 제조단가 또한 매우 높기 때문에  $\mu\text{-cooling}$  이외의 분야에의 적용에는 한계가 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전재료는 도 2에서 모식적으로 도시된 바와 같이, 벌크상의 결정성 열전재료 매트릭스; 및 표면에 도전성 물질이 피복되어 있는 나노 입자를 포함하며, 상기 도전성 물질이 피복된 나노 입자는 상기 벌크상의 결정 열전재료 매트릭스 내에 임베딩될 수 있다. 상기 "임베딩"은 상기 나노입자가 상기 열전 재료 매트릭스를 구성하는 결정 내에 고용되어 있지 않고, 상기 열전재료 매트릭스 내에 매립된 형태를 의미하며, 상기 매트릭스 결정 구조 내의 금속 원자를 대체하여 결합을 이룬 형태를 제외한다. 이와 같은 임베딩으로서는 상기 열전재료 매트릭스의 결정 계면 또는 결정구조 내부에 상기 나노 입자가 독립적으로 도입된 형태를 예로 들 수 있다.
- [0022] 상기 열전재료는 소정의 크기를 갖는 나노 입자가 열전재료 매트릭스 내부에 임베딩됨에 따라 포논의 자유이동을 방해함으로써 열전도도를 저하시킬 수 있다. 따라서 수 $\mu\text{m}^3$  ~ 수 $\text{cm}^3$  수준의 벌크상 열전소자에서 포논 차단-전자 투과 구조(Phonon blocking-Electron transmitting)를 형성할 수 있다. 따라서 전기전도도와 제벡계수, 즉 파워팩터(power factor)는 유사한 수준을 유지하면서 열전도도를 낮춤으로써 성능지수(ZT)를 크게 향상시킬 수 있다. 상기 열전재료는 벌크상이므로, 제조공정이 용이하고 비용이 저렴하여 공정효율이 높을 뿐 아니라, 대면적에의 적용이 용이하고, 결정 크기의 조절이 용이하여, 활용가능성이 크다.
- [0023] 상기에서, 나노 입자는 열전재료 매트릭스의 결정 구조 또는 결정 계면에 도입될 수 있으며, 포논의 이동이 결정 계면에 더 영향을 받으므로 결정 계면에 도입되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 나노 입자 그 표면에 도전성 물질이 피복되어 있으며, 이와 같은 도전성 물질은 수nm 두께로 피복이 되기 때문에 포논이 산란될 수 있는 수nm의 계면을 형성한다. 따라서 나노 입자에 의한 포논산란 효과와 피복된 도전성물질에 의해 형성된 계면에 의한 포논산란 효과로 인해 열전도도 저감효과를 증대시킬 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 도전성 물질의 피복으로 인해 상기 열전재료에서는 캐리어의 이동이 매우 용이해진다. 예컨대, 캐리어가 상기 도전성 물질을 따라 연속적으로 전달될 수 있어, 나노 입자에 의한 산란으로 발생하는 전기전도도의 저하현상을 효과적으로 제어할 수 있다.
- [0026] 상기 도전성 물질은 상기 나노 입자의 표면과 화학적으로 결합된 형태이거나 물리적으로 접촉을 이룬 형태일 수 있다. 또한 상기 도전성 물질은 상기 나노 입자의 표면 전부 또는 일부에 피복될 수 있으며, 바람직하게는 상기 나노 입자의 전체 표면적의 30 내지 100%가 도전성 물질로 피복될 수 있다. 도전성 물질의 피복 면적이 너무 작으면 전기전도도의 저하 방지 효과가 원하는 정도로 발휘되지 않을 수 있다. 또한, 도전성 물질의 피복 면적이 큰 경우, 예컨대 금속 또는 세라믹 입자의 전체 표면이 도전성 물질로 피복된 코어/셸 형태일 경우, 나노 입자

간의 응집을 방지할 수도 있다.

- [0027] 상기 도전성 물질은 캐리어의 이동 경로를 형성할 수 있도록 충분한 두께로 금속 또는 세라믹 입자 표면에 피복될 수 있으나, 피복으로 형성된 계면에 의한 포논산란효과를 유발하기 위해 바람직하게는 1 ~ 10 nm의 두께, 예를 들어 1 ~ 5 nm 이하의 두께로 피복될 수 있다.
- [0028] 상기 도전성 물질은 전기 전도성을 갖고, 열전 재료를 형성하기 위한 소결 과정에서의 고열에 견딜 수 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않는다. 상기 도전성 물질의 피복층은 포스페이트계, 실리콘계, 이미다졸 등의 계면활성제를 이용하여 나노 입자를 코팅한 후, 열처리에 의해 유기물질을 제거하여 형성하므로 도전성 카본을 주로 포함하고 있으나, 포스페이트, 실리콘 등을 일부 포함하는 물질일 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 도전성 물질이 피복되는 나노 입자로서는 금속 입자 또는 세라믹 입자를 사용할 수 있으며, 상기 세라믹 입자의 예로서는 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 세라믹스 산화물, 세라믹스 질화물, 세라믹스 탄화물 및 이들의 혼합물 또는 복합체로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 일례로, 상기 세라믹 입자는 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, SiC, TiC, WC, ZrC, AlN, TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 및 이들의 혼합물 또는 복합체일 수 있다.
- [0030] 상기 금속입자로서는 예컨대, 상기 금속 또는 세라믹 입자는 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 납(Pb), 바륨(Ba), 규소(Si), 주석(Sn), 마그네슘(Mg), 니오븀(Nb), 지르코늄(Zr), 철(Fe), 텅스텐(W), 바나듐(V), 망간(Mn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn), 및 희토류 금속 원소로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 나노 입자, 예를 들어 금속 또는 세라믹 입자와 도전성 물질 간의 결합력이 열전재료 매트릭스의 결정 구조 내의 원자간 결합력보다 큰 값을 가질 수 있다. 이 경우, 나노 입자의 금속 또는 세라믹과 도전성 물질이 분리되기 어려우므로, 상기 나노 입자와 열전재료 매트릭스를 합금화하여 열전재료를 제조하는 과정에서 나노 입자가 매트릭스의 결정구조 내로 편입되지 않고 독립상으로 존재하기 쉽다. 그 결과, 이종(異種) 원소의 도입으로 인한 결정 격자의 변형 및 캐리어의 농도 저하를 유발하지 않으면서, 포논 산란 효과만을 최대화할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 나노 입자의 평균 입경과 피복된 도전성 물질의 두께는 포논의 평균자유행로(mean free path)의 크기와 비슷한 수준일 수 있다. 예컨대, 나노 입자의 입경과 도전성 물질의 두께는 포논의 평균자유행로(mean free path)의 차이가 각각 0 내지 7nm 및 0 내지 5nm인 것일 수 있다. 여기서, 상기 "평균자유행로"라 함은, 분자 등의 특성 입자성분이 다른 입자성분과 충돌하지 않고 자유롭게 진행할 수 있는 평균 거리를 의미하고, 상기 포논의 평균자유행로는 나노 입자의 도입을 고려하지 않은 열전재료 매트릭스에서의 포논의 평균자유행로를 의미한다. 상기 포논의 평균자유행로의 크기는 열전재료 매트릭스의 종류 및 결정 형태에 따라 다르며, 수 내지 수십 nm 수준일 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 나노 입자의 입경은 캐리어의 이동은 방해하지 않는 범위인 것이 바람직하다. 예컨대, 나노 입자의 입경이 지나치게 큰 경우, 동일한 부피량 사용 대비 포논 산란 효과가 작을 수 있으므로, 상기 나노 입자의 평균 입경은 캐리어의 이동을 방해하지 않는 범위, 예를 들어 1 nm 내지 50 nm 또는 1 내지 15 nm일 수 있다. 또한 피복된 도전성 물질의 두께는 1 내지 10nm일 수 있으며, 예를 들어 1 내지 5nm일 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 나노 입자는 열전재료 매트릭스 내에서 2차 입자의 형태로 존재할 수도 있다. 예컨대, 상기 나노 입자(1차 입자)가 응집되어 2차 입자를 형성할 수 있다. 상기 나노 입자는 표면이 도전성 물질로 피복되어 있으므로, 2차 입자의 형태를 이루는 경우에도 캐리어의 이동이 방해되지 않을 수 있다. 상기 나노입자(1차 입자)가 2차 입자를 이루는 경우, 나노입자(1차 입자)의 평균 입경(D50)은 1 내지 10 nm이고, 2차 입자의 평균 입경(D50)은 10 내지 100 nm인 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 상기 나노 입자의 형태는 다양할 수 있으며, 제조 공정상의 편의 및 산란 정도를 고려할 때 구형인 것이 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라 상기 나노 입자는 표면 처리, 예컨대 응집방지를 위한 표면처리가 추가로 수행된 것일 수 있다.
- [0036] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 벌크상의 열전재료 매트릭스는 결정성을 갖는 것으로서, 바람직하게는 비스무트(Bi), 안티몬(Sb), 텔루르(Te), 및 셀렌(Se)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 2종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [0037] 예컨대, 상기 열전재료 매트릭스는 조성식이  $[A]_2[B]_3$  (여기서, A는 Bi 및/또는 Sb이고, B는 Te 및/또는 Se임)인 것일 수 있다. 일례로, Bi-Te계 사용시 상온 근방에서의 우수한 열전성능을 나타내어, 고집적 소자 및 각종 센서 등의 방열에 사용될 수 있다.
- [0038] 상기 열전재료에서 열전재료 매트릭스의 결정 계면에 전술한 나노 입자가 도입되는 경우, 열전재료 매트릭스의 결정 크기가 작을수록 나노 입자가 균일하게 분포되고, 포논 산란 효과가 증가될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 결정성 열전재료 매트릭스는 나노 구조를 가질 수 있다. 여기서, "나노 구조"는 열전재료 매트릭스의 결정 입자가 나노 크기를 갖는 구조를 의미하고, "나노"는 수 내지 수백 nm의 크기를 나타낸다.
- [0039] 한편, 상기 나노 입자의 첨가량은 특별히 제한되는 것은 아니나, 나노 입자의 함량이 많으면 입자간 지나친 응집이 유발되어 캐리어의 이동을 저해할 수 있고, 함량이 적은 경우에는 소망하는 포논의 산란 효과를 발휘하기 어려울 수 있다. 상기 금속 산화물 입자는 열전재료의 전체 부피 대비 0.5 내지 15 vol.%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 1 내지 5 vol.%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 열전재료는
- [0041] 금속 또는 세라믹 입자 표면에 도전성 물질을 피복하여 나노 입자를 제조하는 단계;
- [0042] 소결시 열전재료 매트릭스를 이루게 되는 열전재료 분체를 제조하는 단계;
- [0043] 상기 단계에서 제조된 나노 입자와 열전재료 분체를 건식방법으로 혼합하는 단계; 및
- [0044] 상기 단계에서 제조된 혼합물을 소결하는 단계;를 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다.
- [0045] 상기 금속 또는 세라믹 입자와 같은 나노 입자 표면에 도전성 물질을 피복하는 단계는 공지의 방법에 의해 수행될 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 유기 용매에 금속 또는 세라믹 입자와 도전성 물질 원료가 되는 계면활성제를 넣고 교반하여 금속 또는 세라믹 입자 표면에 계면활성제를 코팅한 후 열처리하여 유기용매를 휘발시킴에 의해 제조될 수 있다.
- [0046] 상기 도전성 물질 원료는 열처리 시 금속 또는 세라믹 입자 표면에 도전성 물질을 잔류시킬 수 있는 물질이면 특별히 제한되지 않는다. 또한, 금속 또는 세라믹 입자 표면에 도전성 물질을 균일하게 피복시키기 위해, 유기 계면활성제를 상기 도전성 물질 원료로 사용할 수도 있다. 예컨대, 상기 도전성 물질 원료는 포스페이트계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 및 이미다졸로 이루어진 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 것일 수 있으며, 예를 들어 폴리메틸 메타크릴레이트 (분자량 200 내지 30,000), 폴리비닐 알코올(분자량 200 내지 30,000), triton X, tergitol, 인산 에톡시화 노닐페닐에테르(phosphoric acid ethoxylated nonylphenyl ether) 등일 수 있다. 이 경우 카본을 포함하는 도전성 물질을 나노 입자, 예를 들어 금속 입자 또는 세라믹 입자 표면에 균일하게 피복시킬 수 있다.
- [0047] 상기 유기 용매는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 에틸 아세테이트, 에틸 알코올 등의 극성 용매가 사용될 수 있다.
- [0048] 한편, 상기 열전재료 분체를 제조하는 단계는 추후 소결 과정에서 열전재료 매트릭스를 이룰 수 있는 전구체를 형성할 수 있다면 특별히 제한되지 않지만, 제조 공정상 편의 및 나노 결정 구조를 고려할 때 기계적 합금화법으로 수행되는 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 기계적 합금화법(mechanical alloying)은 원료분말과 금속볼(steel ball)을 초경합금 소재의 용기(jar)에 넣고 회전시켜, 금속볼이 원료분말을 기계적으로 충격함으로써 합금화하는 방법이다. 구체적인 예에서, 상기 기계적 합금화법은, 진동 볼밀, 회전 볼밀, 유성 볼밀(planetary ball mill), 어트리션 밀(attrition mill), 벌크 기계적인 합금법(bulk mechanical alloying) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 또한, 상기 나노 입자와 열전재료 분체를 혼합하는 단계는 건식 방법이 사용될 수 있고, 예를 들어, 볼 밀, 유성 볼밀, 어트리션 밀(attrition mill), 스펙스 밀(specs mill) 및 제트 밀(jet mill)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 소결 단계에서는 당업계의 통상적인 소결 방법이 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전 단계에서 제조된 혼합물을 몰드에 넣고 방전 플라즈마 소결(Spark plasma sintering)을 수행할 수 있다. 방전 플라즈마 소결을 이용하면 단시간에 소결이 가능하므로 결정학적 배향성을 향상시키고, 조직의 치밀화 및 제어를 용이하게 함으로써 기계적 강도가 우수한 열전재료를 제조할 수 있다. 특히, 방전 플라즈마 소결



법에 의하는 경우, 나노 구조의 열전재료 분체 또는 나노 입자를 사용하여 열전재료 제조시에도 초기의 나노 구조, 또는 나노 크기를 유지하면서 벌크화될 수 있다.

[0052] 상기 방전 플라즈마 소결은 예를 들어, 몰드 내에 분쇄된 원료 분말을 도입한 뒤, 진공 펌프로 용기를 진공 상태로 만든 후 가스(gas)를 도입하여 몰드 내로 압력을 가하고, 몰드 중앙부의 플라즈마 존에서 분말을 플라즈마 처리하여 수행할 수 있다.

[0053] 상기 가스는, 예를 들어, Ar, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 상기 플라즈마 공정시 챔버 내의 압력이 너무 높거나 낮으면 플라즈마의 발생 또는 처리가 어려우므로, 바람직하게는 50~100 MPa의 압력으로 수행할 수 있다. 또한, 플라즈마 처리시간이 너무 짧거나 승온 속도가 너무 적으면 플라즈마 처리를 충분히 수행하기 어려우므로, 바람직하게는 200 ~ 600℃의 온도, 및 50℃/분의 승온 속도로 1 ~ 10분 간 수행될 수 있다.

[0055] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 열전재료를 절단 가공 등의 방법으로 성형하여 얻어지는 열전 소자(thermoelectric element)를 제공한다.

[0056] 상기 열전 소자는 p형 열전 소자 또는 n형 열전 소자일 수 있다. 이와 같은 열전 소자는 열전재료를 소정 형상, 예를 들어 직육면체의 형상으로 형성한 것을 의미한다.

[0057] 한편, 상기 열전 소자는 전극과 결합되어, 도 3에 모식적으로 도시한 바와 같이 전류 인가에 의해 냉각 효과를 나타낼 수 있는 소자 또는 도 4에 모식적으로 도시한 바와 같이 온도차에 의해 발전 효과를 나타낼 수 있는 소자일 수 있다.

[0058] 도 5는 상기 열전소자를 채용한 열전 모듈(thermoelectric module)의 일예를 나타낸다. 도 5에 도시된 바와 같이, 상부 절연기관(11)과 하부 절연기관(21)에는 상부 전극(12) 및 하부 전극(22)이 패터닝되어 형성되어 있고, 상기 상부 전극(12)과 하부 전극(22)을 p형 열전소자(15) 및 n형 열전소자(16)가 상호 접촉하고 있다. 이들 전극(12, 22)은 리드 전극(24)에 의해 외부와 연결된다.

[0059] 상기 절연기관(11, 21)으로서는 갈륨비소 (GaAs), 사파이어, 실리콘, 파이렉스, 석영 기관 등을 이용할 수 있다. 상기 전극(12, 22)의 재질은 알루미늄, 니켈, 금, 티타늄 등 다양하게 선택될 수 있으며, 그 크기 또한 다양하게 선택될 수 있다. 이들 전극(12, 22)이 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

[0060] 상기 열전 모듈은 예를 들어 열전냉각시스템, 열전발전시스템일 수 있고, 상기 열전냉각시스템은, 마이크로 냉각시스템, 범용냉각기기, 공기조, 폐열 발전 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 열전냉각시스템의 구성 및 제조방법에 대해서는 당업계에 공지되어 있는 바 본 명세서에서는 구체적인 기재를 생략한다.

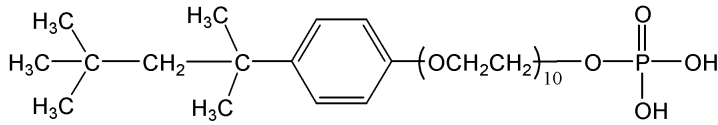
[0061] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범주가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] [실시예 1]

[0063] 1-1: C-coated TiO<sub>2</sub> 나노 입자의 제조

[0064] 에틸 아세테이트 용매에, TiO<sub>2</sub> (평균 입경 7 nm) 나노 입자 분말과 포스페이트계 계면활성제로서 하기 화학식 1의 인산 에톡시화 노닐페닐에테르를 넣고 30분 동안 초음파 교반하고, 이를 60℃의 항온조에 넣고 회전 증발기를 이용하여 용매를 완전히 휘발시켜 건조 상태의 분체를 얻었다. 그 후 350℃의 온도에서 1 시간 동안 열처리하고, 이를 분쇄하여, 평균 입경(D50)이 7~10nm이고, 탄소와 포스페이트를 미량 포함하는 층이 3 nm 이하의 두께로 코팅된 티타늄 산화물(C-coated TiO<sub>2</sub>) 나노 입자 분말을 제조하였다. 얻어진 나노입자 분말의 TEM 사진을 도 6에 나타내었으며, EDS에 의한 조성 분석 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7에 따르면 주성분으로서 Ti, O 및 C가 검출되었고, P 성분이 미량 검출되었음을 알 수 있으며, 도 6의 TEM 사진으로부터 상기 탄소 성분을 포함하는 나노입자의 표면이 균일한 것을 알 수 있는 바, 상기 탄소 코팅층이 상기 나노입자 분말의 표면에 비교적 균일하게 형성되었음을 알 수 있다.

[0065] <화학식 1>



[0066]

[0067]

1-2: Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 분체의 제조

[0068]

어트리션 밀(attrition mill)을 사용하여 매트릭스 재료인 p-type Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 분체를 제조하였다. 초경합금으로 만든 용기(jar)에 원료원소인 Bi, Sb, Te와 직경 5 mm의 스틸 볼(steel ball)을 원료원소의 20배에 해당하는 무게비로 넣고, 원료의 산화방지를 위해 Ar 기체를 흘려 주었다. 초경합금 재질로 만든 임펠러(impeller)를 용기 내부에서 500 rpm의 속도로 회전시키고, 회전시 발생하는 열로 인한 원료의 산화방지를 위해 상기 용기 외부로 냉각수를 흘려주었다.

[0069]

1-3: 혼합물의 제조

[0070]

건식 불밀을 이용하여, 상기 단계 1-1에서 제조된 나노 입자 분말이 3vol.%가 되도록 상기 단계 1-2에서 제조되는 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 분체와 혼합하여 혼합 분체를 제조하였다.

[0071]

1-4: 열전소자의 제조

[0072]

상기 단계 1-3에서 제조한 혼합 분체를 초경합금 몰드에 넣고 진공(10<sup>-3</sup> torr 이하) 중에서 70 MPa의 압력과 400°C의 온도 조건에서 플라즈마 소결을 수행한 후, 고온 가압(hot press)하여 열전재료를 제조하였다.

[0073]

[실시예 2]

[0074]

상기 실시예 1의 1-1단계에서, 나노 입자 분말 3vol.% 대신 1vol.%, 5vol.%를 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 열전재료를 제조하였다.

[0075]

[실시예 3]

[0076]

실시예 1의 1-1단계에서, TiO<sub>2</sub> 나노 입자 대신 TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 ZrO<sub>2</sub>의 혼합 나노 입자를 사용하여 나노 입자를 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 열전재료를 제조하였다.

[0077]

[실시예 4]

[0078]

용융법을 통해 Co와 Sb를 포함하는 조성의 열전재료 잉곳을 제조하고, 기계적 분쇄법(attrition milling)을 이용하여, 열전재료 분체를 제조하였다.

[0079]

상기 실시예 1-1의 단계에서 TiO<sub>2</sub> 나노 입자 대신 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 또는 ZrO<sub>2</sub> 나노 입자를 각각 사용하고, 상기 실시예 1-3의 단계에서 상기 나노 입자를 각각 1, 3, 5, 7, 10, 15vol%로 사용하여, 상기 실시예 1-4와 동일한 방법으로 열전재료를 제조하였다.

[0080]

[실시예 5]

[0081]

실시예 4에서, Co와 Sb 대신 Pb와 Te를 포함하는 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 열전재료를 제조하였다.

[0082]

[실시예 6]

[0083]

실시예 4에서, Co와 Sb 대신 Zn와 Sb 를 포함하는 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 열전재료를 제조하였다.

[0084]

[실시예 7]

[0085]

실시예 4에서, Co와 Sb 대신 Si와 Ge 를 포함하는 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 열전재료를 제조하였다.

[0086]

[비교예 1]

[0087] 나노 입자 분말을 사용하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1-2단계와 동일한 방법으로 p-type  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  분체를 제조하고, 상기 실시예 1-4단계와 동일한 방법으로 열전재료를 제조하였다.

[0088] [실험예]

[0089] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 각각 제조된 열전재료의 온도에 따른 전기전도도, 제백계수, 열전도도 및 ZT를 측정하였고, 그 결과를 도 8 내지 11에 나타내었다. 상기 전기전도도, 제백계수 및 ZT의 경우, 상기 실시예 1, 실시예2 및 비교예 1에서 얻어진 열전재료를 3mm X 3mm X 8mm의 크기로 절단가공하여 얻어진 열전소자를 사용하여 측정하였으며, 상기 열전도도의 경우는 두께 1mm 및 직경 1cm의 디스크 형태로 절단 가공하여 얻어진 열전소자를 사용하여 측정하였다.

[0090] 상기 도 8을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 표면에 카본이 피복된  $\text{TiO}_2$  나노 입자가 도입되어 있는 실시예 1 및 실시예 2의 열전재료는 전기전도도가 비교예 1의 열전재료보다 감소함을 알 수 있으며, 도 9의 제백계수도 높은 값을 가짐을 알 수 있다. 또한 도 10으로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 실시예 1 및 실시예 2의 열전재료의 열전도도는 측정 온도 전 영역(320-440K)에서 비교예 1의 열전재료보다 감소하였고, 그 감소폭은 온도증가에 따라 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 11로부터 알 수 있는 바와 같이, 모든 온도영역에서 실시예 1 및 실시예 2의 열전재료가 나타내는 ZT값이 비교예 1의 열전재료보다 증가하였음을 확인할 수 있다. 특히 400K에서는 최대 30% 이상 증가하여 도전성 물질이 피복된 금속 또는 세라믹 나노 입자 도입에 의한 열전성능 효과는 높은 온도영역에서 더 크게 발휘됨을 알 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0091] 도 1은 열전재료에서 포논 차단-전자 투과 구조의 개념도이다;

[0092] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 차단-전자 투과 구조 열전재료의 모식도이다;

[0093] 도 3은 능동형 냉각 장치의 모식도이다;

[0094] 도 4는 온도차에 의한 발전 장치의 모식도이다;

[0095] 도 5는 본 발명의 일구현예에 따른 열전모듈을 나타낸다;

[0096] 도 6은 실시예 1에서 얻어진 도전성 물질이 피복된 나노입자의 TEM 사진을 나타낸다;

[0097] 도 7은 실시예 1에서 얻어진 도전성 물질이 피복된 나노입자의 성분 분석 결과를 나타내는 그래프이다;

[0098] 도 8은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 얻어진 열전재료의 온도에 따른 전기전도도 결과를 나타내는 그래프이다;

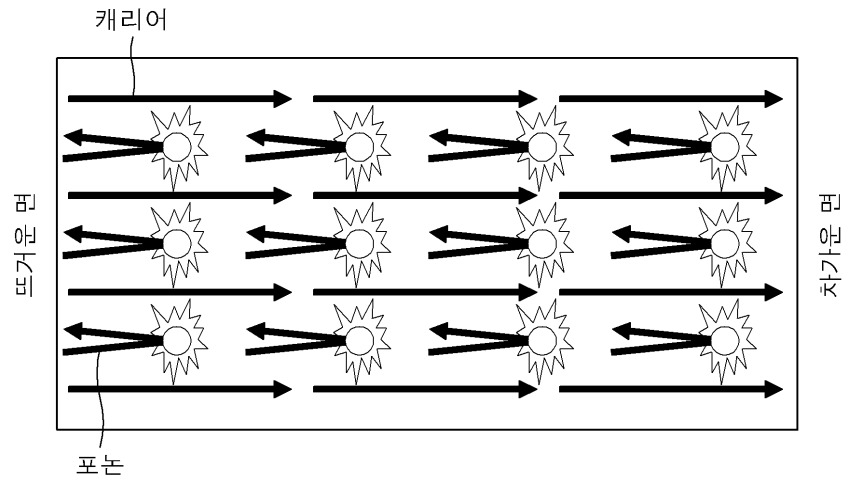
[0099] 도 9는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 얻어진 열전재료의 온도에 따른 제백계수 결과를 나타내는 그래프이다;

[0100] 도 10은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 얻어진 열전재료의 온도에 따른 열전도도 결과를 나타내는 그래프이다;

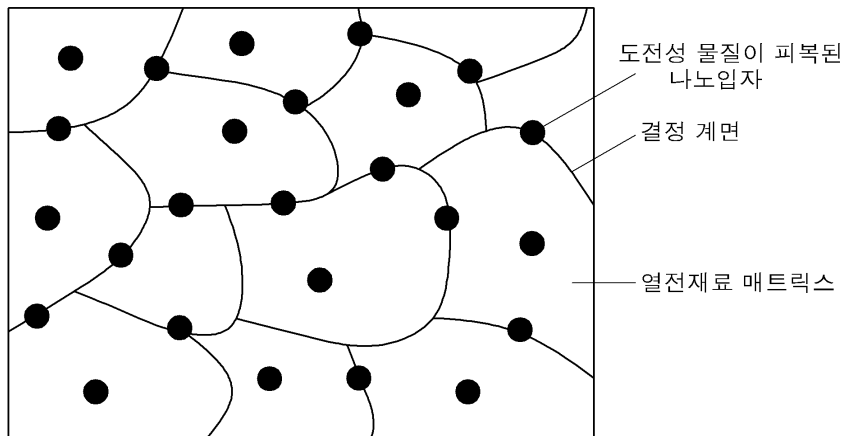
[0101] 도 11은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 얻어진 열전재료의 온도에 따른 ZT 결과를 나타내는 그래프이다;

도면

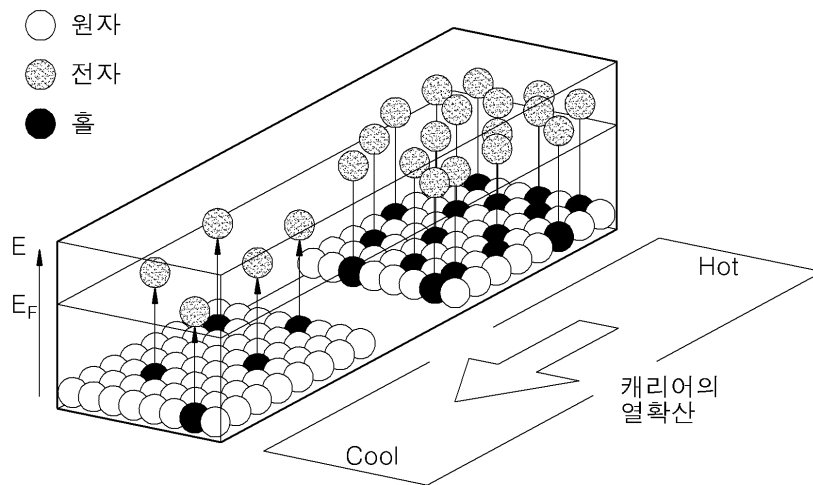
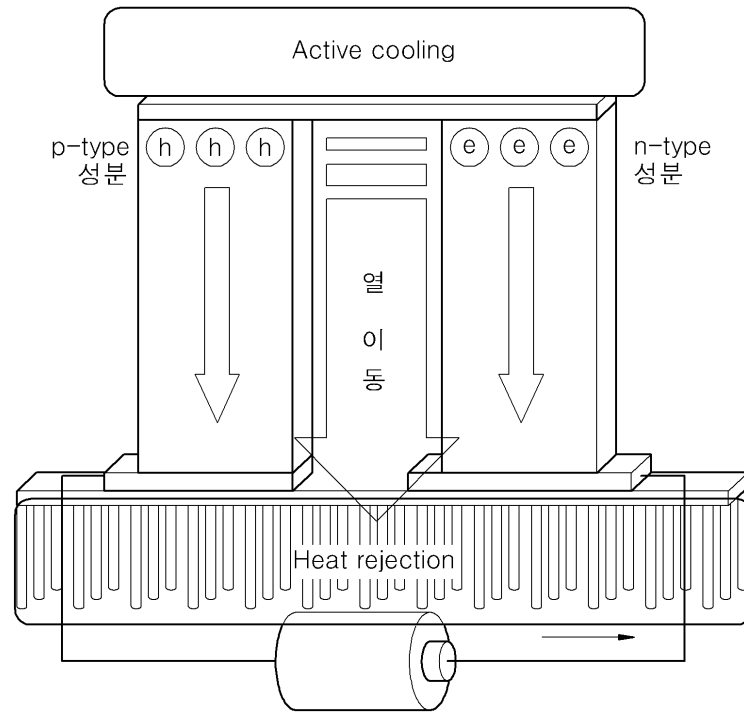
도면1



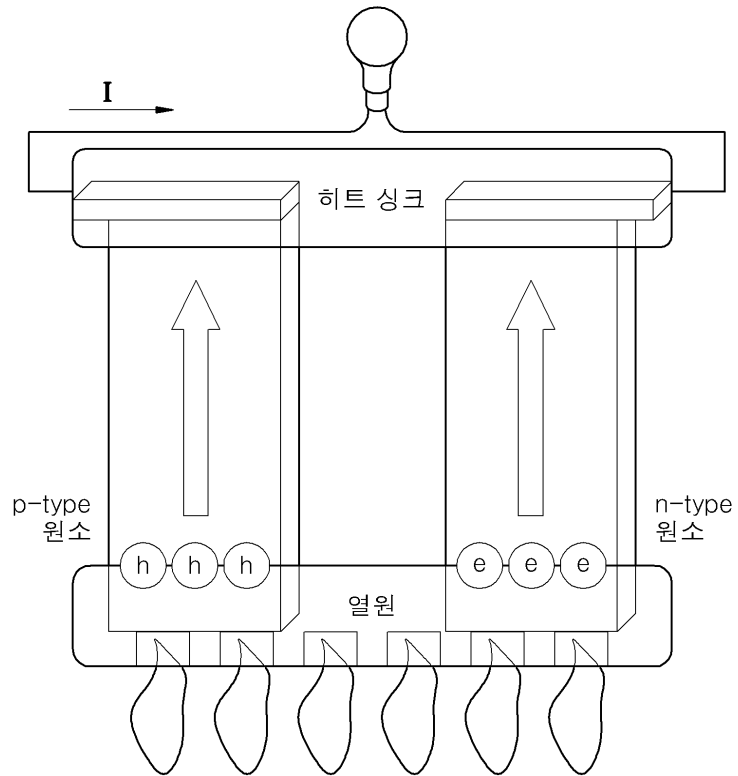
도면2



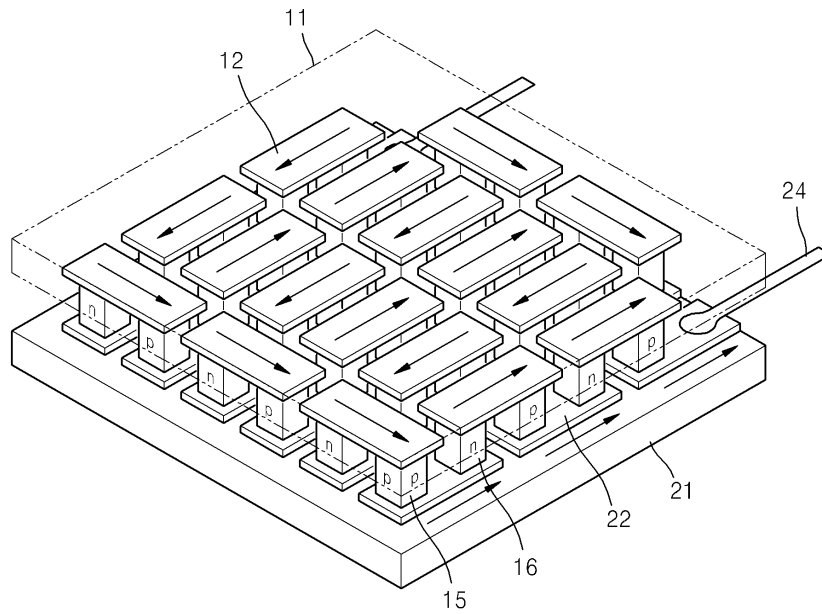
도면3



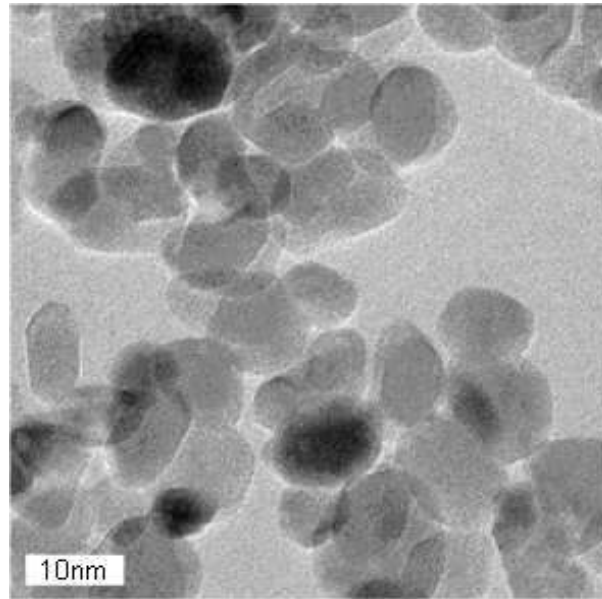
도면4



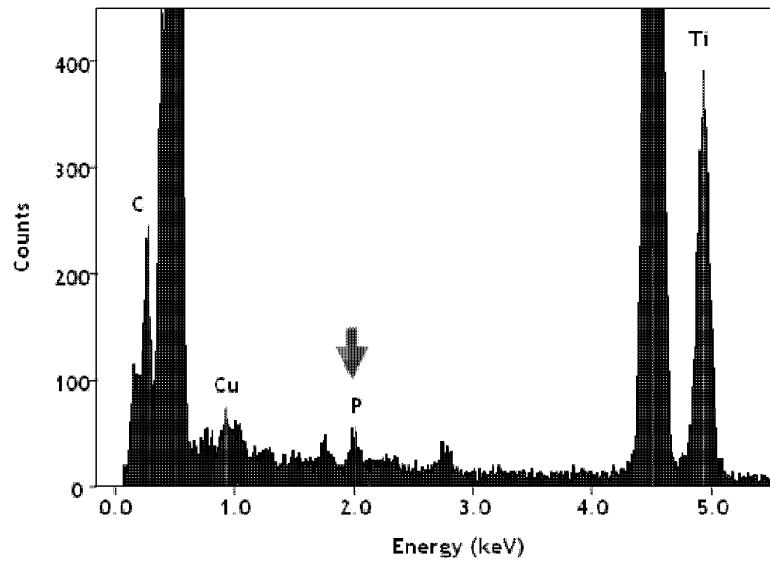
도면5



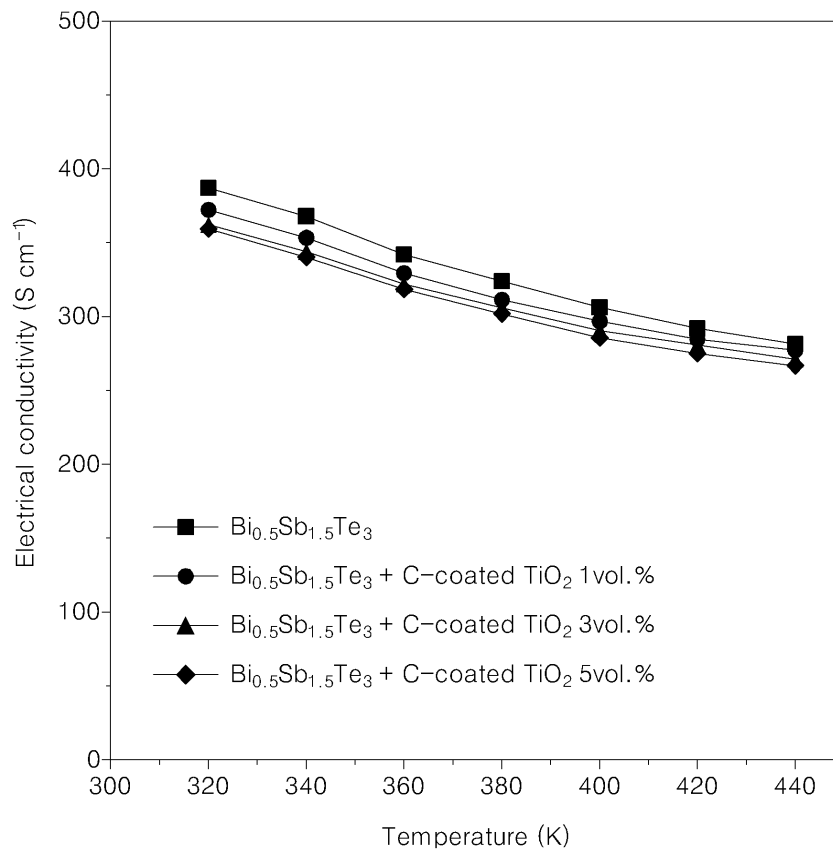
도면6



도면7

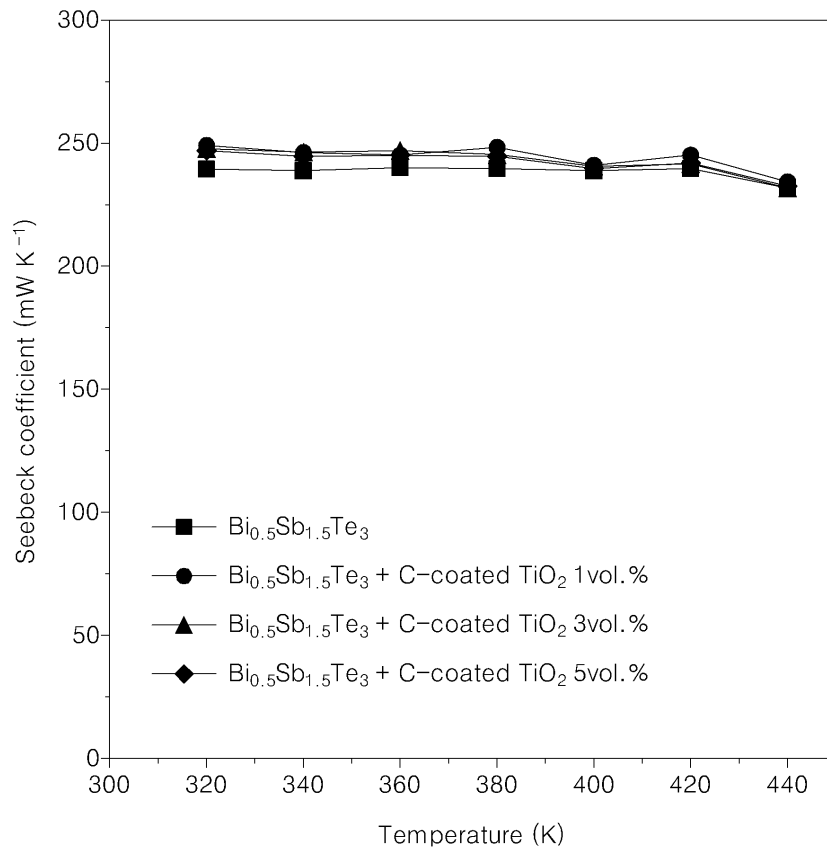


도면8

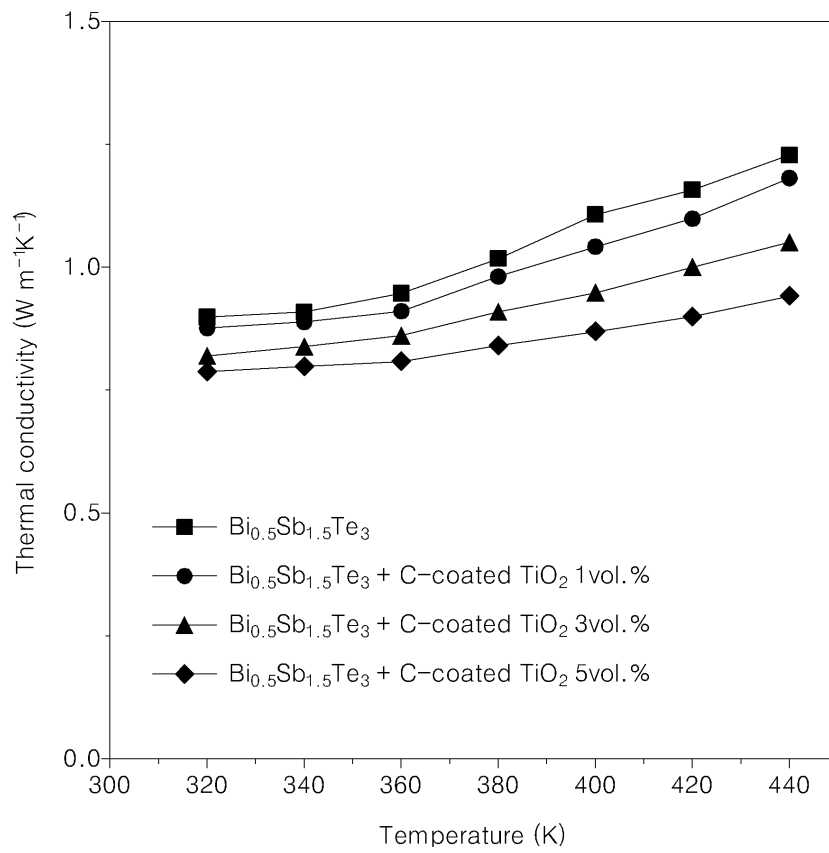




도면9



도면10



도면11

