(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0116668
(43) 공개일자 2014년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/12 (2006.01) *H01L 35/28* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0031534
(22) 출원일자 2013년03월25일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)
(72) 발명자
이형진
대전광역시 서구 월평선사로 11 무지개아파트 107동 405호
조용래
대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 501동 603호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권오식, 김종관, 박창희

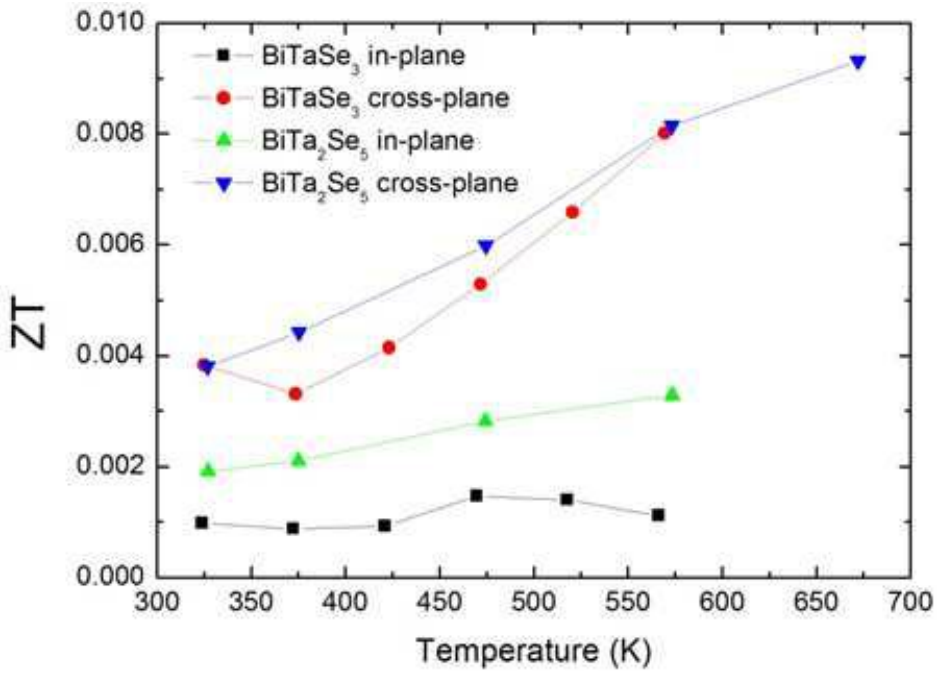
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **자연 초격자 구조 열전소재**

(57) 요 약

본 발명에 따른 열전소재는 $(MX)_{1+a}(TX_2)_n$를 만족하며, 초격자 구조를 갖는다. 이때, M은 13족, 14족 및 15족 중에서 하나 이상 선택되는 원소이고, T는 5족에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X는 칼코겐 원소이고, a는 0<a<1인 실수이며, n은 1 내지 3의 자연수이다.

대 표 도 - 도5



(72) 발명자

이종수

경기도 화성시 영통로50번길 27 두산위브아파트 206동 904호

송유장

경기도 수원시 팔달구 화양로50번길 30 화서블루밍 푸른숲아파트 105동 503호

김진희

경기도 수원시 영통구 반달로 50 (영통동) 혜성빌 401호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1을 만족하며, 초격자 구조를 갖는 열전소재.

(화학식 1)

$(MX)_{1+a}(TX_2)_n$

(화학식 1에서, M은 13족, 14족 및 15족 중에서 하나 이상 선택되는 원소이고, T는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X는 칼코겐 원소이고, a는 0<a<1인 실수이며, n은 1 내지 3의 자연수이다)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 a는 $0.07 \leq a \leq 0.23$의 실수인 열전소재.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 초격자 구조는 $(MX)_{1+a}$층(layer)과 n개의 TX_2층(layer)이 교번 적층된 열전소재.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 초격자 구조는 상기 화학식 1을 만족하도록 칭량된 M, X 및 T를 함유하는 혼합물에 에너지를 인가함으로써, 자연적으로 형성된 초격자 구조인 열전소재.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 X는 S, Se 및 Te 군에서 하나 이상 선택되는 열전소재.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 화학식 1에서 M은 Bi, Pb, Sn 및 Sb 군에서 하나 이상 선택되는 열전소재.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 화학식 1에서 T는 5족에서 하나 이상 선택되는 열전소재.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 화학식 1에서 T는 V, Ta 및 Nb 군에서 하나 이상 선택되는 열전소재.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 열전소재는 벌크(bulk)인 열전소재.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 열전소재는 570K에서 축방향(cross-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)를 평면방향(in-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)로 나눈 열전변환성능지수의 비가 0.25 이상인 열전소재.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 열전 소재는 도핑 불순물을 더 포함하는 열전소재.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자연 초격자 구조 열전소재에 관한 것으로, 상세하게, 칼코게나이드 화합물의 자연초격자 구조를 갖는 열전재료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 열전재료는 펠티어 효과(Peltier effect) 및 제벡효과(Seebeck effect)를 이용하여 능동냉각 및 폐열발전 등에 응용할 수 있는 재료이다. 상기 펠티어 효과는 외부에서 DC 전압을 가해주었을 때 p-type 재료의 정공과 n-type 재료의 전자가 이동함으로써 재료 양단에 발열과 흡열을 일으키는 현상이다. 제벡 효과는 외부 열원에서 열을 공급 받을 때 전자와 정공이 이동하면서 재료에 전류의 흐름이 생겨 발전(發電)을 일으키는 현상을 말한다.

[0003] 이와 같은 열전재료를 이용한 능동냉각은 소자의 열적 안정성을 개선시키고 진동과 소음이 없으며 별도의 응축기와 냉매를 사용하지 않아 부피가 작고 환경 친화적인 방법으로서 인식되고 있다. 이와 같은 열전재료를 이용한 능동냉각의 응용분야로서는 무냉매 냉장고, 에어컨, 각종 마이크로 냉각 시스템 등에 사용할 수 있으며, 특히, 각종 메모리 소자에 열전소자를 부착시키면 기존의 냉각방식에 비해 부피는 줄이면서 소자를 균일하고 안정한 온도로 유지시킬 수 있으므로 소자의 성능을 개선할 수 있다.

[0004] 한편 제벡효과(Seebeck effect)를 이용하여 열전재료를 열전발전에 활용하면 폐열(waste heat)을 에너지 원으로 활용할 수 있어서 자동차 엔진 및 배기장치, 쓰레기 소각장, 제철소 폐열, 인체 열을 이용한 인체 내 의료기기의 전원 등 에너지의 효율을 높이거나 폐열을 수거하여 사용하는 다양한 분야에 응용할 수 있다.

[0005] 이와 같은 열전재료의 성능을 측정하는 인자로는 무차원 열전변환성능지수(ZT)값을 사용한다. ZT값를 증가시키기 위해서는 제벡계수와 전기전도도가 높고 열전도도가 낮은 재료가 요구된다.

[0006] 높은 ZT값을 구현하기 위한 방법으로 저차원 나노구조를 제작하면 양자가둠 효과에 의해 제벡계수가 증가하며, 전자의 평균자유행로보다는 짧고 포논의 평균자유행로보다는 긴 두께로 금속 또는 열전 반도체에 에너지 장벽을 쌓으면 전기는 통과시키고 열은 차단하기 때문에 ZT값이 증대된다고 알려져 있다.

[0007] 전자는 통과시키고 열은 차단하는 이른바 전자격자-포논유리(phonon glass-electron crystal, PGEC)개념을 실제로 구현하기 위하여 PbTe위에 PbSeTe 층을 초격자로 만든다든지 Bi_2Te_3와 Sb_2Te_3를 층층이 쌓아 초격자로 만들면 ZT가 매우 크게 향상된다는 것이 실험적으로 밝혀졌다(Nature vol.413, p.597, 2001). 그러나 이러한 초격자를 만드는 것은 인공적으로 박막공정을 이용해야 하므로 고가의 시설이 필요할 뿐만 아니라 아무리 박막을 두껍게 만든다 하더라도 수백 nm 수준에 불과하므로 실제 열전 발전 및 냉각소자로 사용하기에는 무리가 크다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Nature vol.413, p.597, 2001

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 자연적으로 초격자 구조를 형성하고, 낮은 열전도도를 가지며, 용이하게 벌크화 가능하고, 저가로 대량 생산 가능하며, 상업적으로 활용 가능한 고효율 열전소재를 제공하는 것이다.

[0010]

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명에 따른 열전소재는 하기 화학식 1을 만족하며, 초격자 구조를 갖는다.

[0012] (화학식 1)

[0013] $(MX)_{1+a}(TX_2)_n$

[0014] 화학식 1에서, M은 13족, 14족 및 15족 중에서 하나 이상 선택되는 원소이고, T는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X는 칼코겐 원소이고, a는 0<a<1인 실수이며, n은 1 내지 3의 자연수이다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1의 a는 $0.07 \leq a \leq 0.23$인 실수일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 초격자 구조는 $(MX)_{1+a}$층(layer)과 n개의 TX_2층(layer)이 교번 적층되어 형성된 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 초격자 구조는 화학식 1을 만족하도록 칭량된 M, X 및 T를 함유하는 혼합물에 에너지를 인가함으로써, 자연적으로 형성된 초격자 구조일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1에서 X는 S, Se 및 Te 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1에서 M은 Bi, Pb, Sn 및 Sb 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1에서 T는 5족에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1에서 T는 V, Ta 및 Nb 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 벌크(bulk)일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 570K에서 열전소재의 축방향(cross-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)를 평면방향(in-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)로 나눈 열전변환성능지수의 비가 0.25 이상일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 도핑 불순물을 더 함유할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 열전소재는 자연적으로 초격자 구조를 가짐에 따라, 대량 생산과 상업화를 가능하게 하며, 생산비용을 현저하게 낮출 뿐만 아니라, 벌크(bulk)형 열전소재의 생산을 가능하게 하며, 사용 용도를 고려하여 다양한 형상 및 스케일로 제조 가능한 장점이 있다. 이러한 열전재료는 무냉매 냉장고, 에어컨, 폐열발전, 군사 항공 우주용 열전 핵발전, 마이크로 냉각 시스템 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[0026]

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)$,$(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)_2$및 $TaSe_2$의 온도에 따른 전기전도도를 측정 도시한 도면이며,

도 2는 $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)$,$(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)_2$및 $TaSe_2$의 온도에 따른 제벡계수를 도시한 도면이며,

도 3은 $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)$,$(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)_2$및 $TaSe_2$의 온도에 따른 열전도도를 측정 도시한 도면이며,

도 4는 $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)$,$(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)_2$및 $TaSe_2$의 온도에 따른 파워 팩터를 도시한 도면이며,

도 5는 $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)$및 $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)_2$의 온도에 따른 열전변환성능지수(ZT)값을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 열전소재를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0029] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0030] 본 발명에 따른 열전소재는 하기 화학식 1을 만족하며, 초격자(super-lattice) 구조를 갖는다.

[0031] (화학식 1)

[0032] $(MX)_{1+a}(TX_2)_n$

[0033] 화학식 1에서, M은 13족, 14족 및 15족 중에서 하나 이상 선택되는 원소이고, T는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X는 칼코겐 원소이고, a는 0<a<1인 실수이며, n은 1 내지 3의 자연수이다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전 소재는 13족, 14족 및 15족 중에서 하나 이상 선택되는 원소와 칼코젠 원소가 결합한 층(layer, plane) 및 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소가 칼코젠 원소가 결합한 층을 포함하는 층상 구조를 가질 수 있으며, 이러한 층들이 교번 적층될 수 있다. 이에 따라, 열전소재는 평면 방향(in-plane direction)으로 공유결합을 가지며, 축방향(cross-plane direction)으로는 이온 결합 및/또는 반 데르 발스(Van der Waals)결합을 가져 높은 제벡 계수 및 낮은 열전도도를 가질 수 있다.

[0035] 상세하게, 평면 방향의 공유 결합은 평면 방향으로의 전자 이동을 제한하여, 저차원 전자계를 형성할 수 있다. 일반적으로, 저차원 전도특성을 가질수록 페르미 레벨에서 에너지 상태밀도가 높아진다고 알려져 있고, 에너지 상태밀도(density of state)가 뾰족한 특이점을 가지면 하기의 수학식 1과 같이 제벡계수가 증대하게 된다.

[0036] (수학식 1)

[0037] $$S \propto \frac{d^2 \ln(\varepsilon)}{dk^2} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_f}$$

[0038] 수학식 1에서, S는 제벡 계수를, ε은 에너지를, ε_f는 페르미 에너지, k는 결정 운동량을 나타낸다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 그 격자 구조 내에서 저차원적인 전기 특성을 가짐에 따라 페르미 에너지 레벨에서 에너지 상태 밀도가 높아지고, 이와 같은 높아진 에너지 상태 밀도에 의해 높은 제벡계수를 가질 수 있다. 즉, 화학식 1에 따른 열전소재는 낮은 열전도도를 나타냄과 동시에 전자의 저차원의 전도특성으로 인해 높은 제벡계수를 가질 수 있다.

[0040] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 TX_2(T는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X는 칼코겐 원소이고, 화학식 1의 T 및 X와 동일하다)을 기준 물질로 하여, 300K 온도에서 기준 물질의 평면 방향 전기전도도(S/m)를 기준으로, 3배 이상의 평면 방향 전기전도도(S/m)을 가질 수 있다.

[0041] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 상온에서 5W/mK 이하의 열전도도를 가질 수 있다.

[0042] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 TX_2(T는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X는

칼코겐 원소이고, 화학식 1의 T 및 X와 동일하다)을 기준 물질로 하여, 300 K 온도에서 기준 물질의 열전도도(15W/mK)를 기준으로 0.35배 이하의 열전도도를 가질 수 있다. 이때, 열전도도는 평면 방향의 열전도도 및/또는 축 방향의 열전도도일 수 있다.

[0043] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 570K에서 축방향(cross-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)를 평면방향(in-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)로 나눈 열전변환성능지수의 비가 0.25 이상일 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 초격자 구조를 가질 수 있으며, 이러한 초격자 구조는 $(MX)_{1+a}$층(layer)과 n개의 TX_2층(layer)이 교번 적층된 것일 수 있다. 이때, 적층 방향이 축 방향일 수 있으며, $(MX)_{1+a}$층(layer) 및/또는 TX_2층(layer)의 층 내 방향이 평면 방향일 수 있다.

[0045] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 $(MX)_{1+a}$층(layer)과 TX_2층(layer)이 교번되어 쌓여 초격자 구조를 이룰 수 있으며, $(MX)_{1+a}$층(layer)과 두 층의 TX_2층(layer)이 교번되어 쌓여 초격자 구조를 이룰 수 있으며, $(MX)_{1+a}$층(layer)과 세 층의 TX_2층(layer)이 교번되어 쌓여 초격자 구조를 이룰 수 있다.

[0046] 이때, 상술한 바와 같이, $(MX)_{1+a}$층과 TX_2층은 반 데르 발스 결합 또는 이온 결합으로 결합될 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 초격자 구조를 가질 수 있으며, 이러한 초격자 구조는 자연적인 초격자 구조일 수 있다. 즉, 초격자 구조를 이루는 각 층($(MX)_{1+a}$층과 TX_2층)이 인공적으로 적층된 인공 초격자가 아닌, 각 층($(MX)_{1+a}$층과 TX_2층)이 자연적으로 적층되어 초격자 구조를 이룬 것일 수 있다.

[0048] 이러한 자연적 초격자 구조는 인공 초격자 구조와는 달리, 제조를 위한 고진공의 정밀 증착 장비가 불필요하며, 엄밀한 공정 제어 또한 불필요함에 따라, 특히, 열전소재의 대량 생산과 상업화를 가능하게 하며, 생산 비용을 현저하게 낮출 뿐만 아니라, 벌크(bulk)형 열전소재의 생산을 가능하게 하며, 사용 용도를 고려하여 다양한 형상 및 스케일로 제조 가능한 장점이 있다.

[0049] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 초격자 구조는 화학식 1을 만족하도록 칭량된 M, X 및 T를 함유하는 혼합물에 에너지를 인가함으로써, 자연적으로 형성된, 자연 초격자 구조일 수 있다.

[0050] 이때, 비 한정적인 일 예로, 에너지가 인가되는 혼합물에 함유되는 M, X 및 T는 각각 순수한 원료 원소를 의미할 수 있으며, 혼합물은 분말상을 포함할 수 있다.

[0051] 또한, 비 한정적인 일 예로, 인가되는 에너지는 열, 광, 진동, 이온빔, 전자빔 및 방사선 에너지에서 하나 이상 선택되는 에너지일 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 상술한 바와 같이, 화학식 1을 만족하며, 자연 초격자 구조를 가질 수 있다.

[0053] (화학식 1)

[0054] $(MX)_{1+a}(TX_2)_n$

[0055] 화학식 1에서, M은 13족, 14족 및 15족 중에서 하나 이상 선택되는 원소이고, T는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X는 칼코겐 원소이고, a는 $0<a<1$인 실수이며, n은 1 내지 3의 자연수이다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1의 a는 구체적으로 $0<a\leq0.5$인 실수, 보다 구체적으로, $0.07\leq a\leq0.23$인 실수일 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1의 X는 S, Se 및 Te 군에서 하나 이상 선택되는 칼코겐 원소일 수 있다. 즉, 화학식 1에서 X는 단일한 종류의 칼코겐 원소이거나, 서로 다른 둘 이상의 칼코겐 원소일 수 있다. 또한, 화학식 1에서, M과 결합하는 칼코겐 원소와 T와 결합하는 칼코겐 원소는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1에서 M은 Pb, Bi, Sn, Sb, B, Si, Ge 및 As 에서 하나 이상 선택된 원소일 수 있으며, 보다 구체적으로 Bi, Pb, Sn 및 Sb 군에서 하나 이상 선택되는 원소일 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1에서, T는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소일 수

있으며, 구체적으로, 5족에서 하나 이상 선택되는 원소일 수 있다. 이때, 5족은 V, Ta 및 Nb를 포함한다. 즉, 구체적으로, 화학식 1에서 T는 V, Ta 및 Nb 군에서 하나 이상 선택되는 원소일 수 있다.

[0060] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1의 MX는 BiSe, PbTe, BiTe, SnSe, SnS 또는 SnTe 등일 수 있으며, 화학식 1의 TX_2는 $TaSe_2$, $NbSe_2$ 또는 TaS_2등일 수 있다.

[0061] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1의 MX와 TX_2는 BiSe와 $TaSe_2$, SnSe와 $TaSe_2$, BiSe와 $NbTe_2$등일 수 있다.

[0062] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 자연 초격자 구조를 가질 수 있다. 이에 따라, 화학식 1을 만족하도록 칭량된 원료 물질들을 혼합하여 에너지를 인가하는 것만으로 화학식 1을 만족하는 초격자 구조의 열전 소재를 제조할 수 있다.

[0063] 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 벌크(bulk) 형태일 수 있으며, 용도에 적합한 소정 형상의 벌크 형태일 수 있다. 구체적으로, 직육면체, 정육면체, 원통형, 다각 봉형등 용도에 적합한 다양한 형상을 갖는 벌크일 수 있다. 나아가, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 분말화 및 가압 성형에 의해, 용도에 따라 보다 복잡한 형상을 가질 수 있음은 물론이다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 분말상일 수 있으며, 이러한 분말상은 에너지 인가에 의해 얻어지는 열전소재를 분쇄하여 수득될 수 있다.

[0064] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 열전소재의 분말화, 분말화된 열전소재를 포함한 용액의 도포 및 도포막의 열처리등의 통상적인 방법을 통해 박막 형상으로 제조될 수 있으며, 다공성 템플릿(template)등의 주형체를 이용하여 1차원 나노와이어 및/또는 나노튜브를 포함하는 1차원 나노구조로 제조될 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 다결정체 또는 단결정체일 수 있으며, 상세하게, 다결정체의 벌크, 다결정체의 박막, 다결정체의 1차원 나노구조, 단결정체 벌크, 단결정체의 박막 또는 단결정체의 1차원 나노구조일 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 원료 물질들에 에너지를 인가함으로써, 화학식 1을 만족하며 자연 초격자 구조를 가짐에 따라, 밀도가 극히 높을 수 있는데, 구체적으로, 화학식 1에 따른 이론밀도를 기준으로 70 내지 100%, 구체적으로 95 내지 100%의 밀도를 가질 수 있다. 이러한 높은 밀도에 의해 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 보다 우수한 이온 전도도를 가질 수 있으며, 보다 안정적인 열적, 전기적 특성을 유지할 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 미량 불순물인 도핑 원소(도핑 불순물)를 더 포함할 수 있다. 이러한 도핑 원소는 전자와 홀이 공존하는 2 밴드 전도(2 band conduction)를 방지하여, 전자 또는 홀의 전도가 주로 일어나게 함으로써, 파워 팩터를 향상시킬 수 있으며, 열전도도를 보다 저하시킬 수 있다. 구체적인 일 예로, M의 자리에 도핑되는 도핑 원소로 Pb, Tl 및 Sn에서 하나 이상 선택되는 원소를 들 수 있으며, T의 자리에 도핑되는 도핑 원소로 전이금속을 들 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 p형 열전소자 또는 n형 열전소자일 수 있다.

[0069] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재의 제조방법을 상술한다. 그러나, 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 열전소재는 화학식 1을 만족하도록 칭량된 각 원소물질의 혼합물에 에너지를 인가하는 것만으로, 자연적으로 화학식 1을 만족하며 초격자 구조를 갖는 열전소재가 제조될 수 있음에 따라, 원료 물질에 에너지를 인가하여 결정상의 칼코겐화합물을 제조하는 통상적으로 알려진 모든 방법으로 제조 가능함은 물론이다.

[0070] 구체적이며, 비한정적인 일 예로, 본 발명에 따른 열전소재는 앰플(Ampoule)을 이용한 방법, 고상 반응법(Solid State Reaction), 아크 용융법, 기상이송법, 초크랄스키법 또는 브릿지맨법등을 이용하여 제조될 수 있다.

[0071] 상세하게, 앰플을 이용한 방법은 원료원소를 석영관 또는 금속으로 만든 앰플에 넣고 진공으로 밀봉하여 열처리하는 방법을 포함할 수 있다.

[0072] 상세하게, 고상 반응법은 원료 분말을 혼합한 후, 가압 성형하여 성형체를 제조한 후, 이러한 성형체를 열처리하거나, 원료 분말의 혼합물을 열처리하는 방법을 포함할 수 있다. 이때, 고상 반응법은 스파크 플라즈마 소결법(Spark Plasma Sintering) 또는 핫 프레스 소결법(Hot Press Sintering)을 포함할 수 있으며, 방향성 소결법을 포함할 수 있다. 방향성 소결법은 고온 가압 소결 또는 압출 소결을 포함할 수 있으며, 방향성 있게 가해진 압력에 의해 잔류하는 잔류 응력을 해소하기 위한 어닐링을 더 포함할 수 있다.

[0073] 상세하게, 아크 용융법은 원료원소를 반응챔버에 장입한 후, 비활성 기체 분위기에서 아크 방전을 시켜 원료원소를 용융시킨 후 냉각하는 방법을 포함할 수 있다.

[0074] 상세하게, 기상이송법은 열처리 로의 일 영역에 원료원소를 장입하고, 원료원소에 열을 가하여 기화시킨 후, 기화된 원료원소를 캐리어 가스로 보다 저온 영역으로 이송시켜 저온 영역에서 기화된 원료원소들을 결정화 및 성장시키는 방법을 포함할 수 있다.

[0075] 상세하게, 쵸크랄스키법은 기 제조된 단결정체의 열전소재를 시드(seed)로 하여, 용융된 원료원소가 담긴 도가니와 시드를 접촉시킨 후 시드를 천천히 인상시켜 단결정체의 열전소재(잉곳)을 제조하는 방법을 포함할 수 있다.

[0076] 상세하게, 브릿지맨법은 원료원소를 도가니에 장입한 후, 도가니의 일 끝에서 대향하는 끝으로 고-액계면이 순차적으로 이동하도록 도가니의 온도를 부분적으로 조절하여 단결정체의 열전소재를 제조하는 방법을 포함할 수 있다.

[0077] 이때, 상술한 방법 중 둘 이상의 방법이 병행될 수 있음은 물론이다. 구체적인 일 예로, 앰플을 이용하여 다결정체의 열전소재 잉곳을 제조한 후, 이를 분쇄하여 분말화하고, 다결정체 열전소재 분말을 성형하여 플라즈마 소결 또는 핫 프레스 소결하거나, 다결정체 열전소재 분말을 압출 소결하여 벌크상의 열전소재를 제조할 수 있음은 물론이다.

[0078] 상술한 일 예와 같이, 원료 물질에 에너지를 인가하여 결정상의 칼코겐화합물을 제조하는 통상적으로 알려진 모든 방법으로 본 발명에 따른 열전소재의 제조가 가능하나, 칼코겐 원소의 휘발성에 따른 조성 변화를 방지하는 측면에서, 밀폐 또는 밀봉된 상태가 유지되는 제조방법을 사용하는 것이 좋으며, 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 앰플을 이용하여 열전소재를 제조할 수 있다.

[0079]

[0080] 이하, 실시예를 기반으로, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하나, 이는 본 발명의 우수함을 실험적으로 입증하기 위해 제시된 것뿐이며, 본 발명이 제시되는 실시예에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

[0081]

[0082] 실시예

[0083] $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)$또는 $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)_2$의 조성을 만족하도록, Bi, Se 및 Ta 분말을 칭량하여 수정관에 넣은 후, 수정관을 진공 봉입하였다. 이후, 진공 봉입된 수정관을 590℃에서 12시간 열처리한 후, 800℃로 승온하여 800℃에서 24시간 동안 열처리한 후, 흐르는 물속에 급속 냉각시켜 다결정체의 열전소재 잉곳을 제조하였다.

[0084] 이후, 제조된 잉곳을 아게이트 유발(agate mortar)을 이용하여 분말화한 후, 제조된 분말을 탄소 몰드에 넣은 후, 500℃의 온도에서 70MPa의 압력하에 5분동안 스파크 플라즈마 소결을 수행하여 소결체를 제조하였다.

[0085] 제조된 소결체는 제벡계수/전기전도도 측정을 위해, 길이 7 내지 10 ㎜, 넓이 3x4 $㎟$의 크기로 가공되었으며, 열전도도 측정을 위해, 1 ㎜ 두께, 지름 10 ㎜의 디스크로 가공되었다.

[0086] 비교 물질로, 수정관에 $TaSe_2$를 만족하는 Ta 및 Se가 칭량되어 투입된 것을 제외하고, 실시예와 동일한 방법으로 $TaSe_2$소결체를 제조하고 동일한 규격으로 가공하였다.

[0087] 도 1은 $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)$,$(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)_2$및 $TaSe_2$의 온도에 따른 전기전도도를 측정 도시한 것으로, 도 1에서 알 수 있듯이, $TaSe_2$보다 자연 초격자 구조가 되었을 때 3배 이상 전기전도도가 향상됨을 알 수 있다. n=1과 2의 평면 방향 전기전도도는 비슷한 값을 보이며 축 방향으로는 n=1보다 n=2일 때 전기전도도가 더 감소함을 알 수 있다. 도 1을 통해, 전자는 주로 평면(in-plane) 계면을 따라 전도가 이루어지는 것으로 파악된다.

[0088] 도 2는 $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)$,$(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)_2$및 $TaSe_2$의 온도에 따른 제벡계수를 도시한 것으로, 전반적으로 제벡계수가 매우 작은데 특히 인-플레인(in-plane)에서의 제벡계수는 매우 작고 크로스-플레인(cross-plane)에서는 약간 향상됨을 알 수 있다. 이는 인-플레인 계면을 따라 전류가 전자와 홀 두 가지 종류가 동시에 흐르고 있는 것을 나타낸다.

[0089] 도 3은 $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)$,$(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)_2$및 $TaSe_2$의 온도에 따른 열전도도를 측정 도시한 것으로, 열전도도가

$TaSe_2$의 열전도도(15 W/mK)에 비해 매우 크게 감소함을 알 수 있다. 이는 미스핏 레이어(misfit layer)에서 열전도도 감소 원리가 제대로 작동하고 있음을 보여준다. 도 3에서, 오픈 심볼(Open symbol)은 Wiedemann-Franz(WF) 법칙에 의한 전자 열전도도를 도시한 것이다. 크로스 플레인에서 WF 법칙이 위반되는 이유는 아웃 오프 플레인(out-of-plane)에서 전자-홀 믹싱(mixing)에 의한 결과이다.

[0090] 도 4는 $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)$, $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)_2$및 $TaSe_2$의 온도에 따른 파워 팩터를 도시한 도면으로, 도 5를 통해 인 플레인 계면에서 전자-홀의 바이폴라(bipolar) 특성이 존재함을 볼 수 있다.

[0091] 도 5는 $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)$및 $(BiSe)_{1.09}(TaSe_2)_2$의 온도에 따른 열전변환성능지수(ZT)값을 도시한 도면으로, 570K에서 축방향(cross-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)를 평면방향(in-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)로 나눈 열전변환성능지수의 비가 0.25 이상임을 알 수 있다.

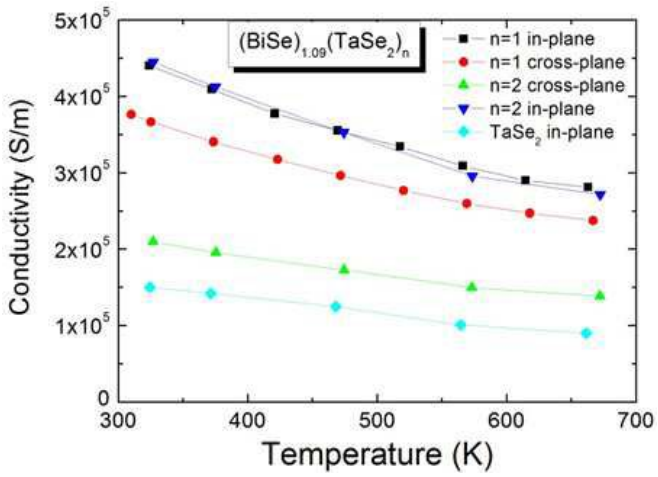
[0092] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0093] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

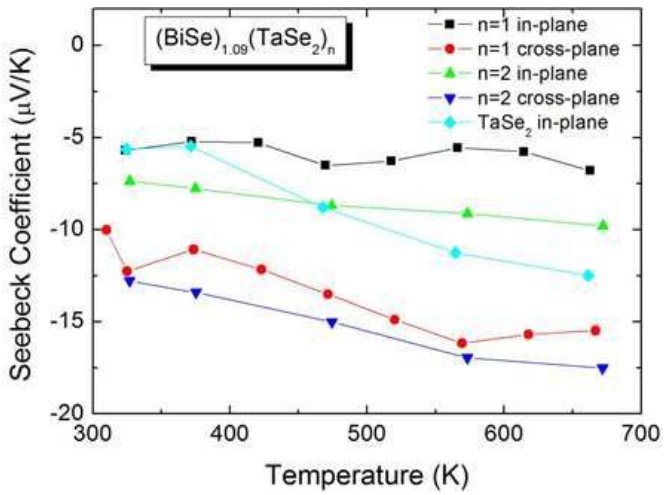
[0094]

도면

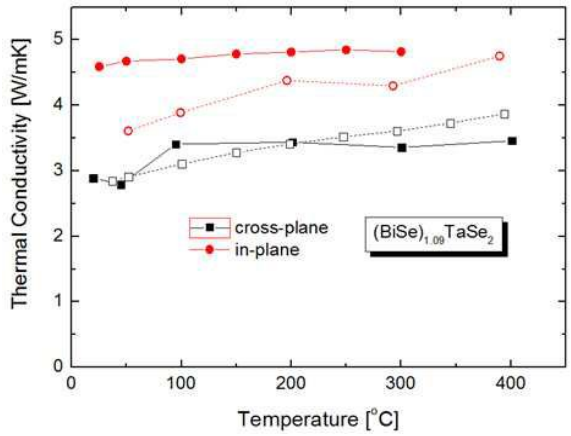
도면1



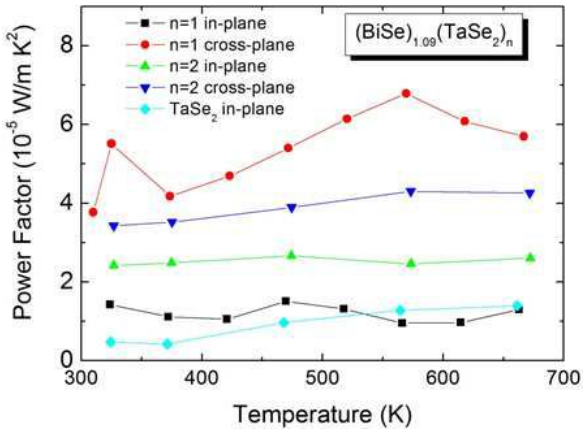
도면2



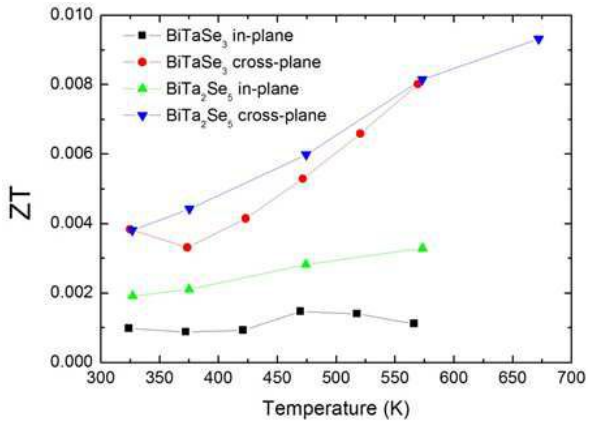
도면3


Thermal Conductivity [W/mK]
Temperature [°C]
cross-plane
in-plane
(BiSe)1.09TaSe2

도면4


Power Factor (10-5 W/m K2)
Temperature (K)
n=1 in-plane
n=1 cross-plane
n=2 in-plane
n=2 cross-plane
TaSe2 in-plane
(BiSe)1.09(TaSe2)n

도면5


ZT
Temperature (K)
BiTaSe3 in-plane
BiTaSe3 cross-plane
BiTa2Se5 in-plane
BiTa2Se5 cross-plane