



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월13일  
(11) 등록번호 10-1666242  
(24) 등록일자 2016년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 35/26 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-7026205  
(22) 출원일자(국제) 2010년04월01일  
심사청구일자 2015년01월14일  
(85) 번역문제출일자 2011년11월03일  
(65) 공개번호 10-2012-0027206  
(43) 공개일자 2012년03월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/029632  
(87) 국제공개번호 WO 2010/117875  
국제공개일자 2010년10월14일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2009-092507 2009년04월06일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2008523614 A\*  
JP2002076452 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터  
(72) 발명자  
미나미 히데끼  
일본 158-8583 도쿄도 세따가야꾸 다마가와다 2쵸  
메 1 33  
히로시게 유지  
일본 158-8583 도쿄도 세따가야꾸 다마가와다 2쵸  
메 1 33  
(74) 대리인  
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 1 항

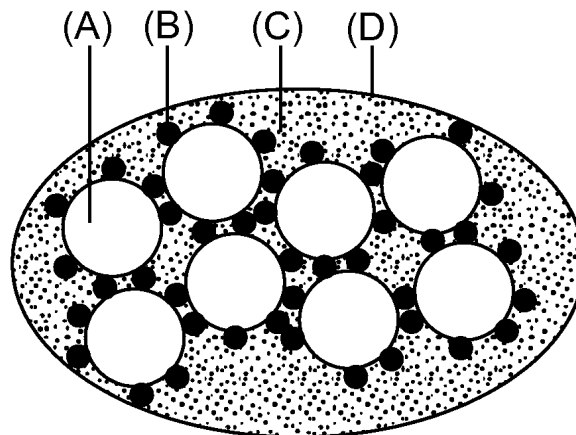
심사관 : 마정윤

(54) 발명의 명칭 복합 열전 재료 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 가요성이고 얇은 유형의 재료로 성형될 수 있는 열전 재료를 제공한다. 이 열전 재료는 결합제 수지, 결합제 수지 중에 분산된 열전 재료 입자, 및 열전 재료 입자의 표면 상에 지지된 미세 금속 입자를 포함하는 복합물이다.

대표도 - 도1



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

결합제 수지,  
결합제 수지 중에 분산된 열전 재료 입자, 및  
열전 재료 입자의 표면 상에 지지된 미세 금속 입자를 포함하고,  
열전 재료 입자를 기준으로 10 부피% 이하의 양의 미세 금속 입자를 함유하는 복합 열전 재료.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

삭제

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 복합 열전 재료 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 텔루라이드계 재료가 실온 부근의 온도에서 열전 재료로서 사용되어 왔다. 무해하고, 내열성이고, 저렴한 산화물 열전 재료가 최근에 연구되어 왔다. 이들 재료는 고온에서 베이킹함으로써(예를 들어, 1,300℃ 이상에서 베이킹함으로써) 벌크 성형체(bulk compact)로서 성형될 수 있다. 예를 들어, 미치타카 오오타키(Michitaka Ohtaki) 등의 논문[J. Appl. Phys., 79(3), pp. 1816-1818 (1996)]은  $Zn_{0.97}Al_{0.03}O$ 의 벌크 소결 성형체 및 실온 이상에서의 이러한 재료의 열전 특성을 기재한다.

## 발명의 내용

[0003] 통상적인 벌크 소결 성형체를 기재로 한 열전 재료는 전형적으로 그의 제조 동안 고온에서 베이킹될 것을 필요로 한다. 생성되는 열전 재료는 강성으로 되는 경향이 있기 때문에, 그것은 전자 종이고 얇은 전기 기구의 전력 발생 소자(power generation element)로서 사용하기에 흔히 적합하지 않다. 가요성이고 얇은 유형의 재료로 성형될 수 있는 열전 재료가 요망된다.

[0004] 일 실시 형태에 따르면, 본 발명은 복합 열전 재료를 제공하는데, 이 복합 열전 재료는 결합제 수지, 결합제 수지 중에 분산된 열전 재료 입자, 및 열전 재료 입자의 표면 상에 지지된 미세 금속 입자를 포함한다.

[0005] 다른 실시 형태에 따르면, 본 발명은 복합 열전 재료를 제조하는 방법을 제공한다. 이 방법은 미세 금속 입자가 열전 재료 입자의 표면 상에 지지된 입자를 형성하는 단계와, 생성된 입자를 결합제 수지 중에 분산시키는 단계를 포함한다.

[0006] 본 발명의 복합 열전 재료는 만족스러운 열전 특성을 유지하면서 가요성이고 얇은 유형의 재료로 성형될 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0007] 도 1은 본 발명의 열전 재료를 보여주는 개략 단면도이다. 문자 A는 열전 재료 입자를 나타내고, 문자 B는 미세 금속 입자를 나타내고, 문자 C는 결합제 수지를 나타내고, 문자 D는 복합 열전 재료를 나타낸다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 미세 팔라듐 입자를 지지하는 산화아연 입자의 전계 방출 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM) 사진이며, 이 사진은 도면을 대체한다.

도 3은 실시예 3에서 제조된 미세 팔라듐 입자를 지지하는 산화아연 입자의 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 사진이며, 이 사진은 도면을 대체한다.

도 4는 미세 팔라듐 입자의 함량과 무차원 성능 특성 ZT 사이의 관계를 보여주는 그래프이다.

도 5는 미세 은 입자의 함량과 무차원 성능 특성 ZT 사이의 관계를 보여주는 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 일 태양에서, 본 발명은 복합 열전 재료를 제공하는데, 이 복합 열전 재료는 결합제 수지, 결합제 수지 중에 분산된 열전 재료 입자, 및 열전 재료 입자의 표면 상에 지지된 미세 금속 입자를 포함한다.

[0009] 그러한 복합 열전 재료에서는, 열 전도도를 억제하면서 지지된 미세 금속 입자를 통해 열전 재료 입자들 사이에 전도 경로를 형성함으로써 전기 전도도가 증가될 수 있기 때문에, 성능 특성이 개선될 수 있다. 통상, 열전 재료의 성능 특성은 하기의 무차원 성능 지수 ZT로 나타내어진다:

$$[0010] ZT = \frac{S^2}{\sigma T} \kappa \quad (1)$$

[0011] 여기서, S는 제벡(Seebeck) 계수 (V/K)를 나타내고,  $\sigma$ 는 전도도 (S/m)를 나타내고, T는 절대 온도 (K)를 나타내고, V는 전압을 나타내고,  $\kappa$ 는 열 전도도 (W/m/K)를 나타낸다.

[0012] 용어 "열전 재료"는 온도차로 인해 열전력(thermoelectric power)을 발생시킬 수 있는 재료를 말한다.

[0013] 열전 재료 입자로는, 예를 들어 세라믹 및 합금으로부터 선택되는 분말상 열전 재료의 입자가 사용될 수 있다. 구체적으로, 텔루륨 화합물, 규소-저메인계 화합물, 실리사이드계 화합물, 스커터루다이트(skutterudite) 화합

물, 휘슬러 화합물, 안티몬산아연 화합물, 붕소 화합물, 클러스터 고체, 산화물(예를 들어, 산화코발트계 화합물, 산화아연계 화합물, 산화티타늄계 화합물, 층상 페로브스카이트형 산화물 등), 포접 화합물, 및 희토류계 콘도(Kondo) 반도체로부터 선택할 수 있다.

[0014] 일 실시 형태에서, 열전 재료 입자의 평균 입자 직경은 10 나노미터(nm) 이상, 100 nm 이상, 1 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 이상, 또는 10  $\mu\text{m}$  이상일 수 있다. 열전 재료 입자의 평균 입자 직경은 500  $\mu\text{m}$  이하, 100  $\mu\text{m}$  이하, 또는 50  $\mu\text{m}$  이하일 수 있다. 열전 재료 입자의 입자 직경이 너무 클 경우, 결합제 수지 중에 분산될 때 성형체, 예를 들어 가요성 필름을 성형하는 것이 불가능해지게 된다. 대조적으로, 열전 재료 입자의 입자 직경이 너무 작을 경우, 입자들 사이에 충분한 접촉을 얻는 것이 불가능해진다. 전기 전도도는 감소되고, ZT 값은 증가될 수 없다.

[0015] 본 명세서에서, 열전 재료 입자 또는 미세 금속 입자의 "평균 입자 직경"이라는 용어는 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 관찰된 200개의 입자를 무작위로 선택하고, 각각의 입자에 대하여 SEM 사진에서 입자 직경을 측정하고, 이어서 입자 직경의 평균을 결정함으로써 얻어지는 평균 입자 직경이다. 측정된 입자가 원형 형상을 갖지 않거나 원형 형상 이외의 불규칙한 형상을 가질 경우에는, 장축의 직경 및 단축의 직경을 측정한다. 평균 입자 직경은 장축의 직경과 단축의 직경의 평균으로 결정된다.

[0016] 미세 금속 입자는 그들이 열전 재료 입자 상에 지지되어 입자들 사이에 전도 경로를 형성할 수 있는 한 특별히 제한되지 않는다. 귀금속, 예를 들어 팔라듐, 은, 금, 백금, 로듐 및 루테튬이 미세 금속 입자로서 사용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 지지될 미세 금속 입자의 평균 입자 직경은 통상 1 nm 이상 (예컨대, 2 nm 이상, 5 nm 이상, 또는 10 nm 이상)이다. 지지될 미세 금속 입자의 평균 입자 직경은 통상 50  $\mu\text{m}$  이하 (예컨대, 10  $\mu\text{m}$  이하, 1  $\mu\text{m}$  이하, 100 nm 이하, 또는 50 nm 이하)이다.

[0017] 열전 재료 입자의 입자 직경이 너무 작을 경우, 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료의 입자들 사이의 충분한 접촉이 얻어지지 않는다. 복합 열전 재료의 전기 전도도는 적절하게 증가될 수 없고, 상기 식 (1)의 ZT는 증가될 수 없다. 대조적으로, 열전 재료 입자의 입자 직경이 너무 클 경우, 복합 열전 재료의 열 전도도는 증가하고, 따라서 위의 식 (1)의 ZT는 증가될 수 없다. 열전 재료 입자의 평균 입자 직경은 미세 금속 입자의 것보다 통상 더 크다.

[0018] 미세 금속 입자의 함량은 사용될 미세 금속 입자에 따라 적절히 결정되어야 하며, 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료 입자의 부피를 기준으로 통상 10 부피% 이하이다. 미세 금속 입자의 부피가 너무 클 경우, 생성되는 복합 열전 재료의 제백 계수는 감소하고 또한 열 전도도는 증가한다. ZT 값은 감소하고, 열전 특성은 열화될 수 있다. 대조적으로, 미세 금속 입자의 부피가 너무 작을 경우, 생성되는 복합 열전 재료의 전기 전도도는 증가될 수 없다. ZT 값은 증가될 수 없고, 열전 특성은 개선될 수 없다. 미세 금속 입자의 함량은, 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료 입자의 부피를 기준으로, 예를 들어 0.1 부피% 이상, 1 부피% 이상, 또는 2 부피% 이상일 수 있다. 미세 금속 입자의 함량은, 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료 입자의 부피를 기준으로, 예를 들어 10 부피% 이하, 5 부피% 이하, 3 부피% 이하일 수 있다.

[0019] 예를 들어, 미세 금속 입자가 팔라듐의 미세 입자일 경우, 그 함량은 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료 입자의 부피를 기준으로 바람직하게는 0.5 내지 5 부피%이다. 미세 금속 입자가 은의 미세 입자일 경우, 그 함량은 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료 입자의 부피를 기준으로 바람직하게는 0.1 내지 1 부피%이다. 함량이 상기 범위 내에 있을 경우, 복합 열전 재료의 제백 계수의 감소 및 열 전도도의 증가를 억제하면서 전기 전도도가 적절하게 증가될 수 있다.

[0020] 상기에 기재된 바와 같이, 열전 재료 입자의 평균 입자 직경 및 미세 금속 입자의 평균 입자 직경은 생성되는 복합 열전 재료의 열전 특성에 영향을 미칠 수 있다. 열전 재료 입자의 평균 입자 직경 (D)에 대한 미세 금속 입자의 평균 입자 직경 (d)의 비(즉, d/D)는 또한 생성되는 복합 열전 재료의 열전 특성에 영향을 미칠 수 있다. 비 d/D는 특별히 제한되지 않지만, 통상 1/500 이상 (예컨대, 1/200 이상, 1/100 이상, 1/50 이상, 또는 1/20 이상)이다. 또한, 비 d/D는 특별히 제한되지 않지만, 통상 1/2 이하 (예컨대, 1/5 이하 또는 1/10 이하)이다.

[0021] 일 실시 형태에서, 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료 입자는 하기의 방법으로 제조될 수 있다. 열전 재료 입자를 은 또는 팔라듐과 같은 금속의 클로라이드, 아세테이트, 아세틸아세토네이트 또는 니트레이트와 같은 염의 용액 중에 침지하고, 그러므로써 은 또는 팔라듐 이온과 같은 금속 이온을 열전 재료 입자 상에 지지시킨다. 이어서, 금속 이온을 환원제, 수소 등을 사용하여 환원시키거나 또는 열 또는 광에 의해 환원시켜 열

전 재료 입자 상에 지지되는 미세 금속 입자를 형성한다. 또한, 알코올 환원 방법을 사용하여 금속 염을 환원 시킴으로써 열전 재료 입자 상에 미세 금속 입자를 형성할 수 있다.

[0022] 다른 실시 형태에서, 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료 입자는 또한 미세 금속 입자를 열전 재료 입자 상에 흡착시킴으로써 제조될 수 있다. 예를 들어, 은의 미세 입자와 같은 미세 금속 입자는 열분해 보호제(pyrolytic protecting agent)로 코팅된 상태로 구매가능하다. 이들 미세 금속 입자 및 열전 재료 입자는 적절한 담체, 예를 들어 톨루엔에 첨가되고, 이 담체는 증발에 의해 제거되고, 그럼으로써 미세 금속 입자를 열전 재료 입자 상에 흡착시킨다. 열분해 보호제가 미세 금속 입자 상에 남아 있을 수 있기는 하지만, 이는 이하에 기재되는 결합제 수지와 혼합한 후 열분해 온도까지 가열함으로써 제거될 수 있다.

[0023] 복합 열전 재료는 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료 입자를 결합제 수지 중에 분산시킴으로써 얻어진다. 결합제 수지는 생성되는 복합 열전 재료에 가요성 및 일체성(integrity)을 부여한다. 결합제 수지는 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료 입자의 분산을 가능하게 하여 일체화된 성형체를 성형할 수 있게 하는 한 특별히 제한되지 않는다. 다양한 중합체 수지가 사용될 수 있다. 예를 들어, 열가소성 수지 또는 경화성 수지가 사용될 수 있다. 경화성 수지의 예에는 열경화성 수지, 예를 들어 에폭시 수지, 페놀 수지 및 불포화 폴리에스테르 수지; 및 광경화성 수지, 예를 들어 폴리아크릴레이트 및 에폭시 수지가 포함된다.

[0024] 결합제 수지의 양은 복합 열전 재료의 총 부피 (즉, 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료 입자와 결합제 수지의 총 부피)를 기준으로 통상 5 부피% 이상, 예컨대 10 부피% 이상이다. 또한, 결합제 수지의 양은 복합 열전 재료의 총 부피 (즉, 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료 입자와 결합제 수지의 총 부피)를 기준으로 통상 50 부피% 이하, 예컨대 30 부피% 이하이다. 결합제 수지의 양이 너무 작을 경우, 생성되는 성형체는 취성이 될 수 있다. 대조적으로, 결합제 수지의 양이 너무 클 경우, 전기 전도도를 개선하는 것이 어려워질 수 있다.

[0025] 경화성 수지가 사용될 경우에는, 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료 입자를 수지의 미경화 부분과 균일하게 혼합하고, 그 혼합물을 경화시켜 성형체를 성형한다. 열가소성 수지로는, 열가소성 수지로 알려진 중합체, 예를 들어 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 부티랄, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리알릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리테트라에틸렌 및 폴리카르보네이트를 사용할 수 있다. 용매에 용해성인 열가소성 수지를 사용할 경우에는, 미세 금속 입자가 그 위에 지지되는 열전 재료 입자와 열가소성 수지를 용매 중에서 혼합하고, 그 용매를 제거하여 성형체를 얻는다. 성형체는 또한 용매를 제거한 후 열가소성 수지의 유리 전이 온도(Tg) 이상의 온도에서 고온 가압함으로써 성형될 수 있다. 용매 중에 용이하게 용해되지 않는 열가소성 수지를 사용할 경우에는, 혼련기(kneader) 또는 압출기를 사용하여, 지지된 금속 입자를 갖는 열전 재료 입자와 그 열가소성 수지를 혼합할 수 있다. 성형체는 또한 상기에 기재된 고온 가압에 의해 얻어질 수 있다.

[0026] 금속, 합금, 산화물 등과 같은 통상적인 열전 재료는 벌크 재료로서는 흔히 경질이며 가요성을 갖지 않는다. 그러나, 열전 재료의 층이 가요성 베이스 필름 상에 박막의 형태로 형성된다면, 베이스 필름과 함께 다소 가요성인 필름으로서 취급할 수 있게 된다. 그러나, 베이스 필름 없이 자립형(self-standing) 필름 자체로서 열전 재료의 박막을 취급하는 것은 흔히 불가능하다. 대조적으로, 본 발명에서 제공되는 복합 열전 재료는 그 자체만으로 자립형 필름으로서 취급될 수 있으며, 박막 형태의 상기의 열전 재료와 비교할 때 개선된 취급 특성을 가질 수 있다.

[0027] 열전 전력 발생 소자가 상기에 기재된 바와 같이 제조된 복합 열전 재료로부터 성형될 경우, 전력 발생은 온도차로부터 수행될 수 있다. 현재 보고된 열전 재료의 성능으로는 큰 전력 발생이 가능하지 않기 때문에, 열전 재료는 심지어 작은 전력에 의해서도 작동될 수 있는 전기 기구의 전원 장치로서 적용될 수 있다. 예를 들어, 열전 재료는 전자 종이, 무선 주파수 식별(RFID) 응용, 및 시계에 전력을 제공하는 데 사용될 수 있다. 전력 발생은 온도의 작은 변화에 따라 변하기 때문에, 열전 재료는 또한 전력 발생의 변화를 이용하는 다양한 센서에 사용될 수 있다. 더욱이, 고성능 열전 재료가 개발된다면, 본 발명의 방법을 사용함으로써 가요성 열전 소자가 얻어질 수 있으며, 따라서 그것의 폭넓은 응용이 기대될 수 있다. 열전 전력 발생 소자뿐만 아니라 펄티어 효과를 이용하는 펄티어 냉각 소자에도 적용할 수 있게 된다.

[0028] 실시예

[0029] 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1

[0030] 알루미늄으로 도핑된 산화아연 입자 (평균 입자 직경: 200 nm, 하쿠수이테크 리미티드(Hakusuitech Ltd.)에 의



해 상표명 23K로 제조된  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ )를 입수하였다. 하기의 실시예 및 비교예에 기재되는 모든 "산화아연 입자"는 동일한 산화아연 입자, 즉 알루미늄으로 도핑된 산화아연 입자(상표명 23K)이다. 산화아연 입자 및 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 (알드리치 컴퍼니(Aldrich Co.)에 의해 제조됨)를 표 1에 나타난 팔라듐 함량 (부피%)으로 회수 플라스크(recovery flask) 내에 넣었다. 보충된 에탄올 (50 ml)을 거기에 첨가하고, 증발기를 사용하여 교반하면서 건조시킨 후, 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트를 산화아연 입자 상에 흡착시켰다. 다음으로, 회수 플라스크의 내부에 부착된 입자를 수집하고 분리형 플라스크(separable flask) 내에 넣은 후, 약 20분 동안 질소로 대체시켰다. 이어서,  $\text{N}_2$  유동을 수행하면서 분리형 플라스크를 185℃에서 오일 배스(oil bath) 내에 침지함으로써 입자를 열에 의해 환원시켜 팔라듐(Pd) 미세 금속 입자를 지지하는 산화아연( $\text{ZnO}$ ) 입자를 형성하였다. 2시간 후, 분리형 플라스크를 오일 배스로부터 꺼내고, 온도를 자연 냉각에 의해 실온으로 되돌렸다. 팔라듐 미세 금속 입자를 지지하는 산화아연 입자를 함유한 분말을 수집하였다.

[0031] 상기의 분말과, 아이소프로필 알코올(IPA) 중의 폴리비닐 부티랄 (와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)로부터 제조됨: 평균 중합도 약 900 내지 1000; 동일한 폴리비닐 부티랄을 하기의 실시예 및 비교예에 또한 사용하였음)의 (10 중량%) 용액을 교반하면서 혼합하였다. 분말 대 폴리비닐 부티랄 결합제 수지의 부피비는 90:10이었다. 이어서, 이 혼합물을 실온에서 건조시켜 팔라듐(Pd) 미세 금속 입자를 지지하는 산화아연( $\text{ZnO}$ ) 입자가 폴리비닐 부티랄 결합제 수지 중에 분산된 복합 열전 재료의 얻었다. 비교예 1에서는, 팔라듐(Pd) 미세 금속 입자를 지지하는 처리를 받지 않은 산화아연 입자를 사용하였다.

[0032] 팔라듐 미세 금속 입자의 밀도 12.02 g/cm<sup>3</sup> 및 산화아연 입자의 밀도 5.68 g/cm<sup>3</sup>를 사용함으로써 팔라듐 금속의 부피%를 계산하였다. 폴리비닐 부티랄의 밀도 1.06 g/cm<sup>3</sup>를 사용함으로써 분말 대 폴리비닐 부티랄 결합제 수지의 부피비를 계산하였다. 동일한 밀도 값을 하기의 실시예 및 비교예에 사용하였다.

[0033] 다음으로, 1 GPa의 인가 압력 하에서 3분 동안 120℃에서 한 방향으로 가압함으로써 복합 재료의 가압 성형 (press forming)을 수행하였다. 가압시, 인가 압력에 대해 수직 방향으로 샘플이 퍼지는 것을 억제하기 위하여, 2.2 mm의 규소 고무 시트에서 10 mm × 10 mm 크기의 중앙 부분을 도려냄으로써 얻어진 프레임을 사용하였다. 가압 플레이트와 샘플 사이에, 불소계 표면 처리제에 의해 박리성이 개선된 유리 플레이트를 배치하여 가압 후 샘플로부터의 만족스러운 이형성을 얻었다.

[0034] 실시예 4 및 실시예 5와 비교예 2

[0035] 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 (알드리치 컴퍼니에 의해 제조됨)를 표 2에 나타난 팔라듐 함량 (부피%)으로 사용하여, 팔라듐(Pd) 미세 금속 입자를 지지하는 산화아연( $\text{ZnO}$ ) 입자의 분말 및 폴리비닐 부티랄 결합제 수지를 부피비로 80:20의 비로 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 실시예 3에서와 동일한 방법으로 복합 열전 재료의 샘플을 얻었다. 비교예 2에서는, 팔라듐(Pd) 미세 금속 입자를 지지하는 처리를 받지 않은 산화아연 입자를 사용하였다.

[0036] 실시예 6 및 실시예 7과 비교예 3

[0037] 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 (알드리치 컴퍼니에 의해 제조됨)를 표 3에 나타난 팔라듐 함량 (부피%)으로 사용하여, 팔라듐(Pd) 미세 금속 입자를 지지하는 산화아연( $\text{ZnO}$ ) 입자의 분말 및 폴리비닐 부티랄 결합제 수지를 부피비로 70:30의 비로 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 실시예 3에서와 동일한 방법으로 복합 열전 재료의 샘플을 얻었다. 비교예 3에서는, 팔라듐(Pd) 미세 금속 입자를 지지하는 처리를 받지 않은 산화아연 입자를 사용하였다.

[0038] 비교예 4 내지 비교예 7

[0039] 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 (알드리치 컴퍼니에 의해 제조됨)를 표 3에 나타난 팔라듐 함량 (부피%)으로 사용하고 폴리비닐 부티랄 결합제 수지를 사용하지 않고서, 팔라듐(Pd) 미세 금속 입자를 지지하는 산화아연( $\text{ZnO}$ ) 입자의 분말만을 아이소프로필 알코올(IPA) 중에 분산시킨 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 실시예 3에서와 동일한 방법으로 샘플을 얻었다. 비교예 4에서는, 팔라듐(Pd) 미세 금속 입자를 지지하는 처리를 받지 않은 산화아연 입자를 사용하였다.

[0040] 샘플의 평가

[0041] 생성된 샘플의 질량, 두께 및 크기를 측정함으로써 밀도를 계산하였다. 더욱이, 4-탐침 측정법(four-probe measuring method)을 사용하여 실온(25℃)에서 전압(V)/전류(I)를 측정함으로써 전기 전도도( $\sigma$ )를 계산하였다. 더욱이, 열기전력(thermoelectromotive force)을 측정함으로써 제벡 계수(S)를 계산하고, 그림으로써 출력 인자

P ( $P = S^2 \sigma$ )를 결정하였다. 더욱이, 열 확산율 및 조성비의 측정에 의해 비열을 계산함으로써 열 전도도( $\kappa$ )를 결정하였다. 이들 측정 결과에 기초하여, 300K의 작동 온도에서의 무차원 성능 지수 ZT를 상기의 식 (1)에 의해 결정하였다. 이들 결과가 표 1 내지 표 4 및 도 4에 나타나 있다. 열전 특성의 평가를 위하여, 미세 금속 입자를 지지하는 열전 재료 입자와 결합제 수지의 혼합물인 평가될 샘플이, 미세 금속 입자를 지지하지 않는 열전 재료 입자와 결합제 수지의 혼합물의 ZT 값인 표준값보다 더 높은 ZT 값을 갖는다면, 그것은 "우수"로서 등급이 매겨진다. 필름-형성 특성을 또한 평가하고 "우수" 또는 "불량"으로서 등급을 매겼다. "우수"는 샘플이 가요성을 가지며 독립적인 포일로서 취급될 수 있음을 의미하는 반면, "불량"은 샘플이 가요성 측면에서 너무 불량이며 독립적인 포일로서 취급되기에 너무 취성임을 의미한다.

실시예 1 및 실시예 3에서 제조된 분말의 전체 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 사진이 도 2 및 도 3에 나타나 있으며, 미세 팔라듐 입자가 산화아연 입자의 표면 상에 지지되고 있음이 관찰되었다. 200개의 미세 금속 입자를 도 2 및 도 3의 사진으로부터 무작위로 선택하였으며, 상기에 기재된 바와 같이 SEM 사진에서 입자 직경을 측정하고 이어서 200개의 입자의 입자 직경의 평균을 결정하였다. 그 결과, 팔라듐 미세 금속 입자의 평균 입자 직경은 각각 4.10 nm (표준 편차: 1.19 nm) 및 4.24 nm (표준 편차: 0.99 nm)였다. 또한, 복합 열전 재료를 통상적인 벌크 성형체가 얻어지는 베이킹 온도(1,300℃)보다 더 낮은 온도(120℃)에서 제조할 수 있었다.

표 1

Pd:AlZnO:PVB = 90:10									
예 번호	Pd (부피%)	$T^m$ (S/cm)	S ( $\mu$ V/K)	P ( $\mu$ W/m/K <sup>2</sup> )	$\rho$	ZT	열전 특성	필름-형성 특성	
비교예 1	0.00	0.0455	-66.9	0.0204	2.93E+00	2.09E-06	-	우수	
실시예 1	0.77	0.1309	-63.8	0.0531	2.74E+00	5.83E-06	우수	우수	
실시예 2	1.70	0.4820	-59.6	0.1712	4.59E+00	1.12E-05	우수	우수	
실시예 3	3.84	0.7680	-45.0	0.1555	2.55E+00	1.83E-05	우수	우수	

표 2

Pd:AlZnO:PVB = 80:20									
예 번호	Pd (부피%)	$T^m$ (S/cm)	S ( $\mu$ V/K)	P ( $\mu$ W/m/K <sup>2</sup> )	$\rho$	ZT	열전 특성	필름-형성 특성	
비교예 2	0.00	0.0417	-73.1	0.0223	3.71E+00	1.80E-06	-	우수	
실시예 4	0.69	0.2037	-64.5	0.0847	3.57E+00	7.11E-06	우수	우수	
실시예 5	1.54	0.2899	-63.2	0.1159	3.01E+00	1.16E-05	우수	우수	

표 3

Pd:AlZnO:PVB = 70:30									
예 번호	Pd (부피%)	$T^m$ (S/cm)	S ( $\mu$ V/K)	P ( $\mu$ W/m/K <sup>2</sup> )	$\rho$	ZT	열전 특성	필름-형성 특성	
비교예 3	0.00	0.0175	-71.0	0.0088	5.10E+00	5.19E-07	-	우수	
실시예 6	0.60	0.2255	-67.6	0.1032	4.00E+00	7.74E-06	우수	우수	
실시예 7	1.35	0.8331	-61.5	0.3155	3.02E+00	3.13E-05	우수	우수	

표 4

Pd:AlZnO:PVB = 100:0									
예 번호	Pd (부피%)	$T^m$ (S/cm)	S ( $\mu$ V/K)	P ( $\mu$ W/m/K <sup>2</sup> )	$\rho$	ZT	열전 특성	필름-형성 특성	
비교예 4	0.00	0.0622	-66.4	0.0274	4.06E+00	2.03E-06	-	불량	
비교예 5	0.39	0.066	-67.2	0.0298	4.15E+00	2.16E-06	우수	불량	
비교예 6	0.77	0.0692	-59.5	0.0245	3.53E+00	2.08E-06	우수	불량	
비교예 7	1.89	0.109	-63.7	0.0442	3.24E+00	4.09E-06	우수	불량	

실시예 8 및 실시예 9와 비교예 8

알루미늄으로 도핑된 산화아연 입자 (평균 입자 직경 200 nm, 하쿠슈이테크 리미티드에 의해 상표명 23K로 제조

된  $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ )를 입수하였다.

[0049] 다음으로, 열분해 보호제로 코팅된 은 나노입자로 구성된 분말 (미즈보시 벨팅 리미티드(Mitsuboshi Belting Ltd.)에 의해 제조된 은 나노입자 전구체, Mdot-SS, (보호제를 함유하지 않은) 은의 입자 직경은 3 내지 5 nm임) 및 23K를 표 5에 나타낸 은 함량(부피%)으로 회수 플라스크 내에 넣었다. 100 mL의 보증된 에탄올을 거기에 첨가하고, Mdot-SS를 초음파 진동에 의해 용해시키고, 증발기를 사용하여 교반하면서 건조시킨 후, Mdot-SS를 23K의 입자 상에 흡착시켰으며, 생성된 미세 입자의 분말을 수집하였다. 미세 귀금속 입자의 밀도 10.49 g/cm<sup>3</sup> 및 산화아연 입자의 밀도 5.68 g/cm<sup>3</sup>를 사용하여 은 금속의 부피%를 계산한다.

[0050] 상기의 분말 및 아이소프로필 알코올(IPA) 중의 폴리비닐 부티랄의 (1 중량%) 용액을 부피비로 90:10의 분말 및 폴리비닐 부티랄 결합제 수지의 비로 혼합하고, 이어서 5분마다 빙수에 의한 냉각을 포함시키면서 10분 동안 하이브리드 믹서(hybrid mixer)에 의해 교반하였다. 용액을 충분히 냉각시킨 후, 용액을 회수 플라스크에 옮기고, 이어서 증발기에 의해 IPA를 증발시켜 분말이 PVB 중에 분산된 복합물을 얻었다. 생성된 복합물을 아게이트 유발(agate mortar)에서 분쇄하고 미분된 복합물을 수집하였다. 폴리비닐 부티랄의 밀도 1.06 g/cm<sup>3</sup>를 사용하여 분말 대 폴리비닐 부티랄 결합제 수지의 부피비를 계산한다.

[0051] 다음으로, 1 GPa의 인가 압력 하에서 30분 동안 120°C에서 한 방향으로 가압함으로써 가압 성형을 수행하였다. 가압시, 인가 압력에 대해 수직 방향으로 샘플이 퍼지는 것을 억제하기 위하여, 2.2 mm 두께의 규소 고무 시트에서 10 mm × 10 mm 크기의 중앙 부분을 도려냄으로써 얻어진 프레임을 사용하였다. 샘플의 가압 플레이트와 샘플 사이에, 불소계 표면 처리제에 의해 박리성이 개선된 유리 플레이트를 배치하여 가압 후 샘플로부터의 만족스러운 이형성을 얻었다. 고온 가압함으로써, 보호제를 함유하지 않는 미세 은 입자로 Mdot-SS의 보호제를 열분해시켰으며, 따라서 23K의 입자의 표면 상에 미세 은 입자가 지지된 입자를 얻었다. 200°C의 고온 가압 온도가 폴리비닐 부티랄의 유리 전이 온도보다 충분히 높기 때문에, 폴리비닐 부티랄 수지는 유동가능하게 되고, 입자들이 가압 압력에 의해 폴리비닐 부티랄 수지를 옆으로 밀어내게 되고, 따라서 인접 입자들이 미세 은 입자에 의해 연결된다.

[0052] 비교예 9 내지 비교예 11

[0053] Mdot-SS를 표 6에 나타낸 은 함량 (부피%)으로 사용하고 폴리비닐 부티랄 결합제 수지를 사용하지 않고서, 팔라듐(Pd) 미세 금속 입자를 지지하는 산화아연(ZnO) 입자의 분말만을 아이소프로필 알코올(IPA) 중에 분산시킨 것을 제외하고는, 실시예 8 및 실시예 9에서와 동일한 방법으로 샘플을 얻었다. 비교예 9에서는, 은(Ag) 미세 금속 입자를 지지하는 처리를 받지 않은 산화아연 입자를 사용하였다.

[0054] 샘플의 평가

[0055] 팔라듐(Pd) 미세 금속 입자를 지지하는 산화아연(ZnO) 입자를 사용하는 전술한 실시예 및 비교예에서와 동일한 방법으로 샘플을 평가하였다. 그 결과는 표 5 및 표 6에 나타나 있다.

## 표 5

Ag:AlZnO:PVB=90:10								
예 번호	Pd (부피%)	$\rho_m$ (S/cm)	S ( $\mu$ V/K)	P ( $\mu$ W/mK <sup>2</sup> )		ZT	열전 특성	편류-형성 특성
비교예 8	0.00	0.0455	-66.9	0.0204	2.93E+00	2.09E-06	-	우수
실시예 8	0.38	1.90	-61	0.7070	4.68E+00	4.53E-05	우수	우수
실시예 9	0.74	0.54	-63	0.2143	6.93E+00	9.28E-06	우수	우수

[0056]

## 표 6

Ag:AlZnO:PVB=100:0								
예 번호	Pd (부피%)	$\rho_m$ (S/cm)	S ( $\mu$ V/K)	P ( $\mu$ W/mK <sup>2</sup> )		ZT	열전 특성	편류-형성 특성
비교예 9	0.00	0.0622	-66.4	0.0274	4.06E+00	2.03E-06	-	불량
비교예 10	0.42	0.29	-61	0.1079	3.66E+00	8.86E-06	우수	불량
비교예 11	0.83	0.27	-55	0.0817	3.41E+00	7.18E-06	우수	불량

[0057]

[0058] 실시예 10 및 실시예 11과 비교예 12



[0059] 셀렌화비스무트의 입자 (입자 직경은 명확하지 않음, 코준도 케미칼 랩. 컴퍼니, 리미티드(Kojundo Chemical Lab. Co., Ltd.)로부터 제조된 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)를 알루미늄으로 도핑된 산화아연 입자 (평균 입자 직경 200 nm, 하쿠수 이테크 리미티드에 의해 상표명 23K로 제조된 Zn<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>O) 대신에 열전 재료로서 사용하고, 팔라듐(II) 아세틸 아세토네이트 (알드리치 컴퍼니에 의해 제조됨)를 표 7에 나타난 팔라듐 함량 (부피%)으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 실시예 3에서와 동일한 방법으로 복합 열전 재료를 제조하고 이어서 평가하였다. 비교예 12에서는, 팔라듐(Pd) 미세 금속 입자를 지지하기 위한 처리를 받지 않은 셀렌화비스무트의 입자를 사용하였다. 그 결과가 표 7에 나타나 있다. 팔라듐 미세 금속 입자의 밀도 12.02 g/cm<sup>3</sup> 및 셀렌화비스무트 입자의 밀도 7.68 g/cm<sup>3</sup>를 사용함으로써 팔라듐 금속의 부피%를 계산한다.

표 7

Pd:Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> :PVB = 90:10								
예 번호	Pd (부피%)	$\rho$ (S/cm)	S ( $\mu$ V/K)	P ( $\mu$ W/mK <sup>2</sup> )		ZT	열전 특성	패급-형성 특성
비교예 12	0	68.6	-67.7	31.44	5.55	1.70E-03	-	우수
실시예 10	0.35	78.2	-65.1	33.14	5.17	1.92E-03	우수	우수
실시예 11	0.87	64.8	-70.8	32.48	4.67	2.09E-03	우수	우수

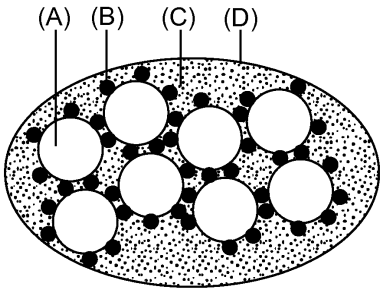
[0060]

산업상 이용가능성

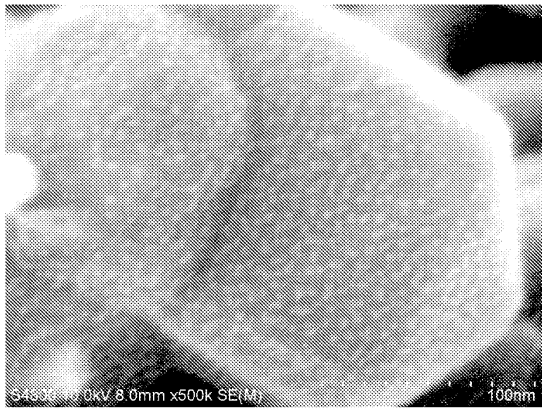
[0061] 본 발명의 복합 열전 재료는 열전 전력 발생 소자로 성형함으로써 전자 종이, 무선 주파수 식별(RFID) 및 시계와 같은 전기 기구의 전원 장치로서 적용될 수 있다. 이는 또한 전력 발생이 온도의 작은 변화에 따라 변한다는 사실을 이용하는 다양한 센서에 적용될 수 있다. 고성능 열전 재료가 개발된다면, 본 발명의 방법을 사용함으로써 가요성 열전 소자가 얻어질 수 있으며, 따라서 폭넓은 응용이 기대될 수 있다. 열전 전력 발생 소자뿐만 아니라 펠티어 효과를 이용하는 펠티어 냉각 소자에도 적용이 가능하다.

도면

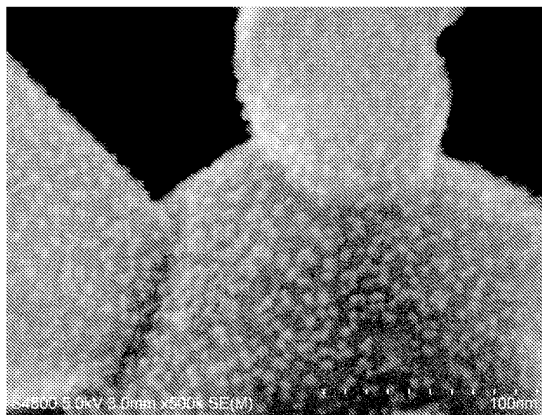
도면1



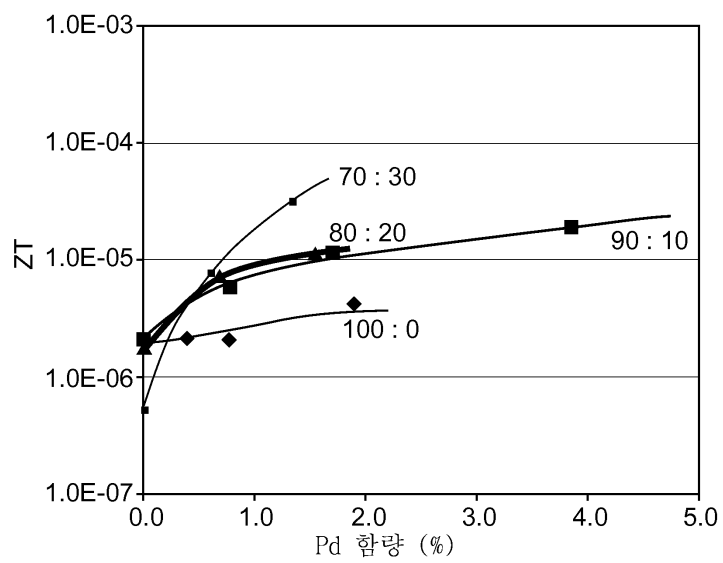
도면2



도면3



도면4



도면5

