



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0100516
(43) 공개일자 2017년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/24 (2006.01) F25B 21/02 (2006.01)
H01L 35/26 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 35/24 (2013.01)
F25B 21/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7016761
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월24일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년06월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/086045
- (87) 국제공개번호 WO 2016/104615
국제공개일자 2016년06월30일
- (30) 우선권주장
JP-P-2014-265650 2014년12월26일 일본(JP)

- (71) 출원인
린텍 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 이따바시쿠 혼조 23-23
- (72) 발명자
가토, 구니히사
일본 1730001 도쿄도 이따바시쿠 혼조 23반 23고
린텍 가부시키키가이샤 내
무토우, 츠요시
일본 1730001 도쿄도 이따바시쿠 혼조 23반 23고
린텍 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 박보현

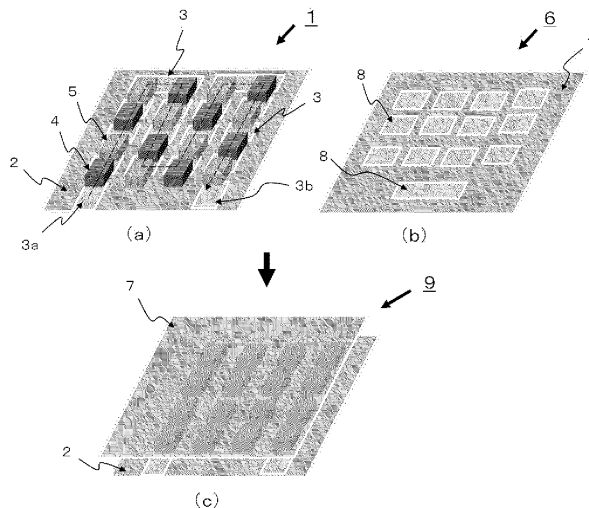
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **펠티에 냉각 소자 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

열전 성능 및 굴곡성이 우수하고, 간편하게 저비용으로 제조 가능한 펠티에 냉각 소자를 제공하는 것이고, 지지체 상에, 열전반도체 미립자, 내열성 수지 및 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 갖는 열전변환 재료를 사용한, 펠티에 냉각 소자, 및 지지체 상에, 열전반도체 미립자, 내열성 수지 및 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 갖는 열전변환 재료를 사용한 펠티에 냉각 소자의 제조 방법이며, 지지체 상에, 열전반도체 미립자, 내열성 수지 및 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물을 도포하고, 건조하여, 박막을 형성하는 공정, 해당 박막을 어닐 처리하는 공정을 포함하는, 펠티에 냉각 소자의 제조 방법이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 35/26 (2013.01)

H01L 35/34 (2013.01)

(72) 발명자

모리타, 와타루

일본 1730001 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23반 23고
린텍 가부시키키가이샤 내

가츠타, 유마

일본 1730001 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23반 23고
린텍 가부시키키가이샤 내

콘도, 다케시

일본 1730001 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23반 23고
린텍 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

지지체 상에, 열전반도체 미립자, 내열성 수지 및 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 갖는 열전변환 재료를 사용한, 펠티에(Peltier) 냉각 소자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이온 액체의 배합량이 상기 열전반도체 조성물 중 0.01 내지 50질량%인, 펠티에 냉각 소자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이온 액체의 양이온 성분이, 피리디늄 양이온 및 그의 유도체, 이미다졸륨 양이온 및 그의 유도체로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 펠티에 냉각 소자.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이온 액체의 음이온 성분이 할로겐화물 음이온을 포함하는, 펠티에 냉각 소자.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 할로겐화물 음이온이 Cl^- , Br^- 및 I^- 로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 펠티에 냉각 소자.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 내열성 수지가 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리이미드 수지 및 에폭시 수지로부터 선택되는 적어도 1종인, 펠티에 냉각 소자.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 열전반도체 미립자의 배합량이 상기 열전반도체 조성물 중 30 내지 99질량%인, 펠티에 냉각 소자.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열전반도체 미립자의 평균 입경이 10nm 내지 200 μ m인, 펠티에 냉각 소자.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열전반도체 미립자가 비스무트-텔루륨계 열전반도체 재료의 미립자인, 펠티에 냉각 소자.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지지체가 플라스틱 필름인, 펠티에 냉각 소자.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 플라스틱 필름이 폴리이미드 필름, 폴리아미드 필름, 폴리에테르이미드 필름, 폴리아라미드 필름 및 폴리아미드이미드 필름으로부터 선택되는 적어도 1종인, 펠티에 냉각 소자.

청구항 12

지지체 상에, 열전반도체 미립자, 내열성 수지 및 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 갖는 열전변환 재료를 사용한 펠티에 냉각 소자의 제조 방법이며, 지지체 상에, 열전반도체 미립자, 내열성 수지 및 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물을 도포하고, 건조하여, 박막을 형성하는 공정, 해당 박막을 어닐 처리하는 공정을 포함하는, 펠티에 냉각 소자의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 지지체가 플라스틱 필름인, 펠티에 냉각 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 열과 전기의 상호 에너지 변환을 행하는 열전변환 재료를 사용한 펠티에(Peltier) 냉각 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 열전변환을 이용한 에너지 변환 기술로서, 열전 발전 기술 및 펠티에 냉각 기술이 알려져 있다. 열전 발전 기술은, 제벡 효과에 의한 열 에너지로부터 전기 에너지로의 변환을 이용한 기술이고, 이 기술은 특히 빌딩, 공장 등에서 사용되는 화석 연료 자원 등에서 발생하는 미이용의 폐열 에너지를 전기 에너지로서 회수할 수 있는 에너지 절약 기술로서 큰 각광을 받고 있다. 이에 비해, 펠티에 냉각 기술은, 열전 발전의 반대로, 펠티에 효과에 의한 전기 에너지로부터 열 에너지로의 변환을 이용한 기술이고, 이 기술은, 예를 들어 와인 쿨러, 소형이며 휴대가 가능한 냉장고, 또한 컴퓨터 등에 사용되는 CPU용의 냉각, 또한 광 통신의 반도체 레이저 발전기의 온도 제어 등의 정밀한 온도 제어가 필요한 부품이나 장치에 사용되고 있다. 그러나, 열전변환 효율이 낮고, 그로 인해, 이들 기술의 실용화에 대해서는, 상기한 바와 같이 아직 한정적인 분야에 그치고 있다.

[0003] 근년, 일렉트로닉스 기기에는, 그것들의 동작이나 제어에 관한 반도체 소자가 실장되는 것이 당연한 것이 되고 있는 중, 미세화에 의한 반도체 소자의 한층 더한 소형화, 고성능화 등에 수반하여, 반도체 소자 자체가 고온이 되고 또한 다량의 열을 방출하는 발열체가 되고 있다. 이러한 상황 하, 반도체 소자의 발열을 효율적으로 흡열하는 냉각 디바이스의 소형화가 요구되고 있다.

[0004] 그의 대응 방법의 하나로써, 상술한 펠티에 냉각 기술을 이용한 전자 냉각이 있지만, 종래의 펠티에 소자는, 열전 소자로서 열전 재료의 소결체를 사용하고 있기 때문에, 소형화에는 기계적 강도, 또한 발열체면에 대한 설치 형태(굴곡부에 대한 실장 등)나 정밀도의 관점에서 한계가 있는 점에서, 인쇄 등에 의한 도포 프로세스를 사용한 열전 재료의 박막화를 포함하는 펠티에 소자의 시트화, 또한 그것들이 굴곡성을 갖는 것이 요망되고 있다.

[0005] 열전변환에서는, 상술한 바와 같이, 제벡 효과와 펠티에 효과라고 하는, 재료에 고유한 물리 현상을 이용하고 있다. 그러나, 열전변환의 효율을 향상시키기 위해서는, 성능이 높은 열전변환 재료를 개발할 필요가 있다. 열전변환 효율은, 열전 성능 지수 $Z(Z = \sigma S^2 / \lambda = \sigma \Pi^2 / \lambda T^2)$ 에 의해 평가할 수 있다. 여기서, S는 제벡 계수, Π 은 펠티에 계수, σ 는 전기 전도율(저항률의 역수), λ 는 열 전도율, T는 접합부의 절대 온도이다. 상기로부터, 냉각의 고효율화에 있어서는, 발전에 관한 제벡 계수 S, 냉각에 관한 펠티에 계수 Π (펠티에 계수와 제벡 계수는, 상기 T를 일정하게 한 경우, 비례 관계에 있음) 및 전기 전도율 σ 가 크고, 열 전도율 λ 가 작은 열전변환 재료를 찾아내는 것이 중요해진다.

[0006] 이러한 중, 특허문헌 1에는, 발전 효율의 향상 및 효율적으로 제조하는 것을 목적으로 하여, 지지체 상에, 절연체를 갖고, p형, n형 유기 반도체 소자의 재료가 되는 용액을 사용하여 도포 또는 인쇄 후에, 건조하는 공정을 거침으로써 제조한 열전변환 소자의 제조 방법이 개시되어 있다. 또한, 비특허문헌 1에는, 열전변환 재료로서, 비스무트 텔루라이드를 에폭시 수지에 분산한 조성물로 하여, 그것들을 도포에 의해 성막함으로써, 박막형 열전변환 소자를 제조하는 검토가 이루어져 있다. 또한, 특허문헌 2에서는, 폴리티오펜 또는 그의 유도체 등의 유기 열전 재료와, 무기 열전 재료가 분산 상태로 일체화되어 있는 열전 재료가 검토되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2010-199276호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2003-46145호 공보

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) D. Madan, Journal of Applied Physics 2011, 109, 034904.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그러나, 특허문헌 1에서는 열전 재료로서, p형, n형 유기 반도체 소자를 사용하고 있어, 열전변환 특성이 충분하지 않았다. 또한, 비특허문헌 1의 박막형 열전변환 소자에서는, 결합체 수지의 분해 온도 이상의 고온에서 가열 처리를 행하기 때문에, 비스무트 텔루라이드만을 성막한 경우와 동일 정도의 굴곡성밖에 얻어지지 않고, 게다가 열전변환 특성이 충분하지 않았다. 또한, 특허문헌 2의 열전 재료는, 열전변환 특성을 보다 향상시키기 위해, 열전 재료의 박막을 형성한 후에 유기 열전 재료의 분해 온도 이상의 고온에서 가열 처리를 행한 경우, 유기 열전 재료가 소실되어 버려, 열전변환 특성이 저하될 우려가 있었다.
- [0010] 본 발명은 상기 실정을 감안하여, 열전 성능 및 굴곡성이 우수하고, 간편하게 저비용으로 제조 가능한 펠티에 냉각 소자를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 지지체 상에, 열 전도율의 저하에 기여하는 미립자화한 열전반도체, 내열성 수지 및 미립자 간의 공극부에서의 전기 전도율의 저하를 억제하는 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 갖는 열전변환 재료를 사용하여 구성한 펠티에 냉각 소자가, 종래의 상기 열전변환 재료를 사용한 경우에 비해, 높은 열전 성능, 즉 펠티에 소자로서의 높은 냉각 성능을 갖고, 또한 굴곡성이 우수한 것을 알아내어, 본 발명을 완성하였다.
- [0012] 즉, 본 발명은 이하의 (1) 내지 (13)을 제공하는 것이다.
- [0013] (1) 지지체 상에, 열전반도체 미립자, 내열성 수지 및 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 갖는 열전변환 재료를 사용한, 펠티에 냉각 소자.
- [0014] (2) 상기 이온 액체의 배합량이 상기 열전반도체 조성물 중 0.01 내지 50질량%인, 상기 (1)에 기재된 펠티에 냉각 소자.
- [0015] (3) 상기 이온 액체의 양이온 성분이, 피리디늄 양이온 및 그의 유도체, 이미다졸륨 양이온 및 그의 유도체로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 펠티에 냉각 소자.
- [0016] (4) 상기 이온 액체의 음이온 성분이 할로겐화물 음이온을 포함하는, 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 펠티에 냉각 소자.
- [0017] (5) 상기 할로겐화물 음이온이 Cl⁻, Br⁻ 및 I⁻로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 (4)에 기재된 펠티에 냉각 소자.
- [0018] (6) 상기 내열성 수지가 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리이미드 수지 및 에폭시 수지로부터 선택되는 적어도 1종인, 상기 (1)에 기재된 펠티에 냉각 소자.
- [0019] (7) 상기 열전반도체 미립자의 배합량이 상기 열전반도체 조성물 중 30 내지 99질량%인, 상기 (1)에 기재된 펠티에 냉각 소자.
- [0020] (8) 상기 열전반도체 미립자의 평균 입경이 10nm 내지 200 μ m인, 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 한 항에 기재된 펠

티에 냉각 소자.

- [0021] (9) 상기 열전반도체 미립자가 비스무트-텔루륨계 열전반도체 재료의 미립자인, 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 한 항에 기재된 펠티에 냉각 소자.
- [0022] (10) 상기 지지체가 플라스틱 필름인, 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 한 항에 기재된 펠티에 냉각 소자.
- [0023] (11) 상기 플라스틱 필름이 폴리이미드 필름, 폴리아미드 필름, 폴리에테리미드 필름, 폴리아라미드 필름 및 폴리아미드이미드 필름으로부터 선택되는 적어도 1종인, 상기 (10)에 기재된 펠티에 냉각 소자.
- [0024] (12) 지지체 상에, 열전반도체 미립자, 내열성 수지 및 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 갖는 열전변환 재료를 사용한 펠티에 냉각 소자의 제조 방법이며, 지지체 상에, 열전반도체 미립자, 내열성 수지 및 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물을 도포하고, 건조하여, 박막을 형성하는 공정, 해당 박막을 어닐 처리하는 공정을 포함하는, 펠티에 냉각 소자의 제조 방법.
- [0025] (13) 상기 지지체가 플라스틱 필름인, 상기 (12)에 기재된 펠티에 냉각 소자의 제조 방법.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따르면, 열전 성능 및 굴곡성이 우수하고, 간편하게 저비용으로 제조 가능한 펠티에 냉각 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은, 본 발명의 펠티에 냉각 소자의 구성의 일례를 나타내는 사시도이고, (a)가 지지체 상에 미리 설치한 전극(이하, 「하부 전극」이라고 하는 경우가 있음)의 도포 패턴, 및 p형 및 n형 열전 소자의 도포 패턴의 일례를 나타내는 사시도이고, (b)가 지지체 상에 미리 설치한 하부 전극의 도포 패턴의 일례를 나타내는 사시도이고, (c)가 (a)와 (b)를 접합하여 얻어지는 펠티에 냉각 소자(전극부의 일부 생략)의 외관을 도시하는 사시도이다.
 도 2는, 본 발명의 펠티에 냉각 소자의 냉각 특성을 평가하기 위한 유닛의 일례를 나타내는 단면 구성도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] [펠티에 냉각 소자]
- [0029] 본 발명의 펠티에 냉각 소자는, 지지체 상에, 열전반도체 미립자, 내열성 수지 및 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물로 형성되는 박막을 포함하는 열전변환 재료를 사용하여, 구성된다.
- [0030] 펠티에 냉각 소자에서는 통상, p형 열전 소자와 n형 열전 소자를 전극을 개재하여 직렬로 접속하고, pn 접합부에 전류를 흘림으로써, 펠티에 효과에 의해, n→p 접합 부분(화살표의 방향으로 전류가 흐름)에서는 흡열 현상이, p→n 접합 부분(화살표의 방향으로 전류가 흐름)에서는 방열 현상이 발생한다. 이에 의해, 열을 저온측(흡열측)으로부터 고온측(방열측)으로 수송할 수 있다.
- [0031] 또한, 펠티에 냉각 소자는 고온측과 저온측의 온도차가 커지면, 고온측에서 저온측으로 소자의 내부를 통하여 열의 역류가 증가(증가분=모듈의 열 전도율×온도차의 증가분)하는 점에서, 방열측과 흡열측과의 온도차가 작을수록, 냉각 효과가 높아진다.
- [0032] 도 1에, 본 발명의 펠티에 냉각 소자의 구성의 일례를 나타낸다.
- [0033] 도 1에 있어서, (a)는 펠티에 냉각 소자(9)를 구성하는 p형 및 n형 열전 소자 패턴 필름(1)의 사시도를 나타내고, 지지체(2) 상에, 하부 전극(3)(동작에 필요한 직류 전압을 인가하기 위한 하부 전극(전압 인가용)(3a, 3b)을 포함함), 및 p형 열전 소자(4) 및 n형 열전 소자(5)(도 1의 (a)에 있어서는 각각 8 패턴, 합계 16 패턴을 점선 화살표의 방향으로 교대로 배열)로 구성되어 있다. 또한, 도 1에 있어서, (b)는 펠티에 냉각 소자(9)를 구성하는 대향측 전극 패턴 필름(6)의 사시도를 나타내고, 지지체(7) 상에, 하부 전극(8) 및 도전성 접촉체층(접합 후, 지지체(2) 상의 p형 열전 소자(4) 및 n형 열전 소자(5)의 위치에 대응하게 설치한다; 도시하지 않음)으로 구성되어 있다. 또한, 도 1의 (c)는 펠티에 냉각 소자(9)의 외관을 나타내고, (a)와 (b)를, p형 열전 소자(4)와 n형 열전 소자(5)가 교대로 배열하고, 또한 전기적으로는 직렬 접속이, 열적으로는 병렬 접속이 되도록 접합하여, 펠티에 냉각 소자(9)(일반적으로, π형 열전변환 모듈이라고 함)로 한 것이다.
- [0034] <열전변환 재료>

- [0035] 본 발명의 펠티에 냉각 소자에 사용한 열전변환 재료는, 지지체 상에, 열전반도체 미립자, 내열성 수지 및 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물을 포함하는 것이다.
- [0036] 본 발명의 펠티에 냉각 소자에 사용하는 열전변환 재료는, 냉각 능력 및 냉각 효율의 관점에서, p형 및 n형 열전 소자를 교대로 배열하고, 또한 전기적으로는 직렬 접속하고, 열적으로는 병렬 접속하여 사용하는 것이 바람직하고, 냉각 효과가 손상되지 않는 범위에서, 복수개 사용해도 된다.
- [0037] (지지체)
- [0038] 지지체로서는, 열전변환 재료의 전기 전도율의 저하, 열 전도율의 증가에 영향을 미치지 않는 것이라면, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 유리, 실리콘, 플라스틱 필름 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 굴곡성이 우수하다는 점에서, 플라스틱 필름이 바람직하다.
- [0039] 플라스틱 필름으로서는, 구체적으로는 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 폴리이미드 필름, 폴리아미드 필름, 폴리에테르이미드 필름, 폴리아라미드 필름, 폴리아미드이미드 필름, 폴리에테르케톤 필름, 폴리에테르·에테르케톤 필름, 폴리페닐렌술퍼드 필름, 폴리(4-메틸펜텐-1) 필름 등을 들 수 있다. 또한, 이들 필름의 적층체여도 된다.
- [0040] 이들 중에서도, 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 어닐 처리한 경우에도, 지지체가 열 변형하지 않고, 열전변환 재료의 성능을 유지할 수 있고, 내열성 및 치수 안정성이 높다는 점에서, 폴리이미드 필름, 폴리아미드 필름, 폴리에테르이미드 필름, 폴리아라미드 필름, 폴리아미드이미드 필름이 바람직하고, 또한 범용성이 높다는 점에서, 폴리이미드 필름이 특히 바람직하다.
- [0041] 상기 지지체의 두께는 굴곡성, 내열성 및 치수 안정성의 관점에서, 1 내지 1000 μm 가 바람직하고, 10 내지 500 μm 가 보다 바람직하고, 20 내지 100 μm 가 더욱 바람직하다.
- [0042] 또한, 상기 플라스틱 필름은, 분해 온도가 300 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 것이 바람직하다.
- [0043] (열전반도체 미립자)
- [0044] 열전변환 재료에 사용하는 열전반도체 미립자는, 열전반도체 재료를, 미분쇄 장치 등에 의해 소정의 사이즈까지 분쇄함으로써 얻어진다.
- [0045] 상기 열전반도체 재료로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 p형 비스무트텔루라이드, n형 비스무트 텔루라이드, Bi_2Te_3 등의 비스무트-텔루륨계 열전반도체 재료; GeTe , PbTe 등의 텔루라이드계 열전반도체 재료; 안티몬-텔루륨계 열전반도체 재료; ZnSb , Zn_3Sb_2 , Zn_4Sb_3 등의 아연-안티몬계 열전반도체 재료; SiGe 등의 실리콘-게르마늄계 열전반도체 재료; Bi_2Se_3 등의 비스무트 셀레나이드계 열전반도체 재료; $\beta\text{-FeSi}_2$, CrSi_2 , $\text{MnSi}_{1.73}$, Mg_2Si 등의 실리사이드계 열전반도체 재료; 산화물계 열전반도체 재료; FeVAI , FeVAISi , FeVTiAl 등의 호이슬러 재료, TiS_2 등의 황화물계 열전반도체 재료 등이 사용된다.
- [0046] 이들 중에서도, 본 발명에 사용하는 상기 열전반도체 재료는 p형 비스무트 텔루라이드 또는 n형 비스무트 텔루라이드, Bi_2Te_3 등의 비스무트-텔루륨계 열전반도체 재료인 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 p형 비스무트 텔루라이드는 캐리어가 정공이고, 제백 계수가 양(+)의 값이며, 예를 들어 $\text{Bi}_x\text{Te}_3\text{Sb}_{2-x}$ 로 표시되는 것이 바람직하게 사용된다. 이 경우, X는 바람직하게는 $0 < X \leq 0.8$ 이고, 보다 바람직하게는 $0.4 \leq X \leq 0.6$ 이다. X가 0보다 크고 0.8 이하이면 제백 계수와 전기 전도율이 커지고, p형 열전변환 재료로서의 특성이 유지되므로 바람직하다.
- [0048] 또한, 상기 n형 비스무트 텔루라이드는 캐리어가 전자이며, 제백 계수가 음(-)의 값이며, 예를 들어 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 로 표시되는 것이 바람직하게 사용된다. 이 경우, Y는, 바람직하게는 $0 \leq Y \leq 3$ 이고, 보다 바람직하게는 $0 \leq Y \leq 2.7$ 이다. Y가 0 이상 3 이하이면 제백 계수와 전기 전도율이 커지고, n형 열전변환 재료로서의 특성이 유지되므로 바람직하다.
- [0049] 열전반도체 미립자의 상기 열전반도체 조성물 중의 배합량은, 바람직하게는 30 내지 99질량%이다. 보다 바람직하게는 50 내지 96질량%이며, 더욱 바람직하게는 70 내지 95질량%이다. 열전반도체 미립자의 배합량이 상기 범위 내이면, 제백 계수, 즉 펠티에 계수의 절댓값이 크고, 또한 전기 전도율의 저하가 억제되며, 열 전도율만이 저하되기 때문에 높은 열전 성능을 나타내는 동시에, 충분한 피막 강도, 굴곡성을 갖는 막이 얻어져 바람

직하다.

- [0050] 열전반도체 미립자의 평균 입경은, 바람직하게는 10nm 내지 200 μ m, 보다 바람직하게는 10nm 내지 30 μ m, 더욱 바람직하게는, 50nm 내지 10 μ m, 특히 바람직하게는 1 내지 6 μ m이다. 상기 범위 내이면, 균일 분산이 용이해져, 전기 전도율을 높게 할 수 있다.
- [0051] 상기 열전반도체 재료를 분쇄하여 열전반도체 미립자를 얻는 방법은 특별히 한정되지 않고, 제트 밀, 볼 밀, 비즈 밀, 콜로이드 밀, 코니칼 밀, 디스크 밀, 예지밀, 제분 밀, 해머 밀, 펠릿 밀, 윌리 밀, 롤러 밀 등의 공지된 미분쇄 장치 등에 의해, 소정의 사이즈까지 분쇄하면 된다.
- [0052] 또한, 열전반도체 미립자의 평균 입경은, 레이저 회절식 입도 분석 장치(CILAS사제, 1064형)로 측정함으로써 얻어지고, 입경 분포의 중앙값으로 하였다.
- [0053] 또한, 열전반도체 미립자는, 어닐 처리(이하, 「어닐 처리 A」라고 하는 경우가 있음)된 것이 바람직하다. 어닐 처리 A를 행함으로써, 열전반도체 미립자는 결정성이 향상되고, 또한, 열전반도체 미립자의 표면 산화막이 제거되기 때문에, 열전변환 재료의 제백 계수, 즉 펠티에 계수가 증대하여, 열전 성능 지수를 더욱 향상시킬 수 있다. 어닐 처리 A는 특별히 한정되지 않지만, 열전반도체 조성물을 제조하기 전에, 열전반도체 미립자에 악영향을 미치는 일이 없도록, 가스 유량이 제어된, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 하에서, 동일하게 수소 등의 환원 가스 분위기 하에서, 또는 진공 조건 하에서 행하는 것이 바람직하고, 불활성 가스 및 환원 가스의 혼합 가스 분위기 하에서 행하는 것이 보다 바람직하다. 구체적인 온도 조건은, 사용하는 열전반도체 미립자에 의존하지만, 통상, 미립자의 용점 이하의 온도에서, 또한 100 내지 1500 $^{\circ}$ C에서, 몇 분 내지 몇 십 시간 행하는 것이 바람직하다.
- [0054] (이온 액체)
- [0055] 본 발명에서 사용하는 이온 액체는, 양이온과 음이온을 조합하여 이루어지는 용융 염이고, -50 내지 500 $^{\circ}$ C의 폭 넓은 온도 영역에서 액체로 존재할 수 있는 염을 말한다. 이온 액체는 증기압이 매우 낮고 불휘발성인 것, 우수한 열 안정성 및 전기 화학 안정성을 갖고 있는 것, 점도가 낮은 것, 또한 이온 전도도가 높은 것 등의 특징을 갖고 있기 때문에, 도전 보조제로서, 열전반도체 미립자 간의 전기 전도율의 저감을 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 이온 액체는, 비프로톤성의 이온 구조에 기초하는 높은 극성을 나타내고, 내열성 수지와와의 상용성이 우수하기 때문에, 열전변환 재료의 전기 전도율을 균일하게 할 수 있다.
- [0056] 이온 액체는, 공지 또는 시판하는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 피리디늄, 피리미디늄, 피라졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄, 이미다졸륨 등의 질소 함유 환상 양이온 화합물 및 그들의 유도체; 테트라알킬암모늄의 아민계 양이온 및 그들의 유도체; 포스포늄, 트리알킬술포늄, 테트라알킬포스포늄 등의 포스포늄계 양이온 및 그들의 유도체; 리튬 양이온 및 그의 유도체 등의 양이온 성분과, Cl⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, ClO₄⁻ 등의 염화물 이온, Br⁻ 등의 브롬화물 이온, I⁻ 등의 요오드화물 이온, BF₄⁻, PF₆⁻ 등의 불화물 이온, F(HF)_n⁻ 등의 할로겐화물 음이온, NO₃⁻, CH₃COO⁻, CF₃COO⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃SO₃⁻, (FSO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, NbF₆⁻, TaF₆⁻, F(HF)_n⁻, (CN)₂N⁻, C₄F₉SO₃⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻, C₃F₇COO⁻, (CF₃SO₂)(CF₃CO)N⁻ 등의 음이온 성분으로 구성되는 것을 들 수 있다.
- [0057] 상기의 이온 액체 중에서, 고온 안정성, 열전반도체 미립자 및 수지와의 상용성, 열전반도체 미립자 간극의 전기 전도율 저하 억제 등의 관점에서, 이온 액체의 양이온 성분인, 피리디늄 양이온 및 그의 유도체, 이미다졸륨 양이온 및 그의 유도체로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 이온 액체의 음이온 성분이 할로겐화물 음이온을 포함하는 것이 바람직하고, Cl⁻, Br⁻ 및 I⁻로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0058] 양이온 성분이 피리디늄 양이온 및 그의 유도체를 포함하는 이온 액체의 구체적인 예로서, 4-메틸-부틸피리디늄 클로라이드, 3-메틸-부틸피리디늄 클로라이드, 4-메틸-헥실피리디늄 클로라이드, 3-메틸-헥실피리디늄 클로라이드, 4-메틸-옥틸피리디늄 클로라이드, 3-메틸-옥틸피리디늄 클로라이드, 3,4-디메틸-부틸피리디늄 클로라이드, 3,5-디메틸-부틸피리디늄 클로라이드, 4-메틸-부틸피리디늄테트라플루오로보레이트, 4-메틸-부틸피리디늄헥사플루오로포스페이트, 1-부틸-4-메틸피리디늄 브로마이드, 1-부틸-4-메틸피리디늄헥사플루오로포스페이트, 1-부틸-4-메틸피리디늄 요오디드 등을 들 수 있다. 이 중에서, 1-부틸-4-메틸피리디늄 브로마이드, 1-부틸-4-메틸피리디늄헥사플루오로포스페이트, 1-부틸-4-메틸피리디늄 요오디드가 바람직하다.

- [0059] 또한, 양이온 성분이 이미다졸류 양이온 및 그의 유도체를 포함하는 이온 액체의 구체적인 예로서, [1-부틸-3-(2-히드록시에틸)이미다졸류 브로마이드], [1-부틸-3-(2-히드록시에틸)이미다졸류테트라플루오로보레이트], 1-에틸-3-메틸이미다졸류 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸류 브로마이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸류 클로라이드, 1-헥실-3-메틸이미다졸류 클로라이드, 1-옥틸-3-메틸이미다졸류 클로라이드, 1-데실-3-메틸이미다졸류 클로라이드, 1-데실-3-메틸이미다졸류 브로마이드, 1-도데실-3-메틸이미다졸류 클로라이드, 1-테트라데실-3-메틸이미다졸류 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸류테트라플루오로보레이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸류테트라플루오로보레이트, 1-헥실-3-메틸이미다졸류테트라플루오로보레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸류헥사플루오로포스페이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸류헥사플루오로포스페이트, 1-메틸-3-부틸이미다졸류메틸술페이트, 1,3-디부틸이미다졸류메틸술페이트 등을 들 수 있다. 이 중에서, [1-부틸-3-(2-히드록시에틸)이미다졸류 브로마이드], [1-부틸-3-(2-히드록시에틸)이미다졸류 테트라플루오로보레이트]이 바람직하다.
- [0060] 상기의 이온 액체는, 전기 전도율이 10^{-7} S/cm 이상인 것이 바람직하고, 10^{-6} S/cm 이상인 것이 보다 바람직하다. 이온 전도도가 상기 범위라면, 도전 보조제로서, 열전반도체 미립자 간의 전기 전도율의 저감을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0061] 또한, 상기의 이온 액체는, 분해 온도가 300℃ 이상인 것이 바람직하다. 분해 온도가 상기 범위라면, 후술하는 바와 같이, 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 어닐 처리한 경우라도, 도전 보조제로서의 효과를 유지할 수 있다.
- [0062] 또한, 상기의 이온 액체는, 열 중량 측정(TG)에 의한 300℃에서의 질량 감소율이 10% 이하인 것이 바람직하고, 5% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 질량 감소율이 상기 범위라면, 후술하는 바와 같이, 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 어닐 처리한 경우라도, 도전 보조제로서의 효과를 유지할 수 있다.
- [0063] 상기 이온 액체의 상기 열전반도체 조성물 중의 배합량은, 바람직하게는 0.01 내지 50질량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 30질량%, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 20질량%이다. 상기 이온 액체의 배합량이 상기 범위 내이면, 전기 전도율의 저하가 효과적으로 억제되어, 높은 열전 성능을 갖는 막이 얻어진다.
- [0064] (내열성 수지)
- [0065] 본 발명에 사용하는 내열성 수지는, 열전반도체 미립자 간의 결합제로서 작용하고, 열전변환 재료의 굴곡성을 높이기 위한 것이다. 해당 내열성 수지는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 어닐 처리 등에 의해 열전반도체 미립자를 결정 성장시킬 때, 수지로서의 기계적 강도 및 열 전도율 등의 여러 물성이 손상되지 않고 유지되는 내열성 수지를 사용한다.
- [0066] 상기 내열성 수지로서는, 예를 들어 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리에테리미드 수지, 폴리벤조옥사졸 수지, 폴리벤조이미다졸 수지, 에폭시 수지, 및 이들 수지의 화학 구조를 갖는 공중합체 등을 들 수 있다. 상기 내열성 수지는 단독으로도 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 된다. 이들 중에서도, 내열성이 보다 높고, 또한 박막 중의 열전반도체 미립자의 결정 성장에 악영향을 미치지 않는다고 하는 점에서, 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리이미드 수지, 에폭시 수지가 바람직하고, 굴곡성이 우수하다는 점에서 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리이미드 수지가 보다 바람직하다. 전술한 지지체로서, 폴리이미드 필름을 사용한 경우, 해당 폴리이미드 필름과의 밀착성 등의 점에서, 내열성 수지로서는 폴리이미드 수지가 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 폴리이미드 수지란, 폴리이미드 및 그의 전구체를 총칭한다.
- [0067] 상기 내열성 수지는, 분해 온도가 300℃ 이상인 것이 바람직하다. 분해 온도가 상기 범위라면, 후술하는 바와 같이, 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 어닐 처리한 경우에도, 결합제로서 기능이 상실되는 일없이, 열전변환 재료의 굴곡성을 유지할 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 내열성 수지는, 열 중량 측정(TG)에 의한 300℃에서의 질량 감소율이 10% 이하인 것이 바람직하고, 5% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 질량 감소율이 상기 범위라면, 후술하는 바와 같이, 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 어닐 처리한 경우에도, 결합제로서 기능이 상실되는 일없이, 열전변환 재료의 굴곡성을 유지할 수 있다.
- [0069] 상기 내열성 수지의 상기 열전반도체 조성물 중의 배합량은 0.1 내지 40질량%, 바람직하게는 0.5 내지 20질량%, 보다 바람직하게는 1 내지 20질량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 15질량%이다. 상기 내열성 수지의 배합량

이 상기 범위 내이면, 높은 열전 성능과 피막 강도가 양립한 막이 얻어진다.

- [0070] 본 발명에서 사용하는 열전반도체 조성물에는, 상기 열 반도체 미립자, 상기 내열성 수지 및 상기 이온 액체 이외에, 필요에 따라, 추가로 분산제, 조막 보조제, 광 안정제, 산화 방지제, 점착 부여제, 가소제, 착색제, 수지 안정제, 충전제, 안료, 도전성 필러, 도전성 고분자, 경화제 등의 다른 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 이들 첨가제는 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0071] 본 발명에서 사용하는 열전반도체 조성물의 제조 방법은 특별히 제한은 없고, 초음파 균질기, 스파이럴 믹서, 플라너터리 믹서, 디스퍼서, 하이브리드 믹서 등의 공지된 방법에 의해, 상기 열전반도체 미립자와 상기 이온 액체 및 상기 내열성 수지, 필요에 따라 상기 기타의 첨가제, 추가로 용매를 첨가하여, 혼합 분산시켜서, 당해 열전반도체 조성물을 제조하면 된다.
- [0072] 상기 용매로서는, 예를 들어 톨루엔, 아세트산에틸, 메틸에틸케톤, 알코올, 테트라히드로푸란, 메틸피롤리돈, 에틸셀로솔브 등의 용매 등을 들 수 있다. 이들 용매는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 열전반도체 조성물의 고형분 농도로서는, 해당 조성물이 도공에 적합한 점도이면 되고, 특별히 제한은 없다.
- [0073] 상기 열전반도체 조성물을 포함하는 박막은, 후술하는 펠티에 냉각 소자의 제조 방법에서 설명한 바와 같이, 지지체 상에, 상기 열전반도체 조성물을 도포하고, 건조함으로써 형성할 수 있다. 이렇게 형성함으로써, 간편하게 저비용으로 대면적의 열전변환 재료를 얻을 수 있다.
- [0074] 상기 열전반도체 조성물을 포함하는 박막의 두께는 특별히 제한은 없지만, 열전 성능과 피막 강도의 관점에서, 바람직하게는 100nm 내지 200 μ m, 보다 바람직하게는 300nm 내지 150 μ m, 더욱 바람직하게는 5 μ m 내지 150 μ m이다.
- [0075] [펠티에 냉각 소자의 제조 방법]
- [0076] 본 발명의 펠티에 냉각 소자의 제조 방법은, 지지체 상에, 열전반도체 미립자, 내열성 수지 및 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물을 포함하는 박막을 갖는 열전변환 재료를 사용한 펠티에 냉각 소자의 제조 방법이며, 지지체 상에, 열전반도체 미립자, 내열성 수지 및 이온 액체를 포함하는 열전반도체 조성물을 도포하고, 건조하여, 박막을 형성하는 공정, 해당 박막을 어닐 처리하는 공정을 포함하는, 펠티에 냉각 소자의 제조 방법이다.
- [0077] 이하, 본 발명에 포함되는 공정에 대해서, 순차 설명한다.
- [0078] (박막 형성 공정)
- [0079] 본 발명에 사용한 열전반도체 조성물을, 지지체 상에 도포하는 방법으로는 스크린 인쇄, 플렉소 인쇄, 그라비아 인쇄, 스핀 코팅, 딥 코팅, 다이 코팅, 스프레이 코팅, 바 코팅, 닥터 블레이드 등의 공지된 방법을 들 수 있고, 특별히 제한되지 않는다. 도막을 패턴 형상으로 형성하는 경우에는, 원하는 패턴을 갖는 스크린 판을 사용하여 간편하게 패턴 형성이 가능한 스크린 인쇄, 슬롯 다이 코팅 등이 바람직하게 사용된다.
- [0080] 계속해서, 얻어진 도막을 건조함으로써, 박막이 형성되는데, 건조 방법으로는 열풍 건조, 열 롤 건조, 적외선 조사 등, 종래 공지된 건조 방법을 채용할 수 있다. 가열 온도는, 통상 80 내지 150 $^{\circ}$ C이고, 가열 시간은, 가열 방법에 따라 상이하지만, 통상 몇 초 내지 몇십 분이다.
- [0081] 또한, 열전반도체 조성물의 제조에 있어서 용매를 사용한 경우, 가열 온도는, 사용한 용매를 건조할 수 있는 온도 범위라면, 특별히 제한은 없다.
- [0082] (어닐 처리 공정)
- [0083] 얻어진 열전변환 재료는 박막 형성 후, 또한 어닐 처리(이하, 「어닐 처리 B」라고 하는 경우가 있음)를 행한다. 해당 어닐 처리 B를 행함으로써, 열전 성능을 안정화시키고와 함께, 박막 중의 열전반도체 미립자를 결정 성장시킬 수 있고, 열전 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 어닐 처리 B는 특별히 한정되지 않지만, 통상, 가스 유량이 제어된, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 하에서, 동일하게 수소 등의 환원 가스 분위기 하에서, 또는 진공 조건 하에서 행해지고, 사용하는 수지 및 이온성 유체의 내열 온도 등에 의존하지만, 100 내지 500 $^{\circ}$ C에서, 몇 분 내지 몇십 시간 행해지고, 불활성 가스 및 환원 가스의 혼합 가스 분위기 하에서 행하는 것이 보다 바람직하다.
- [0084] (접합 공정)

- [0085] 접합 공정은, 상기 어닐 처리 공정에서 얻어진 박막을 포함하는 하기 서술하는 2형태의 지지체를 접합하여, 펠티에 냉각 소자를 제조하는 공정이다. 펠티에 냉각 소자의 구성은 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 p형 열전 소자와 n형 열전 소자가 교대로 배열되고, 또한 그것들이 전기적으로는 직렬 접속이, 열적으로는 병렬 접속이 되도록 하여 구성된다. 또한, p형 열전 소자와 n형 열전 소자를 포함하는 쌍은, 용도에 따라서 복수 쌍 사용해도 된다.
- [0086] 접합 공정에서 사용되는 지지체 상의 열전 소자, 하부 전극의 구성 등으로부터, 접합은, 예를 들어 이하의 (1), (2)와 같이 2형태의 지지체를 사용하여 행해진다.
- [0087] (1) 하부 전극 패턴, 및 어닐 처리된 p형 및 n형 열전 소자 패턴을 갖는 지지체(예를 들어, 도 1의 (a))와, 하부 전극 패턴을 갖는 지지체(예를 들어, 도 1의 (b))를 접합체를 통하여, 접합 후에 p형 열전 소자와 n형 열전 소자가 교대로 배열되고, 또한 전기적으로는 직렬 접속이, 열적으로는 병렬 접속이 되도록 접합, 접착한다(예를 들어, 도 1의 (c)).
- [0088] (2) 하부 전극 패턴, 및 어닐 처리된 p형 열전 소자 패턴을 갖는 지지체와, 하부 전극 패턴, 및 어닐 처리된 n형 열전 소자 패턴을 갖는 지지체를, 상기 접합체를 통하여, 접합 후에 상기 (1)과 동일한 구성이 되도록 접합, 접착한다.
- [0089] 상기 (1)의 제조에서는, 고온도에서의 어닐 처리를 열전 소자를 갖는 한편의 지지체에 대하여 행하는 것만이어도 되고, 또한, 접합 시의 열라인먼트(중첩 위치 제어)가 간편해지는 것 등에서, (2)의 제조에 비해 생산성이 높아, 비용 감소로 이어지기 때문에 보다 바람직하다.
- [0090] 상기 접합체로서는, 특별히 제한되지 않지만, 도전 페이스트, 도전 접착제 등을 들 수 있다. 도전 페이스트로서는 구리 페이스트, 은 페이스트, 니켈 페이스트 등을 들 수 있고, 도전 접착제로서는 에폭시 수지계, 아크릴 수지계, 우레탄 수지계 접착제 등을 들 수 있다.
- [0091] 본 발명의 제조 방법에 의하면, 간편한 방법으로 열전 성능이 높고, 저비용의 열전변환 재료를 사용한 펠티에 냉각 소자를 얻을 수 있다.
- [0092] **실시예**
- [0093] 이어서, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 하등 한정되지 않는다.
- [0094] 실시예 및 비교예에서 제조한 열전변환 재료의 열전 성능 평가, 굴곡성 평가 및 펠티에 냉각 소자의 냉각 특성 평가는, 이하의 방법으로 행하였다.
- [0095] <열전 성능 평가>
- [0096] (a) 전기 전도율
- [0097] 실시예 및 비교예에서 제조한 열전변환 재료를, 표면 저항 측정 장치(미쯔비시 가가꾸사제, 상품명: 로레스타 GPMCP-T600)에 의해, 4단자법으로 시료의 표면 저항값을 측정하고, 전기 전도율(σ)을 산출하였다.
- [0098] (b) 제백 계수
- [0099] JIS C 2527:1994에 준거하여 실시예 및 비교예에서 제조한 열전변환 재료의 열 기전력을 측정하고, 제백 계수(S)를 산출하였다. 제조한 열 변환 재료의 일단을 가열하고, 열 변환 재료의 양단에 발생하는 온도차를 크로멜-알루멜 열전대를 사용하여 측정하고, 열전대 설치 위치에 인접한 전극으로부터 열 기전력을 측정하였다.
- [0100] 구체적으로는, 온도차와 기전력을 측정하는 시료의 양단 간 거리를 25mm로 하고, 일단을 20℃로 유지하고, 타단을 25℃에서 50℃까지 1℃씩 가열하고, 그때의 열 기전력을 측정하여, 기울기로부터 제백 계수(S)를 산출하였다. 또한, 열전대 및 전극의 설치 위치는, 박막의 중심선에 대하여 서로 대칭의 위치에 있고, 열전대와 전극의 거리는 1mm이다.
- [0101] (c) 열 전도율
- [0102] 열 전도율의 측정에는 3 ω 법을 사용하여 열 전도율(λ)을 산출하였다.
- [0103] 얻어진 전기 전도율, 제백 계수 및 열 전도율로부터, 열전 성능 지수 $Z(Z=\sigma S^2/\lambda)$ 를 구하고, 무차원 열전 성능 지수 $ZT(T=300K)$ 를 산출하였다.

- [0104] <냉각 특성 평가>
- [0105] 실시예 및 비교예에서 제조한 p형 및 n형 열전 소자를 사용하여 구성된 펠티에 냉각 소자(π 형 열전변환 모듈)를 도 2에 도시하는 냉각 특성 평가 유닛(11)의 소정의 위치에 배치함으로써, 냉각 특성 평가를 행하였다.
- [0106] 구체적으로는 피착체인 가열 유닛(13)에, 펠티에 냉각 소자(12)의 냉각면측(흡열측)을 부착하고, 배열면측(방열측)에는, 히트 싱크(14)를 개재하여 칠러 유닛(15)(냉각수; 온도 설정 0℃)을 배치하였다. 가열 유닛(13)으로부터 3W의 열량을 공급하고, 펠티에 냉각 소자(12)의 열전 소자의 양단에, 직류 전원으로로부터 0.5V 인가했을 때의 펠티에 냉각 소자(12)의 냉각면측과, 펠티에 냉각 소자의 배열면측과의 온도차를 측정하였다.
- [0107] 또한, 가열 유닛(13)과 펠티에 냉각 소자(12) 사이에 열 전도 그리스(16)를, 펠티에 냉각 소자(12)와 히트 싱크(14) 사이에 열 전도 그리스(17)를, 히트 싱크(14)와 칠러 유닛(15) 사이에 열 전도 그리스(18)를 마련하고, 각각의 계면에 있어서, 공기가 말려 들어가기 어렵게 하여, 열 저항을 낮게 억제하였다.
- [0108] <굴곡성 평가>
- [0109] 실시예 및 비교예에서 제조한 열전변환 재료에 대해서, 원통형 맨드릴법에 의해 맨드릴 직경 ϕ 10mm일 때의 박막의 굴곡성을 평가하였다. 원통형 맨드릴 시험 전후로, 열전변환 재료의 외관 평가 및 열전 성능 평가를 행하고, 이하의 기준으로 굴곡성을 평가하였다.
- [0110] 시험 전후에서 열전변환 재료의 외관에 이상이 보이지 않고 무차원 열전 성능 지수 ZT가 변화하지 않은 경우: ◎
- [0111] 시험 전후에서 열전변환 재료의 외관에 이상이 보이지 않고 ZT의 감소가 30% 미만이었을 경우: ○
- [0112] 시험 후에 열전변환 재료에 크랙 등의 균열이 발생하거나, ZT가 30% 이상 감소했을 경우: ×
- [0113] (열전반도체 미립자의 제조 방법)
- [0114] 비스무트-텔루륨계 열전반도체 재료인 p형 비스무트 텔루라이드 $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ (고준도 가가꾸 겐꾸쇼제, 입경: 180 μm)을 유성형 볼 밀(프리트스 재팬사제, Premium line P-7)을 사용하여, 질소 가스 분위기 하에서 분쇄함으로써, 평균 입경 1.2 μm 의 열전반도체 미립자 T1을 제조하였다. 분쇄하여 얻어진 열전반도체 미립자에 대해서, 레이저 회절식 입도 분석 장치(CILAS사제, 1064형)에 의해 입도 분포 측정을 행하였다.
- [0115] 또한, 비스무트-텔루륨계 열전반도체 재료인 n형 비스무트 텔루라이드 Bi_2Te_3 (고준도 가가꾸 겐꾸쇼제, 입경: 180 μm)을 상기와 동일하게 분쇄하여, 평균 입경 1.4 μm 의 열전반도체 미립자 T2를 제조하였다.
- [0116] (실시에 1)
- [0117] (1) 열전반도체 조성물의 제조
- [0118] 표 1에 나타내는 실시예 1에 기재한 배합량이 되도록, 얻어진 비스무트-텔루륨계 열전반도체 재료의 미립자 T1과, 내열성 수지로서 폴리이미드 전구체인 폴리이미드산(시그마 알드리치사제, 폴리(피로멜리트산 이무수물-co-4,4'-옥시디아닐린, 고형분 농도: 15질량%) 용액, 용매: 메틸피롤리돈, 300℃에서의 질량 감소율: 0.9%) 및 이온 액체 1로서 [1-부틸-3-(2-히드록시에틸)이미다졸륨 브로마이드, 전기 전도율: $3.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$]를 첨가하고, 그것들을 혼합 분산하여, p형 비스무트 텔루라이드의 미립자 T1을 포함하는 열전반도체 조성물을 포함하는 도공액 P를 제조하였다. 마찬가지로, 미립자 T1을 미립자 T2로 바꿔, n형 비스무트 텔루라이드의 미립자 T2를 포함하는 열전반도체 조성물을 포함하는 도공액 N을 제조하였다.
- [0119] (2) 열전 성능 평가용 샘플의 제조
- [0120] (1)에서 제조한 도공액 P를, 스크린 인쇄에 의해 지지체인 폴리이미드 필름(도레이 듀폰사제, 상품명 「캡톤」, 두께 50 μm) 상에 도포하고, 온도 150℃에서, 10분간 아르곤 분위기 하에서 건조하여, 두께가 10 μm 인 박막을 형성하였다. 계속해서, 얻어진 박막에 대하여 수소와 아르곤의 혼합 가스(수소:아르곤=5체적%:95체적%) 분위기 하에서, 가온 속도 5K/min으로 승온하고, 415℃에서 1시간 유지하고, 박막 형성 후의 어닐 처리 B를 행함으로써, 열전반도체 재료의 미립자를 결정 성장시켜, p형 열전변환 재료를 제조하였다. 동일한 방법으로, (1)에서 제조한 도공액 N을 사용하여, n형 열전변환 재료를 제조하였다.
- [0121] (3) 펠티에 냉각 소자(π 형 열전변환 모듈)의 제조

- [0122] 도 1의 (a)와 동일한, 스크린 인쇄법에 의해 미리 형성한 하부 전극(구리 전극 패턴)을 갖는 지지체인 폴리이미드 필름(도레이 듀폰사제, 상품명 「캡톤」, 두께: 50 μ m) 상에, (1)에서 제조한 도공액 P 및 도공액 N을 사용하여, 스크린 인쇄법에 의해 도 1의 (a)와 동일한 p형 및 n형 열전 소자 패턴을 도포하고, 온도 150 $^{\circ}$ C에서, 10분간 아르곤 가스 분위기 하에서 건조하여, 각각 두께가 100 μ m인 박막을 형성하였다. 얻어진 박막에 대하여, 아르곤 가스 분위기 하에서, 가온 속도 5K/min으로 승온하고, 415 $^{\circ}$ C에서 1시간, 어닐 처리 B를 행함으로써, 열전 반도체 재료의 미립자를 결정 성장시켜, p형 및 n형 열전 소자 패턴 필름을 제조하였다.
- [0123] 계속해서, 별도의 지지체인 폴리이미드 필름(도레이 듀폰사제, 상품명 「캡톤」, 두께: 50 μ m) 상에, 스크린 인쇄법에 의해 도 1의 (b)와 동일한 하부 전극 패턴을 도포하여, 대향측 전극 패턴 필름을 제조하였다.
- [0124] 얻어진 p형 및 n형 열전 소자 패턴 필름과, 대향측 전극 패턴 필름을, p형 열전 소자와 n형 열전 소자가 교대로 배열하게 하고, 또한 전기적으로는 직렬 접속, 열적으로는 병렬 접속이 되도록 도전성 접착제(니혼 한다사제, 상품명 「ECA100」, 두께 20 μ m)를 통하여 접합, 접착함으로써, 도 1의 (c)와 동일한 펠티에 냉각 소자를 제조하였다.
- [0125] (실시에 2)
- [0126] 이온 액체(이온 액체 1)를 1-부틸-3-(2-히드록시에틸)이미다졸륨 브로마이드로부터 1-부틸-4-메틸피리디늄 요오디드(시그마 알드리치 재팬사제, 이온 액체 2, 전기 전도율: 1.8×10^{-5} S/cm)로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, p형 열전변환 재료, n형 열전변환 재료 및 펠티에 냉각 소자를 제조하였다.
- [0127] (실시에 3)
- [0128] p형 열전반도체 미립자와 n형 열전반도체 미립자의 배합량을 85질량%로 바꾸고, 이온 액체 1의 첨가량을 10질량%로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, p형 열전변환 재료, n형 열전변환 재료 및 펠티에 냉각 소자를 제조하였다.
- [0129] (실시에 4)
- [0130] p형 열전반도체 미립자와 n형 열전반도체 미립자의 배합량을 55질량%로 바꾸고, 이온 액체 1의 첨가량을 40질량%로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, p형 열전변환 재료, n형 열전변환 재료 및 펠티에 냉각 소자를 제조하였다.
- [0131] (비교예 1)
- [0132] 이온 액체를 첨가하지 않고, 폴리이미드 수지의 배합량을 5질량%로부터 10질량%로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, p형 열전변환 재료, n형 열전변환 재료 및 펠티에 냉각 소자를 제조하였다.
- [0133] (비교예 2)
- [0134] 내열성 수지를 첨가하지 않고, 도전성 고분자인 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 폴리스티렌술폰산 이온의 혼합물 PEDOT:PSS와 이온 액체 1과 열전반도체 미립자를 표 1에 기재된 배합으로 혼합 분산한 열전반도체 조성물을 포함하는 도공액을 제조하고, p형 열전변환 재료, n형 열전변환 재료 및 펠티에 냉각 소자를 제조하였다.
- [0135] (비교예 3)
- [0136] 내열성 수지를 폴리스티렌(300 $^{\circ}$ C에서의 질량 감소율: 100%)으로 바꾼 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, p형 열전변환 재료, n형 열전변환 재료 및 펠티에 냉각 소자를 제조하였다.

표 1

	열전반도체 미립자				내열성 수지		이온 액체		도전성 고분자 PEDOT : PSS (질량%)		
	p형 평균 입경 (μm)	배합량 (질량%)	n형 평균 입경 (μm)	배합량 (질량%)	종류	배합량 (질량%)	종류	배합량 (질량%)			
실시에 1	T 1	1.2	90	T 2	1.4	90	폴리이미드 수지	5	이온 액체 1	5	—
실시에 2	T 1	1.2	90	T 2	1.4	90	폴리이미드 수지	5	이온 액체 2	5	—
실시에 3	T 1	1.2	85	T 2	1.4	85	폴리이미드 수지	5	이온 액체 1	10	—
실시에 4	T 1	1.2	55	T 2	1.4	55	폴리이미드 수지	5	이온 액체 1	40	—
비교예 1	T 1	1.2	90	T 2	1.4	90	폴리이미드 수지	10	—	—	—
비교예 2	T 1	1.2	90	T 2	1.4	90	—	—	이온 액체 1	5	5
비교예 3	T 1	1.2	90	T 2	1.4	90	폴리스티렌	5	이온 액체 1	5	—

[0137]

[0138]

실시에 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 p형 열전변환 재료, n형 열전변환 재료의 열전 성능 평가, 굴곡성 평가 및 펠티에 냉각 소자(π 형 열전변환 모듈)의 냉각 특성 평가에 관계되는 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

	이온 커패시터	열전 성능 평가										냉각 특성 평가		
		p형					n형					균곡성 평가	펄티에 냉각 소자 (°C)	배열면 (°C)
		전기 전도율 (S/cm)	제벡 계수 ($\mu\text{V}/\text{K}$)	열 전도율 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	ZT (300K)	전기 전도율 (S/cm)	제벡 계수 ($\mu\text{V}/\text{K}$)	열 전도율 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	ZT (300K)					
실시예 1	있음	180	245	0.31	1	148	-165	0.3	0.4	◎	-10	10		
실시예 2	있음	145	245	0.3	0.8	220	-165	0.3	0.6	◎	-10	10		
실시예 3	있음	125	200	0.3	0.5	100	-140	0.3	0.2	◎	-5	7		
실시예 4	있음	78	160	0.3	0.2	100	-110	0.3	0.1	◎	0	5		
비교예 1	있음	4	220	0.27	0.02	10	-110	0.3	0.01	◎	40	80		
비교예 2	있음	0.26	100	0.45	2.0×10^{-4}	0.06	-50	0.45	1.0×10^{-5}	×	—	—		
비교예 3	있음	0.004	200	—	—	0.001	-140	—	—	×	—	—		

[0139]

[0140] 실시예 1 내지 4의 열전변환 재료는, 이온 액체를 첨가하지 않은 비교예 1에 비하여, 무차원 열전 성능 지수 ZT가 1 오더 또는 그 이상 높고, 또한, 원통형 맨드릴 시험 전후로, 열전변환 재료에 크랙 등의 균열이 발생하는 것도 없고, 무차원 열전 성능 지수 ZT가 거의 저하되지 않고, 굴곡성이 우수한 것을 알 수 있었다. 또한, 내열성 수지를 사용하지 않은 비교예 2(내열성이 낮은 도전성 고분자만 사용)에 비해, 무차원 열전 성능 지수 ZT 및 굴곡성이 훨씬 우수한 것을 알 수 있었다.

[0141] 실시예 1 내지 4의 펄티에 냉각 소자는, 이온 액체를 첨가하지 않은 비교예 1에 비하여, 냉각면(흡열측)과 배열면(발열측)과의 온도차가 작은 점에서, 냉각 효과가 우수한 것을 알 수 있었다.

산업상 이용가능성

[0142] 본 발명의 펄티에 냉각 소자는, 간편하게 저비용으로 제조 가능하고, 열전 성능이 우수한 열전변환 재료를 사용하여 구성되어 있는 점에서, 일렉트로닉스 기기의 소형화, 콤팩트화에 있어서 발생하는 축열을 억제하는 용도에 사용된다. 예를 들어, 반도체 소자인 CCD(Charge Coupled Device), MEMS(Micro Electro Mechanical Systems), 수광 소자 등의 각종 센서의 온도 제어, 광 통신용 레이저나 산업용 고휘력 레이저의 온도 제어, 반도체 분야에

있어서의 실리콘 웨이퍼나 약액의 온도 제어 등에 사용된다.

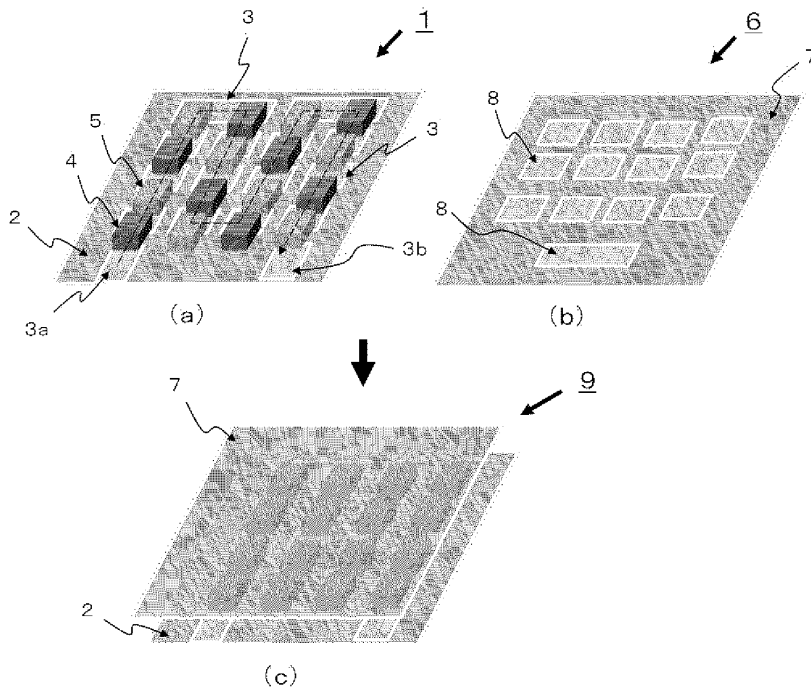
부호의 설명

[0143]

- 1: p형 및 n형 열전 소자 패턴 필름
- 2: 지지체
- 3: 하부 전극
- 3a, 3b: 하부 전극(전압 인가용)
- 4: p형 열전 소자
- 5: n형 열전 소자
- 6: 대향측 전극 패턴 필름
- 7: 지지체
- 8: 하부 전극(대향측 전극)
- 9: 펠티에 냉각 소자(π 형 열전변환 모듈)
- 11: 냉각 특성 평가 유닛
- 12: 펠티에 냉각 소자(π 형 열전변환 모듈)
- 12a: p형 및 n형 열전 소자
- 12b: 지지체
- 13: 가열 유닛
- 14: 히트 싱크
- 15: 칠러 유닛
- 16, 17, 18: 열 전도 그리스

도면

도면1



도면2

