(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0076776
(43) 공개일자 2021년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/14 (2006.01) *H01L 35/16* (2006.01)
H01L 35/20 (2006.01) *H01L 35/24* (2006.01)
H01L 35/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 35/14 (2013.01)
H01L 35/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0168314
(22) 출원일자 2019년12월16일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
이주열
경상남도 김해시 장유로288번길 15, 104동 1102호
김세일
경상남도 창원시 성산구 동산로 115
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

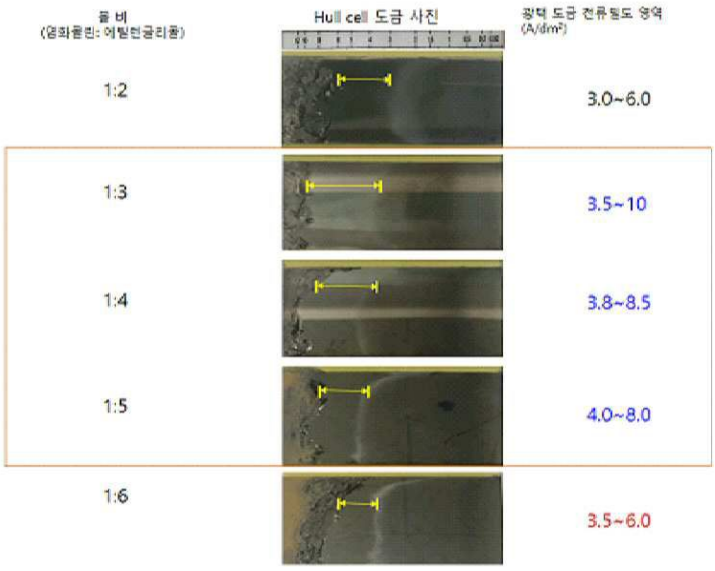
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물 및 이를 이용한 열전소자의 제조방법**

(57) 요 약

두껍고 내부 응력이 작으며 균열이 잘 일어나지 않는 철-니켈 합금 확산방지층을 제공할 수 있는 전착 조성물 및 이를 이용한 열전소자의 제조방법이 제공된다. 본 발명의 일 구현예에 따른 열전소자의 제조방법은 철 전구체, 니켈 전구체 및 공융 용매를 포함하는 전착 조성물에 열전 소재 기판을 침지하여 전착을 통하여 철-니켈 확산방지층을 형성하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01L 35/20 (2013.01)
H01L 35/24 (2013.01)
H01L 35/34 (2021.01)

(72) 발명자
이규환
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9

이주영
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20162000000910
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지수요관리핵심기술개발
연구과제명	파워 모듈레이션을 통한 중저온용 열전발전 소자 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)대양
연구기간	2019.05.01 ~ 2019.11.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

철 전구체, 니켈 전구체 및 공융 용매를 포함하는 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물로서, 상기 공융 용매는 염화콜린과 에틸렌글리콜이 1:3 내지 1:5의 몰 비로 이루어진 것인 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 철 전구체는 염화철, 황산철 및 설퍼민산철 중에서 선택된 1종인 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 니켈 전구체는 염화니켈, 황산니켈, 및 설퍼민산니켈 중에서 선택된 1종인 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 철 전구체와 니켈 전구체는 1:1 내지 1:8의 중량비로 포함되는 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 철 전구체와 니켈 전구체의 총량은 상기 공융 용매 100 중량부에 대하여 7 중량부 내지 40 중량부인 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

첨가제를 더 포함하는 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 첨가제는 아스코르브산, 글리콜산, 구연산 및 옥살산 중에서 선택된 1종 이상인 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물.

청구항 8

제 1 항에 따른 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물을 준비하는 단계;

상기 전착 조성물에 열전소재 기판을 침지하는 단계; 및

상기 침지된 열전소재 기판에 전류를 인가하여 상기 열전소재 기판 상에 철-니켈 합금 확산방지층을 형성하는 단계를 포함하는 열전소자의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 철-니켈 합금 확산방지층은 니켈의 비율이 97~70 중량%이고, 철의 비율이 3~30 중량%인 열전소자의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 열전소재 기판은 PbTe 열전소재를 포함하는 열전소자의 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 전류는 1 mA/㎠ 내지 80 mA/㎠ 범위의 전류 밀도로 1 분 내지 500 분 동안 인가되는 열전소자의 제조방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 철-니켈 합금 확산방지층을 형성하는 단계 이후에 열처리하는 단계를 더 포함하는 열전소자의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 열처리는 수소분위기 하에서 550 ℃ 내지 700 ℃의 온도로 수행되는 열전소자의 제조방법.

청구항 14

제 8 항에 있어서,

상기 형성된 철-니켈 합금 확산방지층은 두께가 10 ㎛ 내지 50 ㎛인 열전소자의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물 및 이를 이용한 열전소자의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 두꺼운 두께의 철-니켈 합금 확산방지층을 효과적으로 제조할 수 있는 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물 및 이를 이용한 열전소자의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 일반적으로 열전소자는 광전자 분야의 광통신 반도체 레이저, CCD(Charge Coupled Device)카메라, 광전자 증배관, 각종 써모그래프(Thermograph), 적외선 가스분석기, 흑체 표준 항온플레이트 및 열추적 미사일 센서 등에 사용되고, 일반 전자 분야의 반도체 공정용 항온조, 반도체 공정용 항온플레이트, 반도체 공정용 순환기 및 LSI(Large Scale Integrated circuit) 온도 사이클 테스터 등에 사용된다. 또한, 일반 가정용 전자 제품의 순간 냉온 정수기 및 김치 냉장고 등에 사용되어 이들 장치의 온도를 적정하게 유지시키거나, 온도 차이에 의한 발전기로 응용이 가능하게 된다.

[0004] 한편, 열 에너지와 전기 에너지 사이의 변화에 관한 현상을 일반적으로 열전 현상이라고 부르는데, 이러한 열전 현상에는 제벡 효과와 펠티에 효과가 있다.

[0005] 제벡 효과(Seebeck Effeck)는 두 종류의 물질, 이를테면 안티몬(Sb)과 비스무트(Bi)와 같은 종류가 다른 두 금속선의 양단을 각각 접속하여 루우프를 만들고 한쪽 접속점을 고온으로, 다른 쪽 접속점을 저온으로 하면 전류가 흐르는 현상을 말하고, 이와는 반대로 펠티에 효과(Peltier Effect)는 종류가 다른 물질의 접합점에 전류를 흘리면 열의 발생이나 흡수가 일어나는 현상을 말한다.

[0006] 이하에서 열전소자라는 용어는 이러한 제벡 효과와 펠티에 효과를 이용하여 전기 에너지를 열 에너지로 변환시키거나 이와 반대로 열 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 반도체 모듈을 총칭하는 개념으로 사용될 수 있다.

[0007] 이러한 현상을 이용하는 열전소자에서의 열전소재는 소자의 양단에 온도 차이가 있을 때 소자 내부의 캐리어(Carrier)가 이동함으로 인해 기전력이 발생하는 현상 또는 반대 현상이 일어나는 재료로, 친환경 무소음 냉각 및 무공해 전기 발전을 가능케 하고 있다.

[0008] 열전현상을 이용하는 열전소자는 크게 절연기판, N 타입과 P 타입의 열전소재 그리고 구리와 같은 열전소자용 금속전극의 3 부분으로 구성되어 있다. 또한, 열전소자의 특성을 유지하기 위해 열전소재와 열전소자용 전극 사이에는 확산방지층(anti-diffusion layer)을 포함한다. 확산방지층은 전극재료와 열전소재 사이의 상호확산을 방지하여, 열전소자의 열전특성이 떨어지는 것을 방지한다. 이러한 확산방지층은 통상적으로 니켈과 같은 물질을 건식 또는 습식 도금법으로 형성한다. 그런데, 상기 도금법으로 확산방지층을 형성할 때, 상기 열전소재와 도금층의 부착력이 약하여 안정적인 확산방지층이 이루어지지 않는다. 부착력을 충족하지 못하면, 납땜과 같은 후속의 공정에서, 열충격에 의해 열전소재와 확산방지층의 박리가 일어나거나 심지어 열전소재에 크랙(crack)이 발생하기도 한다.

[0009] 한편, 열전소재와 도금층 사이의 부착력을 증대시키기 위하여, 열전소재의 표면에 화학적 에칭 또는 물리적으로 거칠기를 만들어 표면의 활성을 높이기도 한다. 하지만, 상기 화학적 에칭 또는 물리적인 거칠기에 의해서도 여전히 원하는 수준의 부착력을 얻을 수 없다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 열전소자용 전극과 확산방지층을 일체형으로 하는 방법이 제시되어 있으나, 일체형으로 만드는 데 별도의 공정이 요구된다. 또한, 열팽창계수의 차이는 극복할 수 있으나 부착력을 향상시키는 근본적인 해결책이라고 보기 어렵다.

[0010] 또한, 철-니켈 합금 확산방지층을 제조하기 위해 냉간압연법을 이용하는 경우, 균질한 제품을 얻기 어려울 뿐만 아니라, 복잡한 공정으로 인하여 제조원가가 상승하는 문제점이 있다.

[0011] 따라서, 이러한 제조방법의 한계를 극복하기 위해, 전착법에 의한 철-니켈 합금 확산방지층 제조에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 전착법에 의하는 경우, 전해액의 종류, 전착 온도, 전류 밀도 등 공정조건이 까다로운 문제점이 있다.

[0012] 뿐만 아니라, PbTe와 같은 열전소재에 전착에 의해 철-니켈 합금 확산방지층을 형성하는 경우, 내부응력이 크게 발생하게 되고, 이러한 내부응력에 의해 박리 및 균열이 발생할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 철-니켈 합금의 내부응력 제어를 통하여 두꺼운 확산방지층을 효과적으로 제조할 수 있는 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 간단한 공정으로 제조할 수 있는 열전소자의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명의 일 측면에 따르면, 철 전구체, 니켈 전구체 및 공융 용매를 포함하는 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물로서, 상기 공융 용매는 염화콜린과 에틸렌글리콜이 1:3 내지 1:5의 몰 비로 이루어진 것인 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물이 제공된다.

[0019] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물을 준비하는 단계;

[0020] 상기 전착 조성물에 열전소재 기판을 침지하는 단계; 및

[0021] 상기 침지된 열전소재 기판에 전류를 인가하여 상기 열전소재 기판 상에 철-니켈 합금 확산방지층을 형성하는 단계를 포함하는 열전소자의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 두꺼운 철-니켈 합금 확산방지층을 효과적으로 제조할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 박리 및 균열이 일어나지 않는 철-니켈 확산방지층을 제조할 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 간단한 공정으로 열전소자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 열전소자의 구성을 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 전착 공정을 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 3은 실시예 및 비교예에 대응하는 Hull cell 테스트 결과를 나타낸 도면이다.

도 4는 비교예 3에 따른 전착 후 확산방지층의 사진 및 열처리 후 확산방지층의 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예 2에 따른 전착 후 확산방지층의 사진 및 열처리 후 확산방지층의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0029] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 도면부호는 동일한 구성요소를 지칭한다.

[0030] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, "포함한다(comprises)" 또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0031] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해

석되지 않는다.

[0032] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 구성 요소와 다른 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 구성요소들의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 구성요소를 뒤집을 경우, 다른 구성요소의 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"로 기술된 구성요소는 다른 구성요소의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 구성요소는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 측면에 따른 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물은 철 전구체, 니켈 전구체 및 공융 용매를 포함하고, 상기 공융 용매는 염화콜린과 에틸렌글리콜이 1:3 내지 1:5의 몰 비로 이루어진 것이다.

[0034] 본 발명의 일 구현예에 따른 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물을 사용하면 니켈층과 철-니켈 합금층을 층별로 적층하여 전착하지 않아도 두꺼운 확산방지층을 용이하게 얻을 수 있다.

[0035] 도 1은 열전소자의 구성을 개략적으로 나타내는 도면이다.

[0036] 열전 소재의 열전 특성을 이용하여 열전 냉각, 열전 가열 및 열전 발전을 시키는 장치는 모두 그 기본 구성으로서, P형의 열전 소재(2)와, N형의 열전소재(3)를 금속 전극(4)을 사이에 두고 접합하여 PN 소자 쌍을 형성하여 이루어진 열전소자(1)을, 복수개 직렬로 배열하여 접속한 구성을 포함할 수 있다.

[0037] 또한, 상기 열전소재(3)와 금속 전극(4) 사이에 확산방지층(5)이 존재하게 된다.

[0038] 또한, 상하로 간격을 두고 평행하게 배열된 두 층의 지지기판(미도시)을 포함할 수 있으며, 상하 각각의 지지기판 상에 금속 전극(4)이 형성될 수 있다.

[0039] 이때, 상기 지지기판은 실리콘 기판 또는 알루미나(Al_2O_3) 기판을 사용할 수 있다.

[0040] 열전소재는 소자의 양단에 온도 차이가 있을 때 소자 내부의 캐리어(Carrier)가 이동함으로 인해 기전력이 발생하게 된다.

[0041] 즉, 열전소재의 양단에 온도 차이가 발생하게 되면 n-type의 경우, 고온단에 있는 전자들은 저온단에 있는 전자들 보다 더 높은 운동에너지를 가지게 됨으로써 고온단에 있는 전자들은 평균적으로 페르미레벨(Fermi lever)보다 높은 에너지 상태로 되기 때문에 고온단에 있는 전자들은 에너지를 낮추기 위해 저온단으로 확산된다.

[0042] 또한, 전자들이 저온단으로 이동함에 따라 저온단은 " - " 로 대전되고, 고온부는 " + " 로 대전되어 금속전극의 양단 간에 전위 차이가 발생하게 되는데 이러한 전위차이를 통해 열기전력(thermoelectromotive force)이 발생하게 된다.

[0043] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전착 조성물에 포함되는 공융 용매는 콜린클로라이드와 에틸렌글리콜이 1:3 내지 1:5의 몰 비로 혼합된 것이다. 예를 들어, 공융 용매는 콜린클로라이드와 에틸렌글리콜이 1:4의 몰 비로 혼합된 것일 수 있다. 상기 혼합 비 범위로 콜린클로라이드와 에틸렌글리콜을 사용함으로써 전착 조성물의 온도를 100 ℃ 이상으로 높이지 않아도 전착이 용이하게 일어날 수 있고, 전착 조성물의 온도가 상온으로 낮아진 경우에도 전착 조성물이 굳어지지 않아 다시 사용할 수 있는 이점이 있다.

[0044] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 철 전구체는 염화철, 황산철 및 설퍼민산철 중에서 선택된 1종일 수 있다. 상기 철 전구체는 염의 형태를 녹여 사용하거나, 전해철, 철 파우더를 염산이나 황산에 녹여서 공급할 수 있다. 예를 들어 상기 철 전구체는 염화철일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 철 전구체는 철의 농도가 5 g/L 내지 20 g/L의 농도가 되도록 포함될 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 니켈 전구체는 염화니켈, 황산니켈, 및 설퍼민산니켈 중에서 선택된 1 종일 수 있다. 상기 니켈 전구체는 염 형태로 사용하거나 산에 페로니켈 등을 녹여 공급할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 니켈 전구체는 니켈의 농도가

[0047] 20 g/L 내지 50 g/L의 농도가 되도록 포함될 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 철 전구체와 니켈 전구체는 1:1 내지 1:8의 중량비, 예를 들어 1:1 내지

1:5, 1:2 내지 1:6, 1:1 내지 1:3의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 범위의 중량비로 포함하는 경우, 원하는 철-니켈 합금 확산방지층을 용이하게 얻을 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 철 전구체와 니켈 전구체의 총량은 상기 공융 용매 100중량부에 대하여 7 내지 40 중량부, 예를 들어, 10 내지 30 중량부일 수 있다. 상기 범위내로 포함되는 경우 전착시 확산방지층이 균일하게 잘 형성될 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 아스코르브산, 글리콜산, 구연산 및 옥살산 중에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가제는 아스코르브산일 수 있다. 상기 첨가제를 포함함으로써 전착을 위한 전착 조성물 즉, 전해액의 수명을 연장할 수 있다.

[0051] 본 발명의 다른 측면에 따른 열전소자의 제조방법은 상기 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물을 준비하는 단계; 상기 전착 조성물에 열전소재 기판을 침지하는 단계; 및 상기 침지된 열전소재 기판에 전류를 인가하여 상기 열전소재 기판 상에 철-니켈 합금 확산방지층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0052] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 철-니켈 합금을 전착하기 위하여 하나의 전해조를 사용할 수 있으므로 공정이 간단하고 비용이 절감될 수 있다. 또한, 기존에 확산방지층의 응력을 줄이기 위해 사카린(saccharin)과 같은 첨가제를 사용하였는데, 이 경우 사카린내의 황이 불순물로 작용하여 전착층의 취성(brittleness)을 유발하였는바, 본 발명의 일 구현예에 따른 방법에서는 사카린을 사용하지 않고서도 용이하게 전착할 수 있어, 열처리 후 확산방지층의 취성 및 박리가능성을 낮출 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 구현예에 따른 열전소자의 제조방법에 사용되는 철-니켈 합금 확산방지층용 전착 조성물에 대해서는 앞에서 설명한 바와 같다.

[0054] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전해조 내에 양이온 교환막을 더 포함할 수 있다. 양이온 교환막은 윈도우(창)를 갖고 있는 플라스틱 박스를 전해조 내에 두고 윈도우에 양이온 교환막을 위치시키고, 양극을 박스 내에 두어, 양극에서 산화된 철 이온(Fe3+)이 박스 내에서만 있도록 하고, 음극이 담긴 전해액 부분으로는 유입되지 못하게 해서, 전해액이 변질(변화)되지 않게 해서 수명을 연장시킬 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 열전소재 기판은 PbTe계 열전소재를 포함할 수 있으며, 5B족인 비스무트(Bi) 및 안티몬(Sb)으로부터 선택되는 1종 이상의 원소와, 6B족인 텔루륨(Te) 및 셀레늄(Se)으로부터 선택되는 1종 이상의 원소로 이루어진 복합 화합물을 포함할 수 있으며, 5B족(Bi 및 Sb)의 원자수와, 6B족(Te 및 Se)의 원자수의 비가 2±0.5:3±0.5가 되는 조성의 합금을 포함할 수 있다.

[0056] 예를 들어, 상기 열전소재 기판은 열전 기능이 탁월한 PbTe, Bi_2Te_3, Bi_2Se_3, Sb_2Te_3 등을 사용할 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 열전소재의 종류를 한정하는 것은 아니며, 당업계에서 사용되는 일반적인 열전소재를 사용할 수 있다.

[0057] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 전착 공정을 개략적으로 나타내는 도면이다.

[0058] 도 2를 참조하면, 상기 전착법으로 철-니켈 합금 확산방지층을 형성하는 것은, 열전소재 기판(100)을 작업전극으로 하여, 상기 철-니켈 합금 확산방지층을 형성하기 위한 전착 조성물 (200)에 상기 열전소재 기판(100)을 담지한 후, 상대전극(210)을 이용하여 일정전류를 인가하여 수행할 수 있다.

[0059] 상기 전착법은 구체적으로 정전류법을 사용할 수 있는 바, 확산방지층의 두께를 자유롭게 조절하기 위하여 조건인자를 조절할 수 있다.

[0060] 예를 들어, 상기 정전류법은 인가전류가 1 ㎃/㎠ 내지 80 ㎃/㎠ 범위이고, 전류인가시간이 1 분 내지 500 분 범위일 수 있다.

[0061] 이때, 상기 전착법은 통상적으로 상온 및 상압 하에서 수행되는 바, 이는 일반적으로 진행되는 고온, 고압 공정에 비해 온화한 조건 유지가 가능할 수 있다.

[0062] 한편, 상기 상대전극(210)으로는 전도성이면서 전해질과 반응하지 않는 기판이 적합하며, 구체적으로는, 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 카드뮴(Cd), 백금(Pt), 금(Au), 인듐-주석-산화물(ITO), 유리, 스테인레스 스틸(stainless steel), 이리듐/탄탈륨 합금 및 탄소 기판 등으로부터 적절히 선택될 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 철-니켈 합금 확산방지층 내 니켈의 비율은 97~70 중량%이고, 철의 비율은

3~30 중량%일 수 있다. 예를 들어 니켈의 비율은 80 중량%이고, 철의 비율은 20 중량%일 수 있다.

[0064] 상기 철-니켈 합금 확산방지층은 두께가 10 ㎛ 내지 50 ㎛, 예를 들어, 20 ㎛ 내지 40 ㎛, 25 ㎛ 내지 35 ㎛일 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 철-니켈 합금 확산방지층을 형성하는 단계 이후에 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 따라서, 본 명세서에서 확산방지층은 경우에 따라서는 전착 후의 철-니켈 합금층을 의미할 수도 있고, 열처리 후의 철-니켈 합금층을 의미할 수도 있다.

[0066] 일반적으로, 상기 열전소자에 사용되는 열전소재인 PbTe의 열팽창계수는 15.58~19.8 사이의 값을 가지는 것으로 알려져 있으며, 철-니켈 합금의 경우, 니켈의 비율이 97~70 중량%일 때 PbTe와 같은 열팽창계수 값을 가지는 것으로 알려져 있다. 따라서, 상기 범위내의 니켈 함량을 가지는 철-니켈 합금 확산방지층이 PbTe 열전소재상에 형성되는 경우 열처리 후에도 열변형이 일어나지 않을 수 있다

[0067] 필요에 따라, 열전소재 기판과 확산방지층의 열팽창계수 차이를 감소시키기 위하여, 확산방지층을 형성하기 전에 열전소재 기판상에 중간층, 예를 들어, Te 계열 열전소재를 사용하는 경우, NiTe 층을 전착으로 형성할 수도 있다.

[0068] 본 발명의 일 구현예에 따른 열전소자의 제조방법에서 행해지는 전착은 당업계에서 일반적으로 알려져 있는 사항이므로, 전착 공정에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0069] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리는 수소분위기 하에서 550 ℃ 내지 700 ℃의 온도로 1 분 내지 500 분 동안 수행될 수 있다.

[0070] 본 발명에서는 이러한 열처리 공정을 통하여, 철-니켈 합금 확산방지층의 결정 구조에 있어서, 면심입방구조(FCC, Face-Centered Cubic)의 비율이 체심입방구조(BCC, Body-Centered Cubic)의 비율보다 더 높아지도록 제어할 수 있으며, 면심입방구조의 비율이 높아진 철-니켈 합금 확산방지층의 경우, 내부응력이 보다 효율적으로 제어되어, 박리 및 균열이 발생되는 것을 보다 용이하게 방지할 수 있다.

[0071] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다.

[0073] 실시예

[0074] 이하 실시예에서 염화철, 염화니켈 및 공융용매에 포함되는 염화콜린과 에틸렌글리콜, 아스코르브산은 모두 시중(시그마 알드리치 및 삼전화학 등)에서 구입한 것을 그대로 사용하였다.

[0076] 실시예 1

[0077] 염화철과 염화니켈을 각각 25g/L 및 105g/L의 농도가 되도록 공융 용매(염화콜린과 에틸렌글리콜 1:3의 몰 비) 400 ml에 첨가하여 전착 조성물을 준비하였다. 그런 다음, 상기 전착 조성물에 열전소재로 PbTe 기판(두께: 10 mm, 크기: 지름이 40mm 원형)을 침지한 다음, 이를 작업 전극으로 하고, Ir/Ta 합금인 불용성 양극을 상대전극으로 하여 전착을 시작하였다. 전착 시에 인가되는 전류는 60 mA/cm^2의 전류 밀도로 1 시간동안 수행하였다. 그런 다음, 철-니켈 합금 확산방지층이 형성된 열전소재 기판을 꺼내고, 수소 분위기에서 600 ℃에서 약 1 시간동안 열처리 하였다.

[0079] 실시예 2

[0080] 공융용매의 염화콜린과 에틸렌글리콜의 몰 비를 1:4로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 철-니켈 합금 확산방지층을 형성하였다.

[0081]

[0082] 실시예 3

[0083] 공융용매의 염화콜린과 에틸렌글리콜의 몰 비를 1:5로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 철-니켈 합금 확산방지층을 형성하였다.

[0085] 비교예 1

[0086] 공융용매의 염화콜린과 에틸렌글리콜의 몰 비를 1:2로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 철-니켈 합금 확산방지층을 형성하였다.

[0088] 비교예 2

[0089] 공융용매의 염화콜린과 에틸렌글리콜의 몰 비를 1:6으로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 철-니켈 합금 확산방지층을 형성하였다.

[0091] 비교예 3

[0092] 공융용매 대신 물을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 철-니켈 합금 확산방지층을 형성하였다.

[0093] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 철-니켈 합금 확산방지층의 조성은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0094]

	철-니켈 합금 조성(at%)	
	Fe	Ni
실시예 1	23.7	76.3
실시예 2	25.3	74.8
비교예 1	21.3	78.7

[0095] 상기 표 1에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 일 구현예에 따른 방법으로 제조된 철-니켈 합금 확산방지층은 철과 니켈의 조성비가 전 두께에 걸쳐 균일함을 알 수 있다. 또한, 철-니켈 합금 확산방지층의 열팽창계수가 전 두께에 걸쳐 균일하여, 열처리 후에도 철-니켈 합금의 조성이 변하지 않았다.

[0096] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 확산방지층의 도금 상태를 살펴보기 위하여 다음과 같은 Hull cell 테스트를 진행하였다.

[0097] Hull cell 테스트는 저전류 ~ 고전류 영역에서 도금된 상태를 한 개의 시편에서 파노라마 식으로 확인할 수 있는 테스트로, $0.01A/dm^2$ ~ $15A/dm^2$ 영역에서, 실시예 및 비교예와 대응하는 공융용매의 몰 비에 따라 도금한 후 도금 양상을 확인하였다.

[0098] 도 3은 실시예 및 비교예에 대응하는 Hull cell 테스트 결과를 나타낸 도면이다.

[0099] 도 3에서 화살표로 표시한 영역이 광택 철-니켈 도금 영역으로서, 실시예에 대응하는 공융용매의 몰 비에서는 넓은 전류 범위에서 광택도금이 이루어졌고, 특히 몰 비 1:3에서 가장 넓은 전류범위에서 광택도금이 이루어진 반면, 비교예에 대응하는 공융용매의 몰 비에서는 좁은 전류 범위에서 광택도금이 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0100] 도 4는 비교예 3에 따른 전착 후 확산방지층의 사진 및 열처리 후 확산방지층의 사진이다.

[0101] 도 5는 본 발명의 실시예 2에 따른 전착 후 확산방지층의 사진 및 열처리 후 확산방지층의 사진이다.

[0102] 도 4에서 보듯이, 수계 용매에서 전착하는 경우 열처리 후 확산방지층이 열전소재 기판으로부터 떨어지는 것을 알 수 있다. 반면에, 도 5에서 보듯이, 본 발명의 일 구현예에 따른 확산방지층은 후막으로 형성하여도 열전소재 기판과의 밀착력이 우수함을 알 수 있다. 또한, 열처리 후에도 열전소재 기판에 확산방지층이 잘 부착되어 있음을 알 수 있다.

[0103] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적

이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

[0105] 1: 열전소자

2,3: 열전소재

4: 금속 전극

5: 확산방지층

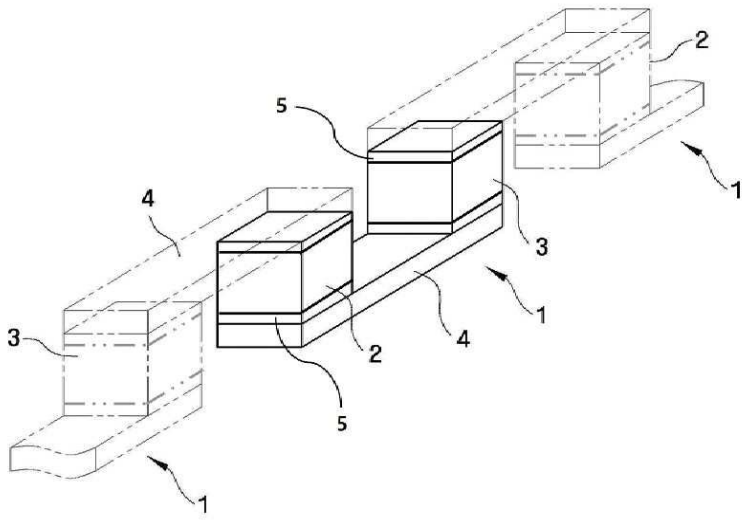
100: 열전소재 기판

200: 전착 조성물

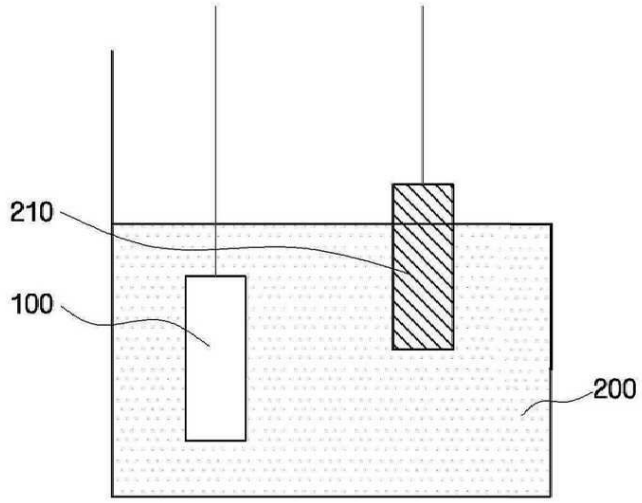
210: 상대전극

도면

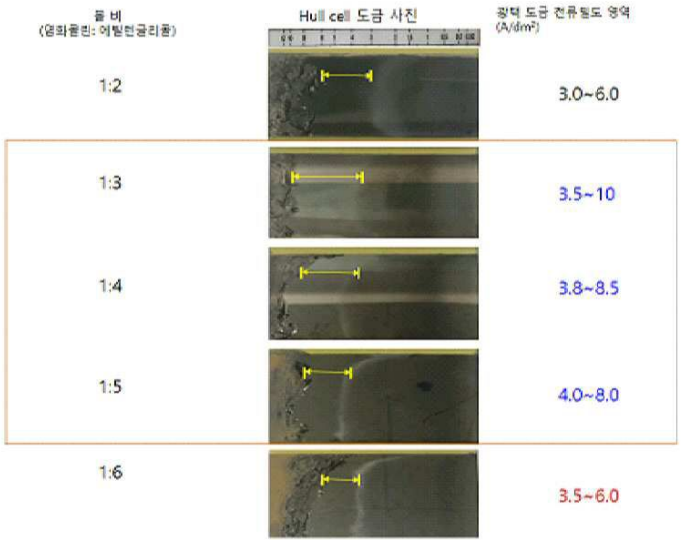
도면1



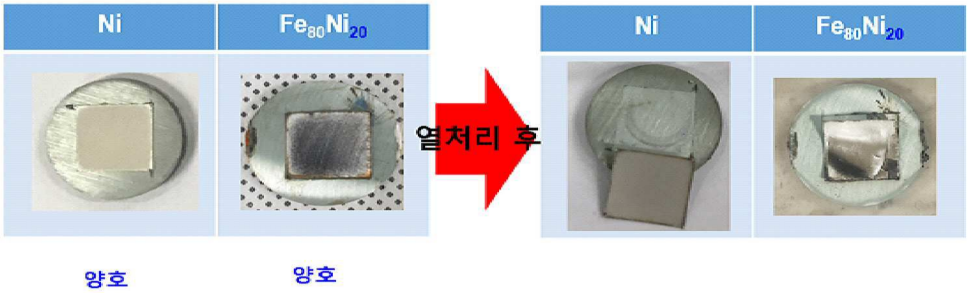
도면2


210
100
200

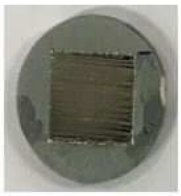
도면3


몰 비
(염화물염: 에틸렌글리콜)
Hull cell 도금 사진
광택 도금 전류밀도 영역
(A/dm²)
1:2
3.0~6.0
1:3
3.5~10
1:4
3.8~8.5
1:5
4.0~8.0
1:6
3.5~6.0

도면4


Ni
Fe80Ni20
열처리 후
Ni
Fe80Ni20
양호
양호

도면5



양호

열처리 후

$Fe_{20}Ni_{80}$



양호