(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0113505
(43) 공개일자 2016년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/14 (2006.01) *H01L 35/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 35/14 (2013.01)
H01L 35/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0082488
(22) 출원일자 2015년06월11일
심사청구일자 2015년06월11일
(30) 우선권주장
1020150039138 2015년03월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
김경태
부산광역시 북구 화명신도시로 70 109동 1606호 (화명동,코오롱하늘채아파트)
임태수
경상남도 창원시 성산구 외동반림로 219, 현대1차아파트 112동 308호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 11 항

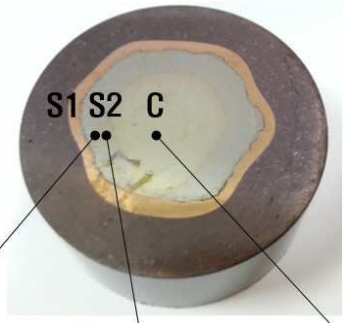
(54) 발명의 명칭 **고밀도 열전소재 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 열전소재 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 300 내지 400 ℃의 온도 및 300 내지 800 바(Bar)의 압력조건 하에서, 열전재료 분말을 고온등방압축(hot isostatic pressing, HIP)하는 단계를 포함하는 열전소재의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 제조방법은, 종래기술과 비교하여 열전소재를 고밀도화할 수 있는 효과가 있다. 또한, 열전재료의 물성이 균일하게 발현되므로 대량제조시 경제성이 있는 재료를 제조할 수 있는 효과가 있다. 나아가, 본 발명의 제조방법에서 사용될 수 있는 금속 재질의 용기 내부에 확산방지층을 따로 코팅함으로써, 고밀도의 순수한 열전소재를 제조할 수 있으며, 제조된 열전소재는 냉각용 펠티어 소자와 배·폐열을 하베스팅하는 열전발전소자 등에 활용될 수 있다.

대 표 도 - 도6

<비교예 4>



Element	at.%
Copper	46.79
Bismuth	7.14
Antimony	16.97
Tellurium	29.10

Element	at.%
Copper	26.76
Bismuth	10.01
Antimony	23.47
Tellurium	39.76

Element	at.%
Copper	0.00
Bismuth	13.87
Antimony	31.32
Tellurium	54.81

<실시예 1>



Element	at.%
Copper	0.00
Bismuth	12.56
Antimony	28.82
Tellurium	58.62

Element	at.%
Copper	0.00
Bismuth	12.87
Antimony	29.21
Tellurium	57.92

(52) CPC특허분류
H01L 35/16 (2013.01)
H01L 35/18 (2013.01)
H01L 35/28 (2013.01)
H01L 35/34 (2013.01)
(72) 발명자
엄영성
대구광역시 북구 침산남로19길 9105동 705호

우재열
부산광역시 수영구 수영로660번길 15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711015665
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌프런티어사업
연구과제명 채열발전용 웨어러블 열전소자기술개발
기 여 율 80/100
주관기관 한국기계연구원 부설재료연구소
연구기간 2014.09.01 ~ 2016.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345224655
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기본연구지원사업
연구과제명 그래핀 기반 열전나노복합재료 합성공정 연구
기 여 율 20/100
주관기관 한국기계연구원 부설재료연구소
연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

300 내지 400 ℃의 온도 및 300 내지 800 바(Bar)의 압력조건 하에서, 열전재료 분말을 고온등방압축(hot isostatic pressing, HIP)하는 단계를 포함하는 열전소재의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열전재료 분말은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 열전소재의 제조방법:

<화학식 1>

A_xB_y

(상기 A는 In, Bi 및 Sb 중 하나 이상의 원소이며,

B는 Te 및 Se 중 하나 이상의 원소이고,

x는 $0 < x \leq 4$의 범위를 가지며,

y는 $0 < y \leq 4$의 범위를 갖는 수이다.).

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 열전재료 분말은 N형 또는 P형의 Bi-Te계인 것을 특징으로 하는 열전소재의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 열전재료 분말은 Bi-Sb-Te 또는 Bi-Se-Te 열전분말인 것을 특징으로 하는 열전소재의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 고온등방압축은,

구리(Cu), 알루미늄(Al) 또는 철(Fe)계의 스텐레스 스틸을 포함하는 금속용기에 열전재료 분말을 장입하여 수행하는 것을 특징으로 하는 열전소재의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 용기는 그 내부에 확산방지층을 포함하는 것을 특징으로 하는 열전소재의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 확산방지층은 금(Au), 백금(Pt) 및 탄소 소재를 포함하는 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 열전소재의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 용기는 그 내부에 버퍼층 및 확산방지층을 포함하는 것을 특징으로 하는 열전소재의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 버퍼층은 니켈(Ni), 철(Fe) 및 코발트(Co)를 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 열전소재의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 고온등방압축이 수행되기 전, 열전분말을 일축압축하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열전소재의 제조방법.

청구항 11

제1항의 제조방법을 통해 제조되고, 99 % 이상의 이론밀도 값을 갖는 것을 특징으로 하는 열전소재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폐열을 전기에너지로 전환하거나 전기를 열에너지로 변환해낼 수 있는 열전소재를 제조하는 방법에 관한 것으로써, 특히 고밀도의 열전소재를 제조하고 제조된 샘플내에서 위치에 관계없이 균질한 물성을 갖는 열전소재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 열전재료(Thermoelectric Materials)란 재료 양단 간에 온도차를 주었을 때 전기에너지가 발생하고 반대로 전기에너지가 가해질 때는 온도차를 발생시키는 에너지 변환 재료를 의미하며, 상기 열전재료는 19세기 초에 열전현상인 제벡효과(Seebeck effect), 펠티에효과(Peltier effect), 톰슨효과(Thomson effect) 등이 발견된 후, 1930년대 후반부터 미국과 유럽을 중심으로 열전 발전을 이용한 우주용, 군사용 등의 특수 독립 전원장치로의 사용되고 있고, 자동차나 소각로 등의 배열과 폐열을 이용한 발전설비들이 개발되고 있다. 또한, 열전 냉각을 이용하여 냉온장고, 소형 에어컨 시스템 및 정밀한 온도제어가 필요한 컴퓨터 관련 소형 냉각기, 냉온수기의 냉각장치와 열교환기 등에도 광범위하게 사용되고 있다.

[0003] 열전재료의 발전 능력과 냉각능력 등은 열전성능지수로 표현되는 $ZT = (\sigma \alpha^2/\kappa)T$ (α: 제벡 계수 (Seebeck coefficient), σ: 전기전도도, κ: 열전도도, T: 절대온도)를 통해 알 수 있다. 열전재료의 에너지 변환 효율이 높다는 것은 성능지수인 ZT가 높다는 것을 의미하고, 성능지수를 높이기 위해서는 전기전도도와 제벡계수를 향상시켜야하고, 반면 열전도도는 감소시켜야 한다. 즉, 열전소재의 경우 높은 전기전도도와 낮은 열전도도의 독립적인 특성 제어가 필요하다.

[0004] 한편, Bi_2Te_3는 실온에서 가장 높은 열전성능지수를 나타내는 재료로 알려져 있다. 이러한 Bi_2Te_3계 재료는 능면체형의 결정구조를 갖는 층상화합물로서 -Te-Bi-Te-Bi-Te-의 순서로 적층되어 있는 구조적 특징을 가지며, c축에 수직한 방향으로 열전기적인 이방성이 있는 반면, Te-Te 결합면은 원자 결합이 약한 반데르발스(Van der Waals) 결합으로 이루어져 있어 절단 및 소성가공이 어려운 단점이 있다.

[0005] 이에, 종래에는 잉곳기반으로 Bi-Te계 열전소재를 제조하였으나, 최근에는 성능의 향상을 위하여 Bi-Te계 분말을 소결하여 열전소재를 제조하고 있으며, 예를 들어 볼밀 등을 이용한 분쇄법, 기계적 합금법(Mech anical alloying), PIES(Pulverized and intermixed sintering elements), 급속응고법, 상압소결법 등의 연구가 보고된 바 있다.

[0006] 다만, 이러한 소결법은 우수한 열전특성과 기계적 강도를 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있으나, 복잡한 공정에 따른 분말의 산화, 불순물의 혼입, 높은 소결온도에 따른 Te의 휘발 등의 문제점이 있고, 단결정을 제조하는 것에 비해 상대적으로 고비용의 단점이 있다

[0007] 아울러, 앞서 언급한 바와 같이 Bi-Te계 소재는 이방성이 큰 결정구조로 인하여 일반적인 분위기 소결로는 고밀도화가 어려운 단점이 있기 때문에, 최근에는 스파크 플라즈마 소결 (spark plasma sintering)공정이나 핫프레스 공정(hot pressing method) 등 일축으로 압력을 가하는 소결방법들이 사용되고 있다.

[0008] 그러나, 일축 압력공정의 경우에는 제조된 소결체의 특성이 압력을 가하는 방향에 수직한 면과 수평한 면에서의 소재 물성에 이방성이 나타나는 단점이 있다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 열전소재의 고밀도화를 위한 연구를 수행하던 중, 열전재료 분말을 고온등방압축(hot isostatic pressing, HIP)하는 경우, 종래의 핫프레싱과 같은 일축 압력공정보다 더욱 고밀도의 열전소재를 제조해낼 수 있음을 확인하고, 본 발명의 제조방법을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2010-0053359호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명에서는 고밀도 열전소재 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은

[0013] 300 내지 400 ℃의 온도 및 300 내지 800 바(Bar)의 압력조건 하에서, 열전재료 분말을 고온등방압축(hot isostatic pressing, HIP)하는 단계를 포함하는 열전소재의 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은,

[0015] 제조방법을 통해 제조되는, 99 % 이상의 이론밀도 값을 갖는 것을 특징으로 하는 열전소재를 제공한다.

[0016] 나아가, 본 발명은,

[0017] 열전재료 분말을 고온등방압축(hot isostatic pressing, HIP)하여, 95 % 이상의 이론밀도 값을 갖는 열전소재를 제조하는 단계;를 포함하는 열전소재의 밀도 향상방법을 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 제조방법은, 종래기술과 비교하여 열전소재를 고밀도화할 수 있는 효과가 있다. 또한, 열전재료의 물성이 균일하게 발현되므로 대량제조시 경제성이 있는 재료를 제조할 수 있는 효과가 있다. 나아가, 본 발명의 제조방법에서 사용될 수 있는 금속 재질의 용기 내부에 확산방지층을 따로 코팅함으로써, 고밀도의 순수한 열전소재를 제조할 수 있으며, 제조된 열전소재는 냉각용 펠티어 소자와 배·폐열을 하베스팅하는 열전발전소자 등에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예에서 열전재료가 밀봉된 상태의 금속용기를 나타낸 사진이고,

도 2는 본 발명의 실시예에서 재료로 사용된 분말을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고,

도 3은 본 발명의 실시예에서 재료로 사용된 분말을 X-선 회절 분석한 그래프이고,

도 4는 소결방법에 따른 열전재료의 상대밀도를 비교하여 나타낸 그래프이고,

도 5는 HIP공정을 위한 용기의 개념도이고,

도 6은 확산방지층의 유무에 따른 조성분포 변화를 나타낸 사진이고,

도 7은 확산방지층의 유무에 따른 열전변환성능지수의 변화를 나타낸 그래프이고,

도 8은 확산방지층의 유무에 따른 표면 및 내부의 경도변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명의 열전소재 제조방법을 상세히 설명한다.

[0021] 본 발명은,

[0022] 열전재료 분말을 고온등방압축(hot isostatic pressing, HIP)하는 단계를 포함하는 열전소재의 제조방법을 제공한다.

[0023] 본 발명의 열전소재 제조방법은 특히 열전소재의 고밀도화를 위한 것으로써, 상기한 바와 같이 열전재료 분말을 고온등방압축하는 단계를 포함한다.

[0024] 즉, 열전소재를 제조함에 있어서, 종래기술에서는 소결공정을 통해 열전재료 분말을 소결하여 왔으며, 예를 들어 스파크 플라즈마 소결 (spark plasma sintering)공정이나 핫프레스 공정(hot pressing method) 등 일축으로 압력을 가하는 소결방법들이 사용되고 있다.

[0025] 그러나, 상기 스파크 플라즈마 소결 또는 핫프레스와 같은 일축 압력공정의 경우에는 제조된 소결체의 특성이 압력을 가하는 방향에 수직한 면과 수평한 면에서 열전소재의 물성에 이방성이 나타나는 단점이 있었다. 또한 제조된 열전소재의 물성이 샘플내에서 균일하게 나타나지 않는 단점이 있었다.

[0026] 이에, 본 발명에서는 상기한 바와 같이 열전소재의 물성에 이방성이 나타나는 단점을 해결하고자, 특히 열전재료 분말을 고온등방압축하는 단계를 포함하는 열전소재의 제조방법을 제공한다.

[0027] 상기 고온등방압축은, 공정이 수행되는 용기 내부로 대상물질, 즉 열전재료 분말을 위치시키고, 용기 내의 분말에 대하여 높은 압력의 가스를 3축으로 가하여 열전재료 분말을 3차원적으로 등방향 압축하는 공정이다. 이를 통해 열전재료 분말 내부에 존재하는 폐기공(closed pore)를 용이하게 제거할 수 있기 때문에, 잉곳 기반의 제조공정과는 달리 열전재료 분말로부터 바로 고밀도의 열전소재를 제조해낼 수 있다.

[0028] 이때, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 열전재료 분말은 하기 화학식 1의 구조일 수 있다.

[0029] <화학식 1>

[0030] A_xB_y

[0031] (상기 A는 In, Bi 및 Sb 중 하나 이상의 원소이며,

[0032] B는 Te 및 Se 중 하나 이상의 원소이고,

[0033] x는 $0 < x \leq 4$의 범위를 가지며,

[0034] y는 $0 < y \leq 4$의 범위를 갖는 수이다.)

[0035] 또한, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 열전재료 분말은 N형 또는 P형의 Bi-Te계일 수 있으며, 예를 들어, p형의 Bi-Sb-Te, n형의 Bi-Se-Te 열전분말일 수 있으나, 상기 열전재료 분말이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 고온등방압축은 구리(Cu), 알루미늄(Al), 철(Fe)계의 스텐레스 스틸 등의 금속을 포함하는 금속용기에 열전재료 분말을 장입하여 수행될 수 있다.

[0037] 고온등방압축이란, 용기 내부로 대상물질을 위치시킨 후, 높은 압력의 가스를 3축으로 가하여 3차원적으로 등방향 압축하는 공정이다. 이에, 열전재료 분말을 고온등방압축하는 본 발명의 제조방법에서는 열전재료 분말을 용기 내부로 위치시킨 후 고온등방압축을 수행할 수 있으며, 열전재료 분말 상태에서 고온등방압축하기 위한 용기로써 특히 구리, 알루미늄 등을 포함하는 용기를 사용할 수 있다.

[0038] 상기 구리, 알루미늄 등의 금속은 비교적 무른 금속이기 때문에 열전재료 분말의 고온등방압축에 적절히 적용될 수 있다. 더불어, 스텐레스 스틸의 경우에도 비록 강도가 높은 편이기 때문에 변형에 약간의 제약이 따르기는 하지만, 두께를 조절, 예를 들어 1㎜ 이하의 두께로 설계한다면 본 발명에서의 금속용기로 사용될 수 있다.

[0039] 상기 고온등방압축을 수행함에 있어서, 도 5의 그림을 통해 나타낸 바와 같이 상기 금속용기 내부에는 확산방지층을 포함할 수 있다.

[0040] 즉, 상기 금속용기는 열전재료 분말의 고온등방압축을 수행하기 위하여 비교적 무른 구리, 알루미늄 등의 금속을 포함할 수 있다. 그러나, 상기 구리, 알루미늄 등은 열전재료 분말, 예를 들어 Bi-Te계 열전분말과 쉽게 반응하는 문제가 발생할 수 있다. 아울러, 고온등방압축이 수행되는 경우, 고온에서 금속용기의 금속이 열전재료 분말로 확산되는 경우, 열전재료의 조성이 일정하지 못한 문제가 발생할 수 있으며, 이 경우 금속 용기와 근접한 영역의 열전재료는 사용할 수 없는 문제가 발생할 수 있다.

[0041] 이에, 본 발명에서는 상기한 바와 같이 금속용기 내부에 확산방지층을 포함할 수 있으며, 이를 통해 고온등방압축이 수행되더라도, 금속용기의 금속이 확산되는 문제를 방지할 수 있다.

[0042] 이때, 상기 확산방지층은, 금(Au), 백금(Pt), 탄소 소재 등을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 반응성이 낮은 금 또는 탄소소재를 사용할 수 있고,

[0043] 상기 탄소 소재로는 흑연 등이 사용될 수 있으나, 금속용기의 금속이 확산되는 것을 방지할 수 있다면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 한편, 본 발명의 제조방법은 상기 고온등방압축을 수행함에 있어서, 상기 금속용기 내부에는 버퍼층 및 확산방지층을 포함할 수 있다.

[0045] 즉, 앞서 언급한 바와 같이, 열전재료 분말의 고온등방압축시 금속용기의 금속용기의 금속이 열전재료 분말로 확산되는 경우, 열전재료의 조성이 일정하지 못한 문제가 발생할 수 있으며, 이 경우 금속 용기와 근접한 영역의 열전재료는 사용할 수 없는 문제가 발생할 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명에서는 금속용기의 금속이 확산되는 것을 방지하기 위하여, 금속용기 내부에 확산방지층을 포함할 수 있으나,

[0047] 상기 확산방지층이 금(Au)과 같은 귀금속으로 형성되는 경우, 확산방지층의 두께는 나노스케일로 형성될 수 있으며, 이 경우 얇은 확산방지층을 뚫고 금속용기의 금속이 확산될 수도 있다. 이에, 이러한 문제를 방지하기 위한 수단으로써, 본 발명의 제조방법에서는 금속용기 내부에는 버퍼층 및 확산방지층을 포함할 수 있다.

[0048] 이때, 상기 버퍼층은 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co) 등의 금속을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 확산방지층과 금속 용기의 사이에서 확산을 방지할 수 있는 적절한 금속이 선택될 수 있다.

[0049] 아울러, 상기 확산방지층과 버퍼층의 두께는 금속의 확산을 방지할 수 있다면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 각각 10 내지 100 ㎚의 두께로 형성될 수 있다.

[0050] 한편, 철계 용기의 경우에는 Bi-Te계 열전소재와 반응성이 상대적 낮기 때문에, 1 ㎜ 정도의 두께로 확산방지층이 형성되는 것이 샘플 보호 및 용기 보호 측면에서 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 상기 확산방지층과 버퍼층은 스퍼터링, 화학기상증착, 무전해도금 등의 공정을 통해 형성될 수 있으나, 상기 확산방지층과 버퍼층의 형성방법이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 고온등방압축은 300 내지 400 ℃의 온도 및 300 내지 800 바(Bar)의 압력조건 하에서 수행될 수 있다.

[0053] 만약 상기 고온등방압축이 상기 압력 범위 미만의 조건 하에서 수행되는 경우에는 낮은 응력으로 인하여 용기 자체가 변형되지 않아 열전소재의 치밀화가 이루어지지 않을 수 있으며, 상기 압력 범위를 초과하는 조건 하에서 수행되는 경우에는 용기의 변형과 치밀화는 충분히 이루어지지만 압력을 높이기 위하여 사용되는 가스의 양이 크게 증가하게 되므로 경제성이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.

[0054] 한편, 본 발명의 제조방법은, 상기 고온등방압축이 수행되기 전, 열전분말을 일축압축하는 단계를 더 포함할 수 있다

[0055] 이는, 제조되는 열전소재의 밀도(이론밀도)를 더욱 향상시키기 위한 것으로써, 상기 일축압축은 이론밀도 대비 60 내지 90 %로 열전재료 분말을 가압성형할 수 있다.

[0056] 만약, 상기 일축압축이 이론밀도 대비 60% 미만으로 열전재료 분말을 가압성형하는 경우, 성형밀도가 낮아 후속 고온등방압축이 수행된 후에도 잔류기공이 존재할 수 있다. 또한, 이론밀도 대비 90%를 초과하여 열전재료 분말을 가압성형하는 경우, 소결성은 좋아질 수 있으나, 무른 재질의 금속용기가 파괴되는 문제가 발생할 수 있다.

[0057] 또한, 본 발명은

[0058] 상기 제조방법을 통해 제조되는, 99 % 이상의 이론밀도 값을 갖는 것을 특징으로 하는 열전소재를 제공한다.

[0059] 본 발명의 목적은, 열전소재의 고밀도화에 있으며 상기 제조방법은 이러한 열전소재의 고밀도화를 위해 고온등방압축을 통해 고밀도의 열전소재를 제조할 수 있는바, 본 발명의 상기 열전소재는 기존의 소결법, 핫프레스를 통해 제조되었던 열전소재보다도 더욱 높은 99% 이상의 이론밀도 값을 나타낼 수 있다.

[0060] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0061] <실시예 1>열전소재의 제조 1

[0062] 단계 1 : 비스무스, 텔루륨, 안티몬 소재를 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$의 조성에 맞게 칭량한 후, 이를 바이알에 장입하고 플래네터리 밀링(planetary milling)을 통해 450rpm에서 8시간동안 기계적으로 합금화하여 p형의 Bi-Sb-Te계 열전재료 분말($Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$)을 제조하였다.

[0063] 단계 2 : 상기 단계 1에서 제조된 Bi-Sb-Te계 열전재료 분말을, 구리 용기에 장입한 후 도 1의 사진과 같이 구리 재질의 뚜껑을 통해 용기를 밀봉하였으며, 10^{-6} torr의 진공도에 도달할때까지 내부의 공기를 제거하였다(degassing). 이후, 상기 용기의 온도를 250 ℃로 1시간 동안 유지하였다.

[0064] 이때, 상기 구리 용기의 두께는 1 mm였으며, 구리 용기의 내부로는 약 10 nm 두께의 금(Au)을 스퍼터링 코팅하여 사용하였다.

[0065] 단계 3 : 상기 단계 2까지 수행된 열전재료 분말이 장입된 구리 용기를 고온등방압축을 위한 가열로(FURNACE)에 장입한 후, 온도를 350 ℃의 온도 및 80 MPa의 질소가스를 투입하여 고온등방압축하였으며, 상기 고온등방압축을 1시간 동안 수행하여 열전소재를 제조하였다.

[0066] <실시예 2> 열전소재의 제조 2

[0067] 상기 실시예 1의 단계 3을 수행하기에 앞서, 열전재료 분말이 장입된 구리 용기를 100 MPa의 압력 조건으로 일축압축하는 단계를 더욱 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 열전소재를 제조하였다.

[0068] <실시예 3> 열전소재의 제조 3

[0069] 그 내부로 약 100 nm 두께의 니켈코팅층과, 10 nm 두께의 금(Au) 코팅층을 형성시킨 구리 용기를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 열전소재를 제조하였다.

[0070] <비교예 1> 소결법을 통한 열전소재의 제조

[0071] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조된 Bi-Sb-Te계 열전재료 분말을 50MPa로 가압성형한 후, 350 ℃의 진공조건에서 1시간 동안 소결하여 열전소재를 제조하였다.

[0072] <비교예 2> 핫프레싱을 통한 열전소재의 제조

[0073] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조된 Bi-Sb-Te계 열전재료 분말을 흑연몰드에 장입한 후, 350 ℃의 온도에서 50MPa의 압력을 가압하며 1시간 동안 소결하여 열전소재를 제조하였다.

[0074] <비교예 3>

[0075] 상기 실시예 1의 단계 3에서 480 ℃의 온도에서 140 MPa의 압력으로 질소가스를 주입하며 60분간 고온등방압축을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 열전소재를 제조하였다.

[0076] <비교예 4>

[0077] 확산방지층이 형성되지 않은 구리 용기를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 열전소재를 제조하였다.

[0078] <실험예 1> 주사전자현미경 분석

[0079] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조된 Bi-Sb-Te계 열전재료 분말을 주사전자현미경을 통해 관찰하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0080] 도 2의 사진을 통해 나타낸 바와 같이, 제조된 열전분말이 수㎛ ~ 수십㎛ 크기의 분말이 혼합되어 있는 형태임을 알 수 있다.

[0081] <실험예 2> X-선 회절분석

[0082] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조된 Bi-Sb-Te계 열전재료 분말을 X-선 회절 분석하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0083] 도 3의 그래프와 같이, 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조된 Bi-Sb-Te계 열전재료 분말은 목적하였던 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$의 조성으로 제조된 것을 알 수 있다.

[0084] <실험예 3> 이론밀도 분석

[0085] 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 열전소재의 이론밀도 대비한 상대밀도를 물속에서의 샘플의 무게와 건조 후 샘플의 무게 차이를 이용하는 아르키메데스의 원리를 이용한 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 하기 도 4에 나타내었다.

[0086] 도 4의 그래프를 통해 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 열전소재는 이론밀도 값이 약 95% 이상으로 측정되었음을 알 수 있다.

[0087] 반면, 단순 분위기 소결을 통해 제조된 비교예 1의 열전소재는 이론밀도 값이 약 85%에 머무는 것을 알 수 있으며, 일방압축, 즉 핫프레스를 통해 제조된 비교예 2의 열전소재는 약 90% 이상의 높은 이론밀도 값을 나타내긴 하였으나, 상기 실시예 1보다는 낮은 밀도값을 나타내었다.

[0088] 이를 통해, 본 발명의 제조방법을 통해 고밀도의 열전소재를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0089] <실험예 4> 금속용기의 확산여부 분석

[0090] 상기 실시예 1 및 비교예 4에서 확산방지층의 유무에 따른 금속 확산여부를 분석하고자, 주사 전자 현미경에 부착된 에너지 산란 조성분석기(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS)를 이용하였다.

[0091] EDS는 샘플로 주사되어 반산되는 전자빔의 강도를 원소별로 구별하여 특정원소의 존재와 그 양을 정량적으로 분석하는 방법으로 열전소재의 원소조성 분석에 적합하며, 상기 분석 결과는 도 6에 나타내었다.

[0092] 도 6에 나타낸 바와 같이 비교예 4에서 확산방지층이 형성되지 않은 구리용기를 사용한 경우에는 구리가 열전소재로 확산되어 있음을 알 수 있다.

[0093] 반면, 실시예 1에서 금(Au) 확산방지층이 형성된 경우, 열전소재 내부로 구리가 확산되어 있지 않음을 알 수 있다.

[0094] 이를 통해, 본 발명의 제조방법에서 확산방지층이 형성된 금속 용기를 사용하는 경우, 금속의 확산을 방지하여 고품질의 열전소재를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0095] <실험예 5> 금속용기의 확산여부에 따른 열전변환성능지수 변화 분석

[0096] 상기 실시예 1 및 비교예 4에서 확산방지층의 유무에 따른 열전변환성능지수의 변화를 분석하고자, 열전소재의

전기전도도 (σ), 제벡계수 (S) 그리고 열전도도(κ)를 각각 절대온도(T) 300K에서 측정하여 Z = (σ·S·300K)/κ 의 수식을 사용하여 각 열전소재의 열전변환성능지수 (ZT)를 계산하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0097] 도 7에 나타낸 바와 같이, 비교예 4에서 확산방지층 없이 제조된 열전소재는 표면, 즉 금속용기와 접촉하는 부분에서는 열전변환성능지수가 현저히 저하되는 것을 알 수 있다.

[0098] 반면, 실시예 1에서 확산방지층이 적용된 구리 용기를 사용한 경우, 제조된 열전소재가 표면 및 중심부에서 열전변환성능지수가 차이가 없는 것을 알 수 있다.

[0099] 이를 통해, 본 발명의 제조방법에서 확산방지층이 형성된 금속 용기를 사용하는 경우, 금속의 확산을 방지하여 열전변환성능지수가 균질한 열전소재를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0100] <실험예 6> 금속용기의 확산여부에 따른 열전소재의 기계적 특성 분석

[0101] 상기 실시예 1 및 비교예 4에서 확산방지층의 유무에 따른 기계적 특성 변화를 분석하고자, 다이아몬드 사각뿔 형태를 가진 피라미드형 압입자를 사용하여 샘플을 눌러 샘플에 생긴 피라미드 모양의 오목 부분의 대각선을 측정하여 표로서 경도를 구하는 방법을 사용하였다. 이때, 본 실험예에서는 100g의 하중으로 압입한 압입자의 크기를 측정한 후, 이로부터 샘플의 상대적인 단단한 정도를 나타내는 방법으로 각 열전소재의 비커스 경도를 분석하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0102] 도 8에 나타낸 바와 같이 비교예 4의 열전소재는 표면과의 거리에 따라 비커스 경도 값에 큰 차이가 있는 것을 알 수 있다.

[0103] 즉, 비교예 4의 열전소재는 금속(구리)의 확산으로 인하여 열전소재의 특성이 균질하지 않은 것을 알 수 있다.

[0104] 반면, 실시예 1의 열전소재는 표면과의 거리에 따른 비커스 경도 값이 균질한 것을 알 수 있다. 즉, 실시예 1의 열전소재는 금속(구리)의 확산이 없어 균질한 기계적 특성을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

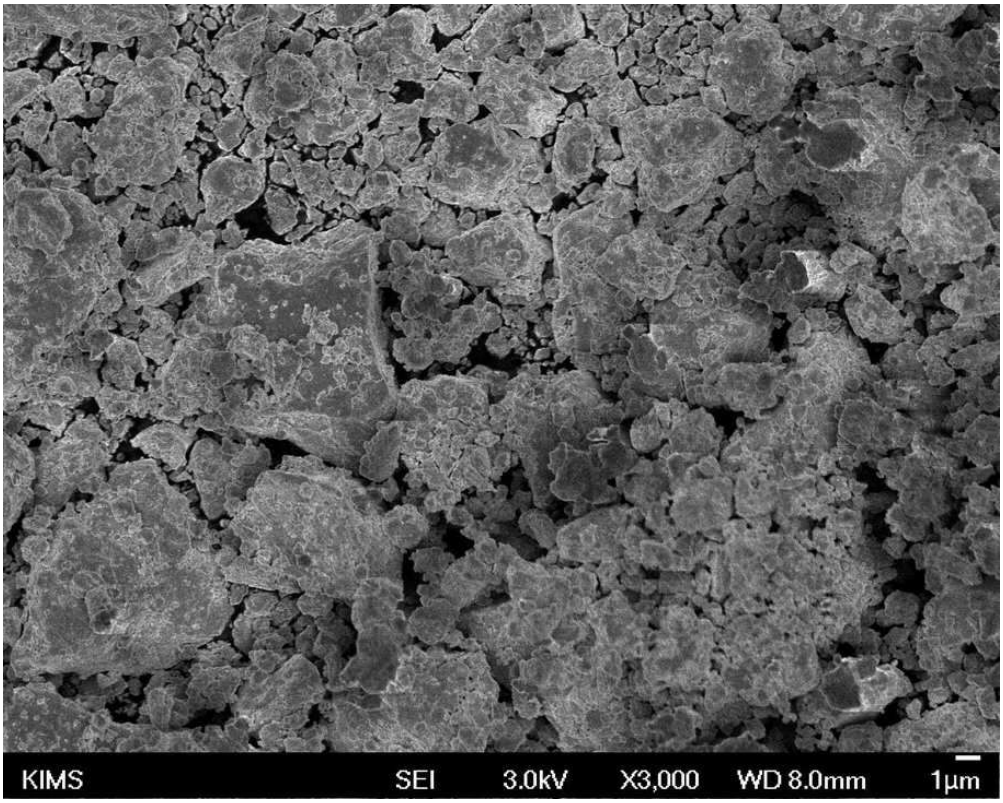
[0105] 이를 통해, 본 발명의 제조방법에서 확산방지층이 형성된 금속 용기를 사용하는 경우, 금속의 확산을 방지하여 기계적 특성이 균질한 열전소재를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

도면

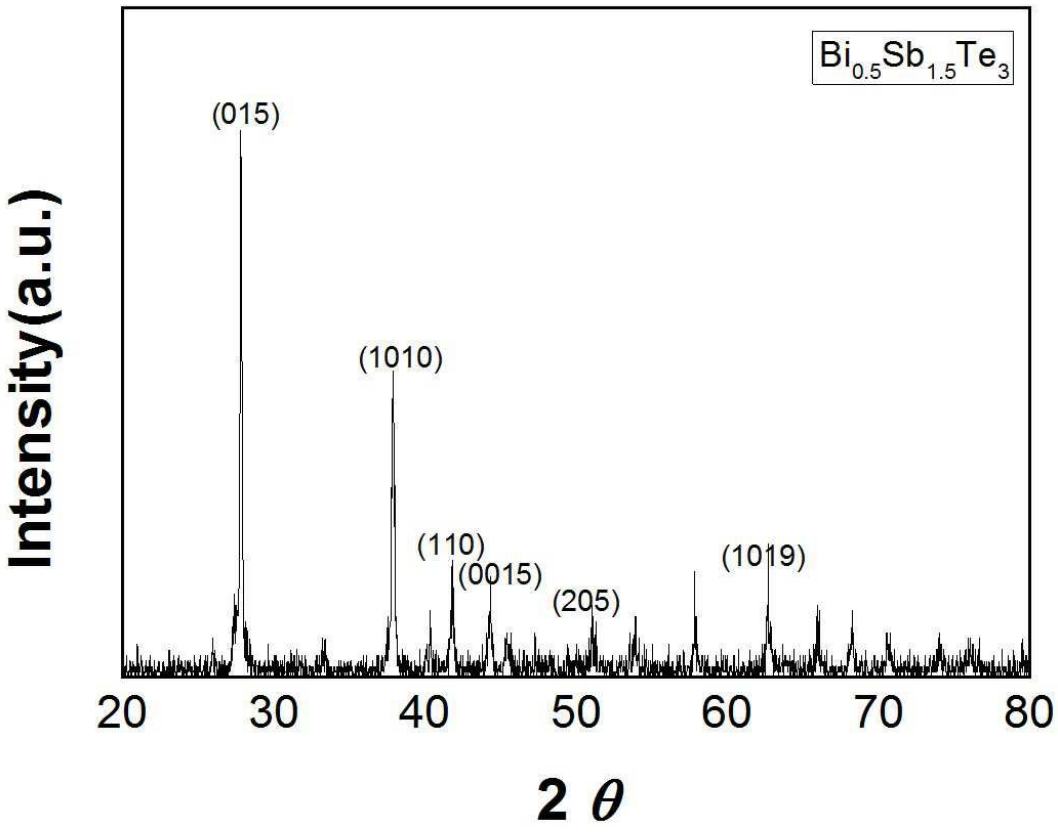
도면1



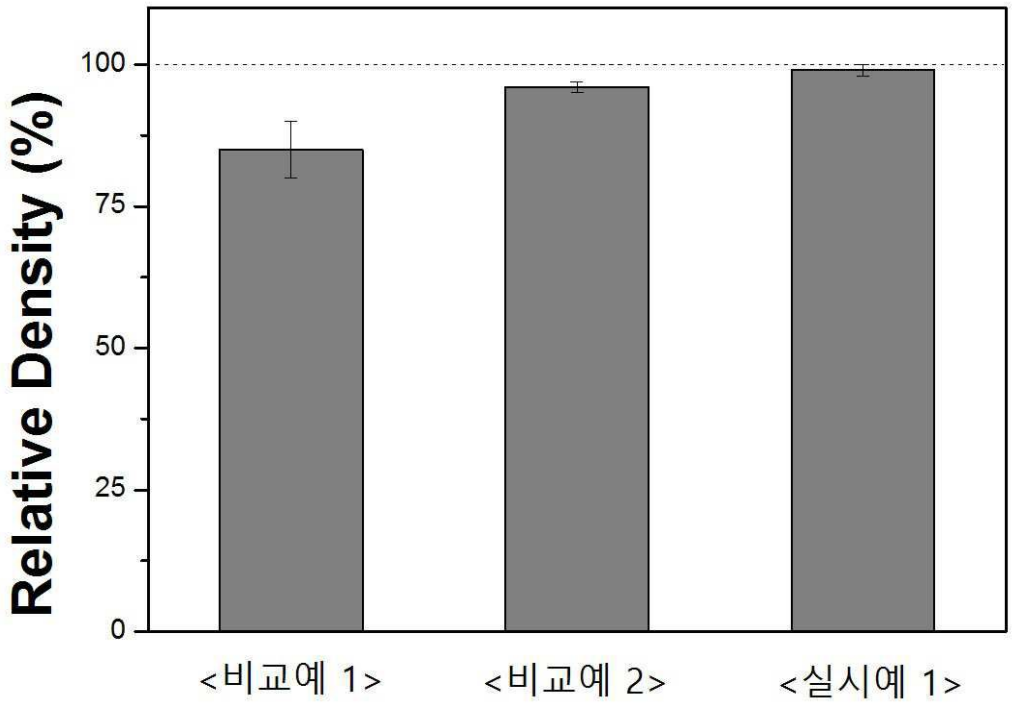
도면2



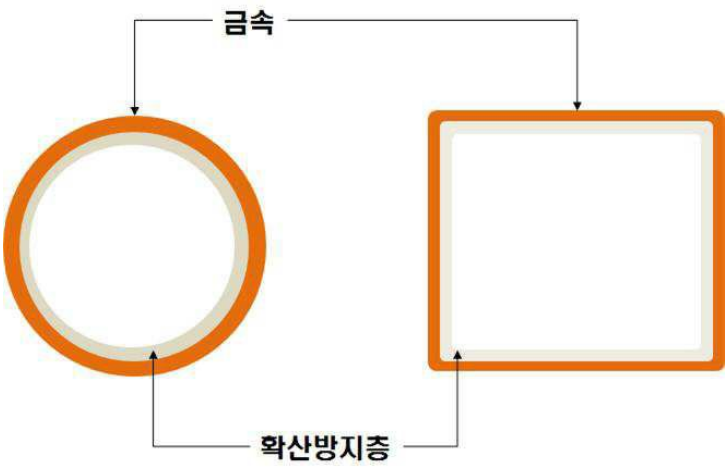
도면3


Bi0.5Sb1.5Te3
(015)
(1010)
(110)
(0015)
(205)
(1019)
Intensity(a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2 θ

도면4

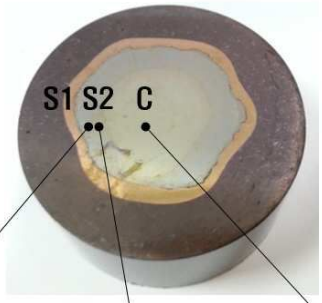

Relative Density (%)
100
75
50
25
0
<비교예 1>
<비교예 2>
<실시예 1>

도면5



도면6

<비교예 4>

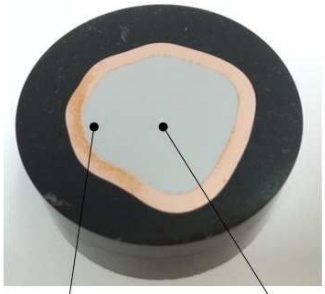


Element	at.%
Copper	46.79
Bismuth	7.14
Antimony	16.97
Tellurium	29.10

Element	at.%
Copper	26.76
Bismuth	10.01
Antimony	23.47
Tellurium	39.76

Element	at.%
Copper	0.00
Bismuth	13.87
Antimony	31.32
Tellurium	54.81

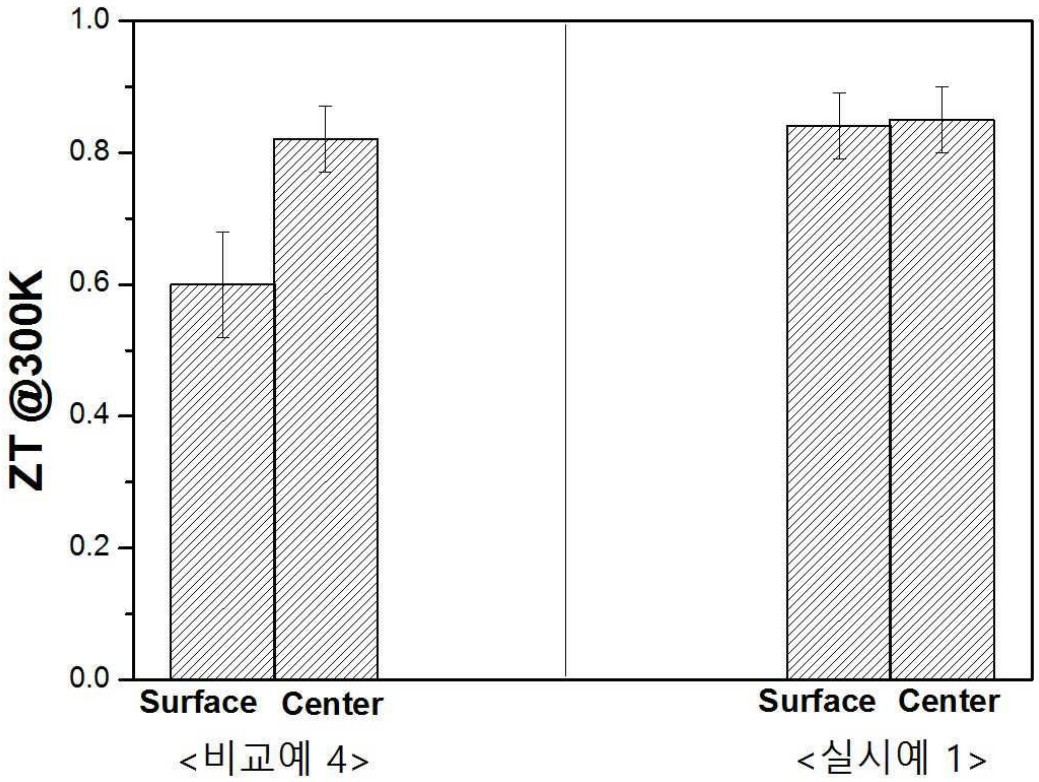
<실시예 1>



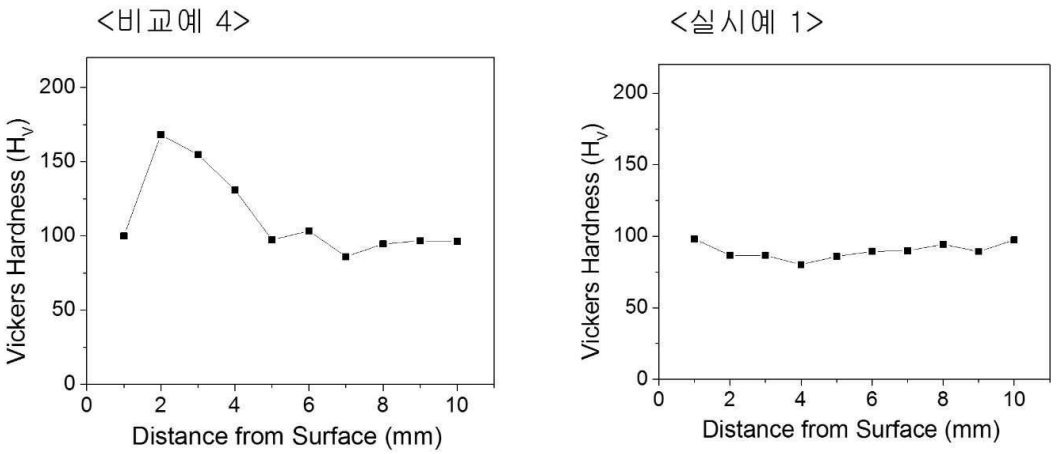
Element	at.%
Copper	0.00
Bismuth	12.56
Antimony	28.82
Tellurium	58.62

Element	at.%
Copper	0.00
Bismuth	12.87
Antimony	29.21
Tellurium	57.92

도면7


ZT @300K
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Surface
Center
Surface
Center
<비교예 4>
<실시예 1>

도면8


<비교예 4>
<실시예 1>
Vickers Hardness (Hv)
Distance from Surface (mm)
Vickers Hardness (Hv)
Distance from Surface (mm)