



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월24일
(11) 등록번호 10-1801367
(24) 등록일자 2017년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/34 (2006.01) H01L 35/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 35/34 (2013.01)
H01L 35/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0111766
(22) 출원일자 2017년09월01일
심사청구일자 2017년09월01일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130054888 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
오민욱
세종특별자치시 보듬2로 42, 1405-2602
조병진
대전광역시 유성구 엑스포로339번길 320, 11동
304호(원촌동, 싸이언스빌)
안지현
대전광역시 유성구 학하서로10번길 22, 203호
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 류정현

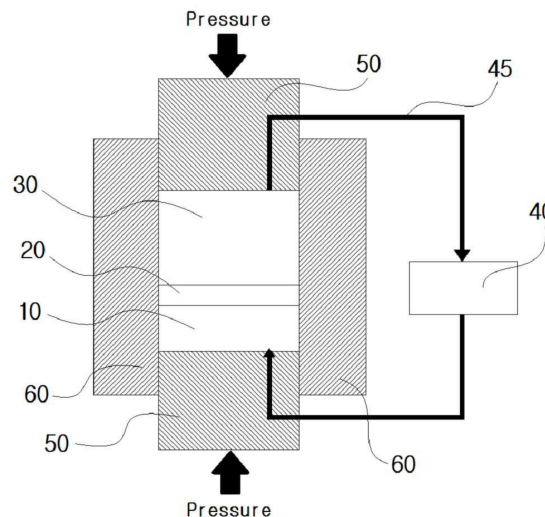
(54) 발명의 명칭 열전소자의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 제조 방법으로 제조된 열전소자는, 제조 과정에서 전류밀도의 제어를 통해, 높은 온도에서도 사용이 가능하고, 전기접촉저항이 낮으며 열전 특성이 우수한 효과가 있으며, 금속전극과 열전재료 소결체와의 접합 특성이 우수한 효과가 있고, 열전재료에 열에너지가 가해짐에 따라 형성될 수 있는 기공을 극소화함으로써 보다 높은 열전 특성을 가지는 열전소자를 제조할 수 있는 효과가 있다.

또한 본 발명의 열전소자의 제조 방법은, 접합 과정에서 높은 온도에 의한 열전재료 소결체의 주요 성분이 휘발되는 등의 열적 피로를 방지할 수 있으며, 열전재료 소결체의 최적 물성을 그대로 구현할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017013270

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 (EZBARO)유연열전반도체소자기술센터(2017)

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

a) 금속전극층; 금속접합층; 및 Co 및 Sb를 포함하는 열전재료 소결체층;을 순차적으로 배치하는 단계 및

b) 상기 배치된 층의 면방향으로 물리적 가압하고 전류를 인가하여 각 층을 접합하는 단계를 포함하며, 상기 b) 단계에서, 물리적 가압 상태에서 인가되는 전류의 전류밀도를 제어하여 각 층이 접합되며,

상기 b) 단계에서 전류밀도는 100 내지 550 A/cm²이며, 물리적 가압은 1 내지 10 MPa로 수행되는 것을 특징으로 하는 열전소자의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 b) 단계에서 전류가 인가되는 시간은 1 내지 15 분인 열전소자의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는 상압 분위기에서 수행되는 열전소자의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 b) 단계의 전류는 직류전류가 연속적으로 인가되는 것인 열전소자의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 b) 단계에서 전류가 인가될 시, 금속접합층 및 열전재료 소결체층이 접하는 계면의 표면온도는 300 내지 500℃인 열전소자의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 열전재료 소결체층은 Co-Sb계 열전재료 소결체 및 Co-Sb-Te계 열전재료 소결체 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 열전소자의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 금속접합층은 Ag-Cu계 금속 및 Zn-Al계 금속 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘을 포함하는 열전소자의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

전기접촉저항이 1 내지 $50 \mu\Omega\text{cm}^2$ 인 열전소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열전소자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 열에너지가 전기에너지로 변환되는 제백(Seebeck)효과를 이용하여 발전에 응용되고 있으며, 전기에너지가 열에너지로 변환되는 펠티에(Peltier)효과를 이용하여 냉각에 응용되고 있다.

[0004] 이러한 제백효과, 펠티에효과와 같은 열전(thermoelectric)효과를 낼 수 있는 열전소자는 열원을 이용한 발전이 필요한 경우 또는 냉각이나 가열이 필요한 경우에 사용되는 열과 전기의 교환시스템이다.

[0005] 열전소자 양단에 직류 전압을 인가하면 열이 흡열부에서 발열부로 이동하게 되며, 시간이 지남에 따라 흡열부는 온도가 떨어지고 발열부는 온도가 상승하게 된다. 이때 인가전압의 극성을 바꿔주면 흡열부와 발열부는 서로 바뀌게 되고 열의 흐름도 반대가 된다.

[0006] 구체적으로, 열전소자는 n 타입과 p 타입의 열전소자 1 쌍이 기본 단위가 되며, 일반적인 모델의 경우 127 쌍의 소자가 사용된다. 직류(DC) 전압을 양단에 인가하면 n 타입에서는 전자(electron)의 흐름에 따라, p 타입에서는 정공(Hole)의 흐름에 따라 열이 이동하여 흡열부의 온도가 낮아지게 된다. 금속 내의 전자 퍼텐셜에너지 차에 기인하여 퍼텐셜에너지가 낮은 상태에 있는 금속으로부터 높은 상태에 있는 금속으로 전자가 이동하며, 이를 위해서는 외부로부터 에너지를 얻어야 하므로 접점에서 열에너지를 빼앗기고 반대의 경우에는 열에너지가 방출되게 되는 원리이다. 이러한 흡열(냉각)은 전류의 흐름과 열전 커플(thermoelectric couple)(n, p 타입 1쌍)의 수에 비례하게 된다.

[0007] 이러한 열전소자는 열전모듈, 펠티어소자, 써모일렉트릭 쿨러(thermo electric cooler; TEC), 써모일렉트릭 모듈(thermo electric module; TEM) 등의 다양한 명칭으로도 불린다.

[0008] 열전소자는 전극소재와 열전소재가 접합된 구조를 가지며, 이들의 접합을 위해 금속접합재가 사용된다. 따라서 열전소자의 전극소재와 열전소재 사이에는 금속접합층이 존재한다. 상온용 열전소자의 경우, 일반적으로 연납재가 금속접합재로 사용되는 반면, 300℃ 이상의 중고온용 열전소자의 경우는 다양한 금속접합재가 적용되고 있다.

[0009] 금속접합층에 사용되는 금속접합재의 용융점이 열전소재 보다 낮을 경우, 접합 특성이 우수하지만, 그 용융점 이상에서는 금속접합재 자체가 용융되어 열전소자를 사용할 수 없는 문제가 있다. 또한 금속접합층에 사용되는 금속접합재의 용융점이 열전소재 보다 높을 경우, 접합 자체가 용이하지 못한 것은 물론, 접합 시 높은 온도에 의해 열전소재의 성분이 휘발 또는 용융되거나 열전소재에 열적 피로가 발생하는 등의 열전 특성 저하 현상이 문제가 된다. 예컨대 용융점이 높은 상용 경납재를 금속접합재로 사용할 경우, Co-Sb계 열전소재와 같이 저융점 열전소재들은 경납재의 용융점 근처에서 소재가 연화(softening), 용융 되거나 휘발되어 소자 형상이 훼손될 수 있고, 열전 특성이 현저히 저하될 수 있다.

[0010] 이렇게 열전소자에 사용되는 각 재료의 상이한 용융성은 열전소자의 접합 특성에 따른 구조 안정성과 열전 특성이 동시에 양립될 수 없게 한다. 또한 전극소재와 열전소재의 최적 소결 조건, 예컨대 온도, 압력 등의 조건도 상이하므로, 동시 소결을 통해 전극 및 열전소재를 접합시켜 제조된 열전소자는 열전소재의 최적 성능이 구현될 수 없다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) 김민석 외 6 명, 'Joining Properties of CoSb3/Al/Ti/CuMo by Spark Plasma

Sintering Process', Journal of the Korean Ceramic Society Vol. 51, No. 6, pp. 549~553, 2014.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 높은 온도에서도 사용이 가능하고, 전기접촉저항이 낮으며 열전 특성이 우수한 열전 소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 목적은 열전재료에 열에너지가 가해짐에 따라 형성될 수 있는 기공을 극소화함으로써, 보다 높은 열전 특성을 가지는 열전소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0015] 또한 본 발명의 목적은 상압 분위기, 물리적 가압 압력이 보다 낮은 온화한 공정에서도 금속전극과 열전재료 소결체의 접합 특성 및 열전 특성을 향상시킬 수 있는 열전소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 또한 본 발명의 목적은 벌크형 열전소재를 그대로 사용할 수 있으며, 금속전극과 열전재료 소결체와의 접합 특성이 현저히 향상된 열전소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0017] 또한 본 발명의 목적은 접합 과정에서 높은 온도에 의한 열전재료 소결체의 주요 성분이 휘발되는 등의 열적 피로를 방지할 수 있으며, 열전재료 소결체의 최적 물성을 그대로 구현할 수 있는 열전소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명의 열전소자의 제조 방법은, a) 금속전극층; 금속접합층; 및 Co 및 Sb를 포함하는 열전재료 소결체층을 순차적으로 배치하는 단계 및 b) 상기 배치된 층의 면방향으로 물리적 가압하고 전류를 인가하여 각 층을 접합하는 단계를 포함한다. 이때 상기 b) 단계에서, 물리적 가압 상태에서 인가되는 전류의 전류밀도를 제어하여 각 층이 접합되는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계의 전류밀도는 100 내지 550 A/cm²일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계에서 전류가 인가되는 시간은 1 내지 15 분일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계의 물리적 가압은 1 내지 10 MPa로 수행될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계는 상압 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계의 전류는 직류전류가 연속적으로 인가되는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계에서 전류가 인가될 시, 금속접합층 및 열전재료 소결체층이 접하는 계면의 표면온도는 300 내지 500℃일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계의 열전재료 소결체층은 Co-Sb계 열전재료 소결체 및 Co-Sb-Te 계 열전재료 소결체 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계의 금속접합층은 Ag-Cu계 금속 및 Zn-Al계 금속 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘을 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 예에 따라 제조되는 열전소자는 전기접촉저항이 1 내지 50 $\mu\Omega\text{cm}^2$ 일 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 제조 방법으로 제조된 열전소자는, 제조 과정에서 전류밀도의 제어를 통해, 높은 온도에서도 사용이 가능하고, 전기접촉저항이 낮으며 열전 특성이 우수한 효과가 있다.
- [0031] 또한 본 발명의 열전소자의 제조 방법은 열전재료에 열에너지가 가해짐에 따라 형성될 수 있는 기공을 극소화함으로써, 보다 높은 열전 특성을 가지는 열전소자를 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0032] 또한 본 발명의 열전소자의 제조 방법은 상압 분위기, 물리적 가압 압력이 보다 낮은 온화한 공정에서도 전류밀도의 제어함으로써, 금속전극과 열전재료 소결체의 접합 특성 및 열전 특성이 향상되는 효과가 있다.

[0033] 또한 본 발명의 열전소자의 제조 방법은 벌크형 열전소재를 그대로 사용할 수 있으며, 금속전극과 열전재료 소결체와의 접합 특성이 현저히 향상된 효과가 있다.

[0034] 또한 본 발명의 열전소자의 제조 방법은, 접합 과정에서 높은 온도에 의한 열전재료 소결체의 주요 성분이 휘발되는 등의 열적 피로를 방지할 수 있으며, 열전재료 소결체의 최적 물성을 그대로 구현할 수 있는 효과가 있다.

[0035] 본 발명에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 명세서에서 기재된 효과 및 그 내재적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급된다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4에서 금속전극층, 금속접합층 및 열전재료 소결체층을 접합하는 공정을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 제조예 1에서 제조된 CoSb_3 화합물(하측 파랑색 스펙트럼) 및 CoSb_3 소결체(상측 주황색 스펙트럼)의 X선 회절 분석 데이터이다.

도 3은 제조예 2에서 제조된 $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ 화합물(하측 파랑색 스펙트럼) 및 $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ 소결체(상측 주황색 스펙트럼)의 X선 회절 분석 데이터이다.

도 4는 실시예 1에서 열전소자의 제조 시 물리적 가압 압력 및 전류 인가 시간에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 5는 비교예 1에서 제조된 열전소자를 나타낸 이미지로, (a)는 850℃에서 열처리 수행된 경우이고, (b)는 730℃에서 열처리 수행된 경우이며, (c)는 520℃에서 열처리 수행된 경우이다.

도 6은 비교예 3의 500℃에서 24 시간 동안 진공 열처리한 CoSb_3 열전소재의 표면을 관찰한 이미지이다.

도 7은 비교예 3의 CoSb_3 열전소재를 500℃에서 24 시간 동안 진공 열처리한 경우의 열중량분석 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 열전소자의 제조 방법을 상세히 설명한다.

[0039] 본 발명에 기재되어 있는 도면은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 상기 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[0040] 또한 본 발명에서 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.

[0041] 또한 본 발명에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 해석될 수 있다.

[0042] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.

[0044] 본 발명은 금속전극과 열전재료를 금속접합재로 접합하여 열전소자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0045] 본 발명에서는 금속전극과 열전재료의 접합 시, 열전재료의 열에 의한 주성분의 휘발 및 열적 손상을 최소화하면서 열전소자의 접합 특성을 향상시키기 위해, 접합 과정에서 금속전극 분말 또는 금속전극 포일(foil)과 열전재료 분말을 함께 동시 소결하는 종래의 방법과는 달리 열전재료로 열전재료 소결체를 그대로 접합 시 사용하며, 이에 따라 물리적 가압 공정을 함께 병행한다. 기존의 동시소결 과정에서는 금속전극 분말과 열전소재 분말의 최적 소결 온도가 상이함으로 인해 열전소재의 최대 물성을 열전소재 단위에서 구현할 수 없는 단점이 있다. 그러나 본 발명의 기술을 이용하면 최적 조건에서 소결된 열전재료 소결체를 그대로 사용하여 금속전극과 접합을 할 수 있음에 따라 최대 열전 물성을 열전소재 단위에서 구현할 수 있는 장점이 있다.

- [0046] 또한 물리적 가압에 의한 열전재료 소결체층의 물리적 손상을 최소화함과 동시에, 상기 물리적 가압 압력을 감소시키고 상압 분위기와 같은 온화한 공정에서도 열전소자의 접합 특성을 향상시키기 위해, 본 발명에서는 전류의 전류밀도를 제어하는 것이 주요 특징이다.
- [0047] 따라서 본 발명은 열전재료에 열에너지가 가해짐에 따라 형성될 수 있는 기공을 극소화하여, 보다 높은 열전 특성을 가지는 열전소자의 제조 방법을 제공한다.
- [0048] 본 발명의 열전소자의 제조 방법은, a) 금속전극층; 금속접합층; 및 Co 및 Sb를 포함하는 열전재료 소결체층;을 순차적으로 배치하는 단계 및 b) 상기 배치된 층의 면방향으로 물리적 가압하고 전류를 인가하여 각 층을 접합하는 단계를 포함한다. 이때 상기 b) 단계에서, 물리적 가압 상태에서 인가되는 전류의 전류밀도를 제어함으로써, 각 층이 접합되는 것을 특징으로 한다.
- [0049] 본 발명에서, 금속전극층, 금속접합층, 열전재료 소결체층 등에 사용된 ‘층’의 용어는 열전재료 또는 금속이 연속체(continuum)를 이루며 폭과 길이 대비 두께가 상대적으로 작은 디멘전(dimension)을 가짐을 의미하는 것이다. 이에 따라, 본 발명에서 사용된 ‘층’의 용어에 의해, 금속전극층, 금속접합층, 열전재료 소결체층이 편평한 평면으로 해석되어서는 안 된다.
- [0050] 상기 a) 단계에서, 금속전극층의 금속은 다양한 금속이 사용될 수 있으며, 예컨대 구리(Cu), 니켈(Ni), 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 금(Au), 텅스텐(W), 코발트(Co), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 하프늄(Hf), 란타늄(La), 이리듐(Ir) 및 은(Ag) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 또한 금속전극층의 금속전극은 산소(O) 등의 비금속 원소를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는 Cu계 금속이 사용되는 것이 후술하는 금속접합층과의 계면 접합이 우수하고, 열전 특성이 우수한 열전소자가 제조되는 측면에서 좋다. 금속전극층에 사용되는 Cu계 금속전극의 종류로, 인탈산동, 피치동, 무산소동 등이 예시될 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0051] 상기 a) 단계에서, 금속접합층은 이후 b) 단계에서 접합될 수 있을 정도의 용융점을 갖는 금속접합층이라면 무방하다. 구체적으로, 금속접합층은 Ag, Cu, Zn 및 Al 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 예컨대 Ag-Cu계 금속접합층, Zn-Al계 금속접합층 등을 들 수 있다. 바람직하게는 중/고온용 열전소자가 사용될 수 있는 온도 범위의 최하 온도보다 높은 용융점을 갖는 금속접합층인 것이 좋으며, 본 발명에서는 압력 분위기, 물리적 가압 압력 범위, 특히 전류밀도의 제어를 통해 용융점이 높은 금속접합층이 사용되어도 우수한 접합 특성과 함께 열전재료의 열적 손상을 방지할 수 있다. 이때 상기 금속접합층은 금속전극층과는 용융점이 다른 상이한 물질임은 물론이다.
- [0052] 본 발명에서 언급되는 “중/고온용”이라 함은 열전재료 또는 열전소자의 사용 온도에 따라 구분되는 용도에 있어서 상온을 초과하는 통상의 중온용 또는 고온용을 의미하며, 중/고온용 열전소자의 적정 사용 온도 범위의 예로는 300 내지 1,000℃일 수 있다.
- [0053] 상기 a) 단계에서, Co 및 Sb를 포함하는 열전재료 소결체층은 열전재료가 소결되어 열전 특성을 가지는 열전재료 소결체가 사용되며, 중/고온용 열전소자의 열전재료로 사용될 수 있다. Co 및 Sb를 포함하는 열전재료 소결체는 열전 특성이 우수한 장점이 있으나, 동시 소결법과 같은 종래의 접합 방법으로는, 고휘발성이며, 다른 열전재료와 비교하여 상대적으로 용융점이 낮으므로, 연화되거나 휘발되어 소자 형상이 훼손될 수 있고, 높은 열에너지에 가해질 경우 공극이 형성되는 등의 다양한 문제가 발생할 수 있다.
- [0054] 하지만 본 발명에서는 후술하는 물리적 가압 압력 범위와 상압 범위의 조건들과 함께 전류의 전류밀도를 제어하는 등의 수단을 적용함으로써, 전술한 문제의 발생을 방지할 수 있다.
- [0055] 상기 열전재료 소결체층의 열전재료는 p형 열전재료 또는 n형 열전재료일 수 있으며, 이들의 조성 또는 조성비에 따라 p형 열전 특성 또는 n형 열전 특성을 가질 수 있으므로, 다양한 원소가 도핑 또는 추가되어 포함될 수 있다. 일 예로, 상기 열전재료 소결체층은 나트륨(Na), 칼륨(K), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 망간(Mn), 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 란타늄(La), 세륨(Ce), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 셀레늄(Se), 주석(Sn), 납(Pb), 비스무스(Bi) 및 텔루륨(Te) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 더 포함할 수 있다. 일 구체예로, p형 열전재료로 코발트-안티몬계($\text{Co}_x\text{Sb}_{1-x}$, $0 < x < 1$ 인 실수) 화합물이 예시될 수 있으며, n형 열전재료로 코발트-안티몬-텔레늄계($\text{CoSb}_x\text{Te}_{3-x}$, $0 < x < 3$ 인 실수) 화합물이 예시될 수 있다.

- [0056] 상기 열전재료 소결체층은 바람직하게는 중/고온용 열전소자에서 사용되는 스쿠테루다이트(skutterudite) 구조를 가지는 물질일 수 있다. 구체적으로, 열전소자로 사용되기 위해서는 열전도도가 낮은 열전재료가 사용되어야 하나, 스쿠테루다이트 화합물은 전하 이동도가 크고 전 온도영역에서 높은 제백계수를 가짐에도 상온에서 열전도도가 높은 편이므로 상온 냉각소자로의 사용이 어렵다. 하지만 사용 온도가 증가할수록 열전도도가 감소하는 경향을 가지며 600K 이상의 중/고온 영역에서 최대 무차원 열전성능지수를 가진다. 따라서 스쿠테루다이트 화합물은 중/고온용 열전재료로서 우수한 물질임에 틀림이 없지만, 실제 이를 중/고온용 열전소자로 사용하기 위해서는, 열전재료와 금속전극을 접합하는 금속접합재의 용융점도 높아야 하며, 따라서 접합 시 용융점 이상의 온도로 증가시켜야 하므로, 종래의 방법으로는 열전재료에 열적 손상을 유발하게 되는 문제가 있다.
- [0057] 반면, 본 발명에서는 열전재료 소결체로 중/고온용 열전재료인 스쿠테루다이트 화합물을 사용할 경우에도, 우수한 접합특성과 열적 손상이 없는 중/고온용 열전소자를 제조할 수 있는 효과가 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로 설명한 것일 뿐, 이 외에도 다양한 사용 온도 범위를 가지는 열전재료 소결체가 사용될 수 있으므로, 이에 본 발명이 제한되지 않는다.
- [0058] 바람직하며 구체적인 일 예에 따르면, 상기 열전재료 소결체층의 열전재료는 Co-Sb계 열전재료 소결체 및 Co-Sb-Te계 열전재료 소결체 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 스쿠테루다이트 구조를 가지는 화합물일 수 있다. 구체적으로, $\text{Co}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($0 < x < 1$ 인 실수) 화합물 또는 $\text{CoSb}_x\text{Te}_{3-x}$ ($0 < x < 3$ 인 실수) 화합물이 예시될 수 있으며, 보다 구체적으로, p형의 CoSb_3 와 n형의 $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ 가 예시될 수 있다. 열전재료 소결체층으로, 이러한 Co-Sb계 열전재료 소결체 또는 Co-Sb-Te계 열전재료 소결체가 사용될 경우, 상술한 금속접합체층과 계면 접합이 우수하며, 접합 시 주성분이 휘발되거나 공극이 형성되는 문제를 보다 최소화할 수 있다.
- [0059] 열전재료 소결체층의 열전재료 소결체의 제조 방법은, a1) 원료를 용융하는 단계, a2) 분말 크기를 제어하는 단계, a3) 소결하는 단계를 포함할 수 있으며, a4) 성형하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 a1) 단계는 열전재료에 사용되는 원료를 용융하는 단계로, 유도용융법 또는 전기로 등을 이용한 가열용융법 등을 이용할 수 있으며, 용융 시 온도는 각 원료가 모두 용융될 수 있을 정도의 용융점 이상이라면 무방하다.
- [0061] 상기 a2) 단계는 상기 a1) 단계의 용융물을 분쇄하여 분말을 제조한 후 분말 크기를 제어하는 단계로, 분쇄 단계를 포함할 수 있으며, 분쇄 단계 이후 필터 및 체 등을 이용한 여과단계를 더 포함할 수 있다. 이렇게 입자 크기가 제어된 용융물 입자의 평균입경은 이후의 소결 및 성형 단계가 용이하게 진행될 수 있을 정도라면 크게 제한되지 않으며, 예컨대 10 내지 200 μm 일 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0062] 상기 a3) 단계는 용융물 또는 용융물 분말을 소결하는 단계로, 소결 단계를 거침으로써 열전 특성이 향상되고 용융물 분말간 공극이 감소하여 밀도가 향상된다. 상기 소결은 열간압축 성형방식(hot press) 등의 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 바람직하게는 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering, SPS)을 이용하는 것이 소결 중 재료의 입성장 및 변질을 최소화하여 열전 특성을 보다 향상시킬 수 있는 측면에서 좋다. 이때 온도는 600 내지 1,200K이 예시될 수 있고, 압력은 50 MPa일 수 있으며, 1 내지 10 분 동안 소결이 진행될 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0063] 이렇게 제조된 열전재료 소결체의 밀도는 사용된 원료 및 이의 함량비 또는 제조 공정에 따라 달라질 수 있다. 구체적으로, 유도용융법 및 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 제조된 Co-Sb계 및 Co-Sb-Te계 열전재료 소결체는 7 내지 9 g/cm³의 밀도를 가질 수 있다.
- [0064] 상기 a4) 단계는 이후 b) 단계에서 접합이 제대로 진행될 수 있도록, 열전재료 소결체의 형태를 성형 또는 가공하는 단계로, 그 크기와 형태는 각 층이 접합될 수 있을 정도라면 제한되지 않는다.
- [0065] 상기 a) 단계에서 금속전극층, 금속접합층 및 열전재료 소결체층의 두께비는 크게 제한되지 않으며, 예컨대 10:0.5~2:20~100일 수 있다. 구체적인 일 예로, 금속전극층은 0.5 내지 1 mm 두께를 가질 수 있고, 금속접합층은 0.05 내지 0.1 mm 두께를 가질 수 있으며, 열전재료 소결체층은 2 내지 5 mm 두께를 가질 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0066] 상기 b) 단계는 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 a) 단계에서 배치된 각 층의 면방향으로 물리적 가압하

고 전류를 인가하여 각 층을 접합하는 단계이다.

- [0067] 본 발명에서 언급되는 “물리적 가압”은 특정 물체를 이용하여 대상에 일 방향으로 힘을 주거나 또는 대상을 압축하는 것을 의미한다.
- [0068] 본 발명에서는 금속전극층, 금속접합층 및 열전재료 소결체층을 순차적으로 배치 및 적층하여, 면방향으로 상부, 하부 또는 상부와 하부에 물리적인 힘을 가하여 각 층을 압착 및 접합한다. 이렇게 각 층을 물리적 가압함으로써 열전재료의 열에 의한 주성분의 휘발 및 열적 손상을 최소화할 수 있는 동시에 접합 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0069] 그러나 접합 특성의 적절한 향상을 위해서는 물리적 가압 압력이 10 MPa 이상으로 매우 높아야 하므로, 열전재료의 열에 의한 주성분의 휘발 및 열적 손상을 감소시킬 수 있어도 물리적 손상의 부작용을 피할 수 없다. 외관으로 표시되지 않더라도 재료 내부에 물리적 손상이 발생하면, 금속전극층과 열전재료 소결체층 간의 열팽창률 차이에 의해 야기되는 열응력에 더 취약하며, 나아가, 물리적 외력에 의해 계면이 보다 쉽게 박리될 수 있다.
- [0070] 따라서 물리적 가압에 의한 열전재료 소결체층의 물리적 손상을 최소화하기 위해서, 보다 낮은 물리적 가압 압력 범위와 상압 범위의 압력 분위기가 매우 바람직하나, 이럴 경우, 물리적 손상의 부작용을 피할 수 있어도, 접합에 필요한 열에너지가 상대적으로 더 높아야 하므로, 열전재료의 열에 의한 주성분의 휘발 및 열적 손상에 대한 문제가 현저히 증가한다.
- [0071] 이에 따라, 본 발명에서는 접합 특성의 향상과 함께 열적 손상 및 물리적 손상 모두를 최소화하거나 방지하기 위한 목적을 위해, 이러한 물리적 가압 압력 범위와 상압 범위의 조건들과 함께 전류의 전류밀도를 제어함으로써, 상기 목적이 매우 효과적으로 달성된다.
- [0072] 구체적으로, 전류가 금속 물질에 흐를 때 전류의 상대적 크기에 따라 발생하는 열에너지(Joule)의 크기가 달라지며, 동일한 전류가 흐를지라도 전류의 밀도, 즉, 면적당 흐르는 전류의 크기에 따라 각 층의 계면 접합 특성에 큰 영향을 주게 된다. 따라서 본 발명에서는 전류의 전류밀도를 제어함으로써, 접합 특성의 향상과 함께, 열전재료에 가해지는 열적 손상 및 물리적 손상 모두를 최소화할 수 있다.
- [0073] 특히 열전재료에 열에너지가 가해짐에 따라 발생하는 기공 형성에 의해 열전 특성이 저하될 수 있으나, 본 발명에서는 열전재료의 소결 이후에 접합 공정을 수행하고, 특정 압력 분위기 및 특정 물리적 가압 압력 조건을 만족하며, 이와 함께 전류밀도를 제어함으로써, 열전재료의 기공 형성을 극소화할 수 있다. 따라서 매우 높은 열전 특성을 가지는 열전소자를 제조할 수 있다.
- [0074] 상기 b) 단계의 전류밀도는, 바람직하게는 100 내지 550 A/cm²일 수 있다. 100 A/cm² 미만일 경우, 접합 자체가 불가할 수 있으며, 550 A/cm²를 초과할 경우, 열전재료 소결체층이 용융 또는 휘발되거나 강한 열적 손상이 유발될 수 있으며, 특히 열전재료의 기공 형성이 현저히 발생할 수 있다. 이때 금속접합층 및 열전재료 소결체층이 접하는 계면의 표면온도는 300 내지 500℃, 구체적으로 350 내지 480℃일 수 있다.
- [0075] 상기 b) 단계에서 전류가 인가되는 시간은 1 내지 15 분일 수 있다. 이를 만족할 경우, 접합 특성, 열전재료 소결체층의 열적 손상 및 물리적 손상을 더욱 방지할 수 있다.
- [0076] 상기 b) 단계의 전류는 직류전류가 연속적으로 인가되는 것이 전류밀도의 제어가 보다 용이하고 효과적일 수 있어 바람직하나, 펄스 형태의 직류전류도 가능하다. 구체적으로, 펄스 전류는 부도체이거나 저항이 아주 큰 열전소자를 제조하는데 사용할 수 있으나, 연속적인 전류 형태의 경우가 전기전도도가 좋은 일반적인 열전소자를 제조함에 있어서는 물성 재현성 증가, 전류소비 감소 등의 장점이 있어 좋다.
- [0077] 본 발명에서는 전류의 전류밀도의 제어, 구체적으로, 전술한 범위의 전류밀도, 인가 시간 등을 만족함에 따라, 열적 손상을 유발하지 않는 보다 낮은 온도에서 우수한 접합 특성을 가지도록 함에도, 상기 b) 단계의 물리적 가압 압력을 상대적으로 감소시킬 수 있다.
- [0078] 바람직한 일 예로, 상기 물리적 가압은, 1 내지 10 MPa로 수행되는 것이 좋다. 상기 물리적 가압이 10 MPa를 초과하여 수행될 경우, 열전재료 소결체층에 강한 하중이 전달되어 물리적 손상이 발생할 수 있으며, 1 MPa 미만일 경우, 각 층이 제대로 접합되지 않을 수 있다. 따라서 1 내지 10 MPa로 물리적 가압이 수행될 경우, 열전소자는 열응력 또는 인장, 압축, 전단, 굽힘 등의 외력 또는 열의 인가에 의한 계면간 박리를 방지하고, 우수한 기계적 특성을 가질 수 있다.

- [0079] 상기 b) 단계의 기압 분위기는, 상압 분위기일 수 있으며, 비한정적인 일 예로, 0.8 내지 1.2 atm일 수 있다. 상압 분위기에서 물리적 가압함으로써, 공정의 용이성 및 높은 공정 효율뿐만 아니라, 열전재료 소결체층에 발생할 수 있는 물리적 손상의 확률을 더 줄일 수 있어 좋다.
- [0080] 본 발명의 일 예에 따른 제조 방법으로 제조되는 열전소자는 전기접촉저항이 1 내지 $50 \mu\Omega\text{cm}^2$, 구체적으로 2 내지 $30 \mu\Omega\text{cm}^2$, 보다 구체적으로 2 내지 $25 \mu\Omega\text{cm}^2$ 일 수 있다.
- [0081] 본 발명의 제조 방법으로 제조된 열전소자는 다양한 분야에 적용 및 응용될 수 있다. 구체적인 예로, 제습기, 냉/온 정수기, 자판기, 차량 냉장고, 에어컨, 냉장고 등의 가정용; 공작기계 기관 냉각용, 분전반 냉각기, 열량계, 반도체용 설비 등의 산업용; 블랙박스 냉각장치, 항공전자제어장치의 냉각설비, 열조절장치 등의 항공용; 발전기, 발열기, 냉각기 등의 우주용; 적외선탐지기, 미사일 유도용 회로 냉각기, 레이저관측장비 등의 군사용; 각종 실험기기, 항온조, 항온 가열기, 냉각용기기 등의 연구용; 항온조, 혈액보관기, 발열기 냉각용 등의 의료용 등 다양한 기술분야에 사용될 수 있다.
- [0083] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0085] [제조예 1]
- [0086] p형 열전재료 소결체의 제조
- [0087] 99.9% 이상의 순도를 갖는 Co 및 Sb의 각 원료 분말을 1:3의 몰비가 되도록 칭량한 후, 석영관에 진공 봉입하였다. 그리고 이를 유도 용해법으로 각 원료 분말들을 용융하여 스쿠테루다이트(skutterudite) 구조를 가지는 물질을 제조하였다. 상기 제조된 물질을 단일상이 될 때까지 분쇄, 파쇄 공정을 수 회 진행하여 CoSb_3 화합물을 제조하였다.
- [0088] 상기 CoSb_3 화합물의 입자 크기의 제어를 위해, CoSb_3 화합물을 유발에 투입한 후 분쇄하여 200 mesh의 필터를 이용하여 평균입경이 $74 \mu\text{m}$ 인 CoSb_3 화합물 입자를 제조하였다.
- [0089] 상기 CoSb_3 화합물 입자를 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering, SPS)으로 873K 온도 및 50 MPa의 압력 조건에서 5 분 동안 유지하여 CoSb_3 소결체를 제조하였다. 상기 CoSb_3 소결체의 밀도를 측정한 결과, 7.54 g/cm^3 로, 이론 밀도의 약 98.7%이에 해당하는 매우 치밀한 소결체가 제조됨을 확인하였다.
- [0090] 또한 상기 CoSb_3 화합물과 CoSb_3 소결체의 X선 회절 분석을 진행하였고, 이의 결과는 도 2에 도시되어 있으며, (CoSb_3 화합물 : 하측 파랑색 스펙트럼, CoSb_3 소결체 : 상측 주황색 스펙트럼) 도 2로부터 상기 CoSb_3 화합물이 단일상의 스쿠테루다이트(skutterudite) 구조를 가짐을 확인할 수 있다.
- [0091] 상기 CoSb_3 소결체를 와이어 가공기를 이용하여 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 크기의 직육면체 형태로 가공하여 p형 열전재료 소결체를 제조하였다.
- [0092] [제조예 2]
- [0093] n형 열전재료 소결체의 제조
- [0094] 제조예 1에서, 99.9% 이상의 순도를 갖는 Co, Sb 및 Te의 각 원료 분말을 1:2.85:0.15의 몰비가 되도록 하여 CoSb_3 화합물 대신 $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ 화합물을 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하여 n형 열전 재료 소결체를 제조하였다.
- [0095] 상기 제조예 2의 제조 과정 중간에 제조된 $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ 화합물의 X선 회절 분석을 진행하였고, 이의 결과는 도 3에 도시되어 있으며, 도 3으로부터 상기 $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ 화합물이 단일상의 스쿠테루다이트(skutterudite) 구조를 가짐을 확인할 수 있다.
- [0096] 상기 제조예 2의 제조 과정 중간에 제조된 CoSb_3 소결체의 밀도를 측정한 결과, 7.56 g/cm^3 로, 이론 밀도의 약 98.9%이에 해당하는 매우 치밀한 소결체가 제조됨을 확인하였다.

실시예 1**[0097]** 열전재료 소결체의 제조

[0098] 도 1과 같이 그라파이트 몰드에 금속전극층으로 구리전극(무산소동, Oxygen Free High Conductive Copper, OFHC), 금속접합층으로 Ag-Cu계 금속접합재($\text{Ag}_{61.5}\text{Cu}_{24}\text{In}_{14.5}$, 고상점 625°C , 액상점 705°C)(Brazing filler)(BAG-29, PREMABRAZE 616, LucasMilhaupt) 및 열전재료 소결체층으로 제조예 1의 p형 열전재료 소결체를 아래에서 위로 순차적으로 적층 및 장입하였다. 이어서 도 1에 도시된 바와 같이 각 층의 면방향으로 위 아래로 동시에 물리적 가압하였으며, 동시에 직류전류를 인가하여 p형 열전소자를 제조하였다.

[0099] 이때 물리적 가압은 5, 10 및 20 MPa 압력으로, 각각의 독립된 실시예로 구분하여 인가하였다. 또한 각 층의 표면온도는 425°C 였고, 전류밀도가 500 A/cm^2 가 되도록 전류를 인가하였으며, 총 전류 인가 시간은 10 분이었다.

실시예 2

[0100] 실시예 1에서, 전류밀도가 550 A/cm^2 가 되도록 전류를 인가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였으며, 전류 인가 시 각 층의 표면온도는 450°C 였다.

실시예 3

[0101] 실시예 1에서 열전재료 소결체층으로 제조예 1의 p형 열전재료 소결체 대신 제조예 2의 n형 열전재료 소결체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

실시예 4

[0102] 실시예 3에서, 전류밀도가 550 A/cm^2 가 되도록 전류를 인가한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 수행하였으며, 전류 인가 시 각 층의 표면온도는 450°C 였다.

[비교예 1]

[0104] 금속전극층으로 실시예 1의 구리전극, 금속접합층으로 실시예 1의 Ag-Cu계 금속접합재 및 열전재료 소결체층으로 제조예 1의 p형 열전재료 소결체를 진공 열처리하여 접합하여 열전소자를 제조하고자 하였다. 이때 진공도는 1×10^{-6} torr이었으며, 각각 850°C , 730°C 및 520°C 로, 각각의 독립된 실시예로 구분하여 1시간 동안 열처리하였다.

[0105] 도 5는 비교예 1에서 제조된 열전소자를 나타낸 이미지로, (a)는 850°C 에서 열처리 수행된 경우이고, (b)는 730°C 에서 열처리 수행된 경우이며, (c)는 520°C 에서 열처리 수행된 경우이다.

[0106] 도 5의 (a) 및 (b)의 이미지에서와 같이, 730°C 이상에서 열처리 수행된 열전소자는 모두 용융되어 열전소자 형상을 유지할 수 없었다. 520°C 의 경우는 도 5의 (c)에서와 같이 열전소자가 용융되지는 않았으나, 낮은 온도로 인하여 금속전극층과 열전재료 소결체층이 접합되지 않았다.

[0107] 열처리 시간을 증가시키면 확산 현상에 의해 접합 가능성이 증대되나, 열전재료 소결체층에서 Sb의 휘발에 따른 열전소자의 파괴가 먼저 발생하는 것을 관찰하였다. 또한 열전소자의 열전재료 층에 공극이 추가적으로 형성되는 것을 확인하였다. 따라서 종래의 진공 열처리 방법으로는 구리 접합용 경납재인 Ag-Cu계 금속접합재를 Sb계 열전재료에 사용이 불가하며, 이는 각 물질의 용융점 상이성으로 인한 것에 기인한다.

[비교예 2]

[0109] 금속전극층으로 실시예 1의 구리전극, 금속접합층으로 Al-Si계 금속접합재(SK-14-E-08, (주)선광엠피)(용융점 660°C) 및 열전재료 소결체층으로 제조예 1의 p형 열전재료 소결체를 상압에서 660°C 이상의 화염분사 방법으로 접합하여 열전소자를 제조하였다.

[0110] 그러나 비교예 2의 열전소자의 금속접합층인 Al-Si계 금속접합재는 용융점이 660°C 이므로, 660°C 이상에서는 사용이 불가하다. 즉, 중/고온용 열전소자의 사용 온도인 약 880°C 와는 상당한 차이가 있음에 따라 실질적으로 중/고온용 열전소자로서는 사용이 불가함을 알 수 있다.

[0111] 또한 비교예 2의 열전소자의 전기접촉저항을 하기 전기접촉저항 측정 방법으로 측정한 결과, 평균 $402 \mu \Omega \text{cm}^2$ 으로 매우 좋지 않음을 확인하였다.

[0112] [비교예 3]

[0113] 제조예 1의 p형 열전재료 소결체(CoSb_3)를 500°C 에서 24 시간 동안 1×10^{-6} torr의 진공도로 진공 열처리하여 열전소자를 제조하였다.

[0115] 표면 특성 평가

[0116] 비교예 3의 열전소자는 CoSb_3 열전소재를 500°C 에서 24 시간 동안 진공 열처리하여 제조된 소자로서, 도 6에서 확인할 수 있는 바와 같이 표면에 다수의 기공이 관찰되었다. 또한 비교예 3의 열전소자에 대하여 열중량분석을 하여 그 결과를 도 7에 도시하였으며, 이로부터 열전소재의 원료물질이 휘발됨을 정량적으로 알 수 있고, 이러한 휘발 특성으로 인해 표면에 다수의 기공이 형성되어 열전소자로서의 특성이 좋지 않음을 알 수 있다.

[0117] 반면 실시예 1 내지 실시예 4의 경우에는 표면에 기공이 관찰되지 않았으며, 원료물질의 휘발이 없음을 확인하였다.

[0119] 전기접촉저항 측정

[0120] 열전소자의 접합 특성 및 열전 특성을 정량적으로 정밀하게 확인하기 위해서는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 열전소자의 전기접촉저항을 다음과 같은 방법으로 측정하였으며, 이의 결과는 하기 표 1에 도시되어 있다. 열전소자의 전기접촉저항 특성은 열전소자의 접합 특성의 정량적 분석이 가능하며, 이는 곧 열전 특성의 지표로 사용될 수 있다.

[0121] 구체적으로, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 열전소자의 일측면을 A 영역, B 영역 및 C 영역으로 구분하여 전기접촉저항을 측정하였다. 일측면에서 거리에 따른 저항을 4 단자법으로 측정함으로써 전기접촉저항을 평가할 수 있다. 즉, 금속전극층에서 열전소재층으로 일정 전류가 흐르도록 전류를 공급하는 단자 2 개를 금속전극층과 열전소재층에 설치한다. 1 개 전압단자는 금속전극층에 고정시키고, 다른 1 개의 전압단자를 금속전극층으로부터 열전소재층까지 마이크로미터 단위로 이동시키면서 전압단자 양단의 전압을 평가함으로써 거리에 따른 저항을 측정한다. 거리에 따른 저항 변화 곡선에서 기울기가 연속적이 않은 계면 구간이 존재하는데 이 크기를 평가함으로써 전기접촉저항을 평가할 수 있다. 총 A, B, C 세 부분의 전기접촉저항을 평가함으로써 접합법의 균일성을 정량적으로 평가하였다.

표 1

	전류밀도 (A/cm^2)	표면온도 ($^\circ\text{C}$)	물리적 가압 압력 (MPa)	전기접촉저항($\mu \Omega \text{cm}^2$)		
				A 영역	B 영역	C 영역
실시예 1	500	425	5	7.61	8.66	4.29
실시예 2	550	450	10	2.65	1.07	4.50
실시예 3	500	425	5	12.2	4.42	1.66
실시예 4	550	450	10	4.52	2.52	4.27

[0124] 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 열전소자 모두 전기접촉저항의 평균이 $7 \mu \Omega \text{cm}^2$ 이하였다. 또한 실시예 1에서 제조된 p형 열전소자는 최저 전기접촉저항이 평균 $2.74 \mu \Omega \text{cm}^2$ 이었고, 실시예 3에서 제조된 n형 열전소자는 최저 전기접촉저항이 평균 $4.49 \mu \Omega \text{cm}^2$ 이었다.

[0125] 이렇게 실시예 1 내지 실시예 4의 열전소자 모두 $7 \mu \Omega \text{cm}^2$ 이하의 매우 낮은 평균 전기접촉저항을 가지기에 따라 각 층의 계면간 접착 특성이 우수할 뿐만 아니라, 열전 특성 또한 우수한 것을 알 수 있다.

[0127] 물리적 가압 압력 및 전류 인가 시간에 따른 전류밀도의 변화

[0128] 물리적 가압 압력과 전류 인가 시간에 따른 전류밀도의 변화를 측정하였으며, 그 결과는 도 4에 도시되어 있다.

[0129] 도 4에서와 같이, 물리적 가압이 5 MPa 및 10 MPa의 압력으로 수행되는 경우에는 20 MPa의 경우와 비교하여 전류밀도의 증가 속도가 보다 높았으며, 보다 안정적인 변화를 보였다. 최대 전류밀도까지 도달하는 시간이 20 MPa에서 오래 소요되는 이유는 과도한 압력으로 인해 재료의 기계적 안정성이 저하되고, 그 결과 저항이 증가함으로 최대전류에 도달하는데 보다 많은 시간이 소요되는 것에 기인한다. 이와 같이 20 MPa 이상의 압력을 인가하였을 경우, 열전소자의 구조 안정성이 현저히 저하됨을 정량적으로 알 수 있다.

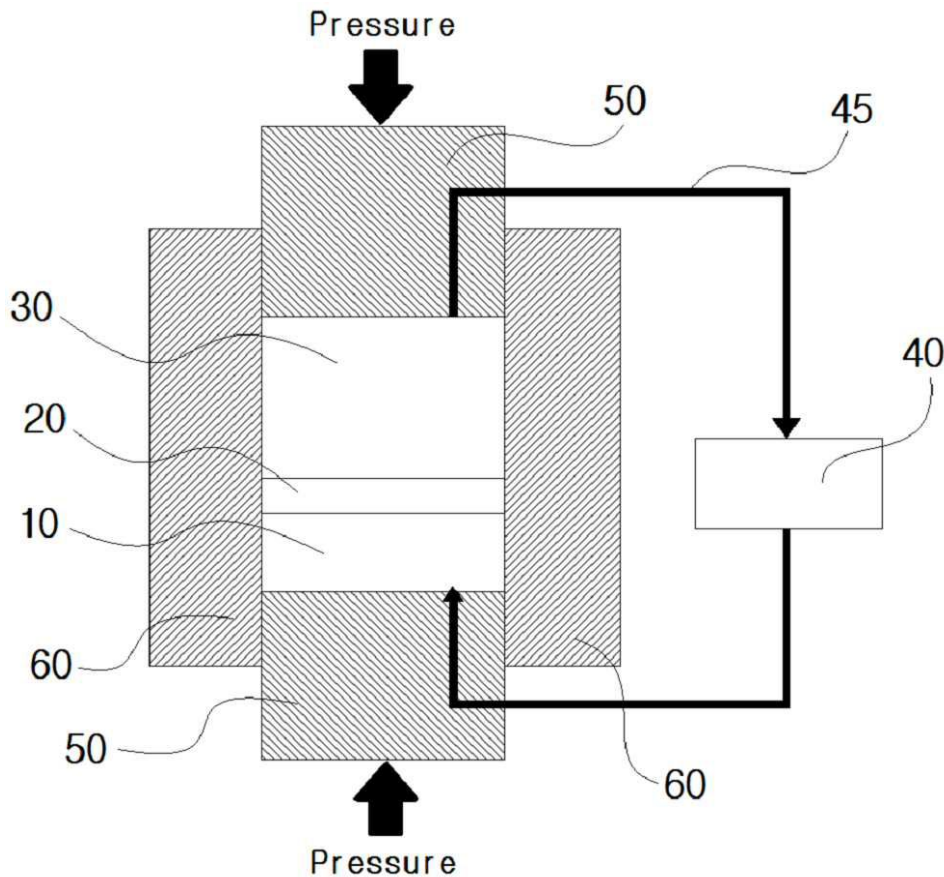
[0130] 또한 20 MPa의 경우, 300 초 이후부터 증가 감소가 큰 폭으로 수 회 반복하여 나타나는 것으로부터도, 20 MPa의 경우와 같이 열전소자에 과도한 하중이 인가되어 재료의 구조 안정성이 현저히 떨어짐을 간접적으로 알 수 있으며, 이에 따라 전류밀도가 안정적이지 않아 전류밀도의 제어가 어려워짐을 확인할 수 있다.

부호의 설명

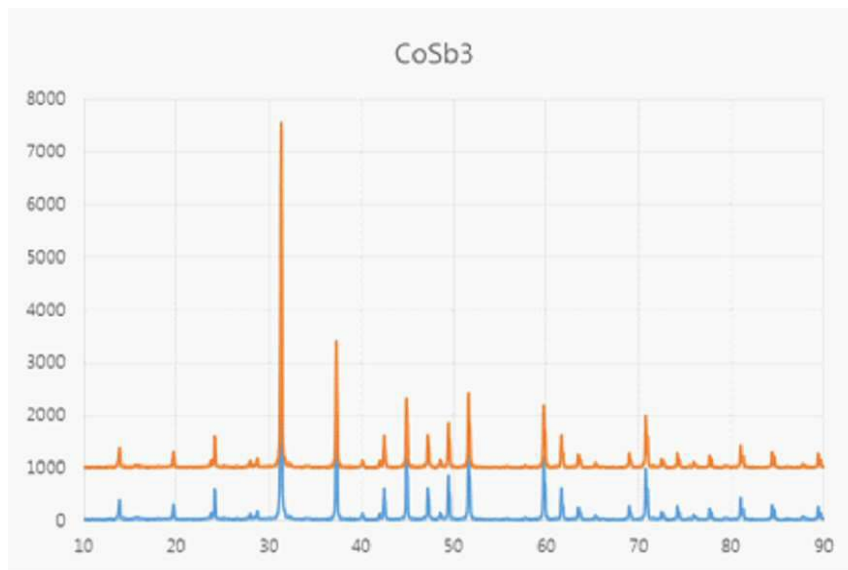
- [0132] 10 : 금속전극층
20 : 금속접합층
30 : 열전재료 소결체층,
40 : 전원공급장치, 45 : 전류 흐름
50 : 물리 가압부,
60 : 그래파이트 몰드

도면

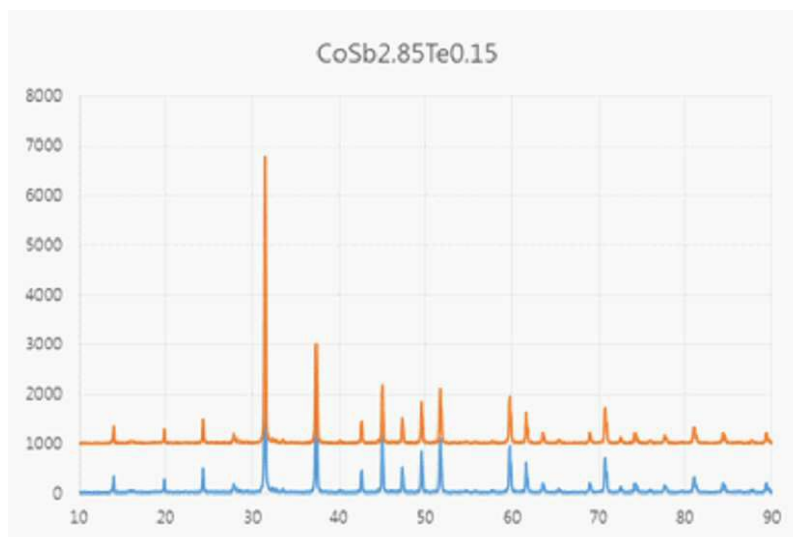
도면1



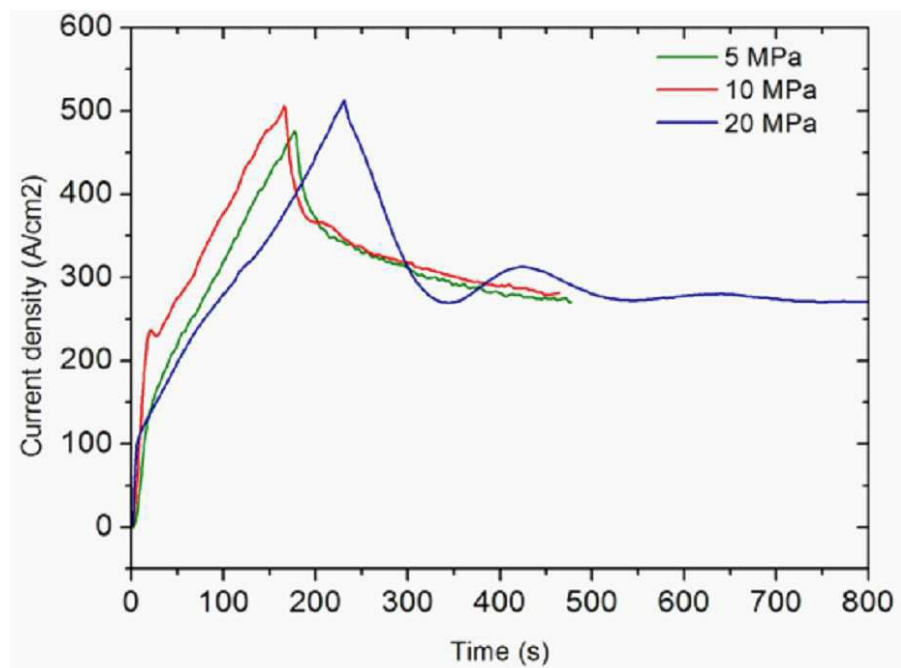
도면2



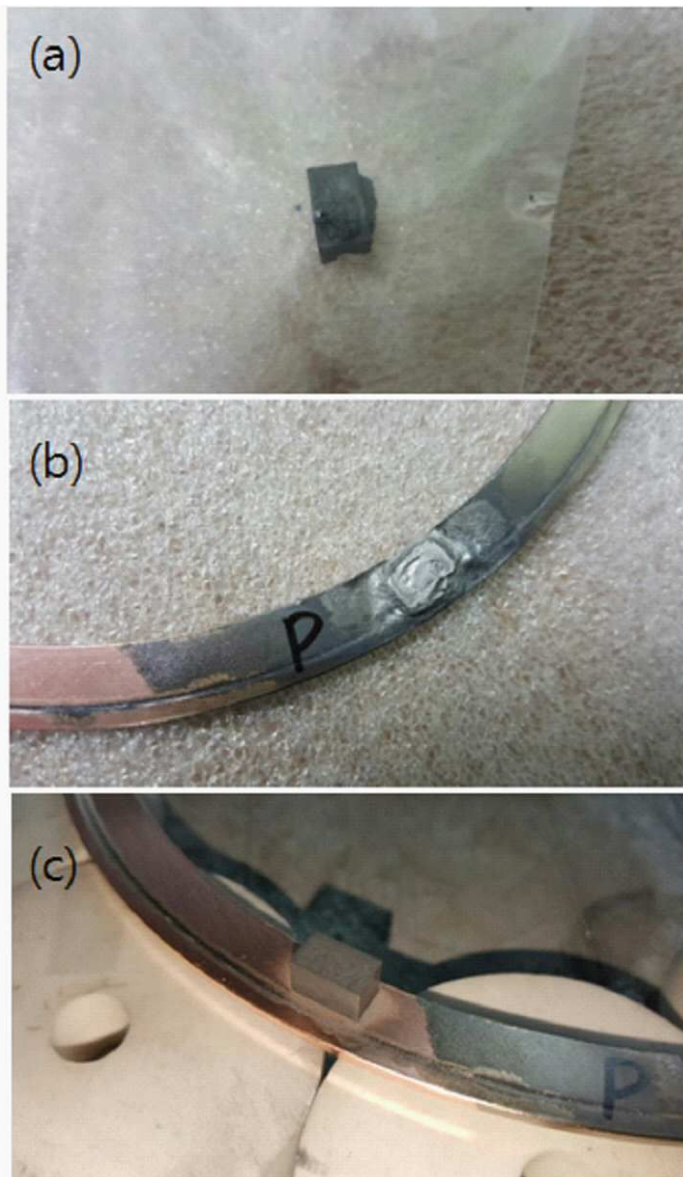
도면3



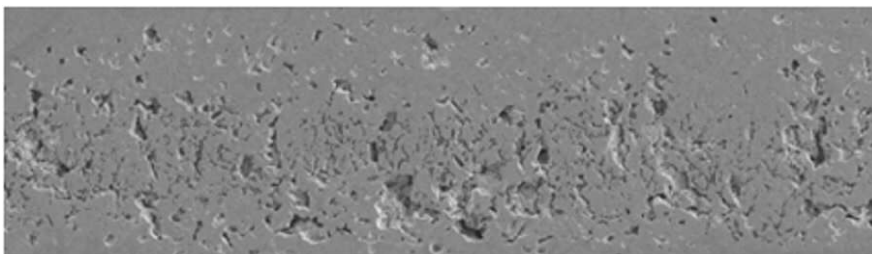
도면4



도면5



도면6



도면7

