

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0081590
(43) 공개일자 2023년06월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10N 10/01 (2023.01) H10N 10/10 (2023.01)
H10N 10/85 (2023.01)
- (52) CPC특허분류
H10N 10/01 (2023.02)
H10N 10/10 (2023.02)
- (21) 출원번호 10-2022-0103706
(22) 출원일자 2022년08월19일
심사청구일자 2022년08월19일
- (30) 우선권주장
1020210168296 2021년11월30일 대한민국(KR)
- (71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (72) 발명자
손재성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
허승희
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 11 항

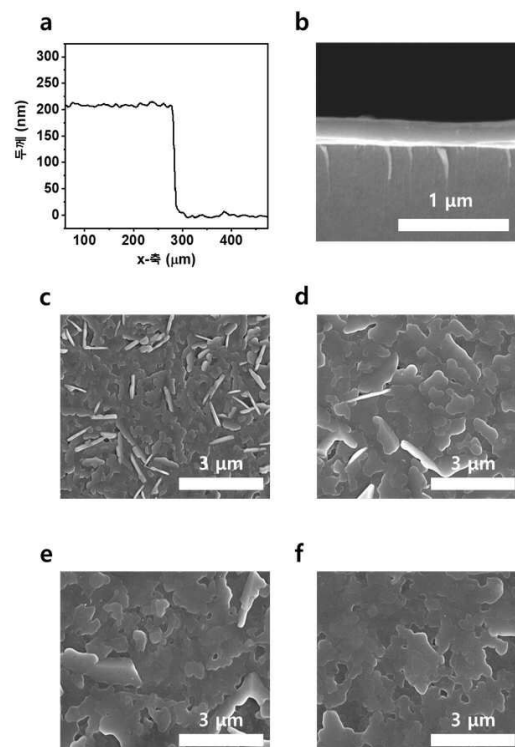
(54) 발명의 명칭 신축성 무기 열전 박막의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 신축성 무기 열전 박막

(57) 요약

본 발명의 목적은 신축성 무기 열전 박막의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 신축성 무기 열전 박막을 제공하는데 있다. 이를 위하여 본 발명은 용액 공정으로 $Ag_xSn_{1-x}Se$ 용액(여기서 X는 0 초과 1 미만의 소수)을 합성하는 단계; 기판 상에 상기 $Ag_xSn_{1-x}Se$ 용액을 코팅하여 열전 박막을 형성하는 단계; 상기 열전 박막에 물리적으로 분

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



리된 패턴을 형성하는 단계; 각 패턴들을 전기적으로 연결하여 패턴화된 열전 박막을 형성하는 단계; 상기 패턴화된 열전 박막을 봉지하는 단계; 봉지된 패턴화된 열전 박막을 신장된 신축성 기판에 전사하는 단계; 및 신장된 신축성 기판으로부터 신장력을 제거하는 단계;를 포함하는 신축성 무기 열전 박막의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면 신축성 및 유연성을 갖는 무기 열전 박막을 제조할 수 있고, 용액공정으로 열전 박막을 제조하여 결정 배향성이 좋아짐에 따라, 박막을 신축시에 크랙이 발생하는 것을 억제하여, 신축 과정에서도 열전 특성이 저하되는 것을 억제하는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

H10N 10/852 (2023.02)

(72) 발명자

최문기

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

유지수

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711133181
과제번호	2020M3D1A1110502
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	연성 특성을 가지는 무기 반도체 열전 소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

용액 공정으로 $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ 용액(여기서 x 는 0 초과 1 미만의 소수)을 합성하는 단계;
 기판 상에 상기 $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ 용액을 코팅하여 열전 박막을 형성하는 단계;
 상기 열전 박막에 물리적으로 분리된 패턴을 형성하는 단계;
 각 패턴들을 전기적으로 연결하여 패턴화된 열전 박막을 형성하는 단계;
 상기 패턴화된 열전 박막을 봉지하는 단계;
 봉지된 패턴화된 열전 박막을 신장된 신축성 기판에 전사하는 단계; 및
 신장된 신축성 기판으로부터 신장력을 제거하는 단계;
 를 포함하는 신축성 무기 열전 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ 용액 합성을 위한 용액 공정은 SnSe 용액과 Ag_2Se 용액의 혼합 및 반응에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 신축성 무기 열전 박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ 용액을 기판 상에 코팅하기 전에, 기판의 표면에 친수성 작용기를 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 신축성 무기 열전 박막의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 친수성 작용기를 형성하는 단계는 기판을 세척하는 단계 및 O_2 플라즈마 처리를 수행하는 단계를 포함하여 수행되는 것을 특징으로 하는 신축성 무기 열전 박막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 기판 상에 $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ 용액을 코팅하여 열전 박막을 형성하는 단계는 $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ 용액을 기판에 스핀코팅한 후, 가열하는 단계를 포함하여 수행되는 것을 특징으로 하는 신축성 무기 열전 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 열전 박막에 물리적으로 분리된 패턴을 형성하는 단계는 열전 박막상에 포토레지스트를 스핀코팅하는 단계;

패터닝된 자외선에 노출시켜 물리적으로 분리된 패턴을 형성하는 단계;
노출된 박막 표면에 대하여 에칭을 수행하는 단계; 및
잔여 포토레지스트를 제거하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 신축성 무기 열전 박막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 각 패턴들을 전기적으로 연결하여 패턴화된 열전 박막을 형성하는 단계는 Ag 전극을 증착시켜 각 패턴들을 전기적으로 연결하는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 신축성 무기 열전 박막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 패턴화된 열전 박막을 봉지하는 단계는
패턴화된 열전 박막 상면에 봉지용 고분자를 코팅하는 단계;
상면에 봉지용 고분자가 코팅된 패턴화된 열전 박막을 기관으로부터 분리하는 단계;
봉지용 고분자가 코팅된 기관의 봉지용 고분자 면이 상기 분리된 패턴화된 열전 박막의 하면과 접하도록, 상기 패턴화된 열전 박막을 봉지용 고분자가 코팅된 기관으로 전사하는 단계; 및
상면 및 하면이 봉지된 패턴화된 열전 박막을 기관으로부터 제거하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 신축성 무기 열전 박막의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 봉지용 고분자는 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 신축성 무기 열전 박막의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 상면 및 하면이 봉지된 패턴화된 열전 박막을 기관으로부터 제거하는 단계는 수용성 테이프를 봉지된 패턴화된 열전 박막의 상면 측 봉지용 고분자 면에 부착한 후, 힘을 가하여 봉지된 패턴화된 열전 박막을 기관으로부터 분리하는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 신축성 무기 열전 박막의 제조방법.

청구항 11

제1항의 방법으로 제조되고, 표면에 주름이 형성되어 있으며, 신축성을 갖는 것을 특징으로 하는 무기 열전 박막.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 신축성 무기 열전 박막의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 신축성 무기 열전 박막에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0003] 개인 네트워크 (personal area network), 인체 영역 통신망 (body sensor network), 생활환경지능 (ambient intelligence), 랩온어칩 (lab-on-a-chip), 웨어러블 소자 등의 기술의 발전되면서, 전력망에 연결될 필요 없이 자체적으로 전기 에너지를 생산하여 시스템에 공급하는 기술에 대한 수요도 커지고 있다. 열전 발전기는 전자기기에서 발생하는 폐열을 수집하여 효과적으로 전기에너지로 전환시킬 수 있는 특징을 갖고 있기 때문에 앞서 말한 다양한 분야에 적용될 수 있는 유력한 후보로서 각광받고 있다. 특히 박막형 열전 발전기는 소형화가 용이하여 미소 규모의 전자기기에 쉽게 결합될 수 있을 뿐만 아니라, 기계적 변형에 대한 내구성이 우수하다는 장점이 있어 우수한 박막형 발전기를 개발했을 때의 파급력이 상당할 것으로 전망되고 있다.
- [0004] 기존의 열전 발전기는 크게 제조된 벌크형 열전 소재를 mm, 혹은 cm 크기의 직육면체형 레그(leg)로 작게 자른 뒤 규격에 맞게 조립하는 방식을 사용하였기 때문에, 발전기의 형태가 유연하지 못하고 소형 전자기기에 접목하기 어렵다는 문제점을 지니고 있다. 한편, 기상 증착 공정을 이용한 박막 제조 공정은 소재의 생산비용이 높고 대량생산이 어렵다는 한계가 있고, 유기물 기반 잉크를 활용한 공정은 기존 소재에 비해 열전 특성이 현저히 낮고 고온에서 안정성이 떨어진다는 문제가 있다.
- [0006] 이와 관련하여, 대한민국 등록특허 제10-2198396호는 스트레처블 디스플레이 및 그의 제조방법을 개시하고 있으며, 구체적으로는 필름을 연신시킨 상태에서 그래핀층을 형성하는 단계를 포함하는 제조방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법은 무기 열전 재료를 이용하는 기술이 아니고, 열전 재료에 패터를 형성하는 기술이 아니므로, 이를 그대로 무기 열전 재료에 적용하기 어려운 문제점이 있다.
- [0008] 이에 본 발명의 발명자들은 무기 열전 재료로 열전 소자를 제조함에 있어서, 신축성을 가지면서도, 열전 특성과 관련한 내구성이 우수한 신축성 무기 열전 박막을 제조하는 방법을 연구하여 본 발명을 완성하였다.
- [0010] <선행기술문헌>
- [0011] 대한민국 등록특허 제10-2198396호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 신축성 무기 열전 박막의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 신축성 무기 열전 박막을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 이를 위하여 본 발명은
- [0016] 용액 공정으로 $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ 용액(여기서 x 는 0 초과 1 미만의 소수)을 합성하는 단계;
- [0017] 기판 상에 상기 $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ 용액을 코팅하여 열전 박막을 형성하는 단계;
- [0018] 상기 열전 박막에 물리적으로 분리된 패터를 형성하는 단계;
- [0019] 각 패턴들을 전기적으로 연결하여 패턴화된 열전 박막을 형성하는 단계;
- [0020] 상기 패턴화된 열전 박막을 봉지하는 단계;
- [0021] 봉지된 패턴화된 열전 박막을 신장된 신축성 기판에 전사하는 단계; 및
- [0022] 신장된 신축성 기판으로부터 신장력을 제거하는 단계;

[0023] 를 포함하는 신축성 무기 열전 박막의 제조방법을 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기의 방법으로 제조되고 표면에 주름이 형성되어 있으며, 신축성을 갖는 무기 열전 박막을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면 신축성 및 유연성을 갖는 무기 열전 박막을 제조할 수 있고, 용액공정으로 열전 박막을 제조하여 결정 배향성이 좋아짐에 따라, 박막을 신축시에 크랙이 발생하는 것을 억제하여, 신축 과정에서도 열전 특성이 저하되는 것을 억제하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 열전 박막 표면에 대한 주사전자현미경 사진 및 간섭산란현미경 사진이고,
 도 2는 본 발명에 따라 제조된 열전 박막 표면에 대한 X선회절 패턴 분석 그래프이고,
 도 3은 본 발명에 따라 제조된 열전 박막 표면의 2D GXR D 패턴 이미지이고,
 도 4는 본 발명에 따라 제조된 열전 박막의 열전 특성을 보여주는 그래프들이고,
 도 5는 본 발명에 따라 제조된 열전 박막의 발전 특성을 보여주는 그래프들이고,
 도 6은 본 발명의 제조방법을 보여주는 모식도이고, 및
 도 7은 본 발명의 제조방법으로 제조된 열전 박막에 대한 발전 특성을 보여주는 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명에서 ' $Ag_xSn_{1-x}Se$ '는 은(Ag)이 도핑된 주석-셀레나이드(SnSe)를 의미한다.

[0032] 본 발명은 신축성 무기 열전 박막의 제조방법을 제공하고, 구체적으로는
 [0033] 용액 공정으로 $Ag_xSn_{1-x}Se$ 용액(여기서 x 는 0 초과 1 미만의 소수)을 합성하는 단계;
 [0034] 기판 상에 상기 $Ag_xSn_{1-x}Se$ 용액을 코팅하여 열전 박막을 형성하는 단계;
 [0035] 상기 열전 박막에 물리적으로 분리된 패턴을 형성하는 단계;
 [0036] 각 패턴들을 전기적으로 연결하여 패턴화된 열전 박막을 형성하는 단계;
 [0037] 상기 패턴화된 열전 박막을 봉지하는 단계;
 [0038] 봉지된 패턴화된 열전 박막을 신장된 신축성 기판에 전사하는 단계; 및
 [0039] 신장된 신축성 기판으로부터 신장력을 제거하는 단계;
 [0040] 를 포함하는 신축성 무기 열전 박막의 제조방법을 제공한다.

[0042] 이하 본 발명의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0044] 본 발명의 제조방법은 용액 공정으로 $Ag_xSn_{1-x}Se$ 용액(여기서 x 는 0 초과 1 미만의 소수)을 합성하는 단계를 포함한다. $Ag_xSn_{1-x}Se$ 용액은 열전 특성을 갖는 소재를 위한 용액으로 용액 공정을 통하여 제조함으로써, 결정배향성이 우수해지고, 따라서, 결과적으로, 이를 이용하여 신축성 무기 열전 박막을 제조할 경우, 신축 과정에서

열전 소재에 크랙이 발생할 가능성을 억제하여 내구성이 개선되는 효과가 있다. 또한 SnSe에 Ag를 도핑함으로써 결정배향성이 더욱 우수해지는 장점이 있다.

[0046] 이때, 구체적으로 상기 용액 공정은 다양한 방법으로 수행될 수 있으나, SnSe 용액과 Ag_2Se 용액의 혼합 및 반응에 의하여 수행될 수 있으며, 각각의 SnSe 용액과 Ag_2Se 용액은 예를 들어 Alkahest 용매법에 의하여 제조될 수 있으며, 보다 구체적으로는 SnSe 용액은 1.8 ml의 에틸렌다이아민과 0.18 ml의 에테인다이티올을 Sn 파우더 90 mg과 Se 파우더 60 mg의 혼합물에 추가한 뒤 50 °C의 온도에서 1시간 동안 반응시켜 완성될 수 있고, Ag_2Se 용액은 0.9 ml의 에틸렌다이아민과 0.09 ml의 에테인다이티올을 Ag_2S 파우더 15.6 mg과 Se 파우더 10 mg에 각각 추가하여 용액을 합성한 뒤, 1:4의 부피비로 혼합하여 합성될 수 있다.

[0048] 본 발명의 제조방법은 기판 상에 상기 $Ag_xSn_{1-x}Se$ 용액을 코팅하여 열전 박막을 형성하는 단계를 포함한다. 이때 기판은 유리기판일 수 있으며, 열전 박막을 오염시키지 않고, 추후 열전 박막을 용이하게 박리할 수 있는 기판이면 반드시 유리 기판에 한정되어야 하는 것은 아니다.

[0050] 한편, 본 발명의 제조방법은 $Ag_xSn_{1-x}Se$ 용액을 기판 상에 코팅하기 전에, 기판의 표면에 친수성 작용기를 형성하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다. 기판 표면에 친수성 작용기를 형성함으로써 인하여 기판 표면에 $Ag_xSn_{1-x}Se$ 용액이 균일하게 도포되어 열처리 이후 박막의 두께 및 조성을 일정하게 제어할 수 있고, 이를 이용하여 신축성 무기 열전 박막을 제조할 경우 소재가 국부적으로 파손되지 않고 우수한 기계적 물성을 갖는 장점이 있다.

[0052] 상기과 같이 기판의 표면에 친수성 작용기를 형성하는 단계는 기판을 세척하는 단계 및 O_2 플라즈마 처리를 수행하는 단계를 포함하여 수행될 수 있다.

[0054] 본 발명의 제조방법 중 기판 상에 상기 $Ag_xSn_{1-x}Se$ 용액을 코팅하여 열전 박막을 형성하는 단계는 $Ag_xSn_{1-x}Se$ 용액을 기판에 스핀코팅한 후, 가열하는 단계를 포함하여 수행될 수 있으며, 이때 스핀코팅은 예를 들어 2000 rpm에서 40 초간 수행될 수 있고, 가열은 80 °C에서 5 분간 가열한 후, 500 °C에서 다시 1 분간 가열하는 방법으로 수행될 수 있다.

[0056] 다음으로 본 발명의 제조방법은 상기 형성된 열전 박막에 물리적으로 분리된 패턴을 형성하는 단계를 포함한다. 열전 박막에 물리적으로 분리된 패턴을 형성함으로써, 무기 열전 박막에 신축성과 가요성을 부여하게 된다. 이때, 열전 박막에 물리적으로 분리된 패턴을 형성하는 단계는 열전 박막상에 포토레지스트를 스핀코팅하는 단계; 패터닝된 자외선에 노출시켜 물리적으로 분리된 패턴을 형성하는 단계; 노출된 박막 표면에 대하여 에칭을 수행하는 단계; 및 잔여 포토레지스트를 제거하는 단계;를 포함하여 수행될 수 있으며, 또는 다른 방법으로 수행될 수도 있으나, 정밀한 패터닝 형성을 위하여 상기 설명된 방법으로 수행되는 것이 바람직하다.

[0058] 상기 단계까지 수행되면, 기판 상에 물리적으로 분리된 무기 열전 소재의 패턴이 형성되나, 각 패턴들이 물리적으로 분리되어 있어, 이들을 전기적으로 연결할 필요가 있다.

[0060] 본 발명의 제조방법은 상기 형성된 각 패턴들을 전기적으로 연결하여 패턴화된 열전 박막을 형성하는 단계를 포함한다. 열전 박막은 가하여지는 열로부터 전기를 유도하는 구성으로 각 패턴들을 전기적으로 연결함으로써, 열전 박막, 또는 열로부터 전기를 생산하는 발전 박막을 형성할 수 있게 된다.

- [0062] 이때, 형성된 각 패턴들을 전기적으로 연결하여 패턴화된 열전 박막을 형성하는 단계는 예를 들어, Ag 전극을 증착시켜서 각 패턴들을 서로 전기적으로 연결하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0064] 상기 단계를 통하여 제조된 패턴화된 열전 박막은 외부 환경에 의한 노출 또는 손상으로부터 이를 보호하기 위하여 봉지화하는 단계가 필요하다. 이를 위하여 본 발명은 상기 단계를 통하여 패턴화된 열전 박막을 봉지하는 단계를 포함한다.
- [0066] 패턴화된 열전 박막을 봉지하는 단계는 패턴화된 열전 박막의 양면을 밀봉하는 단계로,
- [0067] 패턴화된 열전 박막 상면에 봉지용 고분자를 코팅하는 단계;
- [0068] 상면에 봉지용 고분자가 코팅된 패턴화된 열전 박막을 기관으로부터 분리하는 단계;
- [0069] 봉지용 고분자가 코팅된 기관의 봉지용 고분자 면이 상기 분리된 패턴화된 열전 박막의 하면과 접하도록, 상기 패턴화된 열전 박막을 봉지용 고분자가 코팅된 기관으로 전사하는 단계; 및
- [0070] 상면 및 하면이 봉지된 패턴화된 열전 박막을 기관으로부터 제거하는 단계;
- [0071] 를 포함하여 수행될 수 있다.
- [0073] 구체적으로, 기관 상에 형성되어 있는 패턴화된 열전 박막의 상면에 봉지용 고분자를 코팅하고, 이를 기관으로부터 분리한다. 이 상태에서 패턴화된 열전 박막의 상면은 봉지용 고분자로 코팅되어 있고, 하면은 노출되어 있다. 봉지용 고분자가 코팅된 기관의 봉지용 고분자 면이 상기 분리된 패턴화된 열전 박막의 하면과 접하도록, 패턴화된 열전 박막을 봉지용 고분자가 코팅된 기관으로 전사한다. 이 상태에서, 패턴화된 열전 박막은 양 면이 봉지된 상태로 기관 상에 부착되어 있게 된다. 마지막으로, 상면과 하면이 봉지된 패턴화된 열전 박막을 기관으로부터 제거하여 양면이 밀봉된 상태의 패턴화된 열전 박막을 얻게 된다.
- [0075] 이때, 봉지용 고분자는 목적 또는 기능에 따라 다양할 수 있으나, 신축성 및 밀봉성을 고려하여 폴리이미드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0077] 상기 단계들 중 상면 및 하면이 봉지된 패턴화된 열전 박막을 기관으로부터 제거하는 단계는 다양한 방법으로 수행될 수 있으나, 예를 들어, 수용성 테이프를 봉지된 패턴화된 열전 박막의 상면 측 봉지용 고분자 면에 부착한 후, 힘을 가하여 봉지된 패턴화된 열전 박막을 기관으로부터 분리하는 방법으로 수행될 수 있다. 이와 같은 방법으로 수행하는 경우, 간단한 방법으로 봉지된 박막을 기관으로부터 분리할 수 있을 뿐만 아니라, 분리를 위하여 부착된 테이프도 간단한 방법으로 제거할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0079] 본 발명의 신축성 무기 열전 박막의 제조방법은 상기 단계를 통하여 봉지된 패턴화된 열전 박막을 신장된 신축성 기관에 전사하는 단계를 포함한다. 신축성 기관에 힘을 가하여 신장된 상태의 신축성 기관에 상기 단계를 통하여 제조된 봉지된 패턴화된 열전 박막을 전사하는 단계로, 이를 통하여, 추후 단계에서, 기관에 가하여지는 신장력을 제거함에 의하여 표면에 주름이 형성되고, 이에 따라 추가적인 신축성을 가질 수 있게 된다.
- [0081] 본 발명의 제조방법은 패턴화된 열전 박막을 전사한 후, 신장되어 있는 신축성 기관으로부터 신장력을 제거하는 단계를 포함하고, 이를 통하여 신축성 기관이 원래의 상태로 돌아가면서, 그 상부에 전사되어 있는 패턴화된 열전 박막은 표면에 주름이 형성되게 된다. 이때, 열전 박막은 물리적으로 서로 분리되어 있는 패턴화된 열전 박막이기 때문에, 박막 표면에 주름이 형성되어도 이때 크랙이 발생하는 가능성은 크게 낮아지게 된다. 나아가, 본 발명의 제조방법은 열전 박막을 형성하는 $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ 소재를 용액 공정으로 제조하기 때문에, 합성 과정에

서 결정 배향성이 좋아지고, 따라서, 상기 단계에서 주름이 형성되고, 또는 그 이후에 다시 신장되는 경우에도 열전 소재 자체에 크랙이 발생하는 가능성이 크게 낮아지는 장점이 있다.

[0083] 본 발명의 제조방법은 신축성을 갖는 무기 열전 박막의 제조방법을 제공한다. 무기 열전 소재는 쉽게 크랙이 발생하기 때문에, 이를 이용하여 신축성을 갖는 열전 박막을 제조하는 것은 용이하지 않다. 본 발명의 제조방법은 열전 재료인 $Ag_xSn_{1-x}Se$ 소재를 용액공정으로 제조하고, 또한, 열전 박막을 제조하는 과정에서 물리적으로 서로 이격되어 있는 열전 소재 패턴을 형성함으로써, 표면에 주름이 형성되는 경우에도, 또는 추가적인 신축 과정에서 열전 소재에 크랙이 발생하는 것을 최대한 억제할 수 있음으로써, 신축성을 가지면서도 또한 내구성이 있는 무기 열전 박막을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0085] 또한, 본 발명은 상기의 방법으로 제조되고, 표면에 주름이 형성되어 있으며, 신축성을 갖는 것을 특징으로 하는 무기 열전 박막을 제공한다. 본 발명의 무기 열전 박막은 상기한 본 발명의 방법으로 제조됨으로써, 열전 소재의 결정 배향성이 좋아지고, 또한, 서로 물리적으로 분리된 패턴을 갖고 있음으로 인하여, 표면에 주름이 형성되어 있는 상태뿐만 아니라, 이를 신장시키고, 다시 수축시키는 공정을 반복하는 경우에도 열전 소재에 크랙이 발생하는 가능성이 크게 낮아지고, 따라서, 신축성이 있는 열전 박막의 내구성이 크게 개선되는 효과가 있다.

[0087] 이하 본 발명을 실시예, 비교예 및 실험예를 바탕으로 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예, 비교예 및 실험예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하는 것일 뿐, 이하의 설명에 의하여 본 발명이 청구하고자 하는 권리범위가 한정되어 해석되는 것을 의도하는 것은 아니다.

[0089] <소재>

[0090] Sn 파우더(99.8%, ~325 메쉬): Akros Organics에서 구입.

[0091] Se 파우더(99.999%, ~200 메쉬): Alfa Aesar에서 구입.

[0092] 실버설파이트(99.9%), 에탄디티올($\geq 98\%$), 에탄티올(97%), 에틸렌디아민($\geq 99.5\%$), 및 아세트나이트릴($>99.8\%$): Sigma Aldrich Chemical Co에서 구입

[0094] < $Ag_xSn_{1-x}Se$ 용액 합성>

[0095] $Ag_xSn_{1-x}Se$ 용액은 선풍성된 SnSe 용액과 Ag_2Se 용액을 원하는 비율로 혼합하여 합성되었다. 각 용액은 각각 잘 알려진 Alkhest 용매법에 의하여 합성되었다. SnSe 용액을 합성하기 위하여, 1.8 ml의 에틸렌디아민과 0.18 ml의 에탄디티올이 90 mg의 Sn 파우더와 60 mg의 Se 파우더 혼합물에 도입되었다. 50 °C에서 1 시간동안 교반 후, 파우더는 완전히 분산되어 투명한 노란색 용액이 되었다. 추가적인 정제는 합성된 SnSe 용액으로부터 불순물을 제거하기 위하여 수행되었다. 반응매:용매의 부피비를 25:1로 하여, 아세트나이트릴 반응매를 SnSe 용액에 도입하였다. 혼합물은 5 분간 7,500 rpm으로 원심분리하여 침전물을 추출하였고, 이는 에틸렌디아민에 분산되어 밝은 노란색 용액을 형성하였다. Ag_2Se 용액을 합성하기 위하여, Ag_2S 파우더 15.6 mg과 Se 파우더 10.0 mg은 각각 0.9 ml의 에틸렌디아민과 0.09 ml의 에탄티올에 도입되었고, Ag_2S 용액과 Se 용액은 1:4의 부피비로 혼합되었다. 용액의 농도는 에틸렌디아민과 에탄티올을 추가함에 의하여 조절되었다. 마지막으로, SnSe 용액과 Ag_2Se 용액은 원하는 비율로 혼합되어 스핀코팅을 하기 위한 $Ag_xSn_{1-x}Se$ 전구체 용액이 합성되었다. 전구체 용액은 x가 0, 0.005, 0.01, 0.02가 되도록 합성되었다. 상기 모든 공정은 상온에서 N_2 가스가 충전된 글로브 박스 내에서 수행되었다.

[0097] <열전 박막의 제조>

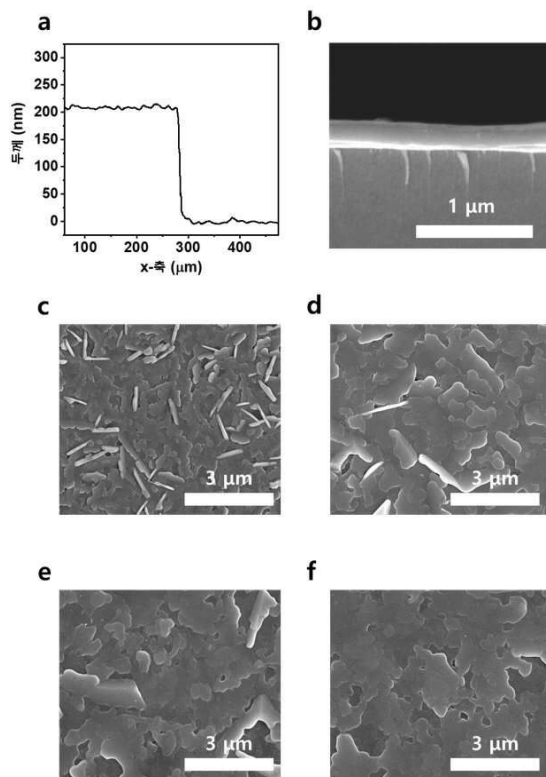
- [0098] 유리 기판은 아세톤, 메탄올, 및 이소프로판올로 세척되었고, 기판 표면에 친수성기를 도입하기 위하여 O_2 플라즈마 처리를 하였다. 상기 합성된 전구체 용액 40 μ l를 친수성기가 도입된 기판에 도입하고, 40 s 동안 2000 rpm으로 스핀코팅하였다. 코팅된 층은 80 $^{\circ}$ C에서 5 분간 건조하여 임의의 잔여 용매를 제거하였고, 핫플레이트 상에서 500 $^{\circ}$ C에서 1 분간 열처리하였다. 열처리 후, 상온으로 냉각시키고, 상기 스핀코팅 공정, 건조, 열처리 및 냉각 공정을 수회 반복하였다. 모든 공정은 상온인 N_2 가스로 충전된 글로브 박스 내에서 수행되었다.
- [0100] <열전 박막의 표면 특성 확인>
- [0101] 상기 제조된 열전 박막의 표면 특성은 주사전자현미경 (SEM, Scanning Electron Microscope) 및 간섭산란현미경 (Interferometric Scattering Microscope)를 이용하여 확인하였고 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에 따르면 주사전자현미경 이미지를 통해 모든 열전박막이 수평 방향으로 성장했으며(도 1의 $c(x=0), d(x=0.005), e(x=0.01), f(x=0.02)$), 간섭산란현미경 이미지를 통해 약 200 nm의 균일한 두께를 갖는 것을 확인할 수 있다(도 1의 a,b). 또한 X선 회절 패턴 분석을 통해, 제조된 열전 박막은 불순물 없이 완전한 SnSe의 결정 구조를 가지고 있을 뿐 아니라 ($h00$) 결정 방향으로 강하게 배향되었다는 사실 또한 확인되었다(도 2). 2D GXR드 패턴 이미지는 Ag가 열전박막에 도핑됨에 따라 SnSe 결정의 배향성이 더욱 강화된다는 것을 보여준다(도 3의 $a(x=0), b(x=0.005), c(x=0.01), d(x=0.02)$).
- [0103] <열전 박막의 열전 특성 확인>
- [0104] 상기 제조된 열전 박막의 열전 특성을 확인하기 위해 상온에서 홀 효과 (Hall effect) 측정을 수행하여 열전 박막의 전하 캐리어 농도 (charge carrier concentration)와 이동도(mobility)를 평가하였고 그 결과를 도 4에 나타내었다. 열전 박막의 전하 캐리어 농도가 Ag의 도핑 농도가 0%에서 0.5%가 될 때 크게 상승하여, 이를 통해 Ag가 SnSe 열전 박막 내에서 p-타입 도판트(dopant)로서 역할을 수행하고 있음을 확인하였다. 열전 박막의 전하 캐리어 농도는 이 이후로 Ag의 도핑 농도가 증가하여도 크게 변화하지 않았는데, 이는 SnSe에 도핑될 수 있는 Ag의 최대치가 약 0.5%라는 것을 의미한다. 한편 열전 박막의 이동도는 Ag의 도핑 농도에 정비례하여 계속해서 상승하였는데, 열전 박막 내부의 불순물 농도가 상승하였음에도 이동도가 상승했다는 것은 SnSe에 삽입된 Ag가 SnSe의 결정 성장 과정에 관여하고, 결정의 강한 배향성에 기여하였음을 의미한다. 이는 앞서 수행된 X선 분석 결과와 일치한다.
- [0105] 이후 각 열전 박막의 전기적 물성을 확인하기 위해 온도에 따른 전기전도도와 제백(Seebeck) 계수를 측정하였으며, 전기전도도는 Ag가 도핑됨에 따라 크게 상승한 반면 제백 계수는 Ag의 도핑 농도가 0.5%를 도달한 이후로는 큰 차이가 없어 결과적으로 Ag의 농도가 2%로 가장 높은 열전 박막이 가장 우수한 전기적 물성을 기록했다.
- [0106] 열전 박막의 열전도도를 측정하기 위해 박막을 기판에서 박리하는 공정을 수행하였으며, 박리된 열전 박막을 열전도도 측정용 MTMP (Microfabricated Thermoelectric measurement platform) 기판으로 전사하여 측정을 수행하였다. 열전도도는 Ag의 도핑 농도가 상승함에 따라 미세하게 상승했다.
- [0108] <패턴화된 열전 박막의 제조 및 전력 측정>
- [0109] 상기 제조된 열전 박막 상에 AZ4620 포토레지스트가 스핀코팅되었고, 그 후, 공지의 포토리소그래피 공정을 통하여 열전 박막에 패턴을 형성하였다. 현상 후, 노광된 박막은 반응성 이온 에칭(RIE)를 통하여 Cl_2/Ar 하에서 에칭되었다. 잔여 포토레지스트는 아세톤을 이용하여 제거하였다. 이를 통하여 서로 물리적으로 분리된 패턴으로 이루어진 열전 박막이 형성되었다. Ag 전극이 상기 패턴화된 박막에 열증착되어, 각 패턴들을 전기적으로 연결하여, 최종 열전 박막을 제조하였다. 제조된 열전 박막에 대하여, 열원으로 세라믹 히터(70 mm X 15 mm)를 사용하고, 히트싱크로 구리 플레이트를 사용하여 아웃풋 전력을 측정하였다. 온도차와 전압은 Keithley 2000 멀티미터에 연결된 T-타입 써모커플로 측정되었다.
- [0111] 상기 실험 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에 따르면, 열전 발전기에 발생한 온도차가 147.7 켈빈일 때 최대 약 0.32 V의 전압이 발생하고, 최대 약 7.0 μ W의 전력이 발생한 것을 확인할 수 있다.

[0113] <신축성 열전 박막의 제조 및 전력 측정>

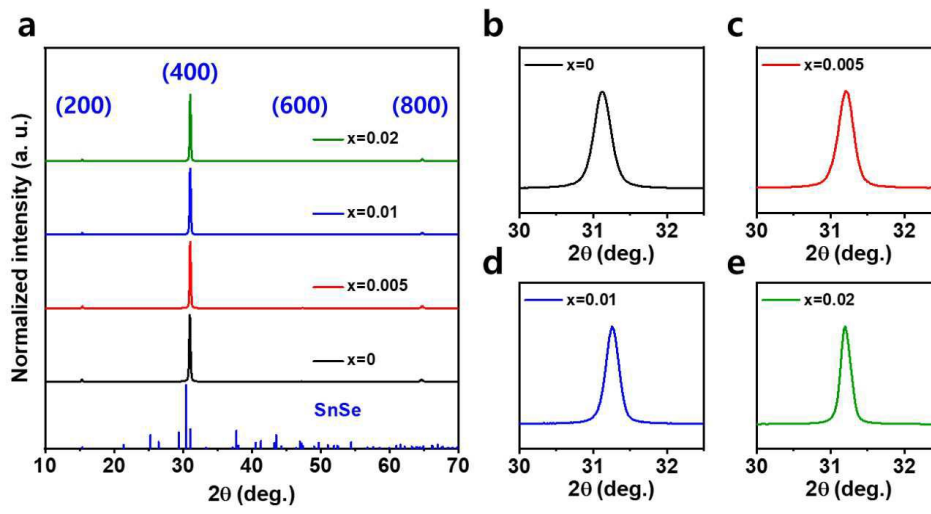
[0114] 폴리이미드 봉지층을 상기 제조된 패턴화된 열전 박막의 상면에 대하여 스핀코팅하고, 어닐링하였다. 상면에 폴리이미드 봉지층이 코팅된 열전 박막을 폴리이미드가 코팅된 수용 기관으로 전사하기 위하여, 불산계 식각액 Buffered Oxide Etchant(BOE)를 이용하여 기관을 화학적으로 식각하는 공정을 수행하였고, 기관에서 완전히 분리된 박막을 수용 기관에 전사하는 공정을 수행하였다. 이를 통하여 상면과 하면이 모두 폴리이미드 봉지층으로 봉지된 열전 박막이 기관 상에 형성되어 있는 상태를 완성하였다. 봉지된 열전 박막을 수용 기관에서 분리하기 위해 수용성 테이프를 이용하여 물리적으로 박리하는 공정을 수행하였고, 기관으로부터 분리된 봉지된 열전 박막은 선 신장되어 있는 탄성 중합체 기관에 전사되었고, 수용성 테이프를 물로 용해시켜 제거하는 공정을 수행하였다(도 6 참조). 그 후, 탄성 중합체 기관으로부터 선 신장을 위하여 가하여 지고 있었던 신장력이 제거되었다. 외부 전극 연결을 위한 전극 연결 홀은 RIE 공정을 통하여 에칭되었고, Ag 전극(100 nm)이 열증착되어 최종적으로 신축성 열전 박막을 제조하였다. 전력은 세라믹 히터(70 mm X 15 mm)를 열원으로 사용하여 측정되었고, 온도 및 전압은 Keithley 2000 멀티미터에 연결된 T-형 써모커플로 측정되었고, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7에 따르면, 최종적으로 제작된 신축성 열전 박막은 최대 30%에 달하는 신장이 가해져도 소재의 저항이 변하지 않았고, 약 5 °C 온도차가 가해졌을 때 생산되는 제백 전압 값도 변하지 않았다는 사실을 알 수 있다. 또한, 20%의 신장을 반복적으로 가하면서 박막의 내구성을 평가한 결과, 최대 200회까지 박막의 물성이 변하지 않고 유지되는 것을 확인하였다. 이는 신축성 기관 위에 전사된 박막이 높은 기계적 내구성을 지니고 있다는 것을 의미한다.

도면

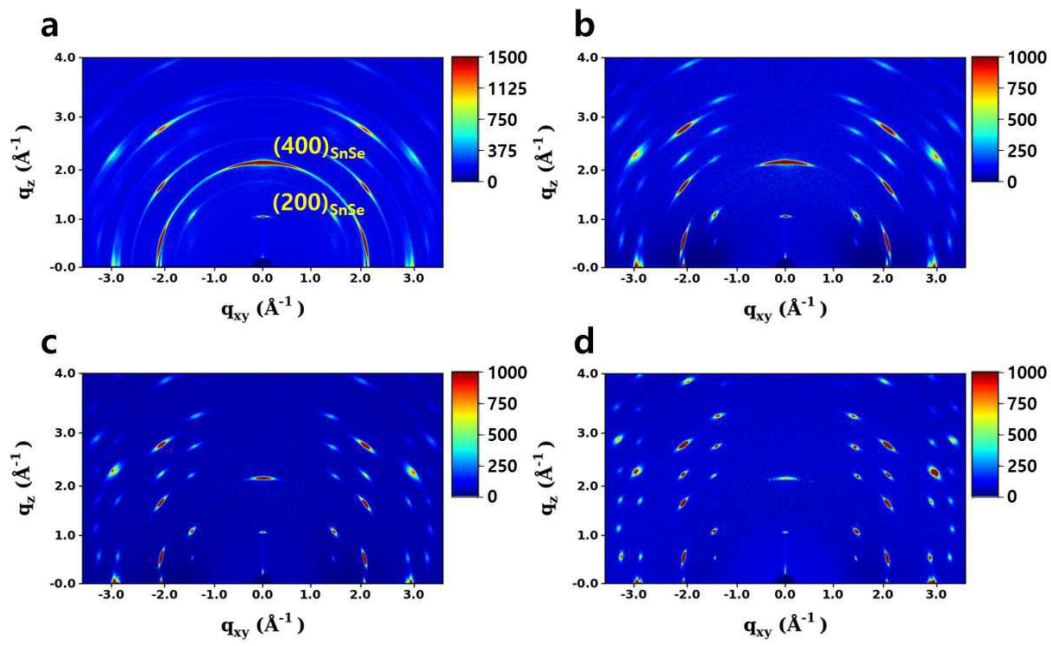
도면1



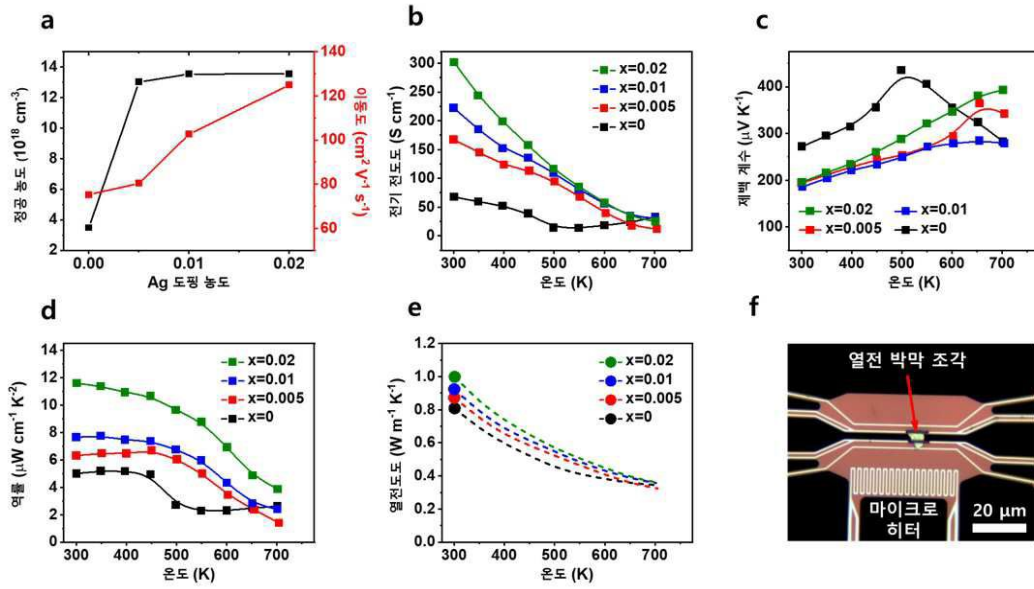
도면2



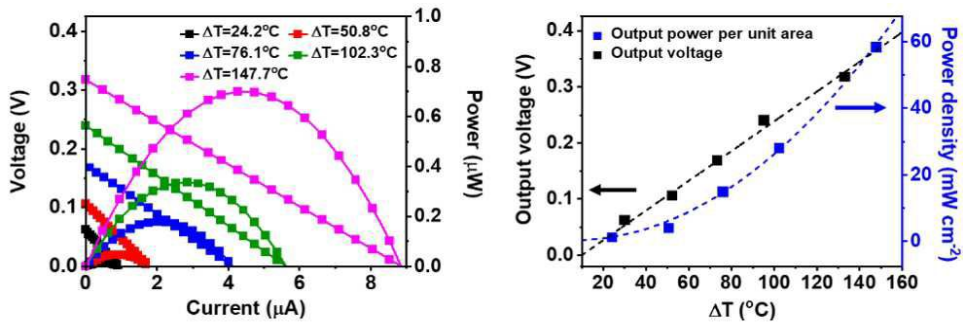
도면3



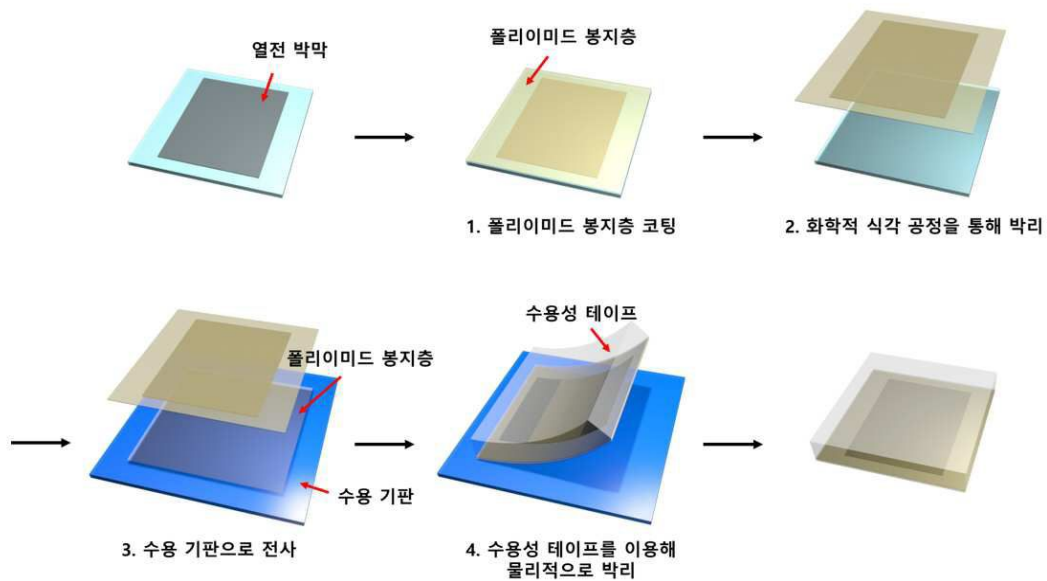
도면4



도면5



도면6



도면7

