

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 7월 5일 (05.07.2018)



(10) 국제공개번호

WO 2018/124792 A1

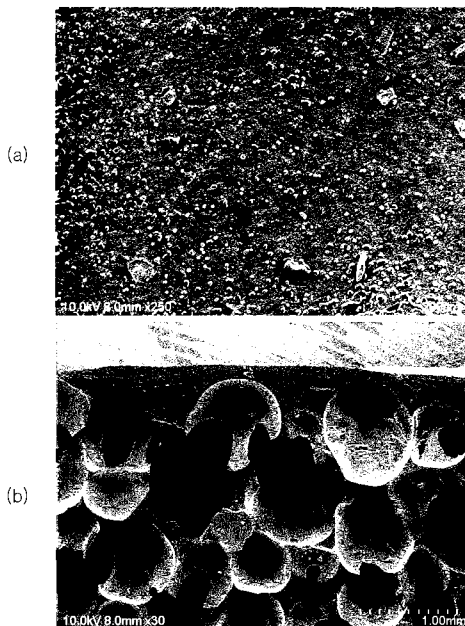
- (51) 국제특허분류: *B32B 15/04* (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01) *C08J 9/00* (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01) *C08K 5/092* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/015695
- (22) 국제출원일: 2017년 12월 28일 (28.12.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0181435 2016년 12월 28일 (28.12.2016) KR
10-2017-0005045 2017년 1월 12일 (12.01.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 테그웨이 (TEGWAY CO., LTD.) [KR/KR]; 34051 대전시 유성구 문지로 193, 에프 532호, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 이경수 (YI, Kyoung Soo); 34207 대전시 유성구 학하로 33, 102동 502호, Daejeon (KR). 임세환 (LIM, Se Hwan); 34139 대전시 유성구 농대로2번길 15, 3층, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 아이피에스 (IPS PATENT FIRM); 06656 서울시 서초구 반포대로23길 14, 5층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: COMPOSITION FOR FOAM, FLEXIBLE THERMOELECTRIC ELEMENT, DUCTILE CONDUCTIVE LAMINATE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 발포체용 조성물, 유연 열전소자, 연성 전도성 적층체 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a composition for a foam, and a flexible thermoelectric element including a foam produced therefrom, wherein the composition comprises a foam precursor material and an ortho-phthalate-based compound, and the volume ratio of the foam precursor material to the ortho-phthalate-based compound is 100:10 to 50.

(57) 요약서: 본 발명은 발포체 전구물질, 및 ortho-프탈레이트계 화합물을 포함하며, 상기 발포체 전구물질: ortho-프탈레이트계 화합물의 부피비는 100 : 10 내지 50 인 발포체용 조성물, 및 이로부터 제조된 발포체를 포함하는 유연 열전소자에 관한 것이다.



WO 2018/124792 A1

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 발포체용 조성물, 유연 열전소자, 연성 전도성 적층체 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 발포체용 조성물, 유연 열전소자, 연성 전도성 적층체 및 이의 제조방법
[2]

배경기술

- [3] 발포체(foam)는 발포 공정에 의해 제조된 스펀지 (sponge) 형태의 다공질 물질을 의미하는 것으로, 크게 연질 폴리우레탄계 발포체(flexible foam)와 경질 발포체(rigid foam)로 나눌 수 있다.
- [4] 연질 폴리우레탄계 발포체는 외형이 부드러우며, 외부의 힘에 의해 변형되어도 원래 형태로 복원되는 것으로, 주로 쿠션재(cushion) 또는 흡음재 등으로 사용된다. 경질 발포체는 외형이 딱딱하고, 외부의 힘에 의해 변형되면 원래 형태로 본원이 어려운 것으로, 주로 단열재 또는 충전재 등으로 사용된다.
- [5] 즉, 기존 단열을 위한 용도로 사용되는 적층체는 우수한 단열 효과를 위해 경질 발포체를 사용함에 따라 유연성이 떨어지고 고도의 물리적 변형이 가해질 시 적층체가 손상되는 문제가 있어, 이를 연성 전도성 소자에 응용하기에는 한계가 있었다.
- [6] 한편, 열전효과(thermoelectric effect)는 열에너지와 전기에너지가 상호작용에 의해 서로 직접 변환하는 효과로, Thomas Johann Seebeck에 의해 발견된 제백효과(Seebeck effect)와 Jean Charles Peltier에 의해 발견된 펠티어 효과(Peltier effect)를 총칭하는 것으로, 이러한 열전효과를 발현하는 소자를 열전소자(thermoelectric device)라고 한다.
- [7] 상기 열전소자는 열에너지를 전기에너지로 변환하는 제백 효과를 이용한 열전발전소자(thermoelectric power generating device), 전기에너지를 열에너지로 전환하는 펠티어 효과를 이용한 냉동소자(cooling device) 등이 있으며, 에너지 절감이라는 시대적 요구에 가장 잘 부응하는 소재이자 기술이다. 이는 자동차, 항공·우주, 반도체, 바이오, 광학, 컴퓨터, 발전, 가전제품 등 산업 현장에 광범위하게 활용되고 있으며, 열효율을 증진시키기 위한 노력이 연구소와 대학 등을 중심으로 진행되고 있다.
- [8] 일반적으로 열전소자는 알루미늄(Al_2O_3) 등의 세라믹 하부기판 위에 제2전극을 형성하고, 전극 표면에 N형 및 P형 반도체로 이루어지는 열전물질을 형성하고, N형 열전물질 및 P형 열전물질이 제1전극을 통해 직렬로 연결되는 구조로 제작되는 것이 통상적이다. 그러나 이러한 열전소자는 cascade형 또는 segment형으로, 형상 변경이 어려우며, 알루미늄(Al_2O_3) 또는 질화알루미늄(AIN) 등의 플렉서블한 특성이 없는 세라믹 기판, 혹은 부도체 박막이 코팅된 금속

- 기관을 사용함으로써 유연성이 필요한 분야로는 응용이 어려운 단점이 있다.
- [9] 또한 기관의 중량이 무거워 신체, 차량, 항공·우주 분야 등의 경량화가 요구되는 곳에는 적합하지 않으며, 벌크 형태로 P형, N형 열전물질을 1mm ~ 수십 mm 길이로 형성하여 전기적으로 직렬이 되도록 접합하여 제작되고 있으나, 상하부 기관에 의한 열손실이 크다.
- [10] 또한, 대한민국 등록특허 10-1646366호에서는 실리콘을 타공하고, 그 타공부에 P타입 펠렛과 N타입 펠렛을 삽입하여 진동에 대한 내구 특성을 높인 열전 모듈 구조를 제한한 바 있다. 그러나, 이와 같은 경우 전극 및 열전물질 사이에 실리콘이 위치함으로써 열전전도가 높아 소자 양단의 온도차를 확보하기가 어렵고 또한 열전 물질에서 실리콘 쪽으로 열손실이 발생하여 소자의 성능이 저하되는 치명적인 문제점이 있었으며, 실리콘에 홈을 구비하여 곡면부 유연성을 확보하고자 하였으나, 무기재료인 실리콘의 특성상 열전소자의 전반에 걸친 유연성은 떨어지는 단점이 있었다.
- [11] 한편, 본 출원인은 대한민국 등록특허 10-1493797호를 통해, 열전소자의 상부 및/또는 하부에 기관이 위치하지 않으며, 비 전도성의 유연성 메쉬가 열전물질 기둥 어레이를 관통하며 지지하도록 하여, 기계적 안정성과 유연성을 동시에 확보할 수 있는 열전소자를 제안한 바 있다.
- [12] 제안한 열전소자는 우수한 발전 특성과 유연성을 가지나, 기계적 안정성을 확보하기 위해 열전소자의 N형 열전물질과 P형 열전물질 사이의 공간에 충전한 고분자 재료에 의해 전극 및 열전물질 사이의 열전도도가 증가하여 열손실이 발생함으로써 열-전기 전환 효율이 다소 저하되는 문제점이 있었다.
- [13] 이에, 우수한 유연성 및 기계적 안정성을 확보하면서 열전도도를 현저하게 낮춤으로써 우수한 열-전기 전환 효율을 가지는 유연 열전소자와 단열 효과가 뛰어나고, 우수한 유연성 및 복원력을 가지면서도 금속박과 발포체 간의 접착력이 우수하여 장기간 기계적 안정성이 유지될 수 있는 연성 전도성 적층체에 대한 개발이 필요한 실정이다.
- [14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 우수한 유연성 및 기계적 안정성, 내부 구성물 간의 우수한 접착성을 가짐과 동시에, 현저히 낮은 열전도도를 가지는 중간 충전재 물질을 사용함으로써 매우 우수한 열-전기 전환 효율을 가지는 발포체용 조성물, 유연 열전소자 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [16] 또한, 본 발명은 단열 효과가 뛰어나고, 우수한 유연성 및 복원력을 가지며, 금속박 및 발포체 간의 접착력이 우수한 연성 전도성 적층체 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

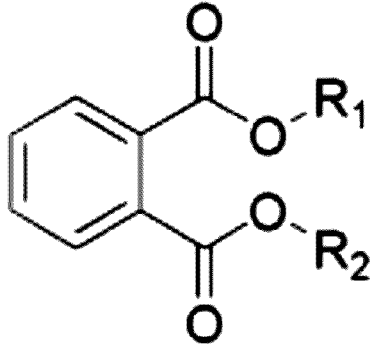
[17]

과제 해결 수단

[18] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 발포체 전구물질, 및 하기 화학식 1로 표시되는 ortho-프탈레이트계 화합물을 포함하며, 상기 발포체 전구물질: ortho-프탈레이트계 화합물의 부피비는 100 : 10 내지 50인 발포체용 조성물에 관한 것이다.

[19] [화학식 1]

[20]



[21] (상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 6 내지 30의 사이클로알킬, 탄소수 6 내지 30의 아릴, 탄소수 7 내지 30의 사이클로알킬알킬, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬에서 선택된 어느 하나이다.)

[22] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 상기 발포체용 조성물로부터 제조된 발포체를 포함하는 유연 열전소자에 관한 것이다.

[23] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 상기 발포체용 조성물을 발포시켜 발포체를 형성하는 단계를 포함하는 유연 열전소자의 제조방법에 관한 것이다.

[24] 또한, 본 발명의 또 다른 양태는 금속박, 및 상기 금속박의 일면에 형성된 연질 폴리우레탄계 발포체를 포함하는 연성 전도성 적층체에 관한 것이다.

[25] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 a) 희생기판 상에 금속박을 형성하는 단계; b) 상기 금속박 상에 연질 폴리우레탄계 발포체를 형성하는 단계; 및 c) 상기 희생기판을 제거하는 단계;를 포함하는 연성 전도성 적층체의 제조방법에 관한 것이다.

[26]

발명의 효과

[27] 본 발명의 일 예에 따른 발포체용 조성물은 유연 열전소자 내부에 충전되는 발포체를 형성하기 위한 조성물로, ortho-프탈레이트계 화합물을 적정 범위로 함유함으로써 조성물이 적정 범위의 점도를 가지도록 조절할 수 있으며, ortho-프탈레이트계 화합물을 미첨가한 경우 대비 발포체용 조성물이 발포되는 시간을 지연시킴으로써 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용

- 조성물이 충전되기 전에 발포가 시작되는 문제점을 해결할 수 있다는 장점이 있다.
- [28] 이에 따라, 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용 조성물이 용이하게 충전될 수 있을 뿐만 아니라 빈 공간에 발포체용 조성물이 빈틈없이 주입됨으로써, 발포체 형성 후 전극과 발포체, 열전물질과 발포체 간 미접착되는 부분없이 접착되어 접착력을 향상시킬 수 있다.
- [29] 또한, 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 채워지는 조성물 중 발포체 전구물질의 첨가량이 적정 범위로 조절됨으로써, 조성물이 발포체로 발포됨에 따른 부피 변화가 적정 수준으로 조절되어 열전소자가 손상되는 것을 방지할 수 있다.
- [30] 아울러, 방향족기를 가지는 폴리우레탄 전구물질을 사용할 시, 화학식 1로 표시되는 ortho-프탈레이트계 화합물이 폴리우레탄 전구물질의 방향족기와 상호작용함으로써, 폴리우레탄 전구물질과 쉽게 상분리되거나, 마이그레이션(migration) 되지 않아 조성물의 안정성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.
- [31] 또한, 유연 열전소자의 경우, 그 내부가 발포체로 충전됨에 따라 발포체와 전극, 발포체와 열전물질 간의 접착력이 우수하여, 접착력 향상을 위해 전극 또는 열전물질에 필수적으로 첨가되었던 유리프릿(glass frit)을 배제할 수 있다는 장점을 가진다. 이처럼 전기전도도가 낮은 유리프릿을 배제할 수 있음에 따라, 열전소자의 열전발전 효율을 더욱 향상시킬 수 있으며, 아울러, 페이스트를 사용하지 않고 전극 또는 열전물질을 형성할 수 있음으로 인해 열전소자의 제조 공정이 매우 간소화될 수 있다.
- [32] 특히, 발포체로 폴리우레탄 발포체를 사용함에 따라, 발포체와 전극, 발포체와 열전물질 간의 접착력을 크게 향상시키면서도 우수한 유연성 및 기계적 안정성을 확보할 수 있으며, 충전물질이 공기의 열전도도에 근접하는 수준인 0.05 W/m.K 이하의 현저하게 낮은 열전도도를 가질 수 있다.
- [33] 또한, 열전물질 기둥 어레이의 빈 공간을 충전하는 충전물질로 발포체를 사용함으로써 현저히 낮은 열전도도를 가질 수 있으며, 이에 의해 열전소자의 온도구배가 크게 향상되어 열전발전의 효율이 크게 향상될 수 있다.
- [34] 나아가, 발포 구조에 의해 열전소자의 경량화가 가능하며, 유연성이 우수할 뿐만 아니라 우수한 탄성 특성으로 인하여 외부에서 인가되는 물리적 충격을 흡수할 수 있어, 열전소자가 물리적 충격에 의해 손상되는 것을 방지하여 우수한 기계적 안정성을 확보할 수 있다.
- [35] 본 발명의 다른 예에 따른 연성 전도성 적층체는 연질 폴리우레탄계 발포체를 포함함에 따라 우수한 단열 효과를 가질 수 있다.
- [36] 또한, 한계 곡률반경이 5 mm 이하로 매우 작아 매우 우수한 유연성을 가질 수 있으며, 고도의 물리적 변형이 반복적으로 인가되어도 그 복원력이 매우 우수하여 적층체의 형태가 달라지는 것을 방지할 수 있다.

- [37] 아울러, 금속박 및 연질 폴리우레탄계 발포체 간의 접착력이 우수하여, 금속박과 연질 폴리우레탄계 발포체가 쉽게 분리되지 않아 장기간 그 형태가 안정적으로 유지될 수 있다.
- [38] 이에 따라, 연성 전도성 발포체를 연성 전도성 소자에 응용할 경우, 고도의 물리적 변형이 반복적으로 인가되는 환경에서도 소자의 기계적 안정성이 유지될 수 있으며, 그에 따라 소자가 장기간 안정적으로 동작할 수 있도록 하여 소자의 신뢰성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

[39]

도면의 간단한 설명

- [40] 도 1은 전극 내지는 금속박과 접촉되는 폴리우레탄 발포체의 외부 일면과 폴리우레탄 발포체의 내부 단면을 도시도이다.
- [41] 도 2는 본 발명의 일 예에 따른 유연 열전소자의 단면을 나타낸 도시도이다.
- [42] 도 3은 본 발명의 일 예에 따른 발포체의 공극 구조를 도시한 도시도이다.
- [43] 도 4는 실시예 1 및 비교예 7에 따라 제조된 유연 열전소자의 실사진이다.
- [44] 도 5는 실시예 1 및 비교예 7에 따라 제조된 유연 열전소자의 곡률반경에 따른 소자의 내부저항 변화율(%)을 측정한 그래프이다.
- [45] 도 6은 본 발명의 일 예에 따른 유연 열전소자 제작방법의 개략적인 순서도이다.
- [46] 도 7은 본 발명의 일 예에 따른 연성 전도성 적층체의 단면을 나타낸 도시도이다.
- [47] 도 8은 본 발명의 다른 일 예에 따른 연성 전도성 적층체의 단면을 나타낸 도시도이다.

[48]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [49] 이하에서는 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대하여 상세히 설명한다.
- [50] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [51] 이때, 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.

[52]

- [53] 이하에서는 도 1 내지 도 6을 참조하여 본 발명의 발포체용 조성물 및 이로부터

제조되는 발포체를 포함하는 유연 열전소자에 대하여 상세히 설명한다.

[54] 이하의 설명에서 특별히 명시하지 않는 한, 명세서 내에 기재된 ‘조성물’은 발포체용 조성물을 의미하며, 발포체용 조성물은 발포체로 발포되기 전 발포체의 형성을 위한 조성물일 수 있다. 또한, ‘열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간’은 발포체용 조성물이 주입되기 전의 소자 내부의 빈 공간을 의미하는 것일 수 있다.

[55]

[56] 본 출원인은 대한민국 등록특허 10-1493797호를 통해, 열전소자의 상부 및/또는 하부에 기판이 위치하지 않으며, 비 전도성의 유연성 메쉬가 열전물질 기둥 어레이를 관통하며 지지하도록 하여, 기계적 안정성과 유연성을 동시에 확보할 수 있는 열전소자를 제안한 바 있다.

[57] 제안한 열전소자는 우수한 발진 특성과 유연성을 가지나, 기계적 안정성을 확보하기 위해 열전소자의 N형 열전물질과 P형 열전물질 사이의 공간에 충전된 고분자 재료에 의해 전극 및 열전물질 사이의 열전도도가 증가하여 열손실이 발생함으로써 열-전기 전환 효율이 다소 저하되는 문제점이 있었다.

[58] 이러한 한계를 극복하기 위하여, 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간을 채우는 충전물질에 있어, 열전도도가 현저히 낮으면서도 전극 및 열전물질과의 접착력이 우수하며, 우수한 유연성을 가질 수 있는 물질에 대하여 장기간 연구를 거듭한 끝에, 충전물질로 발포체를 사용할 경우, 낮은 열전도도, 우수한 접착력 및 유연성, 그리고 높은 기계적 안정성 모두를 확보할 수 있음을 발견하였다.

[59] 특히, 발포체를 제조하기 위한 조성물에 특정 구조를 가지는 ortho-프탈레이트계 화합물을 적정 범위로 첨가할 경우, 조성물의 점도가 현저하게 낮아져 전극과 열전물질 기둥 어레이의 빈 공간에 조성물의 주입이 매우 용이해질 뿐만 아니라, ortho-프탈레이트계 화합물을 미첨가한 경우 대비 발포체용 조성물이 발포되는 시간을 지연시킴으로써 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용 조성물이 충전되기 전에 발포가 시작되는 문제점을 해결할 수 있으며, 발포체와 전극 간의 접착력을 더욱 향상시킬 수 있고, 발포 공정에 의한 열전소자의 손상을 방지할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[60]

[61] 먼저, 본 발명에 따른 유연 열전소자에 대하여 설명한다.

[62] 본 발명에 따른 유연 열전소자는 발포체용 조성물로부터 제조된 발포체를 포함하는 것으로, 즉, 본 발명에 따른 유연 열전소자는 발포체용 조성물을 발포하여 형성된 발포체를 포함하는 것일 수 있다.

[63] 상세하게, 서로 이격 배열된, 하나 이상의 N형 열전물질 및 P형 열전물질을 포함하는 열전물질 기둥 어레이; 상기 열전물질 기둥 어레이의 열전물질을 전기적으로 연결하는 전극; 및 적어도 상기 열전물질 기둥 어레이의 빈 공간을 충전하는 발포체;를 포함하는 것일 수 있다.

- [64] 상기 발포체는 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간을 충전하는 충전물질로, 열전소자의 특성상 열원과 직접적으로 맞닿는 전극과 그에 대향하는 형성된 전극(가령 예를 들어, 제1전극이 열원과 맞닿는 전극이라면, 대향하는 전극은 제2전극) 간의 온도구배가 큰 것이 바람직함에 따라, 발포체는 낮은 열전도도를 가진 물질인 것이 좋다. 즉, 발포체는 유연성을 가짐과 동시에 낮은 열전도도를 가진 물질인 것이 바람직하며, 전극과 접촉되어 충분한 기계적, 물리적 강도를 담보할 수 물질인 것이 바람직하다.
- [65]
- [66] 보다 상세하게, 본 발명의 일 예에 따른 발포체는 열전도도가 낮은 공기, 이산화탄소, 질소, 아르곤, 크립톤, 제논 및 암모니아 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 기체가 함유된 다수의 미세다공이 형성되어 있는 유연성 고분자 발포체일 수 있다. 공기, 이산화탄소, 질소, 아르곤, 크립톤, 제논 및 암모니아 등의 기체는 열전도도가 매우 낮은 대표적인 물질로, 이와 같은 기체를 함유하고 있는 발포체를 충전물질로 사용할 경우, 충전물질은 매우 낮은 열전도도를 가질 수 있으며, 열전소자의 온도구배를 크게 향상시켜, 열전발전의 효율이 크게 향상될 수 있다. 나아가, 발포 구조에 의해 열전소자의 경량화가 가능하며, 유연성이 우수할 뿐만 아니라 탄성이 좋고 외부에서 인가되는 물리적 충격을 흡수할 수 있어, 열전소자가 물리적 충격에 의해 손상되는 것을 방지하여 우수한 기계적 안정성을 확보할 수 있다.
- [67] 상세하게, 상기 발포체는 고분자 발포체일 수 있다. 보다 상세하게, 유연성 및 신축성을 가진 스폰지 형태의 유연 고분자 발포체일 수 있다. 이에 따라, 현저히 낮은 열전도도 및 우수한 유연성을 가짐과 동시에, 소자에 물리적 변형이 반복적으로 인가되는 외력이 작용하여도 발포체가 외력을 일부 흡수할 수 있으며, 이에 따라 충전물질, 전극 및 열전물질의 손상을 억제하여 유연 열전소자가 장기간 안정적으로 동작하도록 할 수 있다.
- [68] 본 발명의 일 예에 있어, 발포체는 유연성을 가지면서도, 낮은 열전도도를 가지는 고분자 발포체라면 특별히 한정하진 않으나, 구체적으로 예를 들면, 발포체는 열전물질 대비 20% 이하의 열전도도를 가진 것일 수 있으며, 바람직하게는 열전물질 열전도도의 0.1 내지 10%의 열전도도를 가진 것을 사용하는 것이 효과적으로 열전달을 차단하여 열안정성을 확보함에 있어 바람직할 수 있다.
- [69] 보다 상세하게, 본 발명에 따른 발포체는 열전도도가 0.1 W/m.K 이하일 수 있으며, 보다 좋게는 0.08 W/m.K 이하일 수 있으며, 더욱 좋게는 공기의 열전도도에 근접하는 수준인 0.05 W/m.K 이하일 수 있다. 이와 같이 매우 낮은 열전도도를 가짐에 따라 효과적으로 열전달을 차단하여 열안정성을 확보할 수 있다. 이때, 열전도도의 하한은 특별히 한정하지 않으나, 발포체에 함유된 기체의 열전도도를 하한으로 생각할 수 있다.
- [70] 이때, 발포체는 발포체용 조성물을 통상적인 발포 방법을 통해 발포하여

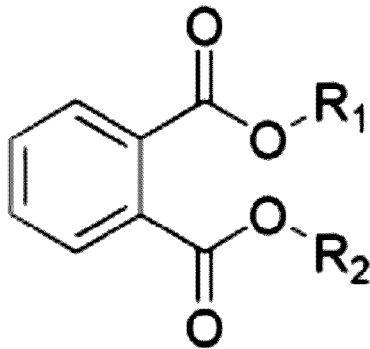
형성된 것일 수 있으며, 본 발명에서 발포체에 요구하는 물성을 만족시킬 수 있는 발포 방법이라면 기존 공지된 어떤 방법을 사용하여도 무방하다.

[71]

[72] 상세하게, 본 발명의 일 예에 따른 발포체용 조성물은 유연 열전소자 내부에 충전되는 발포체를 형성하기 위한 조성물로, 발포체 전구물질, 및 하기 화학식 1로 표시되는 *ortho*-프탈레이트계 화합물을 포함하며, 상기 발포체 전구물질: *ortho*-프탈레이트계 화합물의 부피비는 100 : 10 내지 50인 것일 수 있다.

[73] [화학식 1]

[74]



[75] (상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 6 내지 30의 사이클로알킬, 탄소수 6 내지 30의 아릴, 탄소수 7 내지 30의 사이클로알킬알킬, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬에서 선택된 어느 하나이다.)

[76]

[77] 이처럼, 화학식 1을 만족하는 *ortho*-프탈레이트계 화합물을 적정 범위로 함유함으로써 조성물이 적정 범위의 점도를 가지도록 조절할 수 있으며, *ortho*-프탈레이트계 화합물을 미첨가한 경우 대비 발포체용 조성물이 발포되는 시간을 지연시킴으로써 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용 조성물이 충전되기 전에 발포가 시작되는 문제점을 해결할 수 있다는 장점이 있다. 이에 따라, 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용 조성물이 용이하게 충전될 수 있을 뿐만 아니라 상기 빈 공간에 발포체용 조성물이 빈틈없이 주입됨으로써, 발포체 형성 후 전극과 발포체, 열전물질과 발포체 간 미접촉되는 부분없이 접촉되어 접착력을 향상시킬 수 있다.

[78] 또한, 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 채워지는 조성물 중 발포체 전구물질의 첨가량이 적정 범위로 조절됨으로써, 조성물이 발포체로 발포됨에 따른 부피 변화가 적정 수준으로 조절되어 열전소자가 손상되는 것을 방지할 수 있다.

[79] 아울러, 방향족기를 가지는 폴리우레탄 전구물질을 사용할 시, 화학식 1로 표시되는 *ortho*-프탈레이트계 화합물이 폴리우레탄 전구물질의 방향족기와 상호

작용함으로써, 폴리우레탄 전구물질과 쉽게 상분리 되거나, 마이그레이션(migration) 되지 않아 조성물의 안정성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다. 반면, 방향족기가 없는 지방족 또는 지환족 화합물만을 첨가할 경우, 발포체 전구물질과 지방족 또는 지환족 화합물이 상분리 되거나 마이그레이션 현상이 발생할 수 있어 문제가 될 수 있다.

- [80] 뿐만 아니라, 발포체를 형성하기 위한 중합체 또는 예비중합체, 및 발포제와 화학적으로 반응할 수 있는 관능기를 가지고 있지 않음에 따라, 중합체와 발포체 간의 발포 반응 또는 예비중합체 간의 중합 반응에는 전혀 참여하지 않음으로써, 발포체의 고유 물성을 저하시키지 않을 수 있다. 일 구체예로, 발포체가 폴리우레탄계 발포체인 경우, 통상적으로 점도 조절을 위해 첨가되는 폴리에틸렌 글리콜 등은 디이소아네이트 화합물과 반응함에 따라 폴리에틸렌 글리콜이 폴리우레탄 수지의 주쇄에 위치하게 되어 폴리우레탄 수지의 고유 물성에 영향을 끼칠 수밖에 없다. 그러나, 본원발명은 점도를 조절하기 위한 첨가제로 화학식 1을 만족하는 ortho-프탈레이트계 화합물을 사용함으로써 우레탄 중합 반응 시 디이소시아네이트 화합물과의 반응을 방지할 수 있으며, 이에 따라 폴리우레탄 수지의 연성 등의 고유 물성을 온전히 유지할 수 있다는 장점이 있다.
- [81] 바람직하게, 본 발명의 일 예에 따른 화학식 1로 표시되는 ortho-프탈레이트계 화합물에 있어, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 6 내지 20의 사이클로알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 사이클로알킬알킬 및 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [82] 더욱 바람직하게, 본 발명의 일 예에 따른 화학식 1로 표시되는 ortho-프탈레이트계 화합물에 있어, R_1 은 탄소수 1 내지 10의 알킬일 수 있으며, R_2 는 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있다. 이와 같은 ortho-프탈레이트계 화합물을 사용함으로써 발포체 전구물질과 ortho-프탈레이트계 화합물 간의 상분리 현상을 더욱 효과적으로 방지할 수 있다.
- [83] 한편, 앞서 언급한 바와 같이, 화학식 1로 표시되는 ortho-프탈레이트계 화합물은 발포체용 조성물의 점도를 조절하고, 발포 시간을 지연시키기 위해 첨가되는 것으로, 발포체 전구물질: ortho-프탈레이트계 화합물의 부피비가 100 : 10 내지 50으로 혼합될 시 조성물이 적정 범위의 점도를 가질 수 있으며, 발포 시간을 충분히 지연시킬 수 있어, 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 조성물이 용이하게 주입되도록 할 수 있다. 바람직하게, 발포체 전구물질: ortho-프탈레이트계 화합물의 부피비는 100 : 15 내지 45일 수 있으며, 보다 바람직하게 100 : 20 내지 40일 수 있으며, 더욱 바람직하게 100 : 25 내지 40일 수 있다. 상기 범위에서 조성물이 적정 범위의 점도를 가질 수 있으며, ortho-프탈레이트계 화합물을 미첨가한 경우 대비 발포체용 조성물이 발포되는 시간을 충분히 지연시킬 수 있어, 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에

발포체용 조성물이 완전히 충전된 후 발포가 일어나도록 할 수 있다. 또한, 조성물이 발포체로 발포됨에 따른 부피 변화가 적정 수준으로 조절되어 열전소자가 손상되는 것을 방지할 수 있다. 반면, 발포체 전구물질 대비 ortho-프탈레이트계 화합물의 혼합비가 너무 작을 경우, 발포체용 조성물이 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 제대로 충전되지 않은 상태에서 발포가 일어날 수 있으며, 발포체 전구물질 대비 ortho-프탈레이트계 화합물의 혼합비가 너무 클 경우, 발포 후 발포체의 기계적 물성 및 접착력이 저하될 수 있다.

- [84] 보다 상세하게, 화학식 1로 표시되는 ortho-프탈레이트계 화합물을 첨가함에 따른 점도는 구체적인 일 예로, 800 cps 이하일 수 있다. 점도가 800 cps 초과일 경우, 조성물이 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 쉽게 주입되지 않아 상기 빈 공간이 완전히 충전되지 않을 수 있다. 이와 같은 경우, 발포 공정 후 발포체와 전극 또는 발포체와 열전물질 간 접착되는 면적이 줄어들어 접착력이 저하될 수 있다. 구체적으로는 조성물의 점도는 100 내지 800 cps일 수 있으며, 보다 좋게는 100 내지 650 cps, 더욱 좋게는 250 내지 550 cps일 수 있다. 이때, 발포체용 조성물의 점도는 하기의 점도 계산식을 통해 계산된 값일 수 있다. 발포체용 조성물은 예비중합체, 가교제, 발포제 등을 포함하고 있음에 따라, 조성물 제조 후 수분 내에 중합 및 발포 공정이 시작될 수 있으므로, 각 성분을 혼합하기 전, 각 성분의 점도를 측정 후 점도 계산식을 통해 점도를 계산하거나, 데이터 시트(data sheet) 등을 통해 주어진 점도 정보를 점도 계산식에 대입하여 점도를 계산할 수 있다.

[85] [점도 계산식]

$$[86] \quad \log z = A \log x + B \log y$$

[87] 상세하게, 제1용액 및 제2용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조할 시, z는 혼합 용액의 점도(cps)이며, x는 제1용액의 점도(cps), y는 제2용액의 점도(cps)이고, A는 제1용액의 혼합 비율, B는 제2용액의 혼합 비율로, A+B=1이다.

- [88] 또한, 화학식 1로 표시되는 ortho-프탈레이트계 화합물을 첨가함에 따른 발포 지연 시간은 특별히 한정하진 않으나, 60초 이상일 수 있다. 즉, 조성물 제조 후 60초 후 발포체용 조성물이 발포될 수 있으며, 보다 좋게는 90초 이상, 바람직하게는 120초 내지 300초 후 발포체용 조성물이 발포될 수 있다. 반면, ortho-프탈레이트계 화합물을 미첨가할 경우, 조성물 제조 후 약 40초 후 발포가 일어남에 따라, 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용 조성물을 매우 빠르게 충전해야하는 어려움이 있다.

[89]

[90] 한편, 본 발명의 일 예에 따른 발포체 전구물질은 실질적으로 발포체를 형성하기 위한 물질로, 발포체 전구물질을 포함하는 조성물을 발포 가공하여 발포체를 형성할 수 있다.

[91] 본 발명의 일 예에 있어, 발포체 전구물질은 발포 후 유연성 및 낮은 열전도도를 가진 발포체를 형성할 수 있는 물질이라면 특별히 그 종류를 한정하지 않으나,

계획된 발포체의 요구 물성을 만족시킬 수 있는 물질을 사용함이 바람직하다. 구체적으로, 발포체 전구물질은 발포체의 유연성, 물리적 강도, 발포 정도, 기공도 등을 고려하여 선정될 수 있다.

- [92] 이와 같은 발포체를 형성하기 위한, 발포체 전구물질은 중합체 또는 예비중합체(prepolymer), 및 발포제 등을 포함하는 것일 수 있다.
- [93] 즉, 발포체는 중합체 또는 예비중합체를 발포시켜 형성된 것일 수 있다. 예비중합체는 경화 가능 관능기(경화기)를 함유하고 있는 비교적 중합도가 낮은 화합물로서, 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 충전되어 경화 및 발포되기 전의 예비중합체 또는 단량체를 의미하는 것일 수 있으며, 이와 같은 예비중합체의 경화기를 일부 또는 전부 경화시켜 유연 열전소자의 내부에 충전되는 충전물질을 형성할 수 있다. 즉, 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 충전되어 경화되기 전 상태의 화합물을 예비중합체라 칭하며, 이를 경화 및 발포시킨 것을 충전물질 또는 발포체라 칭할 수 있다. 또한, 중합체를 사용하여 발포체를 형성하는 경우, 중합체는 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 충전되어 발포되기 전의 상태를 의미하며, 중합체는 예비중합체를 중합하여 형성된 것일 수 있다.
- [94] 상세하게, 본 발명의 일 예에 있어, 발포체용 조성물로부터 제조된 발포체는 유연성을 가지면서도, 낮은 열전도도를 가지는 고분자 발포체라면 특별히 한정하진 않으나, 비 한정적인 일 구체예로, 발포체용 조성물로부터 제조된 발포체는 폴리우레탄계 발포체(polyurethane-based foam), 실리콘계 발포체(silicone-based foam) 또는 폴리올레핀계 발포체(polyolefin-based foam) 등일 수 있다.
- [95] 도 1은 전극 내지는 금속박과 접촉되는 폴리우레탄 발포체의 외부 일면과 폴리우레탄 발포체의 내부 단면을 도시도이다. 도 1을 살펴보면, 도 1의 상측 사진에서 전극과 접촉된 폴리우레탄 발포체의 외부 일면에 치밀(dense)한 폴리우레탄막이 형성됨을 알 수 있으며, 도 1의 하측 사진에서 폴리우레탄 발포체의 내부에 폴리우레탄이 발포되어 공극 구조를 가짐을 알 수 있다. 여기서, 발포체의 공극 구조의 예로는 도 3에 도시된 바와 같이 일 예로 벌집 구조 형상일 수 있다. 도 3은 본 발명의 일 예에 따른 발포체의 공극 구조를 도시한 도시도이다.
- [96]
- [97] 이를 열전소자의 충전물질로 사용함으로써 상하 전극 사이의 열전달을 효과적으로 차단하고 열전물질로부터의 열손실을 최소화함으로써 열전소자의 열전효율을 향상시킬 수 있으며, 유연성 및 탄력성이 우수하고, 온도에 따른 물성 변화가 작고, 넓은 온도 범위에서 유연성이 유지되어 잦은 물리적 변형에도 쉽게 손상되지 않아 열전소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [98]
- [99] 구체적으로, 상기 폴리우레탄계 발포체는 우레탄계 발포체 전구물질로부터

제조된 것일 수 있으며, 우레탄계 발포체 전구물질은 촉매 존재 하에서 이소시아네이트기(-NCO)와 하이드록시기(-OH)의 부가 축합반응에 의해 중합체가 형성되는 제1형태와 불포화기를 함유하는 우레탄계 예비중합체가 가교제와의 부가 반응에 의해 중합체가 되는 제2형태로 나뉠 수 있다.

[100]

[101] 보다 구체적으로, 상기 제1형태는 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트계 화합물과 2개 이상의 하이드록시기를 함유하는 폴리올계 화합물의 반응에 의해 중합체가 형성될 수 있다.

[102] 일 구체예로, 폴리이소시아네이트계 화합물은 방향족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트 및 지환족 폴리이소시아네이트 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 방향족 폴리이소시아네이트는 1,3-페닐렌다이소시아네이트, 1,4-페닐렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트(TDI), 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트(MDI), 2,4-디페닐메탄다이소시아네이트, 4,4'-다이소시아나토비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-다이소시아나토비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-다이소시아나토디페닐메탄, 1,5-나프틸렌다이소시아네이트, 4,4',4"-트리페닐메탄트리이소시아네이트, m-이소시아나토페닐술폰이소시아네이트 및 p-이소시아나토페닐술폰이소시아네이트 등을 포함하며, 지방족 폴리이소시아네이트는 에틸렌다이소시아네이트, 테트라메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트(HDI), 도데카메틸렌다이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트리이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 리신다이소시아네이트, 2,6-다이소시아나토메틸카프로에이트, 비스(2-이소시아나토에틸)푸마레이트, 비스(2-이소시아나토에틸)카르보네이트 및 2-이소시아나토에틸-2,6-다이소시아나토헥사노에이트 등을 포함하고, 지환족 폴리이소시아네이트는 이소포론 다이소시아네이트(IPDI), 4,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트(수소 첨가 MDI), 시클로헥실렌다이소시아네이트, 메틸시클로헥실렌다이소시아네이트(수소 첨가 TDI), 비스(2-이소시아나토에틸)-4-디클로헥센-1,2-디카르복실레이트, 2,5-노르보르난다이소시아네이트 및 2,6-노르보르난다이소시아네이트 등을 포함할 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[103] 상기 폴리올계 화합물은 유연성이 우수한 연질 폴리우레탄계 발포체를 형성할 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 상세하게, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올 및 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 폴리에스테르 폴리올은 비 한정적인 일 구체예로, 폴리에틸렌아디페이트, 폴리부틸렌아디페이트, 폴리(1,6-헥사아디페이트), 폴리디에틸렌아디페이트

또는 폴리(e-카프로락톤) 동일 수 있으며, 폴리에테르 폴리올은 비 한정적인 일 구체예로, 폴리에틸렌글리콜, 폴리디에틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리에틸렌프로필렌글리콜 동일 수 있으나, 이에 한정되진 않는다.

바람직하게는, 발포체의 유연성을 더욱 향상시키는 측면에서 유연한 구조로 되어 있는 폴리에테르 폴리올을 사용하는 것이 좋다. 이때, 촉매는 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하진 않으나, 아민계 촉매를 사용할 수 있으며, 비 한정적인 일 구체예로, 디메틸사이클로헥실아민(DMCHM), 테트라메틸렌디아민(TMHDA), 펜타메틸렌디아민(PMEDETA) 또는 테트라에틸렌디아민(TEDA) 등을 사용할 수 있다. 폴리올의 분자량은 연질 폴리우레탄을 형성할 수 있는 것이라면 특별히 한정되진 않으나, 예를 들면, 500 내지 20,000 g/mol의 수평균분자량을 가진 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 폴리올은 800 내지 10,000 g/mol의 수평균분자량을 가지는 화합물일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 5,000 g/mol의 수평균분자량을 가지는 화합물일 수 있다. 상기 범위에서 폴리우레탄계 발포체의 연질 세그먼트 특성이 향상되어 유연성 및 탄성을 향상시킬 수 있으며, 경화 및 발포 과정에서 발생하는 균열 등의 결함 발생 가능성을 최소화할 수 있다.

[104]

[105] 또한, 제2형태는 에틸렌성 불포화기를 함유하는 우레탄계 예비중합체와 가교제 간의 부가 반응에 의해 중합체가 형성될 수 있다. 이와 같은 우레탄계 예비중합체는 이소시아네이트기를 함유하는 화합물과 폴리올계 화합물의 종류에 따라 그 구조가 다양하게 달라질 수 있으나, 에틸렌성 불포화기, 보다 상세하게, 비닐기를 함유하는 우레탄계 예비중합체일 수 있다. 구체적인 일 예로 비닐기는 하나의 폴리우레탄 사슬 내에 2 내지 20개 포함될 수 있으나 이에 제한되지는 아니하며, 폴리우레탄의 분자량이 증가할수록 비닐기는 비례하여 20개를 초과하여 증가할 수 있으며, 분자량이 낮은 폴리우레탄의 경우 바람직한 범위는 2 내지 4개를 포함할 수 있다. 이때 가교제는 가황제일 수 있으며, 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 한정하지 않으나, 비 한정적인 일 구체예로, 황 또는 유기과산화물 등을 사용할 수 있다.

[106]

[107] 상기 실리콘계 발포체는 실리콘계 발포체 전구물질로부터 제조된 것일 수 있으며, 이때, 실리콘계 발포체 전구물질은 하이드록시기가 2개 이상인 지방족 폴리실록산, 방향족폴리실록산 또는 지방족기와 방향족기를 하나의 반복단위 내에 모두 포함하거나 독립적으로 각각 포함하는 실록산 반복단위를 포함하는 폴리실록산 등의 축합형 실리콘계 예비중합체를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 하이드록시기는 하나의 폴리실록산 사슬 내에 2 내지 20개 포함될 수 있으나 이에 제한되지는 아니하며, 폴리실록산의 분자량이 증가할수록 하이드록시기는 비례하여 20개를 초과하여 증가할 수 있으며, 분자량이 낮은 폴리실록산의 경우 바람직한 범위는 2 내지 4개를 포함할 수 있다. 비한정적인 일 구체예로, 지방족

폴리실록산은, 2개 이상의 하이드록시기를 함유하는, 폴리디메틸실록산, 폴리디에틸실록산, 폴리메틸에틸실록산, 폴리디메틸실록산-co-디에틸실록산, 폴리디메틸실록산-co-에틸메틸실록산 등에서 선택될 수 있으며, 방향족 폴리실록산은 2개 이상의 하이드록시기를 함유하는, 폴리디페닐실록산, 폴리메틸페닐실록산, 폴리에틸페닐실록산, 폴리(디메틸실록산-co-디페닐실록산) 등에서 선택될 수 있다. 지방족기와 방향족기를 하나의 반복단위 내에 모두 포함하거나 독립적으로 각각 포함하는 실록산 반복단위를 포함하는 폴리실록산은 상기 예시된 지방족 실록산의 반복단위 및 방향족 실록산의 반복단위를 모두 포함하거나, 상기 예시된 지방족 치환기와 상기 예시된 방향족 치환기를 하나의 반복단위 내에 위치하는 실리콘 원소에 각각 결합된 형태를 의미하는 것일 수 있으나 이에 한정되진 않는다.

- [108] 또는, 실리콘계 발포체 전구물질은 비닐기가 2개 이상인 지방족 폴리실록산, 방향족 폴리실록산 또는 지방족기와 방향족기를 하나의 반복단위 내에 모두 포함하거나 독립적으로 각각 포함하는 실록산 반복단위를 포함하는 폴리실록산 등의 부가형 실리콘계 예비중합체를 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 일 예로 비닐기는 하나의 폴리실록산 사슬 내에 2 내지 20개 포함될 수 있으나 이에 제한되지는 아니하며, 폴리실록산의 분자량이 증가할수록 비닐기는 비례하여 20개를 초과하여 증가할 수 있으며, 분자량이 낮은 폴리실록산의 경우 바람직한 범위는 2 내지 4개를 포함할 수 있다. 비한정적인 일 구체예로, 지방족 폴리실록산은, 2개 이상의 비닐기를 함유하는, 폴리디메틸실록산, 폴리디에틸실록산, 폴리메틸에틸실록산, 폴리디메틸실록산-co-디에틸실록산, 폴리디메틸실록산-co-에틸메틸실록산 등에서 선택될 수 있으며, 방향족 폴리실록산은 2개 이상의 비닐기를 함유하는, 폴리디페닐실록산, 폴리메틸페닐실록산, 폴리에틸페닐실록산, 폴리(디메틸실록산-co-디페닐실록산) 등에서 선택될 수 있다. 지방족기와 방향족기를 하나의 반복단위 내에 모두 포함하거나 독립적으로 각각 포함하는 실록산 반복단위를 포함하는 폴리실록산은 상기 예시된 지방족 실록산의 반복단위 및 방향족 실록산의 반복단위를 모두 포함하거나, 상기 예시된 지방족 치환기와 상기 예시된 방향족 치환기를 하나의 반복단위 내에 위치하는 실리콘 원소에 각각 결합된 형태를 의미하는 것일 수 있으나 이에 한정되진 않는다. 이때, 축합형 실리콘계 예비중합체는 수분 존재 하에서 가수분해 및 축합반응에 의해 가교경화가 일어날 수 있으며, 부가형 실리콘계 예비중합체는 촉매 존재 하에서 실리콘계 예비중합체의 불포화기와 가교제 간의 부가반응에 의해 가교경화가 일어날 수 있다.

- [109] 이 외에도, 실리콘계 발포체 전구물질은 가교제, 촉매 또는 이들의 혼합물 등을 더 포함할 수 있음은 물론이며, 이들은 당업계에서 통상적으로 사용되는 물질이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.

- [110] 일 예로, 실리콘계 발포체 전구물질이 축합형 실리콘계 예비중합체를 포함하는

경우, 가교제는 Si-O 결합을 함유하는 실록산계 경화제, Si-N 결합을 함유하는 오르가노실라잔계(organosilazane) 경화제 등을 사용할 수 있으며, 비 한정적인 일 구체예로, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{X})_3$ 또는 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 일 수 있다. 이때, X는 메톡시, 아세톡시, 옥심, 아민기 등일 수 있으며, R은 저급알킬기를 가지며 비 한정적인 일 구체예로 메틸, 에틸 또는 프로필기일 수 있다. 상기 촉매는 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 한정하지 않으며, 비 한정적인 일 구체예로 유기주석화합물, 유기티타늄화합물 또는 아민계 화합물 등을 사용할 수 있다.

- [111] 또는, 실리콘계 발포체 전구물질이 부가형 실리콘계 예비중합체를 포함하는 경우, 가교제는 Si-H 결합을 함유하는 실록산계 화합물이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 비 한정적인 일 구체예로, $-(\text{R}_4\text{HSiO})-$ 기가 포함된 지방족 또는 방향족 폴리실록산일 수 있다. R_4 는 지방족기 또는 방향족기일 수 있으며, 지방족기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기일 수 있으며, 방향족기로는 페닐기, 나프틸기일 수 있고, 상기 치환기는 가교반응에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 다른 치환기로 치환되거나 또는 비치환될 수 있으나 이는 일 구체예일 뿐 탄소수 및 치환기의 종류는 제한되지 않는다. 비 한정적인 일 구체예로, 폴리메틸하이드로젠실록산 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3\text{HSiO})_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, 폴리디메틸실록산 $[(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]$, 폴리페닐하이드로젠실록산 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{PhHSiO})_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ 또는 폴리디페닐실록산 $[(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}((\text{Ph})_2\text{SiO})_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]$ 등일 수 있으며, 이때, 부가형 실리콘계 예비중합체에 함유된 비닐기의 숫자에 따라 Si-H의 함량을 조절하는 것이 바람직하며, 일 예로 x는 1 이상일 수 있으며, 보다 좋게는 2 내지 10일 수 있으나 이에 한정되진 않는다.

- [112] 이때, 촉매는 반응의 촉진을 위해 선택적으로 부가될 수 있으며 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 한정하지 않으며, 비 한정적인 일 구체예로 백금 화합물 등을 사용할 수 있다.

[113]

- [114] 상기 폴리올레핀계 발포체는 폴리올레핀계 발포체 전구물질로부터 제조된 것일 수 있으며, 폴리올레핀계 발포체 전구물질은 폴리올레핀계 예비중합체를 포함하는 것일 수 있다. 폴리올레핀계 예비중합체는 가교제에 의해 가교 경화가 일어나 중합체를 형성할 수 있으며, 비 한정적인 일 구체예로, 폴리(에틸렌-co-알파-올레핀), 에틸렌프로필렌디엔모노머 고무(EPDM rubber), 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔 등일 수 있으나, 이에 한정되진 않는다. 이때 가교제는 가황제일 수 있으며, 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 한정하지 않으나, 비 한정적인 일 구체예로, 황 또는 유기과산화물 등을 사용할 수 있다.

[115]

- [116] 바람직하게, 열전도도를 크게 저하시키는 측면에서, 발포체는 폴리우레탄계 발포체를 사용하는 것이 좋다. 이 경우, 발포체와 전극, 발포체와 열전물질 간의

접착력이 우수하여, 접착력 향상을 위해 전극 또는 열전물질에 필수적으로 첨가되었던 유리프릿(glass frit)을 배제할 수 있다는 장점을 가진다. 이처럼 전극 또는 열전물질에서 전기전도도가 낮은 유리프릿을 배제할 수 있음에 따라, 열전소자의 열전발전 효율을 더욱 향상시킬 수 있으며, 아울러, 페이스트를 사용하지 않고 전극 또는 열전물질을 형성할 수 있음으로 인해 열전소자의 제조 공정이 매우 간소화될 수 있다.

[117] 즉, 폴리우레탄계 발포체를 충전물질로 사용하는 경우, 충전물질과 전극 및 열전물질 간의 접착력이 현격히 증가되어 유리프릿을 사용하지 않더라도 목표하는 접착력을 확보할 수 있다. 그러나, 본 발명이 유리프릿을 완전히 배제하는 것은 아니며, 유리프릿을 배제하여도 충분한 접착력을 확보할 수 있긴 하나, 더욱 높은 접착력이 필요할 시에는 유리프릿을 전극 또는 열전물질에 포함할 수 있음은 당연하다.

[118] 더욱 바람직하게, 본 발명의 일 예에 따른 폴리우레탄계 발포체는 폴리이소시아네이트계 화합물로 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 우레탄계 발포체 전구물질로부터 제조된 것일 수 있다. 이에 따라, 우수한 접착력, 유연성 및 기계적 안정성을 확보함과 동시에 충전물질이 0.05 W/m.K 이하의 현저하게 우수한 열전도도를 가질 수 있다. 특히 바람직한 방향족 폴리이소시아네이트는 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트(MDI) 또는 2,4-디페닐메탄다이소시아네이트일 수 있다.

[119]

[120] 아울러, 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명의 일 예에 따른 각 발포체용 조성물은 예비중합체의 경화를 위한 가교제 및 촉매 등을 더 포함할 수 있다. 예비중합체와 가교제 및 촉매의 함량은 기 계획한 발포체의 경화 정도를 고려하여 선정될 수 있다. 구체적으로, 가교제의 함량은 예비중합체 100 중량부를 기준으로 1 내지 100 중량부를 사용할 수 있으며, 총계는 3 내지 50 중량부, 보다 총계는 5 내지 20 중량부로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 촉매의 함량은 예비중합체 100 중량부를 기준으로 0.001 내지 5 중량부를 사용할 수 있으며, 총계는 0.1 내지 1 중량부로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 범위에서 유연성 및 접착력이 우수하며, 열전도도가 낮은 발포체를 효과적으로 형성할 수 있으며, 이에 따라 잦은 물리적 변경에도 안정성이 우수한 소자를 구현할 수 있으며, 열확산을 효과적으로 방지하여 열전 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[121]

[122] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 발포체는 전구물질의 종류, 발포체의 요구 물성 등에 따라 그 종류 및 함량을 달리 조절하는 것이 바람직하나, 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 일 예로, 발포하고자 하는 물질이 앞서 언급한 예비중합체일 경우, 발포체는 탄화수소계 화합물(hydrocarbon-type compound), 니트로조계 화합물(nitroso-type compound),

아조계 화합물(azo-type compound), 아지드계 화합물(azide-type compound), 무기계 발포제 또는 물(H₂O) 등에서 선택될 수 있다. 상기 발포제의 일 예로, 탄화수소계 화합물은 n-부탄, iso-부탄, n-펜탄, iso-펜탄, 사이클로펜탄 등일 수 있으며, 니트로조계 화합물은

N,N'-디메틸-N,N'-디니트로조테레프탈레이트이미드, 디니트로조펜타메틸렌 테트라민 등일 수 있으며, 아조계 화합물은 아조디카본아마이드, 디아조아미노아조벤젠, 아조비스(이소부티로니트릴) 등일 수 있으며, 아지드계 화합물은 p,p'-옥시-비스(벤젠술폰닐 세미카르바지드), 톨루엔술폰닐 세미카르바지드, p,p'-옥시-비스(벤젠술폰닐 하이드라지드), p,p'-디페닐 비스(술폰닐 하이드라지드), 톨루엔술폰닐 하이드라지드, 벤젠술폰닐 하이드라지드, m-벤젠-비스(술폰닐 하이드라지드) 등일 수 있으며, 무기계 발포제는 탄산수소나트륨, 탄산암모늄, 질산암모늄 또는 염화암모늄 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [123] 바람직한 일 예로, 충전물질로 폴리우레탄계 발포체를 형성하는 경우, 발포제는 물일 수 있으며, 이에 따라 이소시아네이트기(-NCO)와 물이 반응하여 이산화탄소 기체가 방출되어 현저히 낮은 열전도도를 가진 폴리우레탄계 발포체를 형성할 수 있다.
- [124] 또는, 발포제는 열, 빛과 같은 외부에너지의 인가에 의해 예비중합체를 경화시킬 수 있는 기능을 수행함과 동시에 발포의 기능을 동시에 수행할 수 있다. 일 예로, 예비중합체가 라디칼에 의해 경화가 될 수 있는 비닐기를 포함하는 경우, 발포제는 비닐기와 반응하여 경화를 유도할 수 있는 티올기 또는 라디칼 생성 치환기를 포함할 수 있으며, 외부에너지의 인가에 따라 발포제 분자의 재조립, 변형 또는 분해에 의해 가스를 생성할 수 있다. 일 구체예로, 아조계 화합물을 가온함에 따라 아조계 화합물의 분해에 의해 라디칼을 생성하고 동시에 질소 기체를 생성함으로써 발포를 함과 동시에 예비중합체를 경화시켜 발포체를 형성할 수 있다.
- [125] 일 예에 따른 발포제는 예비중합체가 발포체로 충분히 발포될 수 있을 정도의 함량으로 첨가되는 것이 바람직하며, 일 구체예로, 예비중합체 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 20 중량부를 사용할 수 있으며, 보다 좋게는 1 내지 10 중량부를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 발포제의 함량이 너무 적으면, 발포체가 충분히 형성되지 않을 수 있으며, 발포제의 함량이 너무 많으면, 발포가 심하게 일어나 기계적 강도가 약해지거나 열전소자가 손상될 수 있다.
- [126]
- [127] 또한, 이 외에도, 발포체용 조성물은 형성하고자 하는 발포체의 목표 특성에 따라 정포제, 충전제 및 안료 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 더 포함할 수 있다.
- [128] 본 발명의 일 예에 있어, 충전제는 표면 개질된 연무질 실리카, 표면 개질된 석영 분말, 표면 개질된 탄산칼슘 분말 또는 표면 개질된 규조토 분말 등을

사용할 수 있다. 비한정적인 일 구체예로, 충전제는 커플링제를 통해 비닐기, Si-H기 또는 하이드록시기 등으로 표면이 개질된 것일 수 있다. 이와 같은 관능기를 통해 발포체 네트워크에 안정적으로 결합될 수 있으며, 발포체의 파괴인성(fracture toughness)을 향상시킬 수 있다. 충전제의 함량은 발포체의 유연성 및 접착력을 저하시키지 않는 범위 내에서 적절히 조절하는 것이 바람직하며, 일 구체예로, 예비중합체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부로 첨가될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[129]

[130] 이에 따라, 상기 발포체는 열전도도 저하 측면에서는 되도록 높은 기공률을 가지는 것이 좋으나, 일정 이상의 기계적 강도를 가질 수 있도록 조절하는 것이 바람직할 수 있다. 일 구체예로, 발포체의 기공률(겉보기 기공률)은 50 내지 98 부피%일 수 있으며, 보다 좋게는 70 내지 90 부피%일 수 있다. 이 범위에서 열확산을 효과적으로 방지하여 열전 효율을 크게 증가시킬 수 있으며, 충분한 기계적 강도를 제공하여 열전소자의 수명 및 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[131] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 발포체는 열전소자가 구동되는 환경을 고려하여 넓은 온도 범위에서 유연성이 유지되는 것이 좋으며, 이에 따라 발포체의 유리전이온도(T_g)를 조절하는 것이 바람직하다. 일 예로, 발포체의 유리전이온도는 150 ~ 0°C일 수 있으며, 보다 좋게는 유연성 유지 및 전극과의 접착력 유지 측면에서 유리전이온도가 가질 수 있는 최대 온도는 20°C 이하일 수 있다.

[132] 또한, 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 발포체는 고도의 물리적 변형이 인가되는 환경에서도 유연성 및 기계적 물성이 유지되는 것이 좋으며, 이에 따라 발포체의 경도(shore A)와 인장강도를 조절하는 것이 바람직하다. 일 구체예로, 발포체의 경도는 10 ~ 40일 수 있으며, 보다 좋게는 20 ~ 35인 것이 보다 높은 유연성을 가짐에 있어서 바람직하다. 또한, 일 구체예로, 인장강도는 30 ~ 300 kg/cm²일 수 있으며, 보다 좋게는 40 ~ 90 kg/cm²인 것이 바람직하다.

[133] 또한, 본 발명의 일 예에 있어서, 발포체용 조성물은 보다 효과적으로 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 주입될 수 있도록, 적정 접촉각(contact angle)을 가진 것일 수 있다. 충전물질과 전극과의 접착력 향상을 위해서는 경화에 의해 충전물질을 형성하는 발포체용 조성물이 전극과 잘 웨팅(wetting)되는 것이 좋다. 열전물질과 전극 중 충전물질과의 접촉 면적이 보다 넓은 구성이 전극임에 따라, 전극과 발포체 전구물질 간의 접촉각이 보다 중요할 수 있다. 즉, 발포체용 조성물이 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간을 채우기 위해서는 발포체용 조성물이 열전물질과 전극 중, 특히 전극에 잘 젖는 것이 좋으며, 잘 젖지 못 하는 경우, 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간으로 발포체용 조성물이 잘 채워지지 않는 문제가 발생할 수 있다. 전극과 발포체용 조성물 간의 접촉각은 편평한 판(또는 필름) 형태의 전극 상부에 발포체용 조성물 액적을 떨어뜨렸을 때 전극-액적 계면, 전극-기상 계면 및 액적-기상 계면의 세 계면에너지에 의한 계면

장력 평형에 의해 규정되는 접촉각일 수 있다. 일 구체예로, 발포체용 조성물과 전극 간의 접촉각은 90° 미만일 수 있으며, 총계는 0 내지 60° 일 수 있다.

[134]

[135] 한편, 본 발명의 일 예에 따른 전극은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으나, 전도성 금속 필름 또는 전극용 페이스트를 이용하여 형성된 것일 수 있으며, 구체적인 형성 방법은 후술하는 유연 열전물질의 제조방법에서 자세히 설명한다.

[136] 또한, 본 발명의 일 예에 있어, 열전물질 기둥 어레이의 P형 열전물질 및 N형 열전물질은 통상적인 방법에 의해 형성된 것일 수 있으며, 단결정 또는 다결정의 벌크형 열전소재를 이용하여 형성된 것일 수 있으며, 구체적인 형성 방법은 후술하는 유연 열전물질의 제조방법에서 자세히 설명한다.

[137] 도 2는 본 발명의 일 예에 따른 유연 열전소자의 단면을 나타낸 도시도이다.

[138] 보다 상세하게, 본 발명의 일 예에 따른 유연 열전소자(1200)는 도 2에 도시된 바와 같이, 서로 이격 배열된, 하나 이상의 N형 열전물질(1240) 및 P형 열전물질(1230)을 포함하는 열전물질 기둥 어레이; 상기 열전물질 기둥 어레이의 열전물질을 전기적으로 연결하는 제1전극(1220) 및 제2전극(1220'); 및 적어도 상기 열전물질 기둥 어레이의 빈 공간을 충전하는 발포체(1250);를 포함할 수 있다.

[139] 본 발명의 일 예에 있어서, 유연 열전소자는 전극 및 열전물질 기둥 어레이를 통해, 열전물질 기둥 어레이가 열적으로는 병렬로, 전기적으로는 직렬 및/또는 병렬로 연결될 수 있다.

[140] 일 구체예로, 유연 열전소자(1200)는 도 2에 도시된 바와 같이, 제1전극(1220), 제2전극(1220') 및 열전물질 기둥 어레이를 통해 열적으로는 병렬로, 전기적으로는 직렬로 연결될 수 있다. 상세하게, 일 구체예로, 제1전극(1220)의 일면일단에 N형 열전물질(1240)의 일단이 연결될 수 있으며, 이 N형 열전물질의 타단에 제2전극(1220')의 일면일단이 연결될 수 있다. 연속적으로, 이 제2전극의 일면타단에 P형 열전물질(1230)의 일단이 연결될 수 있으며, 이 P형 열전물질(1230)의 타단은 상기 제1전극(1220)과 이격 배열된 다른 제1전극(1220)의 일면일단에 연결될 수 있으며, 이를 반복단위로 하여 유연 열전소자(1200)가 구성될 수 있다.

[141] 본 발명의 일 예에 있어서, 유연성을 갖는 열전소자의 유연성을 훼손하지 않는 한, 상기 N형 열전물질 및 P형 열전물질의 크기 및 형상은, 열전소자의 용도를 고려하여 적절히 설계될 수 있다. 구체적인 일 예로, N형 및 P형 열전물질은 서로 동일 내지 상이한 형상과 크기를 가질 수 있다. 보다 구체적으로, N형 및 P형 열전물질은 서로 독립적으로, 판형상 또는 기둥형상일 수 있으며, 두께나 길이 방향으로의 단면이 원형, 타원형 등의 곡선을 가진 형상이거나 삼각형, 사각형, 오각형 등의 각진 형상일 수 있다. 유연 열전소자의 유연성을 훼손하지 않는 측면에서, N형 또는 P형 열전물질의 두께는 수십 나노미터 오더 내지 수십

밀리미터 오더의 두께를 가질 수 있다. 또한, N형 또는 P형 열전물질 기둥의 단면적은 수백 제곱나노미터 오더 내지 수 제곱센티미터 오더의 면적을 가질 수 있다. 실질적인 일 예로, N형 또는 P형 열전물질은 두께가 100 nm 내지 5 cm일 수 있으며, 열전물질 기둥의 단면적이 $0.1\mu\text{m}^2$ 내지 10cm^2 일 수 있으나, 본 발명이 열전물질의 물리적 형상이나 크기에 의해 한정되는 것은 아니다. 이와 같이 나노미터 오더의 두께로 열전물질의 제조가 가능한 바, 본 발명의 일 예에 따른 유연 열전소자 역시 나노미터 오더의 두께로 소자를 제작할 수 있으며, 열전소자의 소형화 및 집적화가 가능하다. 또한 열전물질 기둥의 단면적을 μm^2 이하까지 되도록 소자를 제작할 수 있으므로, 주어진 전체 소자 면적 내에서 아주 많은 개수의 열전물질 기둥을 집적할 수 있어, 전체 출력전압을 상승시키는데 유리하다.

[142]

[143] 이하, 본 발명에 따른 유연 열전소자의 제조방법, 및 전극과 열전물질을 형성하기 위한 구체 물질에 대하여 설명한다. 이때, 발포 단계에서 사용되는 발포체용 조성물은 앞서 설명한 바와 동일한 물질을 사용하는 바, 반복 설명은 생략한다.

[144] 본 발명에 따른 유연 열전소자의 제조방법은 발포체용 조성물을 발포시켜 발포체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 화학식 1로 표시되는 ortho-프탈레이트계 화합물을 혼합하여 적정 범위의 점도를 가진 발포체용 조성물을 발포시켜 발포체를 형성함에 따라 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용 조성물이 용이하게 충전될 수 있을 뿐만 아니라 상기 빈 공간에 발포체용 조성물이 빈틈없이 주입됨으로써, 발포체 형성 후 전극과 발포체, 열전물질과 발포체 간 미접촉되는 부분없이 접촉되어 접촉력을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다. 도 6은 본 발명의 일 예에 따른 유연 열전소자 제작방법의 개략적인 순서도이다.

[145] 아울러, 발포체용 조성물에 ortho-프탈레이트계 화합물이 혼합됨으로써 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 채워지는 조성물 중 발포체 전구물질의 첨가량이 적정 범위로 조절됨으로써, 조성물이 발포체로 발포됨에 따른 부피 변화가 적정 수준으로 조절되어 열전소자가 손상되는 것을 방지할 수 있다.

[146]

[147] 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 유연 열전소자의 제조방법(I)은,

[148] a) 제1회생기판, 제1접촉 열전도체층, 제1전극, 및 상기 제1전극 상 소정 영역에 형성된 P형 열전물질이 순차적으로 적층된 제1구조체; 및 제2회생기판, 제2접촉 열전도체층, 제2전극, 및 상기 제2전극 상 소정 영역에 형성된 N형 열전물질이 순차적으로 적층된 제2구조체를 형성하는 단계; b) 상기 제1구조체와 제2구조체를 물리적으로 연결하여 열전물질 기둥 어레이가 형성된 기판을 제조하는 단계; c) 상기 기판의 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용 조성물을 충전하고 발포체를 형성하는 단계; 및 d) 상기 제1회생기판 및

제2회생기판을 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.

[149] 먼저, a) 단계의 일 예에 따른 제1구조체의 형성 방법은, a-1) 제1회생기판 상 제1접촉 열전도체층을 형성하는 단계; a-2) 상기 제1접촉 열전도체층 상 제1전극을 형성하는 단계; 및 a-3) 상기 제1전극 상 소정 영역에 P형 열전물질을 형성하는 단계;를 포함하여 수행될 수 있으며, 제2구조체의 형성 방법은 제2전극 상 소정 영역에 N형 열전물질을 형성하는 단계를 제외 동일하게 진행되는 바, 반복 설명은 생략한다.

[150]

[151] 일 예에 따른 a-1) 단계에 있어서, 상기 제1회생기판은 유연 열전소자의 완성 전까지 그 형태를 유지시켜주는 지지체 역할을 수행하는 것으로, 제1접촉 열전도체층과의 접착력 특성에 따라 희생막을 더 포함하는 것일 수 있다. 즉, 제1회생기판이 제1접촉 열전도체층과 접착력이 좋지 않을 경우, 희생막이 필요치 않으며, 접착력이 좋을 경우, 제1회생기판은 희생막을 더 포함할 수 있다. 상세하게, 희생막은 제1회생기판과 접착력이 좋지 않은 금속박막, 또는 고분자층이라면 특별히 제한하지 않고 사용할 수 있으며, 일 구체예로 상기 금속박막은 니켈박막일 수 있으며, 고분자층은 고분자 접착제를 기판 상에 도포함으로써 형성된 것일 수 있으며, 구체적인 일 예로 고분자 접착제는 아교, 전분, 아세틸 셀룰로오스(Acetyl cellulose), 폴리비닐아세테이트 (Poly vinyl acetate), 에폭시 (Epoxy), 우레탄 (Urethane), 클로로프렌 고무 (Chloroprene rubber), 니트릴고무 (Nitrile rubber), 페놀 수지, 규산염계, 알루미늄 시멘트 (Alumina cement), 우레아 수지, 멜라민 수지, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 비닐/페놀 수지, 에폭시/페놀 수지 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상으로 구성된 혼합물 또는 화합물 일 수 있다. 이때, 희생막의 형성 방법은 기판 상에 금속박막을 형성할 수 있는 방법이라면, 기존 공지된 어떤 방법을 사용하여도 무방하다. 일 구체예로, 스�핀코팅(Spin Coating), 스크린프린팅 기술(Screen Printing Technique), 물리적 증착(Sputtering), 열 증착(Thermal Evaporation), 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition), 전기도금(Electrodeposition) 또는 스프레이 코팅(Spray coating) 등을 통해 형성될 수 있다.

[152] 제1회생기판은 제1접촉 열전도체층 또는 희생막과의 접착력이 약한 소재라면 그 종류를 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 기판의 재질, 형태, 크기 등을 제한하지 않는다. 일 구체예로, 제1회생기판은 실리콘, 산화 실리콘, 사파이어, 알루미늄, 운모, 게르마늄, 탄화규소, 금, 은 및 중합체에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.

[153]

[154] 상기 제1접촉 열전도체층은 유연 열전소자의 열손실을 최소화할 수 있는 열전도체층을 형성하기 위한 것으로, 열전도도가 높은 물질로 형성하는 것이 바람직하며, 일 구체예로, 질화 알루미늄(AIN), 질화 실리콘(Si₃N₄) 또는 알루미늄(Al₂O₃) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정하진 않는다. 제1접촉

열전도체의 형성 방법은 기판 상에 제1접촉 열전도체 박막을 형성할 수 있는 방법이라면, 기존 공지된 어떤 방법을 사용하여도 무방하다. 일 구체예로, 스펀코팅(Spin Coating), 스크린프린팅 기술(Screen Printing Technique), 물리적 증착(Sputtering), 열 증착(Thermal Evaporation), 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition), 전기도금(Electrodeposition) 또는 스프레이 코팅(Spray coating) 등을 통해 형성될 수 있다.

[155]

[156] 일 예에 따른 a-2) 단계는 제1전극을 형성하기 위한 단계로, 계획된 패턴대로 제1전극을 형성할 수 있는 방법이라면 어떤 방법을 사용하여도 무방하며, 일 예로, 전도성 금속 필름 또는 전극용 페이스트를 사용하여 형성할 수 있다. 전극용 페이스트를 사용하여 전극을 형성할 경우, 스크린 프린팅법(Screen printing), 스퍼터링(Sputtering), 기화증착법(Evaporation), 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition), 패턴 전사(Pattern Transfer) 기법 또는 전기도금(Electrodeposition) 등 다양한 방법으로 수행될 수 있다.

[157] 전극의 일 예에 있어, 전도성 금속 필름을 전극으로 사용하는 경우, 전도성 금속 필름은 계획된 전극의 종류, 열전도도, 전기전도도 및 두께 등을 고려하여 선택할 수 있다. 예를 들면 전도성 금속 필름은 3 내지 12족의 전이금속 필름일 수 있으며, 전이금속은 구체적인 일 예로, 니켈(Ni), 구리(Cu), 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)에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이 혼합된 것일 수 있으며, 높은 전기전도도와 충전물질과의 접착력, 및 저가 비용 측면에서 구리(Cu) 필름을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[158] 또는, 전극용 페이스트를 사용하여 전극을 형성하는 경우, 전극용 페이스트는 제1도전성 물질을 포함하며, 상세하게, 제1도전성 물질, 제1용제 및 제1바인더를 함유할 수 있다. 일 예로, 전극용 페이스트는 계획된 전극의 종류, 열전도도, 전기전도도 및 두께 등을 고려하여 각 성분의 조성 및 함량 등이 조절될 수 있다. 일 구체예로, 전극용 페이스트는 전체 중량 중, 제1도전성 물질 10 내지 90 중량%, 제1용제 5 내지 50 중량% 및 제1바인더 2 내지 10 중량%를 포함할 수 있다.

[159] 보다 상세하게, 비 한정적인 일 구체예에 따른 제1전도성 물질의 종류는 높은 열전도도 및 전기전도도를 가진 물질이라면 특별히 제한하지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어, 금속 물질 또는 우수한 전기전도도를 가지는 탄소나노튜브, 탄소나노와이어 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 열전도 특성 및 전기전도 특성이 우수하며, 충전물질과의 결합력이 우수하여 열전소자의 물리적 강도를 향상시킬 수 있는 금속물질을 사용할 수 있다. 일 예로, 금속물질은 3 내지 12족의 전이금속일 수 있으며, 구체적으로, 니켈(Ni), 구리(Cu), 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 금(Au), 텅스텐(W), 코발트(Co), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti),

탄탈륨(Ta), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 하프늄(Hf), 란타넘(La), 이리듐(Ir) 및 은(Ag)에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 높은 전기전도도와 충전물질과의 결합력, 및 저가 비용 측면에서 구리(Cu)를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 제1용제는 전극용 페이스트의 유동성을 조절하기 위한 것으로, 제1바인더를 용해할 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 일 구체예로, 알코올계 용매, 케톤계 용매 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 상기 제1바인더는 프린팅 해상도를 조절하기 위한 것으로, 일 구체예로 수지계 물질을 사용할 수 있다.

[160] 또한, 본 발명의 일 예에 있어, 전극과 충전물질 간 더욱 우수한 접착력이 요구될 경우, 전극용 페이스트에 유리프릿을 더 첨가하여 전극을 제조할 수 있다.

[161] 본 발명의 일 예에 있어, 제1전도성 물질 대비 유리프릿의 상대적 함량은, 유리프릿에 의한 접착력 향상과 전기전도도 저하를 고려하여 조절될 수 있다. 구체적인 일 예로, 전극은 제1전도성 물질 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 20 중량부의 유리프릿을 함유할 수 있다. 이때, 열전소자의 유연성 향상을 위해서는, 가능한 전극을 얇게 구현하는 것이 좋다. 그러나, 전극의 두께가 얇아질수록, 유리프릿에 의한 전기전도도 저하가 나타날 수 있다. 이에 따라, 제1전도성 물질 대비 유리프릿의 상대적 함량은 접착력 향상 효과가 나타날 수 있는 최소 함량 범위인 것이 좋다. 이러한 측면에서, 전극은 제1전도성 물질 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 10 중량부, 구체적으로는 1 내지 5 중량부의 유리프릿을 함유할 수 있다.

[162] 그러나, 앞서 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 열전소자는 충전물질로 발포체를 사용함으로써 전극과 충전물질 간 우수한 접착력을 가질 수 있으므로, 유리프릿을 반드시 첨가해야하는 것은 아니며, 이에 따라, 전도성 금속 필름을 이용하여 매우 간단한 공정으로 전극을 제작할 수 있으며, 유리프릿이 전극에 미첨가될 수 있음으로 인하여 전극의 열전도도 및 전기전도도가 향상되어 열전소자의 열전 효율을 향상시킬 수 있다는 장점을 가진다.

[163]

[164] 일 예에 따른 a-3) 단계는 열전물질을 형성하기 위한 단계로, 상세하게, 패터화된 제1전극 상 소정 영역에 P형 열전물질을 형성하기 위한 단계이다. a-3) 단계는 제1전극 상 소정 영역에 기 계획한대로 P형 열전물질을 형성할 수 있는 방법이라면 어떤 방법을 사용하여도 무방하며, 일 예로, 단결정 또는 다결정의 벌크형 물질을 이용하거나 열전물질용 페이스트를 이용하여 형성된 것일 수 있다. 특히, 열전물질로써 단결정의 사용은, 본 발명의 일 예에 따른 유연 열전소자가 전극과 충전물질 간의 접착력 향상을 통해 유연성 메쉬를 구비할 필요가 없어짐에 따라 사용 가능한 것이다.

[165] 단, 제1구조체와 제2구조체의 연결 시, 제1전극에 형성되는 P형 열전물질과 제2전극에 형성되는 N형 열전물질이, 도 2에 도시한 바와 같이, 서로 이격

배치됨과 동시에 전극에 의해 전기적으로 연결될 수 있도록 미리 계획하여 각 전극 상에 열전물질을 형성해야함은 물론이다.

- [166] 일 구체예로, P형 열전물질을 벌크형 물질으로 형성하는 경우, 안티몬-텔루륨계(Sb_xTe_{1-x}) 또는 비스무스-안티몬-텔루륨계($Bi_ySb_{2-y}Te_3$) 화합물(x 는 $0 \leq x \leq 1$, y 는 $0 \leq y \leq 2$)의 벌크 물질을 절삭 등의 공정을 통해 계획된 형상으로 가공하여 적정 형상으로 구비한 후, 전도성 접착제를 사용하여 계획된 패턴대로 제1전극 상부에 접착하여 형성할 수 있다. 이때, 전도성 접착제는 은을 함유하는 은 페이스트일 수 있으며, 일 구체예로 은(Ag) 페이스트, 주석-은(Sn-Ag) 페이스트, 주석-은-구리(Sn-Ag-Cu) 페이스트 또는 주석-안티몬(Sn-Sb) 페이스트 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정하진 않는다.
- [167] 또는, P형 열전물질을 열전물질용 페이스트를 이용하여 후막 형태로 형성하는 경우, 스크린 프린팅법을 통해 P형 열전물질을 형성할 수 있으며, 상세하게, P형 열전물질용 페이스트를 계획된 패턴대로 제1전극 상부에 도포한 후, 이를 열처리하여 열전물질을 형성할 수 있다.
- [168] 상기 P형 열전물질용 페이스트는 제2도전성 물질을 포함하며, 상세하게, 제2도전성 물질, 제2용제 및 제2바인더를 함유할 수 있다. 일 예로, P형 열전물질용 페이스트는 계획된 열전물질의 종류, 열전도도, 전기전도도 및 두께 등을 고려하여 각 성분의 조성 및 함량 등이 조절될 수 있다.
- [169] 상기 제2도전성 물질은 안티몬-텔루륨계(Sb_xTe_{1-x}) 또는 비스무스-안티몬-텔루륨계($Bi_ySb_{2-y}Te_3$) 화합물(x 는 $0 \leq x \leq 1$, y 는 $0 \leq y \leq 2$)을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 제2용제는 P형 열전물질용 페이스트의 유동성을 조절하기 위한 것으로, 제2바인더를 용해할 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 일 구체예로, 알코올계 용매, 케톤계 용매 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 상기 제2바인더는 프린팅 해상도를 조절하기 위한 것으로, 일 구체예로 수지계 물질을 사용할 수 있다.
- [170] 상기 P형 열전물질용 페이스트는 열전물질 기둥 어레이가 $0.1 K^{-1}$ 이상의 열전성능지수(ZT)를 가질 수 있도록 구성 성분의 함량을 조절하는 것이 바람직할 수 있다. 일 구체예로, P형 열전물질용 페이스트는 전체 중량 중, 제2도전성 물질 10 내지 90 중량%, 제2용제 5 내지 50 중량% 및 제2바인더 2 내지 10 중량%를 포함할 수 있다.
- [171] 일 예에 따른 a-3) 단계에 있어서, P형 열전물질용 페이스트를 계획된 패턴대로 제1전극 상부에 도포한 후, 이를 열처리하여 P형 열전물질을 형성할 수 있다. 상기 열처리 조건은 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법을 통해 수행될 수 있으며, 구체적인 일 예로, 300 내지 1000°C의 온도에서 30 내지 200분 동안 어닐링하여 P형 열전물질을 형성할 수 있으며, 보다 좋게는 400 내지 600°C의 온도에서 60 내지 120분 동안 어닐링할 수 있다.
- [172] 한편, 제2구조체의 경우, 제1구조체와 동일한 방법으로 제2전극까지 형성한 후, 제2전극 상 소정 영역에 N형 열전물질을 형성할 수 있다. 이때, N형 열전물질은

벌크형 물질 또는 N형 열전물질용 페이스트를 사용할 수 있다.

[173]

[174] 일 구체예로, N형 열전물질을 벌크형 물질로 형성하는 경우, 비스무스-텔루륨계($\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$) 또는 비스무스-텔레늄-셀레늄계($\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$) 화합물(x 는 $0 \leq x \leq 1$ 일 수 있으며, y 는 $0 \leq y \leq 2$)의 벌크형 물질을 절삭 등의 공정을 통해 계획된 형상으로 가공하여 적정 형상으로 구비한 후, 전도성 접착제를 사용하여 계획된 패턴대로 제2전극 상부에 접착하여 형성할 수 있다. 이때, 전도성 접착제는 은을 함유하는 은 페이스트일 수 있으며, 일 구체예로 은(Ag) 페이스트, 주석-은(Sn-Ag) 페이스트, 주석-은-구리(Sn-Ag-Cu) 페이스트 또는 주석-안티몬(Sn-Sb) 페이스트 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정하진 않는다.

[175] 또는, N형 열전물질을 열전물질용 페이스트를 이용하여 후막 형태로 형성하는 경우, 스크린 프린팅법을 통해 N형 열전물질을 형성할 수 있으며, 상세하게, N형 열전물질용 페이스트를 계획된 패턴대로 제2전극 상부에 도포한 후, 이를 열처리하여 열전물질을 형성할 수 있다. N형 열전물질용 페이스트는 제2도전성 물질이 상이한 것 외, P형 열전물질용 페이스트와 동일할 수 있다. 상세하게, N형 열전물질용 페이스트인 경우, 제2도전성 물질로 비스무스-텔루륨계($\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$) 또는 비스무스-텔레늄-셀레늄계($\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$) 화합물(x 는 $0 \leq x \leq 1$ 일 수 있으며, y 는 $0 \leq y \leq 2$)을 사용하는 것이 바람직하다.

[176] 이때, P형 또는 N형 열전물질에 있어, 텔루륨(Te)을 포함하는 열전물질의 형성인 경우, 고온 열처리 시 텔루륨(Te)이 증발하는 것을 막기 위해 열처리 오븐(Oven) 또는 열처리 로(Furnace) 내에 텔루륨(Te) 분말을 함께 삽입하여 열처리를 진행하는 것이 바람직하다.

[177]

[178] 다음으로, b) 상기 제1구조체와 제2구조체를 물리적으로 연결하여 열전물질 기둥 어레이가 형성된 기판을 제조하는 단계를 수행할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 열전물질이 서로 이격되도록 제1구조체와 제2구조체를 연결할 수 있으며, 도 2에 도시한 바와 같이 P형 열전물질과 N형 열전물질이 교번 위치하도록 각 구조체를 연결할 수 있다. 일 예로, 상기 연결은 접착 공정을 통해 수행될 수 있으며, 상기 접착을 위한 방법으로는 전극과 열전물질을 접착할 수 있는 방법이라면 특별히 한정하진 않으나, 일 예로, 전도성 접착제를 사용하여 접착할 수 있다. 일 예로 전도성 접착제는 은을 함유하는 은 페이스트일 수 있으며, 일 구체예로 은(Ag) 페이스트, 주석-은(Sn-Ag) 페이스트, 주석-은-구리(Sn-Ag-Cu) 페이스트 또는 주석-안티몬(Sn-Sb) 페이스트 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정하진 않는다.

[179]

[180] 다음으로, c) 기판의 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용 조성물을 충전하고 발포체를 형성하는 단계를 수행할 수 있다. 즉, 이를 통해

열전물질을 물리적으로 지지하고, 열전소자의 기계적 물성을 확보되도록 할 수 있다. 상세하게, c) 단계는 c-1) 상기 기관의 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용 조성물을 충전하는 단계; 및 c-2) 상기 발포체용 조성물을 경화 및 발포시켜 발포체를 형성하는 단계;를 포함하는 단계로 나눌 수 있다. 또한, 충전물질인 발포체 형성 후, 빈 공간 이외에 불필요한 부분에 남아있는 발포체는 제거하는 것이 바람직하다.

[181] 일 예에 따른 c-1) 단계는, 상기 발포체용 조성물이 상기 N형 열전물질과 P형 열전물질 사이 간극으로 충전될 수 있는 방법이라면 한정하지 않으며, 예를 들어, 액상의 발포체용 조성물을 모세관 현상을 이용하여 전극 및 열전물질 기둥 어레이가 형성된 기관에 충전하거나, 또는 액상의 발포체용 조성물이 채워진 수조에 전극 및 열전물질 기둥 어레이가 형성된 기관을 담가 충전할 수 있다.

[182] 일 예에 따른 c-2) 단계는, 열전물질 기둥 어레이에 의해 형성된 빈 공간에 충전된 발포체용 조성물을 경화 및 발포시켜 발포체를 형성하는 단계로, 이때, 발포체용 조성물은 중합체 또는 예비중합체, 및 발포제를 포함하는 것일 수 있으며, 중합체 또는 예비중합체 자체가 액상인 경우, 건조 공정은 생략될 수 있으나, 용제에 용해된 용액상인 경우 경화 및 발포 공전 전 건조 공정이 더 수행될 수 있다. 일 예에 따른 건조 공정은 용제가 충분히 날아갈 수 있을 정도의 온도에서 소정 시간 건조시킴으로써 수행될 수 있다. 일 구체예로, 예비중합체가 우레탄계 예비중합체인 경우, 건조 온도는 상온부터 내지 150°C일 수 있으며, 건조 시간은 1분 내지 24시간일 수 있다. 경화 및 발포 공정은 상기 중합체 또는 예비중합체와 발포제의 종류 및 함량 등에 따라 달라질 수 있음은 물론이다.

[183]

[184] 다음으로, d) 제1희생기관 및 제2희생기관을 제거하는 단계를 수행할 수 있다. 일 예에 따른 d) 단계에 있어서, 희생막이 형성되지 않은 희생기관을 사용한 경우, 접촉 열전도체층으로부터 희생기관만을 박리함으로써 제거 단계를 수행할 수 있으며, 접촉 열전도체층으로부터 희생기관만을 박리할 수 있는 방법이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 일 예로, 공기 중이나 물에서 물리적 또는 화학적으로 박리할 수 있다.

[185] 다른 일 예에 따른 d) 단계에 있어서, 희생막이 형성된 희생기관의 경우, 희생기관 중 기관을 먼저 박리한 후, 희생막을 제거함으로써 희생기관 제거 단계를 수행할 수 있다. 상기 기관의 박리는 희생막으로부터 기관만을 박리할 수 있는 방법이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 일 예로, 공기 중이나 물에서 물리적 또는 화학적으로 박리할 수 있다. 일 구체예로, 희생막으로 니켈 박막이 형성된 실리콘 산화막 기관을 사용한 경우, 충전물질이 형성되어 있는 프리 열전소자 (pre-thermoelectric device)를 수조에 소정 시간 담가 두면, 실리콘 산화막 기관과 니켈 박막 사이의 계면에서 박리가 일어난다. 상기 희생막의 제거는 식각을 통해 수행될 수 있으며, 식각 방법은 특별히 한정하진 않으나, 습식 식각(wet etching) 방식 및/또는 화학 물리적 연마방식을 통해 희생막을

제거할 수 있다. 바람직하게는 습식식각 방식으로 희생막을 제거할 수 있으며, 이와 같은 경우, 희생막의 금속 박막 종류에 따라 그 식각액의 조성을 달리할 수 있다.

[186]

[187] 본 발명의 일 예에 따른 유연 열전소자의 제조방법(II)은, A) 제1-1희생기판, 제1-1접촉 열전도체층, 제1전극이 순차적으로 적층된 제1-1구조체, 및 제2-1희생기판, 제2-1접촉 열전도체층, 제2-1전극이 순차적으로 적층된 제2-1구조체를 형성하는 단계; B) 제3-1희생기판 상 P형 열전물질, 및 제4-1희생기판 상 N형 열전물질을 형성하는 단계; C) 상기 P형 열전물질 및 N형 열전물질을 상기 제1-1구조체로 각각 전사하는 단계; D) P형 열전물질 및 N형 열전물질이 전사된 제1-1구조체와 상기 제2-1구조체를 물리적으로 연결하여 열전물질 기둥 어레이가 형성된 기판을 제조하는 단계; E) 상기 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용 조성물을 충전하고 발포체를 형성하는 단계; 및 F) 상기 제1-1희생기판 및 제2-1희생기판을 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.

[188] 이때, 유연 열전소자의 제조방법(II)에 있어서, P형 열전물질 및 N형 열전물질을 제1-1구조체에 전사한 후, 제2-1구조체와 연결하는 것 외의 모든 공정을 유연 열전소자의 제조방법(I)에서 설명한 바와 동일할 수 있다. 즉, 희생기판 상 접촉 열전도체를 형성하는 방법, 접촉 열전도체 상 전극을 형성하는 방법, 열전물질 형성 방법(하부 기제가 상이할 뿐 방법은 동일하며, 제3-1희생기판 및 제4-1희생기판은 제1희생기판에서 나열한 소재에서 선택되는 어느 하나 일 수 있으며, 동일 또는 상이할 수 있다.), 충전물질 형성 방법 및 희생기판 제거 방법은 유연 열전소자의 제조방법(I)에서 설명한 바와 동일한 바, 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.

[189] 일 예에 따른 C)단계는, P형 열전물질 및 N형 열전물질을 제1-1구조체로 각각 전사하는 단계일 수 있다. 상세하게 제3-1희생기판 또는 제4-1희생기판 각각에 형성된 P형 열전물질과 N형 열전물질을 제1-1구조체로 전사할 수 있다. 전사 방법은 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.

[190] 다음으로, D) P형 열전물질 및 N형 열전물질이 전사된 제1-1구조체와 상기 제2-1구조체를 물리적으로 연결하여 열전물질 기둥 어레이가 형성된 기판을 제조하는 단계를 수행할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 열전물질이 서로 이격되도록 P형 열전물질 및 N형 열전물질이 전사된 제1-1구조체와 제2-1구조체를 연결할 수 있으며, 도 2에 도시한 바와 같이 P형 열전물질과 N형 열전물질이 교번 위치하도록 각 구조체를 연결할 수 있다. 일 예로, 상기 연결은 접착 공정을 통해 수행될 수 있으며, 상기 접착을 위한 방법으로는 전극과 열전물질을 접착할 수 있는 방법이라면 특별히 한정하진 않으나, 일 예로, 전도성 접착제를 사용하여 접착할 수 있다. 일 예로 전도성 접착제는 은을 함유하는 은 페이스트일 수 있으며, 일 구체예로 은(Ag) 페이스트,

주석-은(Sn-Ag) 페이스트, 주석-은-구리(Sn-Ag-Cu) 페이스트 또는 주석-안티몬(Sn-Sb) 페이스트 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정하진 않는다.

[191]

[192] 본 발명의 일 예에 따른 유연 열전소자는 유연 열전소자는 다양한 형상을 가지는 대상들에 적용이 가능하다. 일 구체예로, 유연 열전소자는 인체에서 발생하는 체열을 이용하여 발전(Power Generation)이 가능하다. 그 하나의 예로 인체의 팔에 적용하여 열전 발전이 가능할 수 있다.

[193] 아울러, 본 발명에 따른 유연 열전소자는 자동차, 선박, 유리창, 스마트폰, 비행기 또는 발전소 등 열이 존재하거나 냉각이 필요한 부분에 적용이 가능하다. 일반적으로 사물들은 임의의 형상을 가지기 때문에 본 발명에 따른 유연 열전소자는 다양한 형상을 가지는 대상들에 적용이 가능하다는 장점이 있다. 뿐만 아니라, 적용 부위의 형상에 맞게 직접 접촉이 가능하기 때문에 열전달 효율이 향상되어 적용대상에 열전소자의 성능을 극대화시킬 수 있는 효과가 있다. 또한, 두께는 얇고 높은 열전도도를 가지는 절연층을 활용하여 제작이 가능함으로 기존 알루미늄(Al_2O_3) 기판을 사용하는 것보다 높은 열전효율을 달성할 수 있다.

[194]

[195] 한편, 본 발명의 일 예에 따른 유연 열전소자에서 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간을 충전한 뒤 경화되는 발포체는 그 자체의 유연성에 의해 유연 열전소자에 유연성을 부여하는 동시에 기판이 없이도 유연 열전소자의 다른 구성인 전극과 열전물질 기둥 어레이를 지지할 수 있다.

[196] 일반적으로 열전소자에서는 서로 마주보도록 배치되는 기판에 전극의 양 단부가 고정됨으로써 기판에 전극이 지지되며, 전극 사이에 열전물질 기둥 어레이가 고정됨으로써 전극을 거쳐 기판에 열전물질 기둥 어레이가 지지되게 된다. 그런데, 이러한 형태의 열전소자에서는 기판이 유연하기 어려운 이유로 유연성이 부여되기 어려운 점이 존재한다.

[197] 본 발명의 일 예에 따른 유연 열전소자에서는 기판의 전극 및 열전물질 기둥 어레이를 지지하는 기능을 발포체가 대신함으로써 유연성에 악영향을 끼치는 기판이 유연 열전소자에서 제거될 수 있어 유연 열전소자의 유연성이 극대화될 수 있다.

[198] 아울러, 발포체는 전극과 열전물질 기둥을 잘 지지할 수 있는데, 이에 대하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[199] 우선, 다시 도 2를 살펴보면, 발포체는 단일체(uni-body)로 제공된다. 즉, 본 발명에서 발포체는, 열전물질 기둥 어레이 사이의 단열만을 위하여 여러 개의 발포체가 열전물질 기둥 어레이 사이에 삽입되는 형태로 제공되는 것이 아니라, 경화된 뒤 그 전체가 단일한 몸체를 가지게 되며, 그 몸체 사이에 열전물질 기둥 어레이가 끼어있는 형태로 제공될 수 있다.

[200] 이에 따라 열전물질 기둥 어레이는 그 측면 전체 내지는 대부분을 통해

발포체와 접촉하여 발포체에 부착되므로, 발포체가 열전물질 기둥 어레이에 충분한 지지력을 제공할 수 있다. 특히, 발포체는 그 탄성 및 유연성이 뛰어나기 때문에 유연 열전소자가 1회 또는 반복적으로 휘어지는 경우에도 전극에 지속적으로 지지력을 제공할 수 있다.

[201] 또 발포체는 전극이 열전물질 기둥 어레이를 향하는 전극의 주면 뿐만 아니라 전극의 측면을 통해서도 전극과 접촉하며, 발포체는 이들 면을 통해서 전극에 지지력을 제공하므로써 단일한 면만 통해 전극을 지지하는 경우에 비해 훨씬 안정적인 지지력을 제공할 수 있다. 특히, 발포체와 전극의 측면 간의 부착은 발포체에 일종의 홈이 형성되고 그 홈에 전극이 끼어드는 형상을 취하기 때문에 전극의 주면에서만 발포체가 전극을 지지하는 것에 비해 매우 높은 지지력을 제공할 수 있다.

[202] 이에 의해 본 발명에 따른 유연 열전소자에서 발포체는 그 높이가 열전물질 기둥 어레이의 높이보다 크게 제공될 수 있다. 또 바람직하게는 발포체는 높이가 높은 부분과 낮은 부분으로 나뉠 수 있다. 여기서, 높이가 높은 부분은 유연 열전소자를 상부에서 볼 때, 전극이 위치하는 얇은 영역이고, 높이가 낮은 부분은 유연 열전소자를 상부에서 볼 때, 전극이 위치하는 영역이 될 수 있다.

[203] 여기서, 높이가 높은 부분의 높이는 실질적으로 열전물질 기둥 어레이의 높이와 전극의 두께의 두 배를 합한 정도가 될 수 있다. 또 높이가 낮은 부분의 높이는 실질적으로 열전물질 기둥 어레이의 높이와 전극의 두께만큼을 합한 정도가 될 수 있다.

[204] 이러한 발포체의 몸체의 전체를 살펴보면, 발포체의 양 주면의 표면에는 전극의 형상과 대응되는 홈이 형성되고, 이 홈에는 전극이 삽입될 수 있다. 또 유연 열전소자의 상부에서 볼 때 전극이 삽입되는 홈의 양 단부에는 그 홈이 형성된 주면으로부터 반대편 주면으로 연장되는 관통공이 형성되고, 이 관통공에는 열전물질 기둥 어레이가 삽입될 수 있다.

[205] 또 발포체의 높이는 공차를 제외하고 지역별로 낮은 높이인 제1 높이와 높은 높이인 제2 높이인 부분이 존재하며, 낮은 높이인 지역은 상기 홈이 있는 영역이고 높은 지역은 상기 홈이 없는 영역이 될 수 있다. 또 제1 높이는 적어도 열전물질 기둥 어레이의 높이보다는 크고, 바람직하게는 열전물질 기둥 어레이의 높이와 전극의 두께를 합한 높이가 될 수 있다. 또 제2 높이는, 적어도 제1 높이보다는 높고, 바람직하게는 열전물질 기둥 어레이의 높이와 전극 두께분의 높이를 더한 값이 될 수 있다

[206]

[207] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 유연 열전소자 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다. 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를

찾는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[208] [특성 평가]

[209] 1) 열전도도 (W/m.K) : 발포체 시료의 비열 × 열확산계수 × 밀도로 계산하였다.

[210] 비열 : 시료와 기준물질의 온도를 일정한 프로그램에 의해 변화시키면서 둘 사이의 온도차를 zero로 유지하기 위해 필요한 에너지의 입력차를 시간과 온도의 함수로 측정(Differential Scanning Calorimetry).

[211] 열확산계수 (Thermal diffusivity) : 레이저를 사용하여 시료 전면에서 순간적 섭광으로 균일하게 가열하면 시간에 따른 시료배면에서의 온도가 상승의 정도를 적외선 센서(IR detector)로 감지하여 열확산계수를 측정(레이저 플래시법, Laser Flash method).

[212] 밀도 (density) : 시료의 중량 및 겉보기부피를 측정하고 중량을 부피로 나누어 측정.

[213] 2) 열전성능지수(ZT, K⁻¹) : 열전소자에 구형과 형태의 전류를 인가하고 이로 인해 열전소재에서 발생하는 전압을 측정하여 열전성능지수를 측정하였다(Harman method, 일반적으로 사용되는 측정방법). ZT_{air}는 발포체를 충전하기 전의 열전성능지수이며, ZT_{filler}는 발포체를 형성한 후의 열전성능지수이다.

[214] - ZT 변화율(%) = (ZT_{air}-ZT_{filler})/ZT_{air} X 100

[215] 3) 접착강도 (MPa) : 접착계면을 중심으로 양단에 서서히 힘을 가해 잡아당기면서 계면이 완전히 박리되는 힘을 측정하였다 (Pull-off test).

[216] 4) 기공률 (부피%) : 샘플의 밀도를 비교하여 물질내의 기공률을 측정하였다(기공률이 높을수록 샘플의 밀도가 떨어지고 기공률 0%인 샘플을 기준으로 기공률을 계산할 수 있음).

[217] 5) 점도 (cps): 회전점도계를 이용해 각각의 용액의 점도를 구하고, 아래와 같은 혼합 용액 점도 계산식에 각각의 용액 점도를 대입하여 전체 혼합액의 점도를 도출하였다.

[218] 혼합 용액 점도 계산식 : $\log z = A \log x + B \log y$

[219] x, y : 혼합 전 각 용액의 점도(cps)

[220] A, B : 각 용액의 혼합 비율로, A+B=1이다.

[221] z : 혼합액의 점도

[222]

[223] [실시예 1]

[224] 유연열전소자는 충전물이 소자 내부에서 구리전극과 열전소재를 지지하고 있는 형태로 제작되어야 하므로, 충전물 없이 유연열전소자 형태를 유지할 수가

없다. 따라서 충전물 변화에 따른 열전소자의 열전성능 지수 변화를 확인하기 위해서는 기판이 있는 상용소자에서 충전물을 채우기 전과 후의 열전성능 지수를 측정하여 그 변화 값을 확인하였다. 실험에 사용한 상용소자는 중국업체인 Shenzhen Eshinede technology 사의 SP1848-27145 모델이다. 충전물로 소자내부를 채우기 전 하만법을 이용해 열전소자의 ZT_{air} 를 측정하였고 그 값은 $0.678 K^{-1}$ 이었다.

- [225] 다음으로, 충전물질인 폴리우레탄 발포체를 형성하기 위하여 Smooth on사의 Flexfoam-iT X인 경화제(part A)와 주제(part B)를 1:1의 부피비로 계량하여 혼합물을 제조한 후, 이 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트 (n-butyl benzyl phthalate)을 3 : 1의 부피비로 혼합하여 발포체용 조성물을 제조하였다.
- [226] 이 발포체용 조성물을 상온에서 상용 열전소자가 담긴 틀에 부어 열전소자 내부에 균일하게 충전하였다. 약 5분간의 충전 과정을 거친 후 오븐에서 $60^{\circ}C$ 의 온도로 10분 간 우레탄 발포체를 건조하여 완전히 경화 및 발포시킨 후, 열전소자 내부에 채워진 폴리우레탄 발포체를 제외한 나머지 부분들을 제거하여 상용 열전소자 내부 충진을 완료하였다. 폴리우레탄 발포체로 채워진 열전소자의 ZT_{filler} 를 측정하였고 그 값은 $0.633 K^{-1}$ 으로 충전물을 채우기 전과 6.6%의 ZT 변화율을 보였다.
- [227] [실시에 2 내지 5]
- [228] Smooth on사의 Flexfoam-iT X인 경화제(part A)와 주제(part B)를 1:1의 부피비로 계량하여 혼합물을 제조한 후, 이 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트를 하기 기재된 부피비로 혼합하여 발포체용 조성물을 제조한 것 외의 모든 공정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [229] 실시예 2: 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트 = 1 : 0.2
- [230] 실시예 3: 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트 = 1 : 0.3
- [231] 실시예 4: 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트 = 1 : 0.4
- [232] 실시예 5: 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트 = 1 : 0.5
- [233] [실시에 6]
- [234] 폴리우레탄 발포체를 충전물로 이용하는 유연열전소자 제작에서 열전물질을 스크린프린팅 방법으로 형성한 소자 제작을 진행하였고, 이를 실시예 1 및 7의 결과와 비교를 통해 열전성능지수 특성을 확인하였다.
- [235] 희생기판으로 Si층이 형성된 산화 실리콘 기판[4인치 웨이퍼]을 2개 준비하였다. 다음으로, 각각의 질화 알루미늄막이 형성된 기판 상에 $30 \mu m$ 미터 정도 두께의 구리 필름 전극을 형성하였다. 다음으로, 전극이 형성된 두 기판의 각각의 전극 상에 P형 열전물질 또는 N형 열전물질을 형성하였다(이하, 편의를 위해 P형 열전물질이 형성된 전극을 제1전극, N형 열전물질이 형성된 전극을 제2전극이라 함).
- [236] 상세하게, P형 열전물질은 제1전극의 소정의 영역 상에 P형 열전물질용 페이스트를 스크린 프린팅법으로 도포한 후, 열처리하여 P형 열전물질을

형성하였다. 이때, P형 열전물질용 페이스는 $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ 분말 84.5 중량%, 바인더+용제(7SVB-45) 12.8 중량% 및 유리 프릿(Bi_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_3 , ZnO) 2.7 중량%를 혼합하여 제조하였으며, 열처리의 경우, 100°C에서 10분 간 용제를 제거한 후, 250°C에서 30분간 열처리하여 바인더를 제거하고, 550°C에서 80분 간 어닐링하였다.

[237] N형 열전물질은 제2전극의 소정의 영역 상에 N형 열전물질용 페이스트를 스크린 프린팅법으로 도포한 후, 열처리하여 N형 열전물질을 형성하였다. 이때, N형 열전물질용 페이스는 $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ 분말 84.5 중량%, 바인더+용제(7SVB-45) 12.8 중량% 및 유리 프릿(Bi_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_3 , ZnO) 2.7 중량%를 혼합하여 제조하였으며, 열처리의 경우, 100°C에서 10분 간 용제를 제거한 후, 250°C에서 30분간 열처리하여 바인더를 제거하고, 510°C에서 90분 간 어닐링하였다. 다음으로, 은 페이스트를 이용하여 도 2에 도시된 바와 같이, P형 열전물질이 형성된 기판과 N형 열전물질이 형성된 기판을 접착하여 열전물질 기둥 어레이가 형성된 기판을 제조하였다.

[238] 다음으로, 충진물질로 폴리우레탄 발포체를 형성하기 위하여 Smooth on사의 Flexfoam-iT X인 주재(part A)와 경화제(part B)를 1:1의 부피비로 계량하여 혼합물을 제조한 후, 이 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트를 3 : 1의 부피비로 혼합하여 발포체용 조성물을 제조하였다. 이 발포체용 조성물을 상온에서 유연 열전소자가 담긴 틀에 부어 열전소자 내부에 균일하게 충전하고, 발포 및 경화하였다. 약 5분간의 충전 과정을 거친 후 오븐에서 60°C의 온도로 10분 간 우레탄 발포체를 건조하여 완전히 경화시킨 후, 열전소자 내부에 채워진 폴리우레탄 발포체를 제외한 나머지 부분들을 제거하여 유연 열전소자를 제조하였다.

[239] 끝으로, 레이저 박리공정을 이용하여 기판위에 형성된 실리콘 박막을 박리하고, 유연 열전소자 외부에 남아있는 Si/SiO_2 층을 HNO_3 , H_2O , HF (10 부피%:75 부피%:15 부피%) 혼합액으로 제거하여 유연 열전소자를 제조하였다.

[240] 제조된 유연 열전소자의 내부 충전제는 매우 낮은 열전도도를 가지고 있어 스크린 프린팅 공정으로 제작한 유연열전 소자으로써는 우수한 열전 효율을 나타냈으며, 폴리우레탄 발포체와 전극 간의 접착력 및 기계적 안정성이 매우 우수하였다.

[241] [실시예 7]

[242] 시중에 시판되는 벌크 형태의 열전소재와 폴리우레탄 발포체를 충진물로 이용하여 유연열전소자 제작을 진행하였고, 이를 실시예 1 및 2의 결과와 비교를 통해 유연열전소자 구조에서 비슷한 열전성능지수 특성을 보이는지 확인하였다.

[243] 실시예 6과 동일한 방법을 통해 제1전극 및 제2전극을 형성하였으며, 제1전극 상에 P형 벌크 열전물질을, 제2전극 상에 N형 벌크 열전물질을 각각 계획된 패턴에 따라 은 페이스트를 이용하여 접착하고, P형 열전물질이 형성된 기판과

N형 열전물질이 형성된 기판을 접착하여 열전물질 기둥 어레이가 형성된 기판을 제조하였다.

[244] 폴리우레탄 발포체 형성 및 충전은 smooth on사의 Flexfoam-iT X인 주재(part A)와 경화제(part B)를 1:1의 부피비로 계량하여 혼합물을 제조한 후, 이 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트를 3 : 1의 부피비로 혼합하여 발포체용 조성물을 제조하였다. 이 발포체용 조성물을 상온에서 유연 열전소자가 담긴 틀에 부어 열전소자 내부에 균일하게 충전하였다. 약 5분간의 충전 과정을 거친 후 오븐에서 10분 간 우레탄 발포체를 건조하여 완전히 경화시킨 후, 열전소자 내부에 채워진 폴리우레탄 발포체를 제외한 나머지 부분들을 제거하여 유연 열전소자를 제조하였다. 충전물이 채워지기 전에 소자를 지탱하던 기판을 물리적인 방법을 통해 제거하여 소자를 완성하였다.

[245]

[246] [비교예 1 내지 3]

[247] Smooth on사의 Flexfoam-iT X인 경화제(part A)와 주재(part B)를 1:1의 부피비로 계량하여 혼합물을 제조한 후, 이 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트를 하기 기재된 부피비로 혼합하여 발포체용 조성물을 제조한 것 외의 모든 공정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[248] 비교예 1: 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트 = 1 : 0

[249] 비교예 2: 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트 = 1 : 0.05

[250] 비교예 3: 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트 : = 1 : 1

[251] 그 결과, 비교예 1 및 2의 경우, 발포체용 조성물의 점도가 너무 높아 열전소자의 내부에 충전이 잘 되지 않을 뿐만 아니라, 발포체용 조성물 제조 후 약 40초 후 발포가 시작되어 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용 조성물이 충분히 충전되기 전에 폴리우레탄 발포체가 형성되어 열전소자가 제대로 제작되지 않았다. 비교예 3의 경우, 폴리우레탄 발포체가 제대로 형성되지 않아 기계적 강도가 약해짐에 따라 폴리우레탄 발포체가 쉽게 찢어져 소자가 손상되었다.

[252] [비교예 4 및 5]

[253] 부틸 벤질 프탈레이트 대신 폴리에틸렌 글리콜을 사용한 것 외 모든 공정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[254] 비교예 4 : $C_4H_{10}O_3$

[255] 비교예 5 : $C_{14}H_{30}O_8$

[256] 충전물질과 전극 간 접착 강도가 약하여, 장기간 사용 시 충전물질과 전극이 분리되어 열전소자가 손상되는 문제점이 있었다.

[257] [비교예 6]

[258] 실시예 1과 동일한 상용소자를 사용하지만 충전물질을 우레탄계 고무로 달리하여 그 열전소자의 특성을 평가하였다. 이때, 충전물질로 우레탄계 고무를 형성하기 위하여 Smooth on사의 vytaflex30인 주재(part A)와 경화제(part B)를

- 1:1의 부피비로 계량하여 혼합물을 제조한 후, 이 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트를 3 : 1의 비율로 혼합하여 조성물을 제조하였다. 이를 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 충전하고, 경화하여 충전물질을 형성하였다.
- [259] 제조된 열전소자는 충전물질의 열전도도가 높아, 열전효율이 저하되는 문제점이 있었다.
- [260] [비교예 7]
- [261] 실시예 1과 동일한 상용소자를 사용하지만 충전물질을 실리콘계 고무로 달리하여 그 열전소자의 특성을 평가하였다. 이때, 실리콘계 고무의 전구체로 폴리디메틸실록산(Dow Corning 社, Sylgard® 184)을 사용하였으며, 폴리디메틸실록산 : 부틸 벤질 프탈레이트를 3 : 2의 비율로 혼합하여 조성물을 제조하였다. 이를 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 충전하고, 경화하여 충전물질을 형성하였다.
- [262] 제조된 열전소자는 접착력을 우수하였으나, 충전물질의 열전도도가 다소 높았으며, 유연성 및 인장력이 좋지 않았다.
- [263] [비교예 8]
- [264] 실시예 7과 동일한 방법으로 P형 열전물질이 형성된 기판과 N형 열전물질이 형성된 기판을 각각 제조하였다.
- [265] 다음으로, Smooth on사의 vytaflex30인 주재(part A)와 경화제(part B)를 1:1의 부피비로 계량하여 혼합물을 제조한 후, 이 혼합물 : 부틸 벤질 프탈레이트를 3 : 1의 비율로 혼합하여 조성물을 제조하였다. 이 조성물을 상기 기판의 전극 상에 도포 및 경화하되 열전물질 기둥의 1/5의 높이가 되도록 충전물질을 형성한 후, 두 기판을 접착하여 열전물질 기둥 어레이가 형성된 열전소자를 제조하였다.
- [266] 제조된 열전소자는 충전물질이 완전히 충전되지 않음에 따라 내부에 공기가 유입되어 낮은 열전도도를 나타냈으나, 충전물질이 전체적으로 연결되지 않고, 전극과 열전물질의 일부분만 충전물질에 의해 접착됨에 따라 접착력 및 물리적 강도가 현저하게 떨어져, 세라믹 기판을 제거하였을 시 열전소자가 그 형상을 유지하지 못 하였다.
- [267]

[268] [표1]

	점도(cps)	열전도도 (W/m.K)	ZT _{air} (K ⁻¹)	ZT _{filter} (K ⁻¹)	ZT 변화율(%)	접착강도 (MPa)	기공률(부피%)
실시예 1	370	0.031	0.678	633	6.6	0.232	75
실시예 2	15	.031	0.67	625	6.7	0.228	75
실시예 3	99	.031	0.66	616	6.7	0.221	75
실시예 4	21	.031	0.66	617	6.5	0.223	75
실시예 5	66	.031	0.714	67	6.2	0.218	75
실시예 6	70	.031	0.535	5	6.5	0.258	76
실시예 7	70	.031	0.67	63	6.0	0.223	75
비교예 1	,000	.031	충진이 잘 되지 않음				
비교예 2	27	.031	충진이 잘 되지 않음				
비교예 3	37	.031	0.67			측정불가	측정불가
비교예 4	16	.031	0.68		7.1	0.151	75
비교예 5	14	.031	0.66		6.8	0.183	75
비교예 6	75	.12-0.18	0.66		15.2	0.201	<1
비교예 7	32	.154	0.65		20	0.265	<1
비교예 8	70	.025	-	측정불가	-	측정불가	측정불가

[269] 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 본 발명의 일 예에 따라 열전소자를 제조한 실시예 1 내지 7의 경우, 충전물질로 발포체를 사용함에 따라 충전물질의 열전도도가 0.05 W/m.K 이하로 현저하게 낮았으며, 이처럼 열전도도가 낮은 폴리우레탄 발포체를 충전물질로 사용함으로써 충전물질을 충전하기 전후의 열전성능지수 하락 정도가 6.6~6.6% 가량에 머무르게 됨으로써 매우 우수한 열전 효율을 보였다. 특히, 열전물질로 벌크형 소재를 사용한 실시예 7의 경우, 열전성능지수 하락 정도가 6.0%에 머물러 현저하게 우수한 열전 효율을 보였다.

[270] 반면, 부틸 벤질 프탈레이트를 사용하지 않거나 너무 소량으로 사용한 비교예 1 및 2의 경우, 발포체용 조성물의 점도가 너무 높아 열전소자의 내부에 발포체용 조성물이 원활하게 충전되지 않았으며, 발포체용 조성물 제조 후 약 40초 후 발포가 시작되어 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용 조성물이 충분히 충전되기 전에 폴리우레탄 발포체가 형성되어 열전소자가 제대로

제작되지 않았다. 부틸 벤질 프탈레이트를 너무 과량으로 사용한 비교예 3의 경우, 점도는 충분히 낮아졌으나 실질적으로 발포되는 발포체 전구물질의 비율이 상대적으로 적어짐으로써 폴리우레탄 발포체가 제대로 형성되지 않아 충전물질의 기계적 강도가 약해졌으며, 이에 의해 폴리우레탄 발포체가 쉽게 찢어져 소자가 손상되었다.

[271] 한편, 비교예 4 및 5의 경우, 폴리에틸렌 글리콜을 첨가함에 따라 발포체용 조성물의 점도가 적정 수준으로 낮아져 충전 및 발포 과정이 순조롭게 진행되어 충전물질을 충전하기 전후의 열전성능지수 하락 정도가 6.8~7.1% 가량에 머무르게 됨으로써 우수한 열전 효율을 보였으나, 충전물질과 전극 간 0.2 MPa 미만의 약한 접촉 강도를 가짐에 따라, 장기간 사용 시 충전물질과 전극이 분리되어 열전소자가 손상되는 문제점이 발생하였다.

[272] 비교예 6 및 7의 경우, 발포 공정을 진행하지 않은 고분자 물질이 열전소자의 내부 빈 공간을 모두 채워 열전도도가 높았으며, 이에 의해 충전물질을 충전하기 전후의 열전성능지수 하락 정도가 15.2~20% 가량에 머무르게 됨으로써 매우 저조한 열전 효율을 보였다.

[273] 비교예 8의 경우, 충전물질이 완전히 충전되지 않음에 따라 내부에 공기가 유입되어 낮은 열전도도를 나타냈으나, 충전물질이 전체적으로 연결되지 않고, 전극과 열전물질의 일부분에만 접촉됨에 따라 접촉력 및 물리적 강도가 저하되어 세라믹 기판을 제거하였을 시 열전소자가 그 형상을 유지하지 못하였다.

[274] 도 4는 실시예 1 및 비교예 7에 따라 제조된 유연 열전소자의 실사진이고, 도 5는 실시예 1 및 비교예 7에 따라 제조된 유연 열전소자의 곡률반경에 따른 소자의 내부저항 변화율(%)을 측정한 그래프이다.

[275]

[276] 이하에서는 도 1, 도 3, 도 7 및 도 8을 참조하여 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 연성 전도성 적층체 및 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

[277] 도 7은 본 발명의 일 예에 따른 연성 전도성 적층체의 단면을 나타낸 도시도이고, 도 8은 본 발명의 다른 일 예에 따른 연성 전도성 적층체의 단면을 나타낸 도시도이다.

[278]

[279] 한편, 이하의 설명에서는 연성 전도성 적층체가 연질 폴리우레탄계 발포체를 포함하는 것을 기준으로 설명하지만, 상술한 다양한 발포체를 연질 폴리우레탄계 발포체 대신 이용하는 것도 가능하다.

[280] 본 발명에 따른 연성 전도성 적층체는 금속박, 및 상기 금속박의 일면에 형성된 연질 폴리우레탄계 발포체를 포함하는 것으로, 본 발명의 일 예에 따른 연성 전도성 적층체는 연질 폴리우레탄계 발포체를 포함함에 따라 우수한 단열 효과를 가질 수 있다.

[281] 특히, 본 발명에 따른 연성 전도성 적층체는 단열 효과가 우수할 뿐만 아니라,

우수한 유연성 및 우수한 물리적 안정성을 가짐으로써 연성 전도성 소자에 응용이 가능하다는 장점이 있다. 연성 전도성 소자의 예로는, 유연 열전소자가 있을 수 있다.

[282] 이처럼, 연성 전도성 적층체가 우수한 유연성 및 우수한 물리적 안정성을 가지기 위해서는, 금속박의 유연성, 연질 폴리우레탄계 발포체의 유연성 및 금속박과 연질 폴리우레탄계 발포체 간의 접착력, 연성 전도성 적층체의 본원력 등이 무엇보다도 중요한데, 금속박 또는 연질 폴리우레탄계 발포체의 유연성이 떨어질 경우, 연성 전도성 적층체의 유연성까지 크게 저하될 수 있으며, 금속박과 연질 폴리우레탄계 발포체의 유연성은 우수하나 금속박과 발포체 간의 접착력 또는 본원력이 떨어질 경우, 고도의 물리적 변형이 반복적으로 인가될 시, 금속박과 연질 폴리우레탄계 발포체가 분리되거나, 연성 전도성 적층체의 형태가 달라질 수 있어 좋지 않다.

[283] 다시 도 1을 살펴보면, 도 1의 상측 사진에서 금속박과 접착된 연질 폴리우레탄계 발포체의 외부 일면에 치밀한 폴리우레탄막이 형성됨을 알 수 있으며, 도 1의 하측 사진에서 연질 폴리우레탄 발포체의 내부에 폴리우레탄이 발포되어 스펀지와 같은 다공질 구조가 형성됨을 알 수 있다. 여기서, 예를 들어 연질 폴리우레탄계 발포체의 다공질 구조는 다시 도 3에 도시된 것과 같은 벌집 구조 형상일 수 있다.

[284]

[285] 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 연성 전도성 적층체는 금속박과 연질 폴리우레탄계 발포체 간의 접착 강도가 0.2 MPa 이상일 수 있다. 이와 같은 범위에서 금속박과 연질 폴리우레탄계 발포체가 쉽게 분리되지 않고 안정적으로 그 형태를 유지할 수 있다. 보다 구체적으로, 금속박과 연질 폴리우레탄계 발포체 간의 접착 강도는 0.2 내지 5 MPa일 수 있으며, 더욱 구체적으로 0.2 내지 3 MPa일 수 있다. 반면, 금속박과 연질 폴리우레탄계 발포체 간의 접착 강도가 0.2 MPa 미만인 경우, 고도의 물리적 변형이 반복적으로 인가되는 환경에서 금속박과 연질 폴리우레탄계 발포체가 서로 분리될 수 있어 좋지 않다.

[286] 또한, 본 발명의 일 예에 따른 연성 전도성 적층체는 한계 곡률반경이 5 mm 이하로 매우 작아 매우 우수한 유연성을 가질 수 있다. 한계 곡률반경이란 연성 전도성 적층체의 굽은 정도가 최대로 급격해 졌을 때의 곡률반경을 의미하는 것으로, 곡률반경은 연성 전도성 적층체를 굽혔을 시 휘어진 부분만을 떼어내어 원을 만들 때, 그 원의 반지름을 의미한다. 즉, 5 mm 이하의 곡률반경까지 연성 전도성 적층체를 굽혀도 적층체가 손상되지 않고 그 형태를 유지할 수 있다. 보다 좋게는, 연성 전도성 적층체의 한계 곡률반경은 3 mm 이하일 수 있으며, 그 하한은 특별히 한정하진 않으나, 0.5 mm 이상일 수 있다.

[287] 또한, 본 발명의 일 예에 따른 연성 전도성 적층체는 하기 관계식 1을 만족하는 굽힘 후 회복율(%)을 가지는 것일 수 있다.

- [288] [관계식 1]
- [289] $80 \leq (C_2/C_1) \times 100$
- [290] (상기 관계식 1에서,
- [291] C_1 은 연성 전도성 적층체의 굽힘 테스트 전 곡률반경(mm)이며, C_2 는 연성 전도성 적층체를 5 mm의 곡률반경까지 1만회 굽힘 테스트하고 10분간 회복시킨 후의 곡률반경(mm)이다.)
- [292] 이처럼, 본 발명에 따른 연성 전도성 적층체는 3 mm의 곡률반경까지 1만회를 굽히는 고도의 물리적 변형이 반복적으로 인가되어도 그 복원력이 매우 우수하여 적층체의 형태가 달라지는 것을 방지할 수 있다. 보다 좋게는, 연성 전도성 적층체는 굽힘 후 회복율(%)이 85% 이상, 더욱 좋게는 90% 이상, 특히 좋게는 95 내지 100%의 굽힘 후 회복율을 가지는 것이 바람직하다. 아울러, 굽힘 테스트 전 연성 전도성 적층체가 전혀 굽어있지 않을 경우, 곡률반경은 테스트 시편 길이의 반으로 생각할 수 있다.
- [293] 아울러, 본 발명의 일 예에 따른 연성 전도성 적층체는 연성 전도성 적층체의 곡률반경에 따른 내부저항 변화 측정 시, 곡률반경 3 mm까지도 내부저항 변화율이 5% 이하, 좋게는 3% 이하, 실질적으로는 약 2% 정도로 측정되어, 매우 높은 굽힘 강도에도 우수한 유연성을 가져 금속박 등이 손상되지 않을 수 있으며, 이에 따라 고도의 물리적 변형에도 동작이 가능하여 연성 전도성 소자에 응용 시, 매우 높은 활용도를 가질 수 있다.
- [294] 이와 같이, 본 발명에 따른 연성 전도성 발포체는 유연성, 본원력 및 금속박과 연질 폴리우레탄계 발포체 간의 접착력이 우수함에 따라, 이를 연성 전도성 소자에 응용할 경우, 고도의 물리적 변형이 반복적으로 인가되는 환경에서도 소자의 기계적 안정성이 유지될 수 있으며, 그에 따라 소자가 장기간 안정적으로 동작할 수 있도록 하여 소자의 신뢰성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.
- [295] 본 발명의 일 예에 따른 연성 전도성 적층체가 상기와 같은 우수한 유연성, 복원력 및 접착력 등의 특성을 가지기 위해서는 금속박의 물성 및 두께, 연질 폴리우레탄계 발포체의 물성 및 두께 등의 매우 중요한 바, 이하, 본 발명에 따른 금속박 및 연질 폴리우레탄계 발포체에 대하여 보다 자세히 설명한다.
- [296]
- [297] 본 발명의 일 예에 따른 금속박은 전기전도성을 가지는 금속 재료를 적절한 두께의 박(film) 형태로 얇게 가공한 것을 사용하는 것이 좋다. 이와 같이, 금속박이 적절한 두께를 가짐으로써 충분한 유연성을 가지면서도, 반복적인 굽힘 변형에도 쉽게 손상되지 않는 물리적 안정성을 가질 수 있다. 반면, 금속의 두께가 너무 두꺼울 경우, 금속박 및 이를 포함하는 연성 전도성 적층체의 유연성이 저하될 수 있으며, 금속의 두께가 너무 얇을 경우, 반복적인 굽힘 변형에 금속박이 쉽게 손상되어 적층 구조가 파괴될 수 있다. 일 구체예로, 우수한 유연성 및 물리적 안정성을 확보할 수 있는 금속박의 두께는 10 내지 100 μm 일 수 있으며, 바람직하게 20 내지 50 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 연성 전도성

적층체가 우수한 유연성을 가질 수 있을 뿐만 아니라, 고도의 물리적 변형에도 금속박의 손상을 방지할 수 있다. 반면, 금속박의 두께가 너무 얇을 경우, 저항이 커져 연성 전도성 소자의 전기적 특성이 저하될 수 있으며, 금속박의 두께가 너무 두꺼울 경우, 유연성이 저하될 수 있다.

- [298] 본 발명의 일 예에 따른 연성 전도성 발포체에 있어, 금속박은 전기전도성을 가지는 금속 재료를 박(film) 형태로 가공한 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 예를 들어, 금속박은 상술한 전도성 금속 필름과 유사한 재질로 제공될 수 있다.
- [299] 이때, 금속박은 박 형태로 가공된 것을 그대로 사용하거나, 또는 금속 페이스트를 사용하여 박 형태로 가공하여 사용할 수 있으며, 보다 좋게는 고도의 물리적 변형에 의한 손상을 방지하는 측면에서 박 형태로 가공된 것을 그대로 사용하는 것이 바람직하다. 금속박에 이용되는 금속 페이스트는 예를 들어, 상술한 전극용 페이스트와 유사하게 제공될 수 있다.
- [300] 이에 대한 보다 자세한 설명은 후술하는 연성 전도성 적층체의 제조방법에서 서술하기로 한다.
- [301]
- [302] 본 발명의 일 예에 따른 연질 폴리우레탄계 발포체는 후술하는 바와 같이, 금속박 상에 발포체용 조성물을 도포한 후, 이를 경화 및 발포시켜 형성되는 것으로, 그 자체로 우수한 유연성을 가지면서도 금속박과의 우수한 접착력을 가질 수 있는 것을 선정하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [303] 본 발명의 일 예에 있어, 우수한 유연성을 가지기 위한 연질 폴리우레탄계 발포체는 유리전이온도(T_g , glass transition temperature)가 실온(약 25°C)보다 낮아 보다 유연하고 부드러운 것이 좋으며, 구체적으로 예를 들면, 연질 폴리우레탄계 발포체는 유리전이온도(T_g)가 0°C 이하, 보다 좋게는 -20°C 이하, 더욱 좋게는 -30°C 이하인 것이 바람직하다. 이때, 연질 폴리우레탄계 발포체의 유리전이온도는 연질 세그먼트(soft segment)에 의한 유리전이온도일 수 있으며, 유리전이온도의 하한은 특별히 한정하진 않으나, 통상적으로 폴리우레탄계 수지가 가질 수 있는 유리전이온도의 최저 온도를 하한으로 생각할 수 있으며, 예를 들면, -150°C 이상일 수 있다.
- [304] 한편, 본 발명의 일 예에 있어, 발포체용 조성물은 발포체 전구물질 및 발포체를 포함하는 것일 수 있다. 우수한 유연성을 가진 연질 폴리우레탄계 발포체를 확보하기 위해서는, 발포체용 조성물에 포함된 발포체 전구물질로서 유리전이온도(T_g)가 낮은 화합물을 이용함으로써 달성할 수 있다.
- [305]
- [306] 상기 발포체 전구물질은 발포 후 유연성 및 금속박과의 우수한 접착력을 가지는 연질 폴리우레탄계 발포체를 형성할 수 있는 물질이라면 특별히 그 종류를 한정하지 않으나, 계획된 요구 물성을 만족시킬 수 있는 물질을 사용함이 바람직하다. 구체적으로, 발포체 전구물질은 연질 폴리우레탄계 발포체의

유연성, 물리적 강도, 발포 정도, 기공도 등을 고려하여 선정될 수 있다.

- [307] 한편 경우에 따라 발포체 전구물질로 폴리우레탄계 발포체 대신 실리콘계 발초레나 폴리올레핀계 발포체를 비롯하여 상술한 발포체용 조성물에 이용된 다양한 전구물질들이 대신 이용되는 것도 가능할 수 있다.
- [308] 이와 같은 연질 폴리우레탄계 발포체를 형성하기 위한, 발포체 전구물질은 폴리우레탄계 중합체 또는 폴리우레탄계 예비중합체(prepolymer) 등을 포함하는 것일 수 있다.
- [309] 연질 폴리우레탄계 발포체는 폴리우레탄계 중합체 또는 폴리우레탄계 예비중합체를 발포시켜 형성된 것일 수 있다. 폴리우레탄계 예비중합체는 경화 가능 관능기(경화기)를 함유하고 있는 비교적 중합도가 낮은 화합물으로써, 경화 및 발포되기 전의 폴리우레탄계 예비중합체 또는 단량체를 의미하는 것일 수 있으며, 이와 같은 예비중합체의 경화기를 일부 또는 전부 경화시켜 연질 폴리우레탄계 발포체를 형성할 수 있다. 또한, 폴리우레탄계 중합체를 사용하여 연질 폴리우레탄계 발포체를 형성하는 경우, 폴리우레탄계 중합체는 발포되기 전의 상태를 의미하며, 폴리우레탄계 중합체는 폴리우레탄계 예비중합체를 중합하여 형성된 것일 수 있다.
- [310] 예를 들어, 발포체 전구물질은 상술한 우레탄계 발포체 전구물질의 제1 형태와 제2 형태일 수 있다. 제1 형태 및 제2 형태에 대해서는 이미 상술한 바 있으므로 이에 대한 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [311] 여기서 바람직하게, 본 발명의 일 예에 따른 연질 폴리우레탄계 발포체는 폴리이소시아네이트계 화합물로 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 발포체용 조성물로부터 제조된 것일 수 있다. 이에 따라, 우수한 접착력, 유연성 및 기계적 안정성을 확보할 수 있으며, 특히 바람직한 방향족 폴리이소시아네이트는 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI) 또는 2,4-디페닐메탄디이소시아네이트일 수 있다.
- [312] 여기서, 폴리올계 화합물은 유연성이 우수한 연질 폴리우레탄계 발포체를 형성할 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으나, 바람직하게는 지방족 폴리올을 사용하는 것이 좋은데, 방향족기를 포함하는 폴리올과는 달리 탄화수소 사슬이 길게 늘어진 구조를 가지는 지방족 폴리올은, 연질 폴리우레탄계 발포체 전반에 걸쳐 연질 세그먼트 특성을 향상시켜 연질 폴리우레탄계 발포체가 우수한 유연성 및 본원력을 가질 수 있도록 할 수 있어 좋다. 즉, 본 발명의 일 예에 따른 연질 폴리우레탄계 발포체는 지방족 폴리올을 포함하는 발포체용 조성물로부터 제조된 것일 수 있다.
- [313] 보다 구체적으로, 지방족 폴리에스테르 폴리올은 폴리에틸렌아디페이트, 폴리부틸렌아디페이트, 폴리(1,6-헥사아디페이트), 폴리디에틸렌아디페이트 또는 폴리(ϵ -카프로락톤)을 주쇄로 가지는 폴리올 등일 수 있으며, 지방족 폴리에테르 폴리올은 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 또는 폴리(에틸렌글리콜-co-프로필렌글리콜)을

주쇄로 가지는 폴리올 동일 수 있다.

[314] 바람직하게, 지방족 폴리올은 지방족 폴리알킬렌 카보네이트 폴리올일 수 있고, 더욱 바람직하게는 지방족 폴리알킬렌 카보네이트 디올일 수 있다. 지방족 폴리알킬렌 카보네이트 디올은 매우 낮은 유리전이온도(T_g)를 가짐에 따라, 연질 폴리우레탄계 발포체 제조 시 극히 우수한 유연성을 확보할 수 있다. 비 한정적인 일 구체예로, 지방족 폴리알킬렌 카보네이트 디올은 폴리에틸렌 카보네이트 디올, 폴리프로필렌 카보네이트 디올 또는 폴리부틸렌 카보네이트 디올 동일 수 있다. 이때, 지방족 폴리알킬렌 카보네이트 디올의 유리전이온도는 일 구체예로, 0°C 이하, 보다 좋게는 -20°C 이하, 더욱 좋게는 -30°C 이하일 수 있으며, 하한은 특별히 한정하진 않으나 -150°C 이상일 수 있다.

[315]

[316] 아울러, 본 발명의 일 예에 따른 발포체용 조성물은 예비중합체의 경화를 위한 가교제, 촉매 및 이들의 혼합물 등을 더 포함할 수 있다. 예비중합체와 가교제 및 촉매의 함량은 기 계획한 연질 폴리우레탄계 발포체의 경화 정도를 고려하여 선정될 수 있다. 가교제와 촉매에 관한 구체적인 내용은 이미 상술한 바 있다.

[317] 상술한 범위에서 가교제와 촉매의 함량을 이용하는 경우 유연성 및 접착력이 우수한 연질 폴리우레탄계 발포체를 효과적으로 형성할 수 있으며, 이에 따라 잦은 물리적 변경에도 안정성이 우수한 연성 전도성 소자를 구현할 수 있다.

[318]

[319] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 발포체는 발포체의 요구 물성 등에 따라 그 종류 및 함량을 달리 조절하는 것이 바람직하나, 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.

[320] 발포체의 구체적인 예에서는 이미 상술한 바 있으므로, 이에 대한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[321]

[322] 일 구체예로, 연질 폴리우레탄계 발포체는 발포율이 3 내지 10배일 수 있다. 이때, 발포율은 발포체용 조성물이 연질 폴리우레탄계 발포체로 발포된 정도를 의미하는 것으로, 연질 폴리우레탄계 발포체의 부피(겉보기 부피)를 발포체용 조성물의 부피(겉보기 부피)로 나눈 것일 수 있다. 즉, 발포율이 3 내지 10배라는 것은 발포체용 조성물이 연질 폴리우레탄계 발포체로 발포되면서 부피(겉보기 부피)가 3 내지 10배로 증가됨을 의미한다. 보다 좋게는, 연질 폴리우레탄계 발포체는 발포율이 4 내지 8배일 수 있다. 상기 범위에서 단일 효과가 뛰어나면서도 유연성 및 기계적 강도가 모두 우수하여 연질 폴리우레탄계 발포체의 물리적 안정성이 향상될 수 있다.

[323] 이에 따라, 연질 폴리우레탄계 발포체는 되도록 높은 기공률을 가지는 것이 좋으나, 일정 이상의 물리적 강도를 가질 수 있도록 조절하는 것이 바람직할 수 있다. 일 구체예로, 연질 폴리우레탄계 발포체의 기공률(겉보기 기공률)은 50 내지 98 부피%일 수 있으며, 보다 좋게는 70 내지 90 부피%일 수 있다. 이

범위에서 충분한 물리적 강도를 제공하여 연질 폴리우레탄계 발포체가 쉽게 손상되는 것을 방지할 수 있다.

- [324] 또한, 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 연질 폴리우레탄계 발포체는 고도의 물리적 변형이 인가되는 환경에서도 유연성 및 물리적 강도가 유지되는 것이 좋으며, 이에 따라 연질 폴리우레탄계 발포체의 경도(shore OO)와 인장강도를 조절하는 것이 바람직하다. 일 구체예로, 연질 폴리우레탄계 발포체의 경도(shore OO)는 20 내지 70일 수 있으며, 보다 좋게는 30 내지 50인 것이 보다 높은 유연성을 가짐에 있어서 바람직하다. 또한, 일 구체예로, 인장강도는 30 내지 300 kg/cm²일 수 있으며, 보다 좋게는 40 내지 90 kg/cm²인 것이 바람직하다.
- [325] 또한, 본 발명의 일 예에 있어서, 연질 폴리우레탄계 발포체의 두께는 계획한 형상에 따라 달라질 수 있으나, 비 한정적인 일 예로, 0.1 내지 10 mm, 보다 좋게는 0.3 내지 5 mm일 수 있다. 이와 같은 범위에서 우수한 유연성 및 물리적 강도를 확보할 수 있으며, 단열 효과가 우수할 수 있다.
- [326]
- [327] 한편, 본 발명의 일 예에 따른 연성 전도성 적층체는 연성 전도성 적층체는 금속박의 타면에 형성된 열전도체층을 더 포함하는 것일 수 있다. 즉, 열전도체층, 금속박 및 연질 폴리우레탄계 발포체가 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [328] 열전도체층은 용어 그대로 열을 효과적으로 전도하기 위한 층으로, 열전도도가 높으면서도 비전도성 또는 전기전도도는 낮은 물질로 형성되는 것이 바람직하다. 상세하게, 열전도체층의 물질로는 전이금속의 질화물, 전이금속의 산화물 또는 열전도성 고분자로 형성될 수 있다. 비 한정적인 일 구체예로 질화 알루미늄(AlN), 질화 실리콘(Si₃N₄), 알루미늄(Al₂O₃), 폴리이미드, 폴리에스테르, 에폭시 수지 또는 실리콘계 수지 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되진 않는다. 이는 금속박의 열을 열전도체층으로 전달하되, 전류는 전달하지 않기 위함으로, 전기전도도가 높은 재료로 열전도체층을 형성하고 이를 소자에 응용할 시, 소자에 결함이 발생할 수 있다.
- [329] 본 발명의 바람직한 일 예에 따른 열전도체층은 열전도성 고분자 필름일 수 있으며, 열전도성 고분자 필름으로 열전도체층을 형성할 시, 전이금속의 질화물 또는 전이금속의 산화물로 열전도체층을 형성한 연성 전도성 적층체 대비, 보다 우수한 유연성을 확보할 수 있다. 또한, 열전도성 고분자 필름과 금속박이 물리적으로 접촉됨에 따라 연성 전도성 적층체가 다수의 반복 굽힘 후에도 뛰어난 회복율 및 내구성을 가질 수 있으며, 전기 절연 특성이 더욱 향상될 수 있어 좋다.
- [330] 본 발명의 일 예에 있어, 열전도체층의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니나, 5 내지 100 μ m, 좋게는 10 내지 50 μ m, 더욱 좋게는 15 내지 30 μ m인 것이 열을 효과적으로 전달하면서도 연성 전도성 적층체의 유연성을 유지함에 있어 바람직할 수 있다.

- [331] 또한, 본 발명의 비한정적인 일 예에 따른 연성 전도성 적층체는 연질 폴리우레탄계 발포체 상에 형성된 제2 열전도체층을 더 포함하는 것일 수 있다. 즉, 열전도체층, 금속박, 연질 폴리우레탄계 발포체 및 제2 열전도체층이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다. 이때, 제2 열전도체층은 열전도체층과 서로 독립적으로 형성될 수 있으며, 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [332] 아울러, 제2 열전도체층은 연질 발포체의 상면에 형성되거나 금속박의 열을 전달 받을 수 있어야 하는 바, 열전도체층과 금속박은 열을 전달할 수 있는 스페이서로 서로 물리적 연결된 것일 수 있으며, 스페이서는 열전도성 물질이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.
- [333]
- [334] 이하, 본 발명의 일 예에 따른 연성 전도성 적층체의 제조방법에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [335] 본 발명의 일 예에 따른 연성 전도성 적층체의 제조방법은 a) 희생기판 상에 금속박을 형성하는 단계; b) 상기 금속박 상에 연질 폴리우레탄계 발포체를 형성하는 단계; 및 c) 상기 희생기판을 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [336]
- [337] 먼저, a) 희생기판 상에 금속박을 형성하는 단계를 수행할 수 있다.
- [338] 금속박으로는 높은 전기전도도와 연질 폴리우레탄계 발포체와의 접착력 높은 전이 금속이 이용될 수 있다.
- [339] 이와 같은 금속박은 박 형태로 가공된 필름을 그대로 사용하거나, 또는 전도성 금속 페이스트를 가공하여 필름화 한 것일 수 있다. 필름의 경우 금속박의 제조 방법은 다양할 수 있으며, 상술한 전극용 페이스트의 제조 방법과 유사할 수 있다. 제조된 금속박은 계획된 형태에 맞게 재단하여 사용할 수 있다.
- [340] 일 구체예로, 후술하는 바와 같이, 박 형태로 가공된 금속 필름을 라미네이션을 통해 열전도체층인 열전도성 고분자 필름 상에 부착한 후 식각하여 원하는 패턴을 가진 금속박을 형성할 수 있으며, 이와 같은 방법을 통해 형성한 금속박을 희생기판에 고정하여 연성 전도성 적층체를 제조할 수 있다. 상기 식각 공정은 통상적으로 사용되는 방법이라면 특별히 한정하지 않으나 물리적 식각 방법 또는 화학적 식각 방법을 사용할 수 있으며, 건식 식각 또는 습식 식각일 수 있다. 일 구체예로, 패턴화된 구리박의 형성을 위해 구리 필름을 화학적 식각 방법으로 식각할 시, 화학적 식각 방법은 구리의 식각을 위해 통상적으로 사용되는 구리 식각액을 통해 수행될 수 있으나, 식각 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [341] 또는 금속 페이스트를 사용하는 경우, 스크린 프린팅(Screen printing) 또는 스펀코팅 등의 방법을 통해 금속박을 형성할 수 있다. 구체적으로, 기재 상에 금속 페이스트를 도포한 후 이를 열처리하여 금속박을 형성할 수 있다.
- [342] 구체적으로, 금속 페이스트는 전도성물질을 포함하며, 상세하게, 전도성 물질, 용제 및 바인더를 함유할 수 있다. 일 예로, 금속 페이스트는 계획된 금속박의

종류, 열전도도, 전기전도도 및 두께 등을 고려하여 각 성분의 조성 및 함량 등이 조절될 수 있다. 일 구체예로, 금속 페이스트는 전체 중량 중, 전도성 물질 10 내지 90 중량%, 용제 5 내지 50 중량% 및 바인더 2 내지 10 중량%를 포함할 수 있다.

- [343] 본 발명의 일 예에 있어, 전도성 물질은 특별히 그 형상이 한정되지 않으며, 구체 예로, 등방성 입자, 비등방성 입자 또는 등방성 입자와 비등방성 입자의 혼합 입자를 포함할 수 있다. 전도성 물질이 구형 입자와 같이 등방성 입자인 경우 공간 채움 특성이 좋아, 균질하고 안정적인 전기적 특성을 구현할 수 있다. 또한, 전도성 물질이 막대형, 섬유형, 판형, 플레이크형과 같은 비등방성 입자의 경우, 비등방성에 기인하여 일 입자가 보다 다량의 다른 입자와 접촉(또는 결합)될 수 있다. 이에 따라, 금속박이 비등방성 입자를 함유하는 경우 연성 전도성 적층체가 물리적으로 고도로 변형된 상태에서도 금속박의 전기전도도 저하가 방지될 수 있다. 또한, 전도성 물질이 등방성 입자와 비등방성 입자를 모두 포함하는 경우, 비등방성 입자의 비등방성 정도(일 예로, 막대나 섬유형상인 경우 종횡비, 판이나 플레이크 형상인 경우 두께 대비 너비의 비 등)를 고려하여, 비등방성 입자가 갖는 장점과 등방성 입자가 갖는 장점이 효과적으로 발현될 수 있는 범위로 그 상대적 함량이 적절히 조절될 수 있다. 일 예로, 등방성 입자 100 중량부를 기준으로 비등방성 입자는 1 내지 50 중량부로 혼합될 수 있다.
- [344] 일 구체예로, 전도성 물질이 구형을 포함하는 등방성 입자인 경우, 입자의 평균 입경은 10 nm 내지 100 μm 일 수 있으며, 종계는 100 nm 내지 50 μm 일 수 있으며, 더욱 종계는 0.5 내지 20 μm 인 것이 공간 채움 특성이 우수하며, 보다 얇은 금속박의 구현이 가능하여 경량화 및 유연성을 보다 향상시킴에 있어 바람직할 수 있다. 전도성 물질이 섬유형과 같은 비등방성 입자인 경우, 입자 간의 접촉면적을 향상시킬 수 있으며, 이에 따라 전기전도 및 열전도 측면에서 효율이 향상될 수 있다. 일 구체예로, 비등방성 입자의 종횡비(단축 대비 장축 길이의 비 또는 두께 대비 너비의 비)는 2 내지 1000일 수 있으며, 종계는 10 내지 500인 것이 바람직할 수 있다.
- [345] 본 발명의 일 예에 있어, 용제는 금속 페이스트의 유동성을 조절하기 위한 것으로, 바인더를 용해할 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 일 구체예로, 알코올계 용매, 케톤계 용매 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 상기 바인더는 프린팅 해상도를 조절하기 위한 것으로, 일 구체예로 수지계 물질을 사용할 수 있다.
- [346]
- [347] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 희생기판은 연성 전도성 적층체의 완성 전까지 그 형태를 유지시켜주는 지지체 역할을 수행하는 것으로, 금속박 또는 열전도체층과의 접착력이 약한 소재라면 그 종류를 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 기판의 재질, 형태, 크기 등을 제한하지 않는다. 일 구체예로, 희생기판은

실리콘, 산화 실리콘, 사파이어, 알루미늄, 운모, 게르마늄, 탄화규소 및 중합체에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다. 또는 희생기판과 금속박의 접착력이 강한 경우, 희생기판은 희생막을 더 포함할 수 있다. 희생막은 희생기판과 접착력이 좋지 않은 제2금속막 또는 고분자막이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 일 구체예로 제2금속막은 니켈막일 수 있다. 고분자막은 고분자 접착제로부터 형성된 것일 수 있다. 고분자 접착제의 구체적인 예들에 관해서는 이미 상술한 바 있다.

[348]

[349] 이때, 본 발명의 일 예에 따른 연성 전도성 적층체의 제조방법은, 열전도체층의 일면에 금속박을 형성한 후, 금속박이 형성된 열전도체층을 희생기판 상에 부착함으로써 상기 a) 단계를 수행할 수 있다. 상세하게, 앞서 언급한 바와 같이, 박 형태로 가공된 금속 필름을 라미네이션을 통해 열전도체층의 일면에 부착하고 식각 공정을 통해 원하는 패턴을 가진 금속박을 형성한 후, 패턴화된 금속박이 형성된 열전도체층을 희생기판 상에 부착하여 상기 a) 단계를 수행할 수 있다.

[350]

본 발명의 일 예에 있어, 열전도체층은 박 형태로 미리 제조된 것을 사용할 수 있으며, 기존 공지된 어떤 방법을 사용하여도 무방하다. 일 구체예로, 스펀코팅(Spin Coating), 스크린 프린팅(Screen Printing), 물리적 증착(Sputtering), 열 증착(Thermal Evaporation), 화학기상증착(Cheical Vapor Deposition), 전기도금(Electrodeposition) 또는 스프레이 코팅(Spray coating) 등을 통해 열전도체층을 형성할 수 있으며, 열전도체층의 성분에 따라 그 방법을 달리할 수 있음은 당업자라면 인지하고 있을 것이다.

[351]

[352] 다음으로, b) 상기 금속박 상에 연질 폴리우레탄계 발포체를 형성하는 단계를 수행할 수 있으며, 상세하게, 금속박 상에 발포체용 조성물을 도포하고 이를 경화 및 발포시켜 연질 폴리우레탄계 발포체를 형성할 수 있다. 발포체용 조성물에 대해서는 앞서 자세하게 설명한 바, 중복 설명은 생략한다.

[353]

발포체용 조성물의 도포 방법은 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 스펀코팅 등의 방법을 사용할 수 있다. 또는 금속박과 제2 열전도체층 사이에 연질 폴리우레탄계 발포체가 형성되는 경우, 금속박과 제2 열전도체층 사이에 발포체용 조성물을 주입한 후 이를 경화 및 발포시켜 연질 폴리우레탄계 발포체를 형성할 수도 있다. 이때, 금속박과 제2 열전도체층 사이에 발포체용 조성물을 주입하기 위하여, 금속박과 제2 열전도체층 사이에는 스페이서가 기 형성될 수 있다. 스페이서의 형성 방법은 기존 공지된 어떤 방법을 사용하여도 무방하며, 일 예로 스크린 프린팅(Screen Printing) 등의 방법을 사용할 수 있다.

[354]

본 발명의 일 예에 있어, 발포체용 조성물의 경화 및 발포 시, 공정 조건은 특별히 한정되는 것은 아니나, 20 내지 150°C에서 1분 내지 1시간 동안 발포

공정을 수행할 수 있으며, 보다 좋게는 40 내지 100°C의 온도에서 5분 내지 30분 동안 발포 공정을 수행할 수 있다.

[355]

[356] 다음으로, c) 상기 희생기판을 제거하는 단계를 수행하여, 연성 전도성 적층체를 제조할 수 있다.

[357] c)단계는 금속박으로부터 희생기판만을 박리할 수 있는 방법이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 일 예로, 공기 중이나 물에서 물리적 또는 화학적인 힘을 가하여 희생기판을 박리할 수 있다. 또는, 희생막이 형성된 희생기판의 경우, 희생기판 중 희생막을 제외한 부분을 상기 방법으로 먼저 박리한 후, 희생막을 제거함으로써 희생기판을 완전히 제거할 수 있다. 일 구체예로, 수조에 희생기판이 제거되지 않은 연성 전도성 적층체를 담가 희생기판 중 희생막을 제외한 부분을 먼저 제거한 후, 식각을 통해 희생막을 제거할 수 있다. 이때, 식각 방법은 특별히 한정하진 않으나, 습식 식각 방식 및/또는 화학 물리적 연마방식을 통해 희생막을 제거할 수 있다. 바람직하게는 습식 식각 방식으로 희생막을 제거할 수 있으며, 이와 같은 경우, 희생막의 금속막 종류에 따라 그 식각액의 조성을 달리할 수 있다.

[358]

[359] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 연성 전도성 적층체 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다. 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[360] [실시예 8]

[361] 라미네이션 방식을 이용하여 폴리이미드 필름 상에 35 μm 두께의 구리(Cu) 필름을 부착하였다. 이후, 구리 식각액인 0.1 M 과황산 암모늄 수용액을 이용한 화학적 식각 방법을 통해 원하는 패턴의 구리박을 형성하였다 이어서, 패턴화된 구리박이 형성된 폴리이미드 필름을 알루미늄 기판 위에 고정시킨 후, 구리박 상에 발포체용 조성물을 도포하고 60°C의 오븐에서 약 10분간 완전히 발포 및 경화하였다. 다음으로, 알루미늄 기판을 박리하여 연성 전도성 적층체를 제조하였다.

[362] 이때, 발포체용 조성물은 Smooth on사의 Flexfoam-iT X인 경화제(part A)와 주체(part B)를 1:1의 부피비로 계량 및 혼합하여 제조하였다.

[363] [실시예 9 및 10]

- [364] 구리박의 두께를 표 2과 같이 달리한 것 외의 모든 공정을 실시예 8과 동일하게 진행하였다.
- [365] [실시예 11]
- [366] 실시예 8과 동일하게 진행하되, 알루미늄 기판 상에 패터화된 구리박이 형성된 폴리이미드 필름을 고정된 후 구리박 상에 스페이서 용도를 위한 평균 입경 30 μm 의 구리입자를 도포하였다. 이어서, 폴리이미드 필름(이하, 식별 용이성을 위해 제2 폴리이미드 필름이라고 함)이 고정되어 있는 알루미늄 기판을 그 위에 적층하고 발포체용 조성물이 구리박과 제2 폴리이미드 필름 사이에 주입되도록 발포체용 조성물을 넣어준 후, 60°C의 오븐에서 약 10분간 완전히 경화 및 발포시켜 발포체를 형성하였다.
- [367] 다음으로 알루미늄 기판을 모두 박리하여 연성 전도성 적층체를 제조하였다.
- [368] [비교예 9]
- [369] 구리박 상에 연질 폴리우레탄계 발포체 대신 실리콘계 발포체를 형성한 것 외의 모든 공정을 실시예 8과 동일하게 진행하였으며, 발포체용 조성물을 Smooth on사의 Soma foma15인 주재(part A)와 경화제(part B)를 2:1의 부피비로 계량 및 혼합한 것을 사용하였다.
- [370] [비교예 10]
- [371] 구리박 상에 연질 폴리우레탄계 발포체 대신 폴리우레탄계 고무를 형성한 것 외의 모든 공정을 실시예 8과 동일하게 진행하였으며, 폴리우레탄계 고무를 형성하기 위하여 Smooth on사의 vytaflex30인 주재(part A)와 경화제(part B)를 1:1의 부피비로 계량하여 혼합 사용하였다.
- [372] [비교예 11]
- [373] 구리박 상에 연질 폴리우레탄계 발포체 대신 실리콘계 고무를 형성한 것 외의 모든 공정을 실시예 8과 동일하게 진행하였으며, 실리콘계 고무를 형성하기 위하여 Smooth on사의 Ecoflex0010인 주재(part A)와 경화제(part B)를 1:1의 부피비로 계량하여 혼합 사용하였다.
- [374] [특성 평가]
- [375] 1) 접착강도(MPa): 구리박과 발포체 간의 접착계면을 중심으로 양단에 서서히 힘을 가해 잡아당기면서 계면이 완전히 박리되는 힘을 측정하였다 (Pull-off test).
- [376] 2) 한계 곡률반경(mm): 굽힘 기구(bending tool)을 이용하여 연성 전도성 적층체에 힘을 줌으로써 곡률반경을 측정하였으며, 연성 전도성 적층체가 손상되지 않고 굽혀지는 최저 곡률반경을 한계 곡률반경으로 기재하였다.
- [377] 3) 굽힘 후 회복율(%): 굽힘 기구를 이용하여 곡률반경을 측정하고, 하기 식을 통해 굽힘 후 회복율을 산출하였다.
- [378] 굽힘 후 회복율(%) = $(C_2/C_1) \times 100$
- [379] (C_1 은 연성 전도성 적층체의 굽힘 테스트 전 곡률반경(mm)이며, C_2 는 연성 전도성 적층체를 5 mm의 곡률반경까지 1만회 굽힘 테스트하고 10분간 회복시킨 후의 곡률반경(mm)이다.)

[380]

[381] [표2]

	구리박 두께(μm)	접착강도(MPa)	한계 곡률반경(mm)	굽힘 후 회복율(%)
실시예 8	35	0.232	3	94
실시예 9	10	0.226	2	96
실시예 10	50	0.229	4	89
실시예 11	35	0.230	4	92
비교예 9	35	0.186	10	손상
비교예 10	35	0.201	9	손상
비교예 11	35	0.175	4	90

[382] 상기 표 2에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따라 연성 전도성 적층체를 제조한 실시예 8 내지 11는 구리박과 폴리우레탄 발포체 간의 접착 강도가 0.2 MPa 이상으로 매우 우수할 뿐만 아니라, 한계 곡률반경이 4 mm 이하로 유연성이 매우 우수하였으며, 굽힘 후 회복율 또한 90% 이상으로 충분한 탄성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

[383] 반면, 폴리우레탄 발포체 대신 실리콘계 발포체를 사용한 비교예 9은 접착 강도가 0.2 MPa 미만으로 충분하지 못한 접착 강도를 보였으며, 한계 곡률반경 또한 10 mm로 측정되어, 5 mm 곡률반경으로 굽힘 후 회복율을 테스트할 시, 충분하지 못한 접착력 및 유연성으로 인하여 테스트 도중 적층체가 손상되는 문제가 있었다.

[384] 실리콘계 고무를 사용한 비교예 11의 경우 유연성이 뛰어나 한계 곡률 반경이 4 mm로 우수하였으나 충분하지 못한 접착 강도를 보였다.

[385] 한편, 폴리우레탄계 고무를 사용한 비교예 10의 경우, 접착 강도는 0.201 MPa로 나쁘지 않았으나, 한계 곡률 반경이 9 mm로 측정되어 적층체의 유연성이 크게 떨어지는 것을 확인할 수 있었으며, 이에 따라 비교예 9과 동일하게 굽힘 후 회복율 테스트 시, 적층체가 손상되었다.

[386] 이와 같은 결과를 통해, 금속박 상에 연질 폴리우레탄계 발포체를 형성하는 것이 금속박과 발포체 간의 접착력 및 우수한 유연성을 확보함에 있어 중요한 요소임을 확인할 수 있었다.

[387]

[388] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 변경 및 균등물을 사용할 수 있으며, 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서 상기 기재 내용은 하기 특허청구범위의 한계에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다.

- [389]
- [390] 한편, 이상의 설명 및 첨부된 도면에 이용되는 도면 부호는 다음과 같다.
- [391] 1200, 1300 : 유연 열전소자
- [392] 110, 1210', 1310, 1310' : 접촉 열전도체층
- [393] 1220, 1320 : 제1전극
- [394] 1220', 1320' : 제2전극
- [395] 1230, 1330 : P형 열전물질
- [396] 1240, 1340 : N형 열전물질
- [397] 1250, 1350 : 발포체
- [398] 1301, 1301' : 희생기판
- [399] 1302, 1302' : 희생막
- [400] 2100 : 금속박
- [401] 2200 : 연질 폴리우레탄계 발포체
- [402] 2300 : 열전도체층

[403]

발명의 실시를 위한 형태

- [404] 전술한 바와 같이, 상기 발명의 실시를 위한 최선의 형태에서, 관련된 사항을 기술하였다.

[405]

산업상 이용가능성

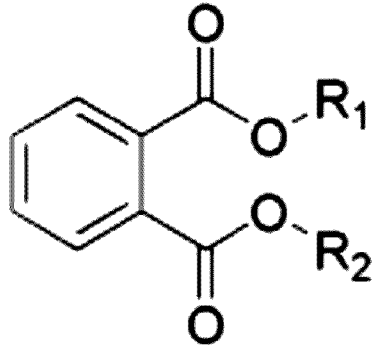
- [406] 전술한 바와 같이, 본 발명은 유연성을 갖는 열전소자나 연성 기판이 활용되는 플렉서블 분야에 광범위하게 적용될 수 있다.

[407]

청구범위

[청구항 1] 발포체 전구물질, 및 하기 화학식 1로 표시되는 ortho-프탈레이트계 화합물을 포함하며, 상기 발포체 전구물질: ortho-프탈레이트계 화합물의 부피비는 100 : 10 내지 50인 발포체용 조성물.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 6 내지 30의 사이클로알킬, 탄소수 6 내지 30의 아릴, 탄소수 7 내지 30의 사이클로알킬알킬, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬에서 선택된 어느 하나이다.)

[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 6 내지 20의 사이클로알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 사이클로알킬알킬 및 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬에서 선택된 어느 하나인 발포체용 조성물.

[청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 발포체용 조성물의 점도는 800 cps 이하인 발포체용 조성물.

[청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 발포체 전구물질은 중합체 또는 예비중합체, 및 발포제를 포함하는 발포체용 조성물.

[청구항 5] 제 4항에 있어서,
상기 발포제는 탄화수소계 화합물, 니트로조계 화합물, 아조계 화합물, 아지드계 화합물, 무기계 발포제 또는 물인 발포체용 조성물.

[청구항 6] 제 4항에 있어서,
상기 조성물로부터 제조된 발포체는 폴리우레탄계 발포체, 실리콘계 발포체 또는 폴리올레핀계 발포체인 발포체용 조성물.

[청구항 7] 제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항의 발포체용 조성물로부터 제조된 발포체를 포함하는 유연 열전소자.

[청구항 8] 제 7항에 있어서,

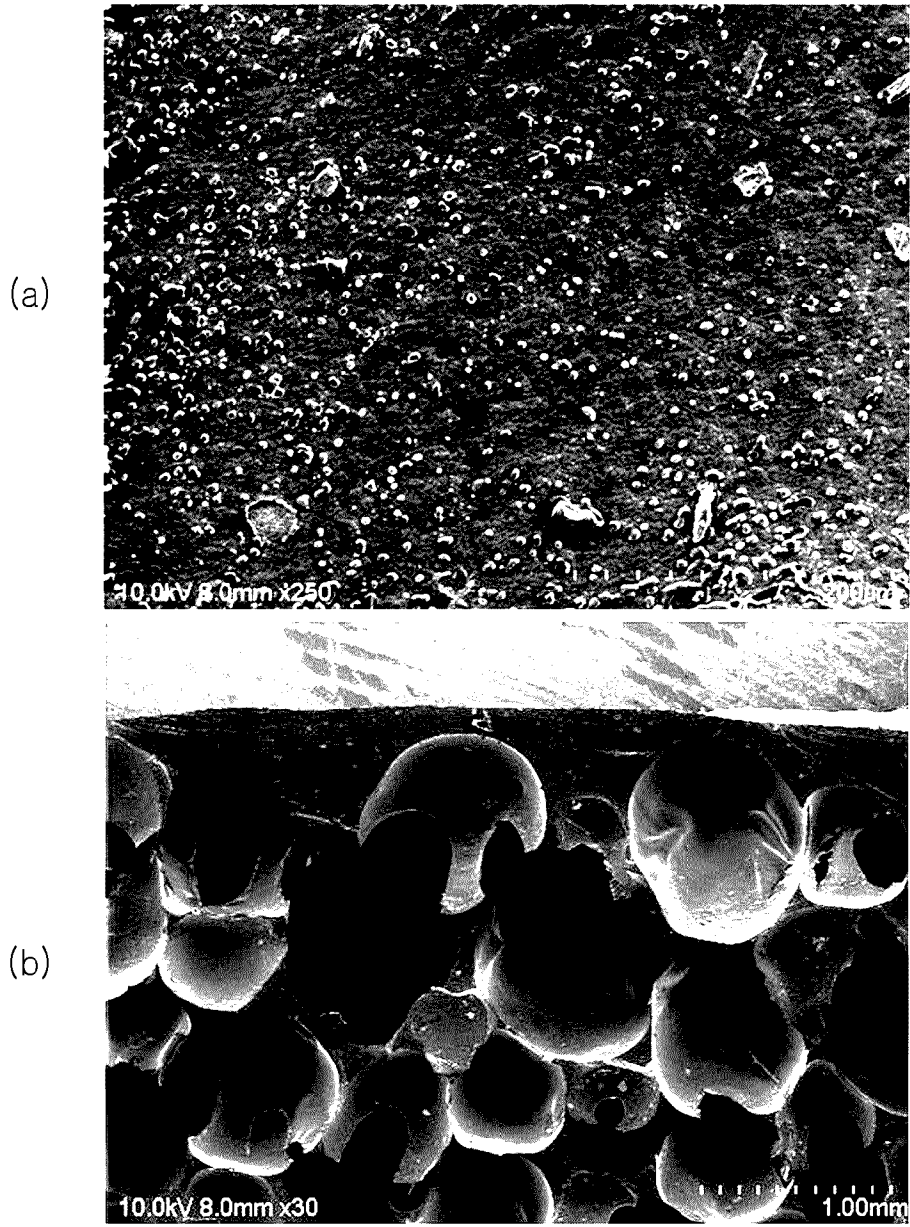
상기 유연 열전소자는,
서로 이격 배열된, 하나 이상의 N형 열전물질 및 P형 열전물질을
포함하는 열전물질 기둥 어레이; 상기 열전물질 기둥 어레이의
열전물질을 전기적으로 연결하는 전극; 및 적어도 상기 열전물질 기둥
어레이의 빈 공간을 충전하는 발포체;를 포함하는 유연 열전소자.

- [청구항 9] 제 7항에 있어서,
상기 발포체는 기공률이 50 내지 98 부피%인 유연 열전소자.
- [청구항 10] 제 7항에 있어서,
상기 발포체는 열전도도가 0.1 W/m.K 이하인 유연 열전소자.
- [청구항 11] 제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항의 발포체용 조성물을
발포시켜 발포체를 형성하는 단계를 포함하는 유연 열전소자의
제조방법.
- [청구항 12] 제 11항에 있어서,
상기 제조방법은,
a) 제1회생기판, 제1접촉 열전도체층, 제1전극, 및 상기 제1전극 상 소정
영역에 형성된 P형 열전물질이 순차적으로 적층된 제1구조체; 및
제2회생기판, 제2접촉 열전도체층, 제2전극, 및 상기 제2전극 상 소정
영역에 형성된 N형 열전물질이 순차적으로 적층된 제2구조체를
형성하는 단계;
b) 상기 제1구조체와 제2구조체를 물리적으로 연결하여 열전물질 기둥
어레이가 형성된 기판을 제조하는 단계;
c) 상기 기판의 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용
조성물을 충전하고 발포체를 형성하는 단계; 및
d) 상기 제1회생기판 및 제2회생기판을 제거하는 단계;
를 포함하는 유연 열전소자의 제조방법.
- [청구항 13] 제 12항에 있어서,
상기 c) 단계는,
c-1) 상기 기판의 열전물질 기둥 어레이 사이의 빈 공간에 발포체용
조성물을 충전하는 단계; 및
c-2) 상기 발포체용 조성물을 경화 및 발포시켜 발포체를 형성하는 단계;
를 포함하는 유연 열전소자의 제조방법.
- [청구항 14] 금속박, 및 상기 금속박의 일면에 형성된 연질 폴리우레탄계 발포체를
포함하는 연성 전도성 적층체.
- [청구항 15] 제 14항에 있어서,
상기 연성 전도성 적층체는 금속박과 연질 폴리우레탄계 발포체 간의
접착 강도가 0.2 MPa 이상인 연성 전도성 적층체.
- [청구항 16] 제 14항에 있어서,
상기 연성 전도성 적층체는 한계 곡률반경이 5 mm 이하인 연성 전도성

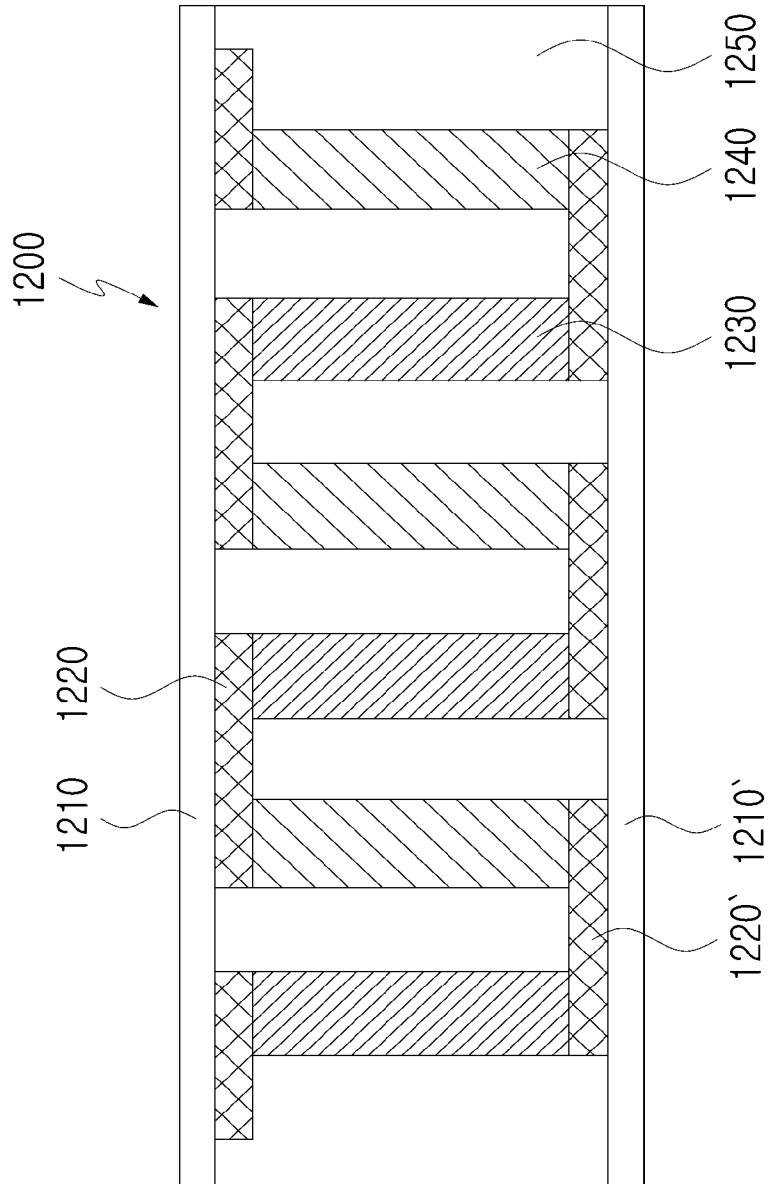
- 적층체.
- [청구항 17] 제 14항에 있어서,
 상기 연성 전도성 적층체는 하기 관계식 1을 만족하는 굽힘 후 회복율(%)을 가지는 연성 전도성 적층체.
 [관계식 1]

$$80 \leq (C_2/C_1) \times 100$$
 (상기 관계식 1에서,
 C_1 은 연성 전도성 적층체의 굽힘 테스트 전 곡률반경(mm)이며, C_2 는 연성 전도성 적층체를 5 mm의 곡률반경까지 1만회 굽힘 테스트하고 10분간 회복시킨 후의 곡률반경(mm)이다.)
- [청구항 18] 제 14항에 있어서,
 상기 연성 전도성 적층체는 금속박의 타면에 형성된 열전도체층을 더 포함하는 연성 전도성 적층체.
- [청구항 19] 제 18항에 있어서,
 상기 열전도체층의 물질은 전이금속의 질화물, 전이금속의 산화물 및 열전도성 고분자에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상인 연성 전도성 적층체.
- [청구항 20] 제 14항에 있어서,
 상기 연질 폴리우레탄계 발포체는 지방족 폴리올을 반복단위 내에 포함하는 발포체용 조성물로부터 제조된 연성 전도성 적층체.
- [청구항 21] 제 20항에 있어서,
 상기 지방족 폴리올은 지방족 폴리에스테르 폴리올, 지방족 폴리에테르 폴리올 및 지방족 폴리알킬렌 카보네이트 폴리올에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상인 연성 전도성 적층체.
- [청구항 22] 제 14항에 있어서,
 상기 금속박의 두께는 10 내지 100 μm 인 연성 전도성 적층체.
- [청구항 23] 제 14항에 있어서,
 상기 연질 폴리우레탄계 발포체는 유리전이온도(Tg)가 0°C 이하인 연성 전도성 적층체.
- [청구항 24] 제 14항에 있어서,
 상기 연질 폴리우레탄계 발포체는 발포율이 3 내지 10배인 연성 전도성 적층체.
- [청구항 25] a) 희생기판 상에 금속박을 형성하는 단계;
 b) 상기 금속박 상에 연질 폴리우레탄계 발포체를 형성하는 단계; 및
 c) 상기 희생기판을 제거하는 단계;
 를 포함하는 연성 전도성 적층체의 제조방법.

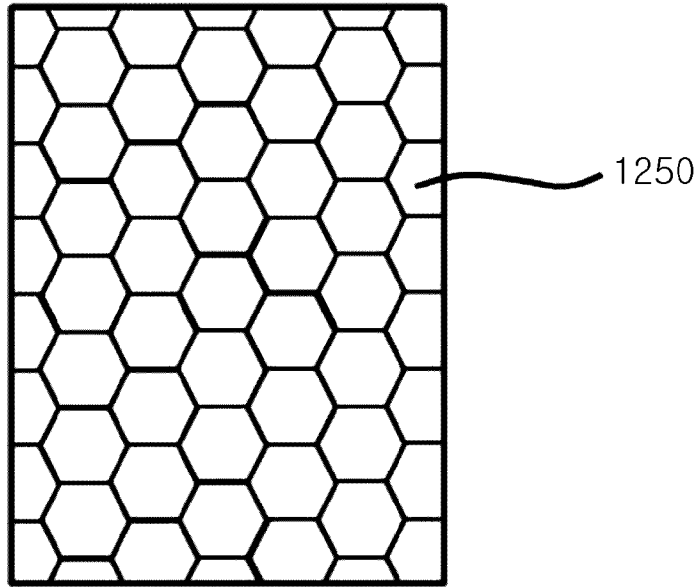
[도1]



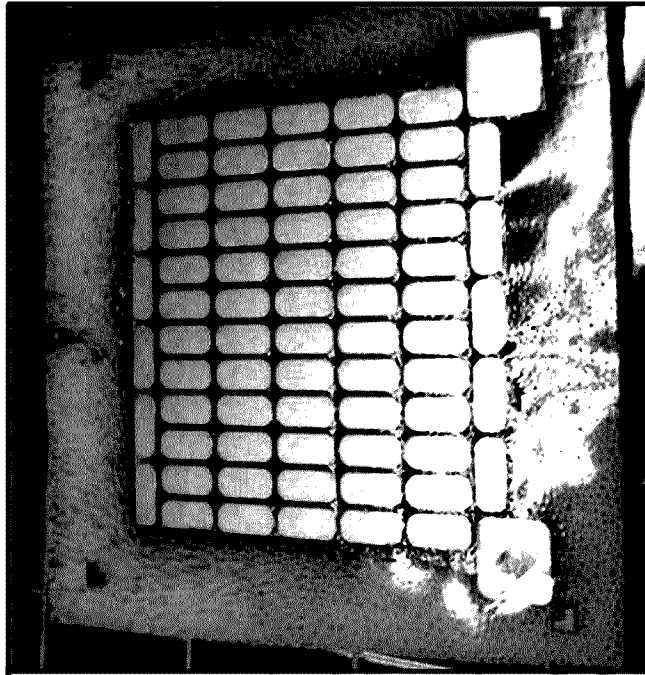
[도2]



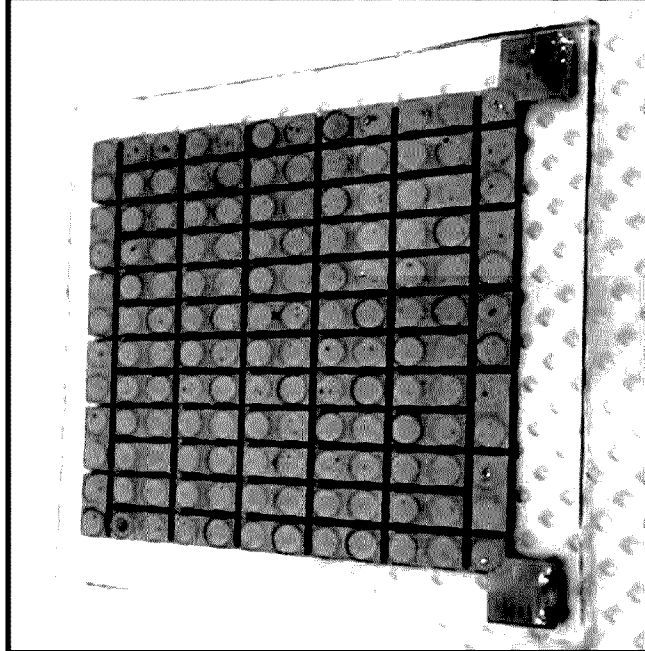
[도3]



[도4]

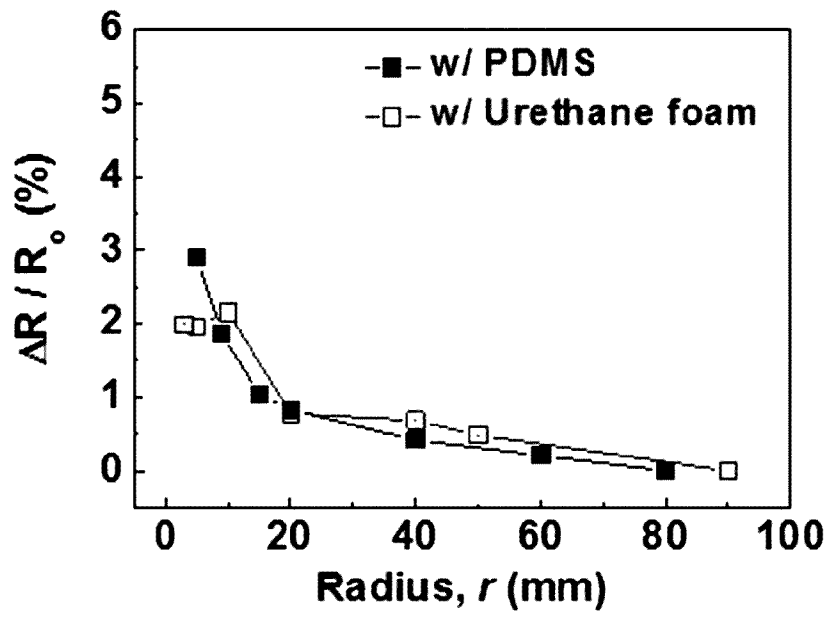


< 실시예 1 >

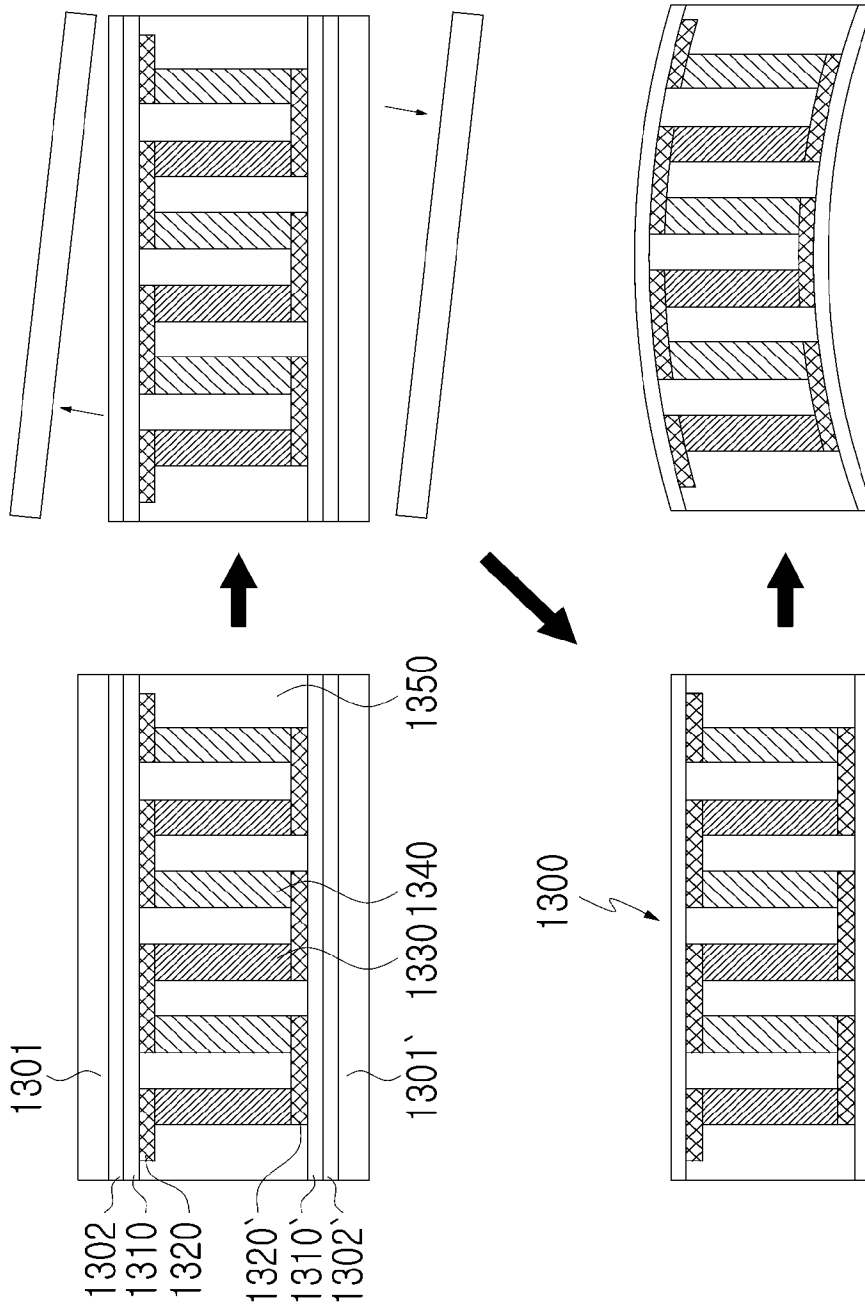


< 비교예 7 >

[도5]



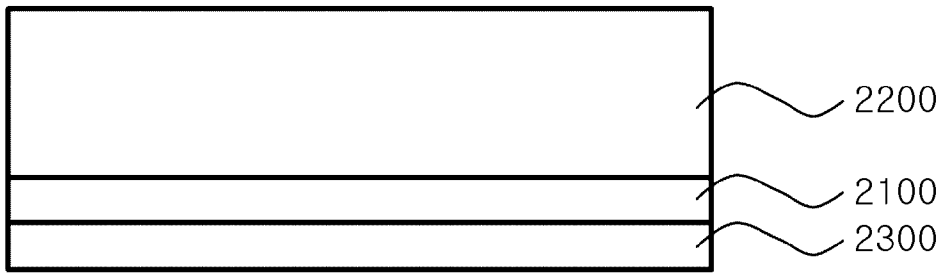
[도6]



[도7]



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/015695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 15/04(2006.01)i, B32B 5/18(2006.01)i, B32B 9/04(2006.01)i, B32B 15/08(2006.01)i, C08J 9/00(2006.01)i, C08K 5/092(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B 15/04; B29D 7/01; H01L 23/373; B29C 43/24; H05K 7/20; H01L 35/16; H01L 35/32; C08L 23/00; C08J 9/00; C08J 9/04; B32B 5/18; B32B 9/04; B32B 15/08; C08K 5/092

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN Express (Registry, Caplus), Google & Keywords: thermoelectric element, foaming body, ortho-phthalate, flexible, polyurethane, metal foil

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003-0158275 A1 (MCCLELLAND, A. N. R. et al.) 21 August 2003 See abstract; paragraphs [0009]-[0013], [0033], [0034]; claim 13.	1-6
Y		7-13
Y	JP 2003-258323 A (CITIZEN WATCH CO., LTD.) 12 September 2003 See abstract; claims 1, 2; paragraphs [0001], [0018], [0021], [0031]-[0033]; figures 1, 2.	7-13
Y	KR 10-2010-0120883 A (S&K POLY TEC CO., LTD.) 17 November 2010 See abstract; claims 1, 4, 6, 7; paragraphs [0003], [0035]-[0040]; figure 1-(A).	14-25
Y	KR 10-2014-0000159 A (NITTO DENKO CORPORATION) 02 January 2014 See abstract; claims 1-7; paragraphs [0021], [0025], [0056], [0067], [0186]; figure 1.	14-25
A	JP 04-004236 A (TONEN CHEM CORP.) 08 January 1992 See the entire document.	1-25
A	NEMA, A. K. et al., "Effect of Exo- and Endothermic Blowing and Wetting Agents on Morphology, Density and Hardness of Thermoplastic Polyurethanes Foams", Journal of Cellular Plastics, 2008, vol. 44, no. 4, pages 277-292.	1-25



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 APRIL 2018 (26.04.2018)

Date of mailing of the international search report

26 APRIL 2018 (26.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/015695

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of group 1 (claims 1 to 13): a foam composition containing a foam precursor and an ortho-phthalate-based compound represented by [chemical formula 1]; a flexible thermoelectric device including the same; and a manufacturing method of the flexible thermoelectric device

The invention of group 2 (claims 14 to 25): a flexible conductive laminate including a metal foil and flexible polyurethane-based foam formed on one surface of the metal foil; and a manufacturing method therefore

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/015695

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2003-0158275 A1	21/08/2003	AU 6908001 A	05/02/2002
		BR 0112622 A	01/07/2003
		CN 1443214 A	17/09/2003
		EP 1174458 A1	23/01/2002
		EP 1303560 A1	23/04/2003
		JP 2004-504463 A	12/02/2004
		MX PA03000443 A	24/06/2003
		WO 02-08323 A1	31/01/2002
JP 2003-258323 A	12/09/2003	NONE	
KR 10-2010-0120883 A	17/11/2010	NONE	
KR 10-2014-0000159 A	02/01/2014	CN 103507355 A	15/01/2014
		EP 2676793 A1	25/12/2013
		JP 2014-007246 A	16/01/2014
		JP 5906140 B2	20/04/2016
		TW 201416430 A	01/05/2014
		US 2013-0344308 A1	26/12/2013
JP 04-004236 A	08/01/1992	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
B32B 15/04(2006.01)i, B32B 5/18(2006.01)i, B32B 9/04(2006.01)i, B32B 15/08(2006.01)i, C08J 9/00(2006.01)i, C08K 5/092(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 B32B 15/04; B29D 7/01; H01L 23/373; B29C 43/24; H05K 7/20; H01L 35/16; H01L 35/32; C08L 23/00; C08J 9/00; C08J 9/04; B32B 5/18; B32B 9/04; B32B 15/08; C08K 5/092

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN Express(Registry, Caplus), Google & 키워드: 열전소자, 발포체, ortho-프탈레이트, 유연, 폴리우레탄, 금속박


C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2003-0158275 A1 (MCCLELLAND, A. N. R. 등) 2003.08.21 요약; 단락 [0009]-[0013], [0033], [0034]; 청구항 13 참조.	1-6
Y		7-13
Y	JP 2003-258323 A (CITIZEN WATCH CO., LTD.) 2003.09.12 요약; 청구항 1, 2; 단락 [0001], [0018], [0021], [0031]-[0033]; 도면 1, 2 참조.	7-13
Y	KR 10-2010-0120883 A (에스엔케이폴리텍(주)) 2010.11.17 요약; 청구항 1, 4, 6, 7; 단락 [0003], [0035]-[0040]; 도면 1-(A) 참조.	14-25
Y	KR 10-2014-0000159 A (닛토덴코 가부시카이가이샤) 2014.01.02 요약; 청구항 1-7; 단락 [0021], [0025], [0056], [0067], [0186]; 도면 1 참조.	14-25
A	JP 04-004236 A (TONEN CHEM CORP.) 1992.01.08 전체 문헌 참조.	1-25
A	NEMA, A. K. 등, "Effect of exo- and endothermic blowing and wetting agents on morphology, density and hardness of thermoplastic polyurethanes foams", Journal of Cellular Plastics, 2008, 제44권, 제4호, 페이지 277-292.	1-25

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "O" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2018년 04월 26일 (26.04.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 04월 26일 (26.04.2018)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 황찬윤 전화번호 +82-42-481-3347
--	------------------------------------

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

- 1. 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
- 2. 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
- 3. 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

제1발명군(청구항 1-13): 발포체 전구물질 및 [화학식 1]로 표시되는 ortho-프탈레이트계 화합물을 포함하는 발포체용 조성물, 이를 포함하는 유연 열전소자 및 상기 유연 열전소자의 제조방법

제2발명군(청구항 14-25): 금속박 및 금속박의 일면에 형성된 연질 폴리우레탄계 발포체를 포함하는 연성 전도성 적층체 및 이의 제조방법

- 1. 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
- 2. 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
- 3. 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
- 4. 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2003-0158275 A1	2003/08/21	AU 6908001 A BR 0112622 A CN 1443214 A EP 1174458 A1 EP 1303560 A1 JP 2004-504463 A MX PA03000443 A WO 02-08323 A1	2002/02/05 2003/07/01 2003/09/17 2002/01/23 2003/04/23 2004/02/12 2003/06/24 2002/01/31
JP 2003-258323 A	2003/09/12	없음	
KR 10-2010-0120883 A	2010/11/17	없음	
KR 10-2014-0000159 A	2014/01/02	CN 103507355 A EP 2676793 A1 JP 2014-007246 A JP 5906140 B2 TW 201416430 A US 2013-0344308 A1	2014/01/15 2013/12/25 2014/01/16 2016/04/20 2014/05/01 2013/12/26
JP 04-004236 A	1992/01/08	없음	