



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0129335
(43) 공개일자 2022년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 11/03 (2014.01) H01L 35/02 (2006.01)

H01L 35/18 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09D 11/03 (2013.01)

H01L 35/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0034097

(22) 출원일자 2021년03월16일

심사청구일자 2021년03월16일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

손재성

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

채한기

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 무한

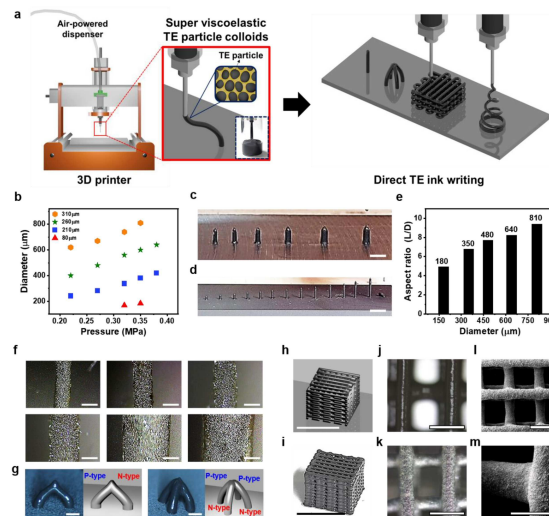
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 고점탄성 열전 잉크 조성물, 마이크로 열전 발전 소자 및 3D 직접 라이팅 공정을 이용한 마이크로 열전 발전 소자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 고점탄성 열전 잉크 조성물, 마이크로 열전 발전 소자 및 3차원 직접 라이팅 공정을 이용한 마이크로 열전 발전 소자의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 표면 산화된 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x < 2$), 표면 산화된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 < x < 3$) 또는 이 둘; 을 포함하는 열전 물질; 및 ChaM 음이온(chalcogenidometallate anion); 을 포함하는, 열전 잉크 조성물, 상기 열전 잉크 조성물을 포함하는 마이크로 열전 발전 소자 및 3D 직접 라이팅 공정을 이용한 마이크로 열전 발전 소자의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 35/18 (2013.01)

H01L 35/34 (2021.01)

(72) 발명자

김민석

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

양성은

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

주혜진

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

표면 산화된 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x < 2$), 표면 산화된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 < x < 3$) 또는 이 둘; 을 포함하는 열전 물질; 및
 ChaM 음이온 (chalcogenidometallate anion);
 을 포함하는,
 열전 잉크 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 열전 잉크 조성물의 점도는 10^4 이상이고,
 상기 열전 잉크 조성물은 전-무기물 잉크 조성물인 것인,
 열전 잉크 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 및 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 는,
 각각, $0.3 \mu\text{m}$ 내지 $150 \mu\text{m}$ 크기의 입자를 포함하고,
 각각, 0.1 이상 (D_{10}/D_{50}), 6 이하 (D_{90}/D_{50}) 또는 이 둘의 입자 분포를 포함하는 것인,
 열전 잉크 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 ChaM 음이온은,
 상기 열전 물질 100 중량부에 대해 10 중량부 내지 40 중량부로 포함되는 것인,
 열전 잉크 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 ChaM 음이온은,
 Sb_2Te_z ($3 \leq z \leq 7$)를 포함하는 것인,

열전 잉크 조성물.

청구항 6

제1 전극층;

상기 제1 전극층 상에 형성되고, 열전 잉크 조성물을 포함하는 3차원 구조체를 포함하는 열전부; 및

상기 3차원 구조체의 적어도 일부분에 형성된 제2 전극층;

을 포함하고,

상기 열전 잉크 조성물은, 표면 산화된 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, 표면 산화된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 또는 이 둘; 을 포함하는 것인,

마이크로 열전 발전 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 3차원 구조체의 종횡비는 1 내지 10이고,

상기 3차원 구조체의 높이는 100 μm 내지 4 mm이고, 직경은 100 μm 내지 1000 μm 인 것인,

마이크로 열전 발전 소자.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 3차원 구조체는,

50 μm 내지 1000 μm 피치 간격으로 복수개로 배열되는 것인,

마이크로 열전 발전 소자.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 3차원 구조체는,

격자, 나선형, 원형, 타원형, 다각기둥, 원기둥, 다각뿔, 원뿔, 니들, 아치형, 섬유 및 필라멘트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 형상을 포함하는 것인,

마이크로 열전 발전 소자.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 3차원 구조체는, 2층 이상이 적층된 3차원 격자 구조체이며,

상기 격자 구조체는, 1종 이상의 정다면체 단위셀을 포함하고,

상기 격자 구조체의 선 두께는 200 μm 내지 600 μm 인 것인,

마이크로 열전 발전 소자.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 열전부는,

N-형 열전 물질을 포함하는 N-형 3차원 구조체, P-형 열전 물질을 포함하는 P-형 3차원 구조체 및 P-N 정선을 포함하는 3차원 구조체 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

마이크로 열전 발전 소자.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 제2 전극층은,

상기 3차원 구조체 상부면에 형성되고, 2개 이상의 3차원 구조체를 브릿징하는 것인,

마이크로 열전 발전 소자.

청구항 13

제6항에 있어서,

상기 열전부는,

500 S cm^{-1} 이상의 제백계수, $100 \text{ } \mu\text{V/K}$ 이상의 전기전도도 및 $1.5 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 이하의 열전도도 중 적어도 하나 이상을 포함하고,

상기 열전부 내에서 저온 영역과 고온 영역의 온도 차이는, $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ 미만인 것인,

마이크로 열전 발전 소자.

청구항 14

제6항에 있어서,

상기 제2 전극층 상에 하이드로겔을 포함하는 층;

을 더 포함하는 것인,

마이크로 열전 발전 소자.

청구항 15

제1 전극층을 형성하는 단계;

상기 제1 전극층 상에 열전 잉크 조성물을 이용하여 3차원 구조체를 직접 3D 라이팅 (3D direct writing)하는 단계;

건조하는 단계;

열처리하는 단계; 및

상기 3차원 구조체의 적어도 일부분에 제2 전극을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 열전 잉크 조성물은, 표면 산화된 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, 표면 산화된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 또는 이 둘;을 포함하는 것인,

마이크로 열전 발전 소자의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 건조하는 단계는, 90 °C 내지 150 °C 온도 및 진공 또는 공기, 수소, 비활성 기체 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 이루어지고,

상기 열처리하는 단계는, 200 °C 내지 500 °C 온도 및 진공 또는 공기, 수소, 비활성 기체 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 이루어지는 것인,

마이크로 열전 발전 소자의 제조방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 제2 전극층 상에 하이드로겔을 포함하는 층을 형성하는 단계;

를 더 포함하는 것인,

마이크로 열전 발전 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 고점탄성 열전 잉크 조성물, 마이크로 열전 발전 소자 및 3d 직접 라이팅 공정에 의한 마이크로 열전 발전 소자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대체 에너지 생산에 대한 세계적 요구가 대두되면서 인간 환경에서 자연적으로 보충할 수 있는 태양, 풍력 및 바이오 매스와 같은 재생 에너지 자원이 제안되었다. 이와 더불어 다른 잠재적인 재생 에너지는 70 % 이상의 에너지가 환경에서 소산되어 지구 온난화를 초래하는 열이다. 한국의 경우 연간 1000만 TOE (tonne of oil equivalent) 폐열이 발생한다. 이를 효과적으로 활용할 수 있는 에너지 변환 기술은 열전 기술이 유일하고, 폐열을 활용하여 열 에너지를 전기 에너지로 직접 전환할 수 있는 기술을 열전 발전이라 하는데, 이 원리의 기초인 Seebeck 효과는 재료의 각면 사이의 온도차가 적용될 때 금속 및 반도체에서 전하 캐리어의 확산으로 인해 발생한다.

[0003] 열전 발전기는 화석 연료나 기계적으로 움직이는 부품없이 직접 열 에너지를 전기 에너지로 전환할 수 있다. 열전의 응용 분야는 가정용에서부터 산업용, 공업용에 이르기까지 광범위하며, 고체 전자 회로로 직접 발전하기에 기존 발전 방식에 비해 구조가 매우 간단하다.

[0004] 3D 인쇄 기술은 소프트웨어, 하드웨어, 인쇄 재료를 사용하여 볼트, 너트와 같은 간단한 부품에서 인공 장비, 기계부품과 같은 고도의 기술력이 요구되는 정밀한제품까지 CAD (computer-aided design) 모델링을 통해 제작하는 기술이다.

[0005] 최근 사물 인터넷 (Internet of Things)의 발전으로 웨어러블 (wearable) 센서 제작에 필요한 3차원 미세 장치 공정을 직접 라이팅 (direct writing) 기술이 대체하고 있다. 직접 라이팅 (Direct writing) 기술은 잉크의

유변학적 특성 제어를 통한 다양한 미세 구조체를 3D 구조화할 수 있는 공정 기술이다. 소재의 제약 없이 나노 입자, 고분자, 탄소 소재 등을 포함하는 다양한 소재를 이용할 수 있으며 미세 패틴을 위한 고가의 진공, 증착 장비를 필요 하지 않는 재료 절감 및 공정 효율이 높은 기술이다.

[0006] 마이크로 열전 발전 모듈은, 마이크로 기기에서의 최소한의 열 흐름에서 전력을 생성하는 미세 장치의 동력원으로 간주되어 왔다. 기존 마이크로 열전 발전 모듈은 미세전자기계시스템 (MEMS) 공정을 통해 제조되었다. MEMS 기술에 사용되는 대량 제조 기술은 고가의 리소그래피 장비에 의존하며, 다단계의 복잡한 공정을 통해 이루어진다. 또한 MEMS 기술을 통하여 만들어진 마이크로 열전발전 모듈은 일반적으로 종횡 비가 매우 낮은 2D 필름 형태의 구조를 갖는다. 열전 발전 효율은 열전 소재 내의 온도 차에 결정되는데, 낮은 종횡 비는 열전 발전의 효율을 낮추는 결과를 초래한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 기존 MEMS 기술로 만들어진 2D 형태의 발전 모듈을 탈피하여, 마이크로 기기에서 효과적인 열 에너지 수집과 높은 발전 효율을 위한 고-종횡비 열전 소재 및 이를 3D 직접 라이팅 공정 (3D direct writing process)으로 제공할 수 있는, 고점탄성의 열전 잉크 조성물을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 열전 잉크 조성물과 3D 직접 라이팅 공정으로 제작된 고-종횡비의 3차원 구조체와 같은 열전 소재를 포함하는, 고효율의 마이크로 열전 발전 소자를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명은, 본 발명에 의한 열전 잉크 조성물을 이용하여 고-종횡비의 3차원 구조체와 같은 열전 소재의 3D 직접 라이팅 공정을 융합한, 고효율의 마이크로 열전 발전 소자의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 표면 산화된 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x < 2$), 표면 산화된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 < x < 3$) 또는 이 둘; 을 포함하는 열전 물질; 및 ChaM 음이온 (chalcogenidometallate anion); 을 포함하는, 열전 잉크 조성물에 관한 것이다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 열전 잉크 조성물의 점도는 10^4 이상이고, 상기 열전 잉크 조성물은 전-무기물 잉크 조성물인 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 및 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 는, 각각, $0.3 \mu\text{m}$ 내지 $150 \mu\text{m}$ 크기의 입자를 포함하고, 각각, 0.1 이상 (D_{10}/D_{50}), 6 이하 (D_{90}/D_{50}) 또는 이 둘의 입자 분포를 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 ChaM 음이온은, 상기 열전 물질 100 중량부에 대해 10 중량부 내지 40 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 ChaM 음이온은, Sb_2Te_z ($3 \leq z \leq 7$)를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 제1 전극층; 상기 제1 전극층 상에 형성되고, 열전 잉크 조성물을 포함하는 3차원 구조체를 포함하는 열전부; 및 상기 3차원 구조체의 적어도 일부분에 형성된 제2 전극층;을 포함하고, 상기 열전 잉크 조성물은, 표면 산화된 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, 표면 산화된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 또는 이 둘; 을 포함하는 것인, 마이크로 열전 발전 소자에 관한 것이다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 3차원 구조체의 종횡비는 1 내지 10이고, 상기 3차원 구조체의 높이는 $100 \mu\text{m}$ 내지 4 mm 이고, 직경은 $100 \mu\text{m}$ 내지 $1000 \mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 3차원 구조체는, $50 \mu\text{m}$ 내지 $1000 \mu\text{m}$ 피치 간격으로 복수개로 배열되는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 3차원 구조체는, 격자, 나선형, 원형, 타원형, 다각기둥, 원기둥, 다각뿔,

원뿔, 니들, 아치형, 섬유 및 필라멘트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 형상을 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 3차원 구조체는, 2층 이상이 적층된 3차원 격자 구조체이며, 상기 격자 구조체는, 1층 이상의 정다면체 단위셀을 포함하고, 상기 격자 구조체의 선 두께는 200 μm 내지 600 μm 인 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 열전부는, N-형 열전 물질을 포함하는 N-형 3차원 구조체, P-형 열전 물질을 포함하는 P-형 3차원 구조체 및 P-N 정선을 포함하는 3차원 구조체 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 형상을 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제2 전극층은, 상기 3차원 구조체 상부면에 형성되고, 2개 이상의 3차원 구조체를 브릿징하는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 열전부는, 500 S cm^{-1} 이상의 제백계수, 100 $\mu\text{V/K}$ 이상의 전기전도도 및 1.5 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 이하의 열전도도 중 적어도 하나 이상을 포함하고, , 상기 열전부 내에서 저온 영역과 고온 영역의 온도 차이는, 100 $^{\circ}\text{C}$ 미만인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제2 전극층 상에 하이드로겔을 포함하는 층;을 더 포함하는 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 제1 전극층을 형성하는 단계; 상기 제1 전극층 상에 열전 잉크 조성물을 이용하여 3차원 구조체를 직접 3D 라이팅하는 단계; 건조하는 단계; 열처리하는 단계; 및 상기 3차원 구조체의 적어도 일 부분에 제2 전극을 형성하는 단계; 를 포함하고, 상기 열전 잉크 조성물은, 표면 산화된 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, 표면 산화된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 또는 이 둘;을 포함하는 것인, 마이크로 열전 발전 소자의 제조방법에 관한 것이다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 건조하는 단계는, 90 $^{\circ}\text{C}$ 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 온도 및 진공 또는 공기, 수소, 비활성 기체 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 이루어지고, 상기 열처리하는 단계는, 200 $^{\circ}\text{C}$ 내지 500 $^{\circ}\text{C}$ 온도 및 진공 또는 공기, 수소, 비활성 기체 중 적어도 하나를 포함하는 분위기 에서 이루어지는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제2 전극층 상에 하이드로겔을 포함하는 층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명은, 3D 직접 라이팅 공정을 활용하여 고성능 고-종횡비 3D 열전 소재를 제공할 수 있는 고점탄성 열전 잉크 조성물을 제공하고, 상기 고-종횡비 열전 소재 기술과 3D 직접 라이팅 공정의 융합을 통해 고효율의 마이크로 열전 발전 모듈 또는 소자를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의한 고성능 열전 소재의 3D 직접 라이팅 기술은, 열전 발전 모듈 외에 다양한 분야에 직접 라이팅 기술로 용이하게 융복합화할 수 있으며, 예를 들어, 태양광/태양열발전 기술, 지열 발전 기술, 해수온도차발전 기술과 연계하여 신융복합 발전시스템 등과 같은 다른 신재생에너지 발전시스템으로 활용 범위를 확대시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 TE 잉크의 직접 3D 라이팅 공정 및 직접 3D 라이팅 공정에 의해 제작된 3D 구조체의 특성을 나타낸 것으로, (a) 3D TE (Thermoelectric) 아키텍처에 대한 직접 잉크 라이팅 공정의 개략도를 예시적으로 나타낸 것이며, (b) 노즐의 내경이 다른 디스펜싱 압력에 대한 3D 필라멘트의 직경 플롯이며, (c) 직경 및 (d) 종횡비가 상이한 3D 필라멘트를 나타낸 이미지 (스케일 바, 2mm)이고, (e) 직경에 따라 인쇄된 TE 필라멘트의 최대 종횡비 (길이/직경)이며, (f) 직경이 180 μm , 240 μm , 340 μm , 420 μm , 560 μm 및 620 μm 인 TE 필라멘트의 OM 이미지 (스케일 바, 200 μm)이고, (g) 접합성 (junctional) p-형 및 n-형 TE 레그로 구성된 아치형 아키텍처의 CCD (Charge-coupled Device) 이미지 및 설계-모델 (스케일 바, 500 μm)를 나타낸 것이고, TE 필라멘트의 layer-by-layer 증착으로 제작된 3D 격자의 (h) 설계-모델 및 (i) 이미지이며(스케일 바: 10 mm)이며, (j) 인쇄된 상태 및 (k) 소결된 3D 격자의 OM (Optical microscopic) 이미지 (스케일 바: 500 μm)이고, 3D 격자의 (l) 저 배율 및 (m) 고 배율 SEM 이미지이다(스케일 바: 500 μm).

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 초점탄성 TE 잉크의 유연학적 특성을 나타낸 것으로, (a) 사이즈, 사이즈 분포 및 표면 산화와 관련하여 초점탄성 TE 입자 잉크의 디자인 원리를 예시적으로 도식화한 것이며 (스케일

바, 500 μm), (b) p-type $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ TE 입자 잉크의 입자 크기 히스토그램, 및 (c) 동적 점도 (η') (D_{median} 은 중간 입자 직경을 나타낸다.)이며, 콜로이드에서 산화 및 비산화 p-형 및 n-형 TE 입자의 (d) ζ 전위 곡선 및 (e) FT-IR 스펙트럼이고, (f) 응력 스위프 테스트 (stress sweep test)에서 얻은 0 wt % 및 25wt % ChaM을 포함하는 산화 및 비산화 p-형 TE 입자 잉크의 저장 모듈러스 (G') 곡선이며, 이는 다양한 ChaM 함량을 가진 산화 및 비산화 p-형 TE 입자 잉크의 동적 주파수 스위프 결과이다. (g) 정적 상태에서 η' 값 (분산 스타일) 및 0.1 rad/s에서 η'_{before} (응력 스위프 전 η')과 η'_{after} (응력 스위프 후 η') 사이의 점도 비율 (바 스타일)이고, (h) 응력 스위프 테스트 전후의 G' 곡선 (상단) 및 항복 응력 (하단)의 기울기이며, (i) 순차적 3ITT 측정에서 25 wt % ChaM을 갖는 TE 잉크의 G' (상단) 및 3 차 간격 (G'_3)에서 300 초 후 G' 와 정적 상태 (G'_0)에서 G' 사이의 회수율을 나타낸 것이다.

도 3는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 볼밀링 공정에 의해 합성된 $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ TE 입자의 입자 사이즈 히스토그램이며, D_{10} , D_{50} 및 D_{90} 는 각각 10, 50 및 90 %의 누적 백분율에서 입자의 직경을 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 3D-인쇄된 샘플의 TE 특성을 나타낸 것으로, (a) 3D 인쇄된 n-형 및 p-형 필라멘트의 XRD 패턴 (수직선은 벌크 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (JCPDS: 00-049-1713) 및 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (JCPDS: 00-015-0863)에 해당하는 피크를 나타낸다.)이고, (b) p-형 및 n-형 3D 인쇄된 필라멘트와 벌크 입방체의 실온 전기 전도도 및 (c) Seebeck 계수의 비교한 결과이며, (d) n-형 및 p-형 3D 인쇄 샘플의 온도 의존 TE 속성으로 전기 전도도 및 절대 Seebeck 계수, (e) 열 전도도 및 (f) ZT (figure-of-merit) 값을 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, μ -TEG의 제작 및 전력 성능을 나타낸 것으로, (a) 직접 3D 라이팅 인쇄에 의한 μ -TEG의 제조 공정을 예시적으로 나타낸 것이며, (b) 제작된 μ -TEG의 이미지이며, (c) 다양한 온도 차이에서 μ -TEG의 출력 전압 및 전력이며, (d) 온도 차이에 따른 μ -TEG의 출력 전압 및 전력 밀도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0031] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0032] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0033] 이하, 본 발명의 열전 잉크 조성물 및 이의 활용에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 본 발명은, 열전 잉크 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 열전 물질은, 표면 산화된 열전 물질을 포함하고, 예를 들어, 표면 산화된 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x < 2$), $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 < x < 3$) 또는 이 둘; 을 포함할 수 있다. 즉, 상기 표면 산화된 열전 물질은, ChaM 음이온과 균일한 혼합과 응집을 최소화하거나 발생을 방지하여 안정적인 표면 산화된 열전 물질 기반의 초고점탄성 열전 잉크 조성물을 구현하고, 이는 3D 직접 라이팅 공정과 융합이 가능하여 마이크로 단위로 정밀한 크기 (즉, 두께, 높이, 직경, 길이, 폭 등) 및 형태 제어 가능한 고성능 열전 소재를 제공할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 예로, 상기 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 및 상기 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (각각, 표면 산화된 입자임.)는, 각각 0.3 μm 이상; 0.4 μm 이상; 0.5 μm 이상; 또는 150 μm 이하; 또는 0.3 μm 내지 150 μm 크기의 입자를 포함하고, 입자 크기 분포는 중간 평균 입자(D_{50})를 기준으로 좁은 입자 분포를 나타내며, 예를 들어, D_{90}/D_{50} 는 6 이하; 5 이하; 또는 4 이하이고, D_{10}/D_{50} 는 각각 0.1 이상; 0.2 이상; 또는 0.3 이상일 수 있다. 즉, 상기 입자의 크기 및 입자 크기 분포를 제어하여 잉크 조성물의 점성을 증가시키고, 3D 직접 라이팅 공정에서 신속하고 안정적인 구조

체를 인쇄할 수 있다.

- [0036] 본 발명의 일 예로, 상기 열전 물질은, p-형 및 n-형 반도체 특성을 가지며, 예를 들어, P-형 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 및 N-형 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 일 수 있고, P-형 열전 소재 및 N-형 열전 소재를 각각 형성하거나 열전 소재 내에 P-형 영역, N-형 영역 및 P-N 접합 (junction) 부위를 형성할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 예로, 상기 ChaM 음이온 (chalcogenidometallate anion)은, 전(All)-무기물 및 유기 레올로지 개질제와 같은 유기 바인더-프리(free) 잉크 조성물을 구현하고, 상기 열전 물질의 표면 산화, 크기 (전체 또는 중간 평균) 및 크기 분포 중 적어도 하나의 제어를 통해 고점탄성 잉크 조성물을 구현시킬 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 예로, 상기 ChaM 음이온은, 상기 열전 물질을 구성하는 원소 중 적어도 하나 이상을 포함하고, 예를 들어, Sb_2Te_z ($3 \leq z \leq 7$)를 포함할 수 있다. 즉, 상기 ChaM은, 표면 산화된 열전 입자를 둘러싸고, 열전 잉크 조성물 내에서 콜로이드 상으로 존재하고 열전 입자에 스크린 효과를 최소화시켜 점탄성을 증가시키고, 소결 등의 열처리 공정에서 입자 소결을 촉진하고 고밀도화를 유도할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 예로, 상기 ChaM 음이온은, 상기 열전 물질 100 중량부에 대해 10 중량부 내지 40 중량부로 포함되고, 상기 범위 내에 포함되면 초고점탄성 잉크 소재의 획득이 가능하고, 빠른 탄성 회복 속도가 개선되어 3D 직접 라이팅 공정에서 공정 효율의 개선뿐만 아니라 3D 직접 라이팅 공정에 의한 고성능의 열전 소재를 제공할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 예로, 상기 열전 잉크 조성물의 점도는, 10^4 이상이고, 이는 전단 담화(shear thinning)와 빠른 탄성 회복 속도를 개선시키고, 정밀한 직접 라이팅 공정에 적합한 유기 바인더 프리 및 전-무기물 잉크 조성물의 제공하고, 고성능 열전 소재를 제공할 수 있다.
- [0041] 본 발명은, 본 발명에 의한 열전 잉크 조성물에 의한 열전 소재에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 열전 소재는, 고점탄성 열전 잉크를 포함하거나 이를 이용하여 제조된 다양한 상(분말, 성형체 등)을 포함하거나 또는 고점탄성 열전 잉크의 직접 라이팅 기술에 의해 형성된 3차원 구조체 등일 수 있고, 또한 이는 건조, 열처리 등의 추가 공정으로 처리된 것일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 열전 소재는, 상기 열전 잉크 조성물의 3D 직접 라이팅 공정에 의해 제조된 3차원 구조체이며, 예를 들어, 잉크의 유변학적 설계 (rheological design)를 기반으로 하여, 차원 제어 방식으로 직접 라이팅으로 인쇄되고, 수 내지 수백 마이크로 단위로 정밀한 형태 및 크기가 제어되어 고도의 성능이 우수한 열전 3차원 구조체일 수 있다. 또한, 상기 열전 소재는 인쇄 이후에 건조, 소결 등과 같은 열처리된 3차원 구조체일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 예로, 상기 3차원 구조체는, 도트, 선, 격자, 나선형, 원형, 타원형, 다각기둥, 원기둥, 다각뿔, 원뿔, 니들, 아치형, 섬유 및 필라멘트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 형상을 포함하고, 이러한 형상은 단일 또는 여러 개의 형상이 융합된 구조일 수 있다. 상기 선은 직선, 원, 곡선, 유로 형태의 곡선, 등일 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 예로, 상기 3차원 구조체의 종횡비는, 1 이상; 2 이상; 또는 1 내지 10 이고, 상기 3차원 구조체의 높이는 100 μm 내지 4 mm 이고, 직경은 100 μm 내지 1000 μm 일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 예로, 상기 3차원 구조체는, 2층 이상으로 적층된 구조체이며, 예를 들어, 2층 이상의 3차원 격자 구조체일 수 있다. 상기 격자 구조체는, 1종 이상의 정다면체 단위셀을 포함할 수 있다. 또는 상기 격자 구조체는 직선, 유로 형태의 곡선 등이 층별로 조합될 수 있다. 상기 격자 구조체의 격자 선의 너비는 100 μm 이상; 또는 200 μm 내지 600 μm 이고, 상기 격자 구조체의 높이 및 폭(또는, 너비)는 각각 400 μm 내지 15 mm 일 수 있다. 즉, 본 발명의 잉크 조성물 및 직접 3D 라이팅 기술을 이용하여 상기 너비 및 높이는 미세하고 정밀하게 제어할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 예로, 상기 3차원 구조체는 직접 3D 라이팅 기술로 적층 또는 인쇄하여 수 마이크로에서 센티미터 단위의 크기 (길이, 높이, 직경, 폭(전체) 등)의 3차원 구조체를 형성할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 예로, 상기 3차원 구조체는, N-형 열전 물질을 포함하는 N-형 3차원 구조체; P-형 열전 물질을 포함하는 P-형 3차원 구조체; 및 P-N 정선을 포함하는 3차원 구조체; 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 P-N 정선을 포함하는 3차원 구조체는, 3차원 구조체 일부분 중 P-형 영역, N-형 영역 및 이들의 접합된 부위를 포함하고, 직접 3D 라이팅 공정에 의해서 이들의 분포 위치 및 형태를 용이하게 디

자인할 수 있다. 즉, 표면 산화된 P형-BiSbTe 및 표면 산화된 N형-BiTeSe 소재 분말 기반의 고점탄성 열전 잉크 조성물로 직접 3D 라이팅하여 복수개의 다리를 갖는 아치형 구조체를 형성하고, 상기 복수개의 다리는, 각각 P형-BiSbTe 및 N형-BiTeSe 소재 분말 기반의 잉크 조성물로 제작될 수 있다.

- [0048] 본 발명의 일 예로, 상기 3차원 구조체는, 500 S cm^{-1} 이상의 제백계수, $100 \text{ } \mu\text{V/K}$ 이상의 전기전도도 및 $1.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 이하의 열전도도 중 적어도 하나를 포함하는 열전 성능을 나타낼 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 예로, 상기 3차원 구조체는, 70 % 내지 90 %의 상대 밀도를 포함할 수 있다.
- [0050] 본 발명은, 본 발명에 의한 잉크 조성물을 이용한 열전 소재의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 직접 3D 라이팅 공정을 이용하여 신속하고 안정적인 3차원 구조체를 제작하고, 이는 사전 설계에 따라 미세하고 정밀한 제어를 통해 고성능의 열전 소재를 제공할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 열전 잉크 조성물을 이용하여 3차원 구조체를 직접 3D 라이팅하는 단계; 건조하는 단계; 및 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 예로, 상기 열전 잉크 조성물을 이용하여 3차원 구조체를 직접 3D 라이팅하는 단계는, 기관 상에 설계되거나 원하는 3차원 구조체로 인쇄하는 것으로, 3D 인쇄기를 이용할 수 있다. 즉, 상기 고점탄성 잉크 조성물을 적용하여 설계된 3차원 구조체를 형성하고, 크기 및 형태에서 정밀한 제어가 가능할 수 있다. 예를 들어, 상기 3차원 구조체의 수 내지 수백 마이크로 스케일로 직경 제어가 가능하고, 상기 3차원 구조체를 동일 및/또는 상이한 형태로 적층할 수 있다. 상기 열전 잉크 조성물을 이용하여 3차원 구조체를 직접 3D 라이팅하는 단계는, 본 발명의 목적을 벗어나지 않는다면, 본 발명의 기술 분야에서 알려진 3D 인쇄기를 제한 없이 적용될 수 있으며, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.
- [0053] 본 발명의 일 예로, 상기 건조하는 단계는, $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상; $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상; 또는 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 온도 및 진공; 및/또는 공기, 수소, 비활성 기체 등 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 이루어지고, 30분 이상; 1 시간 이상; 5 시간 이상 동안 건조될 수 있다. 상기 열처리하는 단계는, $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상; $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상; 또는 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 온도 및 진공; 및/또는 공기, 수소, 비활성 기체 등 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 이루어지고, 1분 이상; 10분 이상; 30분 이상; 1 시간 이상; 또는 5 시간 이상; 동안 열처리될 수 있다. 상기 건조하는 단계 및 열처리하는 단계를 통해서 고밀도화되고 견고한 3차원 구조체를 형성할 수 있다.
- [0054] 본 발명은, 마이크로 열전 발전 소자에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 마이크로 열전 발전 소자는, 본 발명에 의한 열전 잉크 조성물로 제작된 것일 수 있다. 즉, 본 발명은, 직접 라이팅 기술을 이용한 마이크로 열전 발전 소자를 제조하고, 상기 마이크로 열전 발전 소자에서 직접 라이팅 기술로 제조된 BiSbTe 계열의 열전 소재들은 기존 MEMS 공정으로 제조된 모듈에 비해 큰 온도차를 나타내고, 출력 전압, 전력 밀도 등을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ -기반 p-형 및 n-형 잉크의 3D 직접 라이팅을 실현하여 높은 종횡비를 가진 임의의 모양의 3D-열전 아키텍처를 제작하고 이를 기반으로 고전력 마이크로 열전 발전 소자를 제조할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 마이크로 열전 발전 소자는, 제1 전극층; 상기 제1 전극층 상에 형성되고, 본 발명에 의한 열전 잉크 조성물을 포함하는 3차원 구조체를 포함하는 열전부; 및 상기 3차원 구조체의 적어도 일부분에 형성된 제2 전극층;을 포함할 수 있다. 상기 제2 전극층 상에 쿨러층을 더 포함할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 예로, 상기 제1 전극층은, 열전 발전 소자에 적용 가능한 전극 재료라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 그래핀, CNT, 탄소나노로드, Cu, Co, Ir, Ta, Cr, Mn, Mo, Tc, W, Re, Fe, Sc, Ti, Sn, Ge, Sb, Al, Pt, Ni, Au, ITO 및 ZnO으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 제1 전극층은, 상기 전극 구성 성분 외에 접착제 수지를 더 포함하고, 상기 접착제 수지는 에폭시 수지일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 예로, 상기 3차원 구조체는 열전 발전 모듈의 성능에 적합하도록 구조 및 성분이 설계될 수 있다. 예를 들어, 상기 3차원 구조체의 종횡비는, 1 이상; 2 이상; 또는 1 내지 10이고, 상기 3차원 구조체의 높이는 $100 \text{ } \mu\text{m}$ 내지 4 mm 이고, 직경은 $100 \text{ } \mu\text{m}$ 내지 $1000 \text{ } \mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 예로, 상기 3차원 구조체는, $50 \text{ } \mu\text{m}$ 내지 $1000 \text{ } \mu\text{m}$ 피치 간격으로 복수개로 배열되고, 상기 3차원 구조체는, 열전 발전 소자의 구동 방식 및/또는 전력 생산 효율 등을 고려해서 성분, 형태 및/또는 크기 등에 따라 다양한 형태로 패턴화되거나 배열 방식이 조절될 수 있다. 예를 들어, N-형 열전 물질을 포함하는 N-형

3차원 구조체; P-형 열전 물질을 포함하는 P-형 3차원 구조체; 및 P-N 정선을 포함하는 3차원 구조체; 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 3차원 구조체를 배열할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 예로, 상기 열전부는, 500 S cm^{-1} 이상의 제백계수, $100 \text{ } \mu\text{V/K}$ 이상의 전기전도도 및 $1.5 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 이하의 열전도도 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 열전부 내에서 저온 영역과 고온 영역의 온도 차이는, $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상; $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상; $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상; $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상; $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상 또는 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만일 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 예로, 상기 제2 전극층은, 상기 3차원 구조체의 적어도 일부분, 예를 들어, 상단부에 형성되고, 2 개 이상의 3차원 구조체를 브릿징할 수 있다. 상기 3차원 구조체들을 브릿징하고, 3차원 구조체들을 전기적으로 직렬적 및/또는 병렬적으로 연결할 수 있다. 상기 제2 전극층은, 열전 발전 소자에 적용 가능한 전극 재료라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 그래핀, CNT, 탄소나노로드, Cu, Co, Ir, Ta, Cr, Mn, Mo, Tc, W, Re, Fe, Sc, Ti, Sn, Ge, Sb, Al, Pt, Ni, Au, ITO 및 ZnO로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 제2 전극층은, 상기 전극 구성 성분 외에 접착제 수지를 더 포함하고, 상기 접착제 수지는 에폭시 수지일 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 예로, 상기 제2 전극층 상에 물을 포함하는 하이드로겔을 포함하는 쿨러를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 3차원 구조체 상부면에 형성된 제2 전극층 상에 쿨러층을 형성하고, 이는 상기 3차원 구조체에서 안정적인 저온 영역의 형성과, 고온 영역과 저온 영역의 온도 차이를 증가시킬 수 있다. 상기 쿨러층은, 하이드로겔을 포함하고, 상기 하이드로겔은, 물이 포획된 하이드로겔을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 하이드로겔은, 실리콘 하이드로겔, 폴리아크릴아마이드 하이드로겔, 아가로스 하이드로겔, 메틸셀룰로오스 하이드로겔, 폴리비닐 알코올 하이드로겔, 소듐 폴리아크릴레이트 하이드로겔, 아크릴레이트 하이드로겔 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 본 발명의 일 예로, 상기 쿨러층은, 1.5 mm 이상; 또는 1.5 mm 내지 10 mm ; 또는 1.5 mm 내지 4 mm 두께를 포함하고, 상기 두께 범위 내에 포함되면 열전 발전 소자의 안정적인 성능 유지에 유리할 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 예로, 상기 마이크로 열전 발전 소자는, 전체 폭 00 내지 00 의 마이크로 스케일일 수 있다.

[0063] 본 발명은, 본 발명에 의한 마이크로 열전 발전 소자의 제조방법에 관한 것으로, 제1 전극층을 형성하는 단계; 상기 제1 전극층 상에 열전 잉크 조성물을 이용하여 3차원 구조체를 직접 3D 라이팅하는 단계; 건조하는 단계; 열처리하는 단계; 및 상기 3차원 구조체의 적어도 일부분에 제2 전극을 형성하는 단계; 를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 예로, 상기 제2 전극층 상에 쿨러층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 즉, 본 발명은, 유기 레올로지 개질제의 사용 없이 열전 물질의 표면 전하 상태, 입자 크기, 입자 크기 분포 등의 입자의 다양함 특성을 정밀하게 제어하여 초점탄성 열전 잉크 조성물을 제조하고, 이를 활용하여 직접 라이팅 공정 (direct writing process)으로 고성능 열전 발전 소자를 제조할 뿐만 아니라, 수 내지 수백 마이크로 스케일의 정밀한 제어와 제조 공정의 효율 및 속도를 개선시킬 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 예로, 상기 제1 전극층을 형성하는 단계는, 열전 소자에 적용 가능한 전극 성분이라면 제한 없이 적용될 수 있고, 인쇄, 코팅, 전사, 증착 등을 방식으로 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 탄소, 금속 및/또는 산화물 전극을 포함할 수 있다. 상기 전극은, 그래핀, CNT, 탄소나노로드, Cu, Co, Ir, Ta, Cr, Mn, Mo, Tc, W, Re, Fe, Sc, Ti, Sn, Ge, Sb, Al, Pt, Ni, Au, ITO 및 ZnO로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 제1 전극층은, 상기 금속 및/또는 산화물과 접착제 수지를 포함하는 전극 형성용 조성물을 포함하고, 상기 접착제 수지는 에폭시 수지이고, 상기 3차원 구조체의 안정적인 결합을 유도할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 예로, 상기 열전 잉크 조성물을 이용하여 3차원 구조체를 직접 3D 라이팅하는 단계는, 제1 전극층 상에 원하는 3차원 구조체로 인쇄하는 것으로, 본 발명에 의한 상기 초점탄성 잉크 조성물을 적용하여 설계된 3차원 구조체를 형성하고, 크기 및 형태에서 정밀한 제어가 가능할 수 있다. 예를 들어, 상기 3차원 구조체의 수 내지 수백 마이크로 스케일로 직경 제어가 가능하고, 상기 3차원 구조체를 동일 및/또는 상이한 형태로 적층할 수 있다. 상기 열전 잉크 조성물을 이용하여 3차원 구조체를 직접 3D 라이팅하는 단계는, 본 발명의 목적을 벗어나지 않는다면, 본 발명의 기술 분야에서 알려진 3D 인쇄기를 제한 없이 적용될 수 있으며, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

[0066] 본 발명의 일 예로, 상기 건조하는 단계는, $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상; $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상; 또는 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 온도 및 진공; 및/또는 공기, 수소, 비활성 기체 등 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 이루어지고, 30분 이상; 1 시간 이상;

5 시간 이상 동안 건조될 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 예로, 상기 열처리하는 단계는, 150 °C 이상; 200 °C 이상; 또는 200 °C 내지 500 °C 온도 및 진공; 및/또는 공기, 수소, 비활성 기체 등 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 이루어지고, 1분 이상; 10분 이상; 30분 이상; 1 시간 이상; 또는 5 시간 이상; 동안 열처리될 수 있다. 상기 건조하는 단계 및 열처리하는 단계를 통해서 고성능의 열전 성능을 갖는 열전 소재를 유도하는데 유리할 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 예로, 상기 제2 전극층을 형성하는 단계는, 상기 열전부에서 3차원 구조체의 적어도 일부분에 형성되며, 예를 들어, 상기 3차원 구조체의 상단부에 형성되며, 상기 3차원 구조체들을 브릿징하고, 3차원 구조체들을 전기적으로 직렬적 및/또는 병렬적으로 연결할 수 있다. 상기 제2 전극층은, 열전 소자에 적용 가능한 전극 성분이라면 제한 없이 적용될 수 있고, 인쇄, 코팅, 전사, 증착 등을 방식으로 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 전극은, 그래핀, CNT, 탄소나노로드, Cu, Co, Ir, Ta, Cr, Mn, Mo, Tc, W, Re, Fe, Sc, Ti, Sn, Ge, Sb, Al, Pt, Ni, Au, ITO 및 ZnO로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 제2 전극층은, 상기 전극 구성 성분 외에 접착제 수지를 더 포함하는 전극 형성용 조성물을 포함하고, 상기 접착제 수지는 에폭시 수지일 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 예로, 상기 제2 전극층 상에 쿨러층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 예를 들어, 상기 열전부의 상단에 형성된 제2 전극층 상에 쿨러층을 증착, 코팅, 전사 등을 방식으로 형성할 수 있다. 상기 하이드로겔은, 물이 포획된 하이드로겔을 포함하고, 상기 하이드로겔은, 실리콘 하이드로겔, 폴리아크릴아마이드 하이드로겔, 아가로스 하이드로겔, 메틸셀룰로오스 하이드로겔, 폴리비닐 알코올 하이드로겔, 소듐 폴리아크릴레이트 하이드로겔, 아크릴레이트 하이드로겔 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0070] 실시예

[0071] (1) (Bi, Sb)₂(Te, Se)₃-기반 TE 입자의 합성

[0072] Bi_{0.55}Sb_{1.45}Te₃ 및 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}의 화학 양론적 조성을 갖는 TE 분말은 MA (mechanical alloying) 공정으로 제조되었습니다. 4.378 μm의 D_{median}인 Bi_{0.55}Sb_{1.45}Te₃ 입자의 합성을 위해 직경 5 mm의 지르코니아 분쇄 볼을 80 mL의 지르코니아 밀링 용기에 넣고 볼 대 분말의 중량비 (weight ratio of ball-to-powder)를 5 : 1(Fritsch Monomill, Pulverisette, Germany)로 고정하였다. 유성밀의 회전 속도는 450 rpm이고 합금 공정 시간은 11 시간이다. 17.276 μm의 D_{median}인 입자는 240 ml의 지르코니아 밀링 용기에서 동일한 조건에서 합성하였다. 8.759 μm의 D_{median}인 입자는 2 개의 볼 (φ = 12.7mm)과 4 개의 볼 (φ = 6.35mm)을 포함하는 스테인리스 스틸 볼을 구비한 SPEX Mill (8000M Mixer-Mill, SPEX)을 사용하여 5 시간 동안 기계적 합금으로 합성하였다. 모든 샘플에서 응집된 입자는, < 45 μm로 체로 걸러 제거하였다.

[0073] (2) 전-무기물 (Bi, Sb)₂(Te, Se)₃-기반의 잉크 제조

[0074] Sb₂Te₄ ChaM은 N₂가 채워진 글러브 박스에 실온에서 에탄 티올(ethanethiol) 2 ml와 에틸렌디아민(ethylenediamine) 8ml의 공용매에 0.32 g의 Sb 분말과 0.64 g의 Te 분말을 용해시켜 합성하였다. Sb₂Te₄ 용액을 입자가 완전히 용해되어 진한 보라색을 생성할 때까지 24 시간 이상 동안 교반하였다. 아세토니트릴(acetonitrile)의 반 용매(Anti-solvent)를 8 : 1의 부피비로 용액에 첨가한 다음, 6615 g에서 10 분 동안 원심 분리하여 전구체를 침전시켰다. 침전물을 진공 하에서 30 분 동안 건조하여 Sb₂Te₄ ChaM 분말을 생성하였다. 4g의 TE 분말과 원하는 양의 ChaM의 혼합물을 4g의 글리세롤에 분산시키고 용액을 planetary centrifugal mixer (ARM-100, Thinky)로 2 시간 동안 혼합하여 잉크를 완전히 균질화하였다.

[0075] (3) TE 분말 및 잉크의 특성 분석

[0076] 제조된 TE 분말의 특성 분석

[0077] TE 분말의 입자 사이즈 분포는 레이저 입자사이즈 분석기 (LS13 320, Beckman Coulter)를 이용하고, 입자의 ζ-포텐셜은 Zetasizer (Nano ZS, Malvern)로 측정하였다.

[0078] 제조된 잉크의 유변학적 특성 분석

[0079] TE 잉크의 유변학적 특성은 25 °C에서 동축 실린더 지오메트리(coaxial cylinder geometry)가 장착된 회전식 레

오미터 (Haake MARS III, Thermo Scientific)를 사용하여 측정하였다. 스트레스 스윙 테스트는 1 rad s^{-1} 의 주파수에서 0.005 - 300 Pa 범위에서 수행되었으며, 주파수 스윙 테스트는 1 Pa의 일정한 스트레스에서 스트레스 스윙 테스트 전후에 수행되어 잉크의 상안정성 (phase stability)을 평가하였다. 다양한 스트레스에서 3 간격 텍스트로피 테스트 (3ITT, three-interval thixotropy tests)는 “Eom, Y. et al. Rheological design of 3D printable all-inorganic inks using BiSbTe-based thermoelectric materials. *J. Rheol.* 63, 291-304 (2019) “참조하여 수행하였다. 1차 간격은 120 초 동안 0.1 Pa (선형 점탄성 범위)의 일정한 전단 응력 하에서 수행되었으며, 2 차 간격은 120 초 동안 다양한 응력 (1, 5, 10, 50 및 200 Pa)에서 수행되었다. 3D 인쇄 중 증착 후 잉크의 구조적 회복을 평가하기 위해 3 차 간격은 0.1 Pa의 전단 응력에서 300 초 동안 실시되었다.

[0080] (4) 직접 3D 인쇄 공정

[0081] 직접 인쇄는, 잉크 저장소, 압력 컨트롤러, 압축기 장치 및 스테퍼 모터가 있는 3 축 스테이지에 연결된 노즐이 장착된 n-house pneumatic extrusion-based 3D printer를 사용하였다. 잉크는 내경이 80 ~ 310 μm 인 금속 바늘로 5 ml 시린지 배럴 (Saejong)에 넣고 0.25 mm s^{-1} 에서 z 축으로 증착하였다. 압력제어 장치는 높은 중형비 필라멘트를 압출하도록 조정하였다.

[0082] (5) 3D-인쇄된 샘플의 TE 특성

[0083] 필라멘트의 상온 전기 전도도는 4 점 방법 (Keithley 2400 multimeter controlled Lab trace 2.0 software, Keithley Instrument, Inc.)을 사용하여 샘플의 시트 저항을 사용하여 측정하였다. 실온 Seebeck 계수는 Keithley 2400 source-meter를 사용하여 온도 구배와 개방 회로 전압을 측정하는 home-built set-up에 의해 획득하였다. Seebeck 계수는 2 개의 T 형 열전대로 측정된 1K~15K 범위의 적용된 온도 차이에 대한 측정된 전압의 기울기로 계산하였다. 온도에 따른 전기 전도도 및 벌크 재료의 Seebeck 계수는 열 분석기 (SBA458 Nemesis, Netzsch, Germany)를 사용하여 300K~525K의 온도 범위에서 Ar 대기 하에서 동시에 측정하였다. 측정을 위한 전형적인 샘플은 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ 크기의 입방체 모양이다. 열전도도 (κ)는 관계식 $\kappa = \rho C_p D$ 에서 계산하였다(여기서, ρ 는 밀도, C_p 는 비열 용량, D 는 열확산도이다.). 열 확산율은 레이저 플래시 분석기 (LFA-457, Netzsch, Germany)를 사용하여 300 K ~ 525K의 온도 범위에서 측정하였다. 비열 용량은 이전에 보고된 Bi_2Te_3 및 Sb_2Te_3 의 비열 용량 값을 갖는 혼합물 규칙을 사용하여 결정하였다. 밀도는 입방체 모양의 부피와 무게를 측정하여 추정되고, 캐리어 농도와 모빌리티 (mobilities)는, $\pm 10 \text{ T}$ 의 자기장을 가진 Hall 측정 시스템 (HMS-8400, Lake Shore)을 사용하여 실온에서 측정하였다.

[0084] (6) μ -TEG의 제조 및 파워 생성

[0085] Ag 전극은 보충 그림 15에서 나타낸 바와 같이, Ag 함유 접착제 (Pyro-Duct 597-A, Aremco, USA)를 사용하여 SiO_2 웨이퍼 상에 스크린 인쇄하였다. Ag 전극 위에 3 쌍의 n-형 및 p-타입 TE 필라멘트는 210 μm 의 내경을 가진 금속 바늘에서 압출되어 인쇄하였다. 인쇄된 필라멘트는 초기에 핫 플레이트에서 110 $^\circ\text{C}$ 에서 5 분 동안 건조하고, 15 % H_2 및 85 % Ar의 가스 혼합물이 흐르는 튜브로 (tube furnace)에서 30 분 동안 450 $^\circ\text{C}$ 에서 어닐링하였다. 각 TE 필라멘트 쌍은, 어닐링된 필라멘트 위에 Ag 함유 접착제를 브리징하여 직렬 및 열적으로 병렬로 전기적으로 연결하였다. 각 TE 필라멘트 쌍의 온도 차이를 측정하기 위해 2 개의 T 형 열전대를 SiO_2 웨이퍼의 표면 (고온면)과 Ag 전극 상단 (저온면)에 부착하였다. 세라믹 히터 ($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$)를 열원으로 사용하고 μ -TEG 위에 폴리아크릴아미드 (PAAm) 하이드로 겔을 부착하여 저온면 온도를 48 $^\circ\text{C}$ 이하로 유지하였다. PAAm 하이드로겔은, 공개시제로 0.2 % (w/v) N,N,N',N' - 테트라메틸에틸렌디아민(N,N,N',N' - tetramethylethylenediamine) 및 0.2 % (w/v) 암모늄퍼설페이트 (ammonium persulfate)와 함께 10 % (w/v) 아크릴아미드 (acrylamide)와 0.5 % (w/v) N, N'- 메틸렌 비스 아크릴아미드(N,N'-methylenebisacrylamide)의 라디칼 중합에 의해 별도로 제조하였다. 전력 측정을 위해 TEG는 각 온도 차이에서 Keithley 2400에 연결되고, 최대 전력 출력 (P)은 $P=V^2/4R$ 을 사용하여 계산하였다. 열 접촉 저항을 최소화하기 위해 열 실리콘 그리스 (Thermal silicone grease, YYTG-201, Youngyiel)를 히터와 μ -TEG 사이에 도포하였다.

[0086] 도 1 내지 도 5는, 상기 언급한 잉크의 유변 특성 개선을 통한 잉크의 제조 및 그 특성, 이를 이용한 직접 라이팅 공정 및 직접 라이팅 공정을 이용한 μ -TEG의 제작 및 특성 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0087] 도 1을 살펴보면, 도 1의 (b) 및 (c)에서 본 발명의 잉크 조성물을 이용하여 180 μm 내지 810 μm (sintered

states) 범위의 TE 필라멘트 직경을 정밀하게 조절할 수 있음을 확인할 수 있다. 도 1의 (f)의 OM 이미지는 10 μm 미만의 균일한 선 너비 (width)를 갖는 다양한 직경의 인쇄된 필라멘트를 확인할 수 있고, 직경에 따라 인쇄된 필라멘트에 의해 최대 값을 획득할 수 있다(도 1의 (d) 및 (e)).

[0088] 도 1의 (g)는, 직접 라이팅 공정 (direct writing process)에 의해서 제작된 정선 p-형 및 n-형 TE를 구성하는 아치형 아키텍처를 나타낸 것이다. 이는 구부러진 필라멘트 또는 접합에서 선 두께의 균일성은 크게 변화되지 않는다. 또한, TE 필라멘트의 layer-by-layer 증착에 의해 제작된 3D 격자를 확인할 수 있다((도 1의 (h) 및 (i)).

[0089] 도 1의 (j)에서 접합부에서 개별 필라멘트는 합쳐 지거나 두꺼워지지 않고 기본 구조를 유지하고, 이는 잉크의 구조적 유지를 확인할 수 있다. 즉, 이러한 복잡한 3D 구조체들은 제어된 열전달을 위한 3D 다공성 TE 구조체 및 3D 인쇄된 TE 반도체에서 p-n 정선의 제조 가능성을 보여준다. 인쇄된 구조체를 열처리할 때, 3D 구조의 TE 입자는 ChaM 첨가제의 소결 촉진 효과에 의해 잘 통합되어 견고해지고, 미세구조에서 효과적으로 소결된 입자를 형성할뿐만 아니라 거시적 규모에서 견고한 3D 구조를 형성한다. 인쇄된 3D 격자 (도 1의 (k) 및 (l))에서 소결된 필라멘트의 OM 및 SEM (Scanning Electron Microscopy) 이미지는 TE 필라멘트가 기본 아키텍처를 유지함을 보여준다. 더욱이, 접합부의 TE 필라멘트는 균열 형성없이 잘 융합되고(도 1의 (m)), p-형 및 n-형 TE 필라멘트의 고해상도 SEM 이미지는 수십 분의 1 마이크로 미터의 입자 크기에서 입자 성장이 효과적으로 이루어진 것을 확인할 수 있다. 3D 인쇄 구조체에서는 상당한 부피 수축이 불가피하지만 모든 방향의 모든 샘플에 대해 높은 재현성을 얻을 수 있다. 30 min 동안 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결 동안에 36 %의 부피가 감소하고, 이러한 소결 조건은 경쟁력 있는 TE 성능의 재료를 획득하는데 요구되고, CAD 기반 설계된-디자인에 따라 3D 아키텍처를 디자인할 수 있다.

[0090] 도 2를 살펴보면, 유기 결합제 없이 TE 잉크를 직접 라이팅하려면 인쇄 후 부드럽고 안정적인 압출과 빠른 구조 복구를 달성하기 위해 유연학적 특성 개선이 필요하다. 본 발명은, TE 입자의 크기, 크기 분포 및 표면 상태를 제어하여 잉크 점탄성을 최적으로 설계하여 잉크 조성물을 제조하였다.

[0091] 도 2의 (a)는 TE 입자 (1) 크기 및 (2) 크기 분포 제어, (3) ChaM을 사용하여 안정적인 잉크 시스템을 얻기 위한 입자 표면 산화를 나타내었다. 도 2의 (b) 및 (c)는, 각각 TE 입자 콜로이드의 동적 점도 (η')에 대한 분포의 영향과 중간 입자 크기의 입자 크기 분포를 나타내며, 더 작은 입자 시스템의 유효 부피가 더 크기 때문에 더 작은 평균 입자 크기와 더 좁은 입자 크기 분포는 잉크 내에서 더 높은 η' 를 생성하고, 입자 크기의 더 넓은 분포는 응집으로 이어져 인쇄 중에 막힐 수 있다. 따라서, 콜로이드 잉크의 저장 (G') 및 손실 (G'') 계수의 전단 응력 의존성을 측정하여 선형 점탄성 영역과 상 안정성을 각각 평가하였다. 즉, 도 3의 입자 사이즈 분포에서 가장 작은 TE 입자 시스템 ($D_{\text{median}}=4.378 \mu\text{m}$)은 더 큰 입자 시스템 ($D_{\text{median}}=8.759 \mu\text{m}$ 및 $17.276 \mu\text{m}$, 각각 4.2 및 1.5 Pa)보다 더 높은 임계 응력 값 (30.8 Pa)을 나타내어 더 높은 수준을 유지한다. 이는 잉크의 구조적 무결성을 잃지 않고 전단 응력을 유지하는 것을 의미한다. 또한, 임계 스트레스 후 G'' 가 높을수록 전자의 시스템이 후자의 경우에 비해 우수한 상 안정성을 가진다. 입자 크기에 관계없이 콜로이드 잉크는 모두 광범위한 전단 응력에서 G'' 보다 G' 가 높으며, 이는 고점도 반고체 거동을 의미한다.

[0092] 본 발명에서 합성된 비산화된 TE 입자가 약한 음의 표면 전하를 가지며(도 2의 (d)), 이러한 산화되지 않은 TE 입자로 구성된 잉크는 ChaM 음이온에 에틸렌디아민염의 반대 이온이 존재하더라도 본질적으로 불안정하여 TE 입자의 정전기 표면 전하 (‘스크린 효과’)를 차단하고 비가역적 응집을 유발할 수 있다. 이 문제를 극복하기 위해 제어된 표면 산화와 ChaM의 통합이 다양한 잉크의 점탄성에 미치는 영향을 확인하였으며, 도 2의 (d) 및 (e)에서 TE 입자의 산화 정도는 ζ -전위 측정, 푸리에 변환 적외선 (FTIR) 분광법으로 조사하였으며, 산화된 입자의 FTIR 스펙트럼은 표면 산화를 나타내는 OH 스트레칭에 인덱스된 피크를 나타낸다. 도 2의 (d)에서 TE 입자의 표면은 산화에 의해 중성이 되고, 이는 ChaM 첨가제에 의해 스크린 효과를 최소화시킬 수 있다. 결과적으로, ChaM을 포함하는 산화된 TE 입자의 점탄성 특성은 다양한 유연학적 특성에서 극적인 개선 효과를 보이는 반면에, ChaM을 포함하는 산화되지 않은 TE 입자의 점탄성은 스크리닝 효과로 인해 악화된다. ChaM-함유 잉크의 품질은 유연학적 특성으로 평가하였다: (1) G' 의 전단 응력 의존성 (도 2의 (f)), (2) 정적 상태에서 동적 점도 (도 2의 (g)), (3) 전단율 (도 2의 (h), 상단)에 따른 G' 증가의 초기 기울기 및 (4) 항복 응력 (도 2의 (h), 하단). 또한, 증착 후 잉크의 구조 회복은 형상 유지를 보장하는 가장 중요한 요소중 하나이며, 도 2의 (i)에서 구조 회복을 평가하기 위해 25 wt % ChaM 함량을 가진 산화 및 비산화 입자 기반 잉크에 대해 3개의 간격 텍스트로피 테스트 (3ITT)로 비교하였다.

[0093] 3ITT는 전단 응력 증가를 통해 구조적 파괴를 유도한 후 탄성 회복 속도 (G')를 측정하도록 설계되었고, 산화된

TE 입자 기반 잉크는 산화되지 않은 입자 잉크와 비교하여 높은 전단 응력 및 즉각적인 탄성 회복 시 구조 파괴가 감소하여 입자 간 상호 작용이 강함을 시사한다. 이러한 결과는, ChaM과 결합된 표면 산화가 매우 높은 점성 유체, 특히 유기 바인더가 없는 유체에서는 거의 입증되지 않는 전단 담화(shear thinning)와 빠른 탄성 회복을 모두 달성함으로써 3D 인쇄성을 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 이러한 점탄성 특성의 조합은, 정밀한 직접 라이팅 공정을 위한 바인더 프리(binder-free) 및 전-무기물 잉크(all-inorganic ink) 기술을 실현시킬 수 있다.

[0094] 도 4를 살펴보면, 도 4의 (a)에서 p-형 및 n-형 입자 모두의 XRD 스펙트럼은, 약간의 피크 이동으로 벌크 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 및 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 에 해당하는 패턴을 보였으며 이는 재료가 단일 상으로 효과적으로 소결되었음을 의미한다. p-형 $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ 및 n-형 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 입자에 대한 ChaM 함량은 각각 25 % 및 10 % ChaM에서 최대 ZT (figure-of-merit) 값을 갖는다. 도 4의 (b) 및 (c)에서 해당 샘플의 직접 라이팅된 TE의 상온 전기 전도도(room-temperature electrical conductivities) 및 제벡 계수(Seebeck coefficients)는, 각각 607.7 S m^{-1} 및 $191.13 \mu\text{V K}^{-1}$ (p-type); 및 793.1 S m^{-1} 및 $111.7 \mu\text{V K}^{-1}$ (n-type); 이다. 해당 조성물을 갖는 (Bi, Sb)₂(Te,Se)₃-기반 벌크 합금의 보고된 값과 비교할 수 있다.

[0095] 본 발명은, 폭 12.7 mm 및 두께 1.0-2.0 mm의 3D 인쇄 p-형 및 n-형-TE 벌크 입방체의 TE 특성을 비교 분석하고 전기 전도도와 Seebeck 계수가 TE 필라멘트와 동일한 것을 확인하였다(측정 오류 범위: 10 %). 즉, 본 발명의 3D-인쇄된 샘플의 균일한 TE 특성은, 샘플의 사이즈에 무관하며, TE 성능의 손실 없이 층별로 융합되어 마이크로-스케일 단일 필라멘트에서 센티미터 스케일 3D 벌크로 제작이 가능한 재료로 확장 가능성을 보여준다.

[0096] 도 4의 (d)에서 300~525 K에서 TE 특성의 온도 의존성은 마이크로 스케일 단일 필라멘트 측정의 어려움으로 인해 3D 인쇄된 TE 벌크 입방체를 사용하여 특성 분석하였다. P-형 및 n-형 샘플의 전기 전도도는 온도가 증가함에 따라 감소하여 반도체의 퇴화 거동을 나타내고, 두 샘플의 Seebeck 계수는 일반적으로 온도가 증가함에 따라 증가한다. Seebeck 계수는 온도 증가에 따라 증가하고, p-형 샘플의 Seebeck 계수는 실온에서 $196.6 \mu\text{V K}^{-1}$ 이고, 423 K에서 피크 값은 $216.3 \mu\text{V K}^{-1}$ 이고, 반면에, n-형 샘플은 전체 측정 온도 범위에서 $110.1\sim 132.0 \mu\text{V K}^{-1}$ 이다.

[0097] p-형 및 n-형 샘플은, 각각 197.6 및 $81.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 정공 캐리어 이동도(carrier mobilities), 각각 2.1×10^{19} 및 $6.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 의 캐리어 농도(carrier concentrations)를 가지며, Seebeck 계수는 캐리어 농도에 반비례하기 때문에 해당 벌크 값과 비교하여 n-형 샘플의 상대적으로 낮은 Seebeck 계수는 높은 캐리어 농도에 따른 것이다. 따라서 p-형 및 n-형 샘플은 300 K에서 각각 2.6 및 $1.0 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}$ 의 높은 TE 역률(power factors)을 갖는다.

[0098] 도 4의 (e)에서 p-형 및 n-형 샘플의 온도에 따른 열전도도는 전체 측정 온도 범위에서 $0.74\sim 1.15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 로 $1.5\sim 2.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 의 벌크 Bi_2Te_3 -기반 물질에 비해 현저히 감소한다. 이러한 열전도율의 감소는 인쇄된 TE 재료의 기공 부위에서 포논 산란에 기인하며, 이는 p-형 및 n-형 샘플 각각에 대해 상대 밀도가 82 % 및 72 %이다. 즉, 인쇄된 샘플은 사전 압축없이 압력이 없는 조건에서 소결되었기 때문에 20 ~ 30 %의 다공성은 피할 수 없다. 이러한 거시적 기공은 열전도율을 감소시켜 ZT 값을 향상시키는데 유용하다.

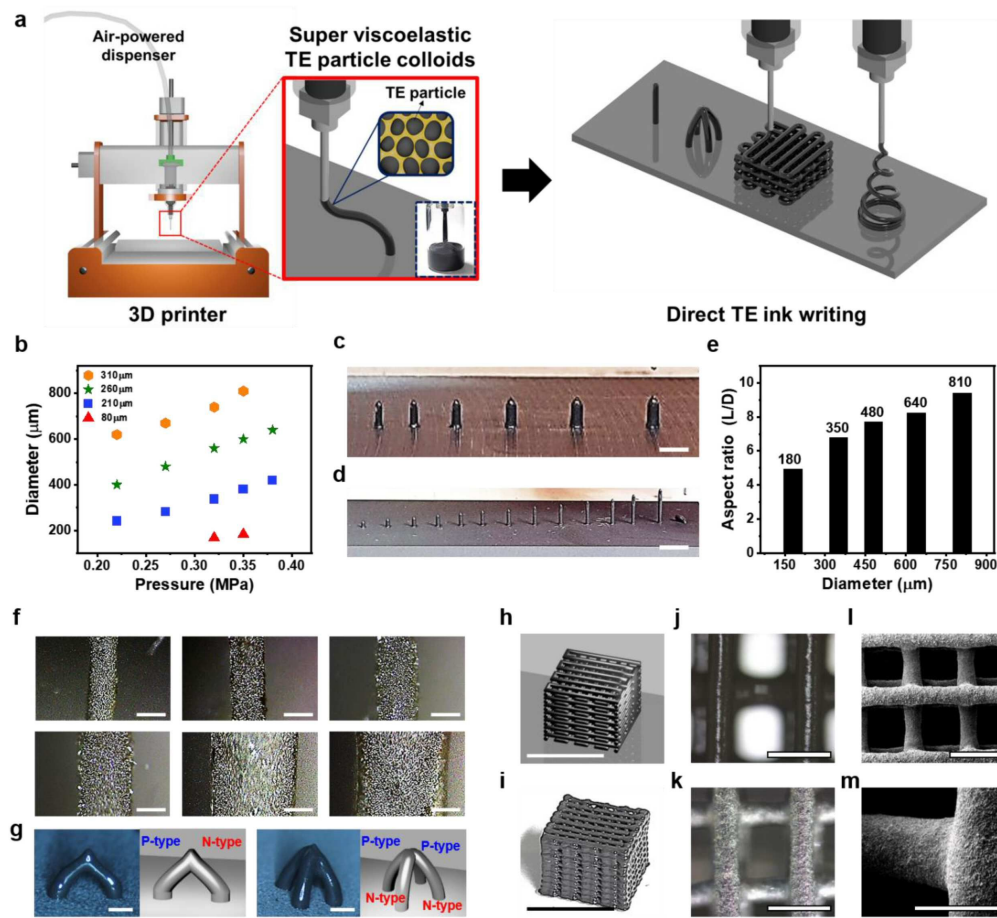
[0099] 이러한 전기적 및 열적 특성은, p-형 및 n-형 3D 인쇄된 샘플에 대해 현저하게 높은 ZT 값을 유도할 수 있다. 도 4의 (f)에서 p- 및 n-형 3D-인쇄된 샘플은, 각각 상온에서 ZT 값이 0.92 및 0.37이다. 더욱이, 1.03 및 0.50의 최대 ZT 값은 p- 및 n-형 TE 재료에 대해 각각 350 K 및 420 K에서 달성된다. 이러한 값은 일반적인 Bi_2Te_3 및 BiSbTe 잉곳 (ZT = 0.8~1.0)에서 얻은 값과 비슷하며, 3D 인쇄 BiSbTe 재료에서 보고된 값 0.9 보다 향상된 것이다.

[0100] 도 5를 살펴보면, 본 발명에 의한 잉크 라이팅 기술은, TE 레그를 패턴화된 전극 어레이로 이중 통합을 용이하게 하고, 빠르고, 직접적이고 비용 효율적인 방식으로 μ -TEGs의 제작을 가능하게 한다. 더욱이, 본 발명의 정밀한 형태 가공성(engineerability)은, 최적화된 열전달(thermal transfer)을 위한 TE 레그 (TE leg)를 설계하고, μ -TEG의 온도 구배를 최대화하고, 출력 전력을 생산할 수 있다.

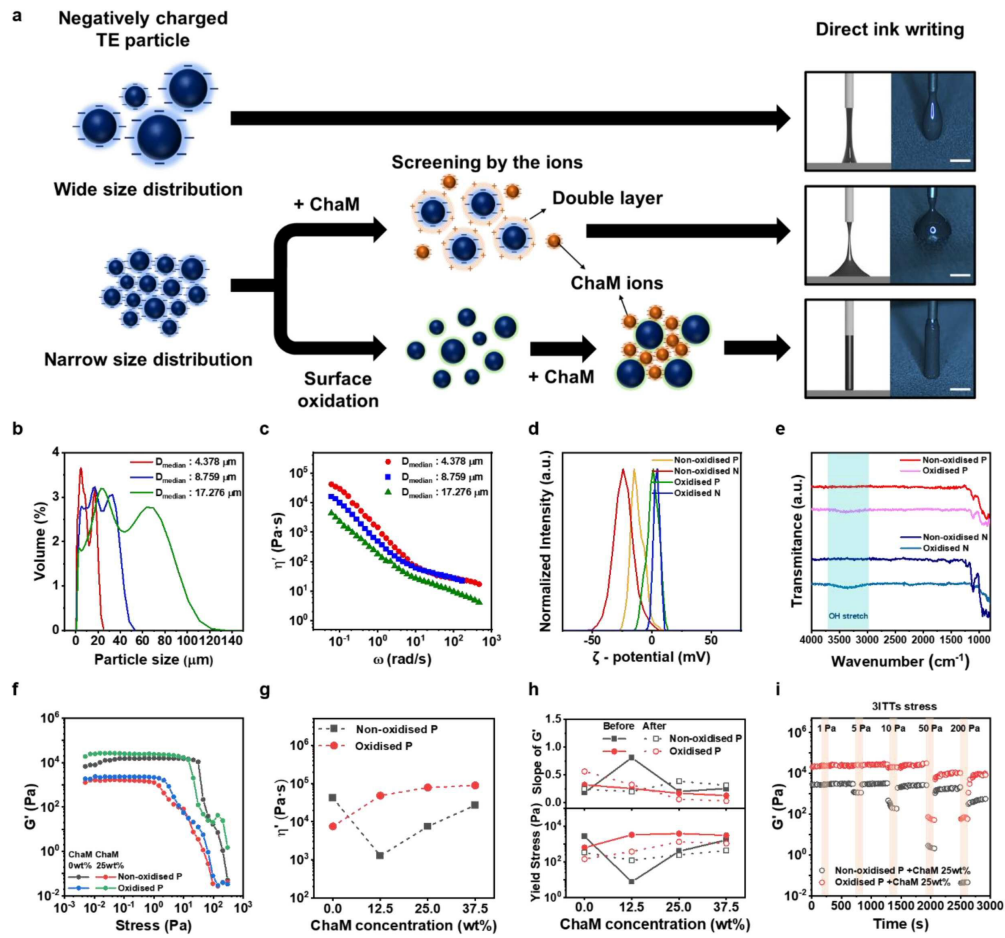
- [0101] 도 5의 (a) 및 (b)에서 직경 350 μm , 높이 1400 μm 의 3D 인쇄 수직형 TE 필라멘트로 구성된 $\mu\text{-TEG}$ 를 제작하고, 제작된 $\mu\text{-TEG}$ 의 TE 레그 두께는 기존 MEMS, 핫 프레싱 및 다이싱, 스크린 인쇄 프로세스로 제작된 이전에 보고된 $\mu\text{-TEG}$ 보다 적어도 10 배 더 크다. 또한, p-형 및 n-형 TE 레그는 미리 패터닝된 Ag 전극 (폭 : 500 μm)을 사용하여 Si/SiO₂ 기판에 직접 인쇄되었으며, 이는 새도우 마스크를 사용하여 스크린 인쇄로 제작하였다.
- [0102] 인쇄된 TE 레그는 Ag 접착제를 사용하여 전기적으로 연결되고, 모듈의 상단은, 고온면과 저온면 사이의 온도 차이를 유지하기 위해 물-함유된 하이드로겔 (Polyacrylamide hydrogel) 쿨러로 더 덮여있다. 고분자 매트릭스 내에 다량의 강하게 결합된 물을 함유한 폴리아크릴아미드 하이드로 겔은, 초기 수분 증발을 방지하고 광범위한 온도에서 수냉 능력을 지속적으로 유지하도록 한다. 모듈 저항은 실온에서 92 Ω 이고, 가열 시 고온측 온도는 실온에서 121.8 $^{\circ}\text{C}$ 로 점차 증가하는 반면 저온 측 온도는 48 $^{\circ}\text{C}$ 미만으로 유지된다. 따라서 $\mu\text{-TEG}$ 전체의 온도 차이는 최대 82.9 $^{\circ}\text{C}$ 까지 증가하고, 이는 가열시 이전에 보고된 $\mu\text{-TEG}$ 에서 관찰된 일반적인 온도 구배보다 훨씬 더 높은 것이다. 현재 시스템에서 이러한 높은 온도 차이의 생성은 3D 인쇄된 TE 레그의 높은 종횡비 때문이다.
- [0103] 도 5의 (c) 및 (d)에서 온도차가 증가함에 따라 출력 전압은 거의 선형으로 증가하고 출력 전력은 2 차적으로 증가하고, 82.9 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도차에서 2.8 μW 전력 및 42.4 mV의 최대 출력 전압을 달성하였다. 또한, 최대 전력 밀도는 479.0 $\mu\text{W cm}^{-2}$ 에 도달하여 고급 무선 센서 네트워크를 실행하기에 충분한 성능이다. 이러한 결과는 전자 시스템에 통합할 수 있는 고성능 $\mu\text{-TEG}$ 를 제조하기 위한 3D 직접 라이팅의 구현 가능성을 명확하게 보여준다.
- [0104] 본 발명은, 고성능 마이크로 열전 발전기 (high-performance micro-thermoelectric generators)를 제작하기 위한 마이크로 스케일 3차원(3D) 열전 아키텍처의 직접 잉크 라이팅 공정을 구현할 수 있는 열전 잉크 조성물을 제공한다. 본 발명은, 유기 레올로지 개질제의 사용 없이 초점탄성 열전 잉크 조성물을 획득하기 위해서, 열전 입자의 표면 전하 상태, 전체 사이즈, 사이즈 분포와 같은 열전 입자의 다양한 특성을 정밀하게 설계할 수 있다. 즉, (Bi, Sb)₂(Te, Se)₃계 입자의 특성은, 콜로이드 잉크가 뛰어난 점성을 달성하므로, 1.1 (p-type) 및 0.5 (n-type)의 높은 열전 ZT (high thermoelectric figure-of-merits)를 갖는 복잡한 3D 아키텍처를 용이하게 제작하고, 정밀한 설계가 가능하다. 예를 들어, 3D-인쇄의 수직 필라멘트로 제작된 마이크로 열전 발전기는, 큰 온도 구배와 우수한 전력 밀도를 제공할 수 있다.
- [0105] 본 발명의 3D 직접 라이팅 기술은, 열전소재뿐만 아니라, 전기적 물성이 결합 등에 의해 결정되는 전지 소재, 반도체 소재 등에 적용 가능하고, 예를 들어, 고해상도 적외선 센서(high-resolution infrared image sensor), 가스센서(gas sensor) 및 열화상 센서 등으로 활용 범위를 확대할 수 있다.
- [0106] 본 발명은, 삼성전자 미래기술육성센터의 지원에 따라 삼성미래기술사업(산업체)(유변 제어를 통한 초고성능 자유행상 열전 소재 및 열원 일체형 발전모듈 개발, 2018년 6월 1일 ~2021년 05월 31일)에 관련된 것이다.
- [0107] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

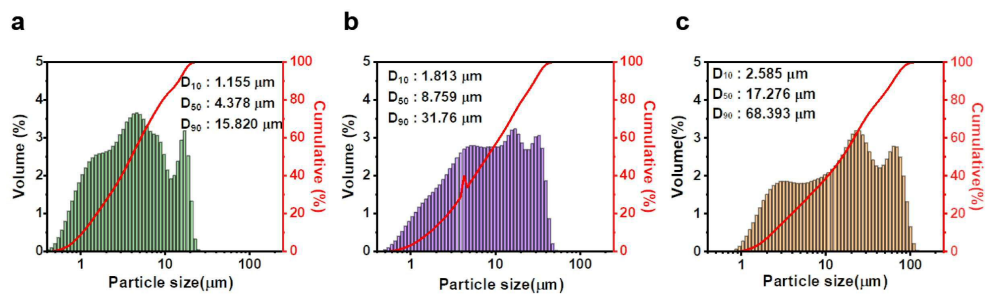
도면1



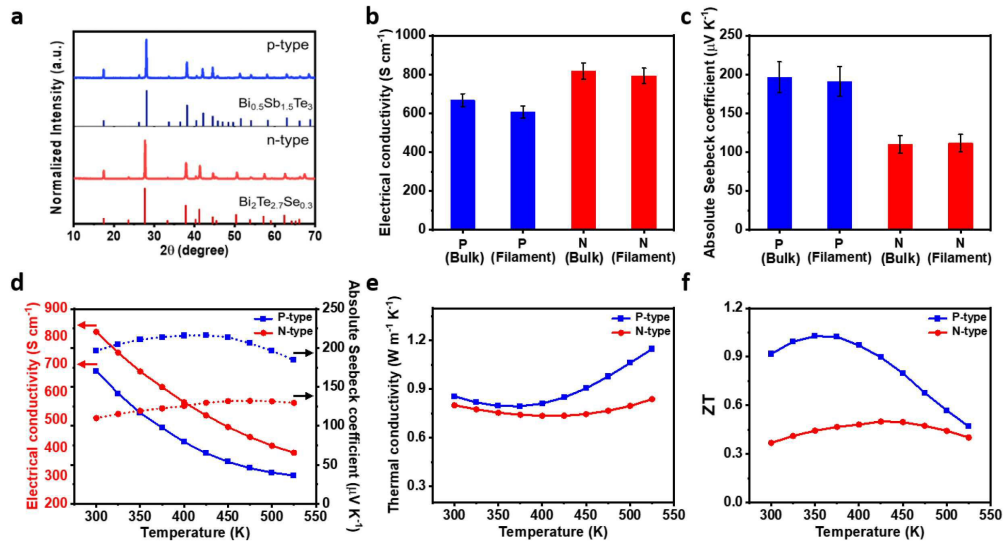
도면2



도면3



도면4



도면5

