



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월17일  
(11) 등록번호 10-2056149  
(24) 등록일자 2019년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 35/34 (2006.01) H01L 35/04 (2006.01)  
H01L 35/14 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 35/34 (2013.01)  
H01L 35/04 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-0184337  
(22) 출원일자 2017년12월29일  
심사청구일자 2017년12월29일  
(65) 공개번호 10-2019-0058221  
(43) 공개일자 2019년05월29일  
(30) 우선권주장  
1020170156002 2017년11월21일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP09260730 A\*  
JP2017513227 A\*  
KR101801367 B1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

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

전체 청구항 수 : 총 9 항

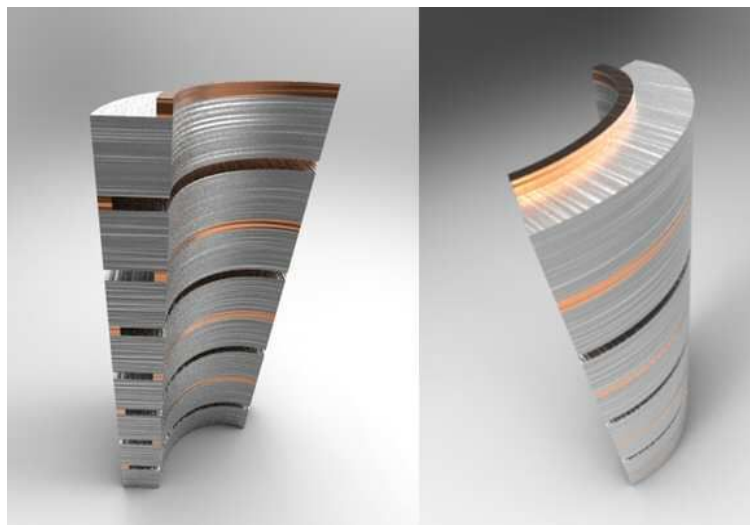
심사관 : 고재현

(54) 발명의 명칭 곡면형 열전소자의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법은 a) 평면인 상부면과 하부면을 가지며, 곡면을 포함하는 측면을 갖는 열전물질 소결체를 단위체로, 일 단위체의 상부면 및 상기 일 단위체와 인접하는 다른 일 단위체의 하부면 사이에 위치하며, 금속 접합부재를 통해 상기 일 단위체의 상부면 및 상기 다른 일 단위체의 하부면 각각과 접하는 금속 바(bar); 및 상기 일 단위체의 상부면과 상기 다른 일 단위체의 하부면 사이의 이격 공간에 위치하는 절연 패드(pad);를 포함하는 적층체를 제공하는 단계; 및 b) 상기 적층체를 물리적으로 가압한 상태에서 전류를 인가하여 상기 적층체에 포함된 각 단위체, 금속 접합 부재 및 금속 바가 일체로 결합된 열전소자를 제조하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

**H01L 35/14** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017013270

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 (EZBARO)유연열전반도체소자기술센터(2017)

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

a) 평면인 상부면과 하부면을 가지며, 곡면을 포함하는 측면을 갖는 열전물질 소결체를 단위체로, 일 단위체의 상부면 및 상기 일 단위체와 인접하는 다른 일 단위체의 하부면 사이에 위치하며, 금속 접합부재를 통해 상기 일 단위체의 상부면 및 상기 다른 일 단위체의 하부면 각각과 접하는 금속 바(bar); 및 상기 일 단위체의 상부면과 상기 다른 일 단위체의 하부면 사이의 이격 공간에 위치하는 절연 패드(pad);를 포함하는 적층체를 제공하는 단계;

b) 상기 적층체를 물리적으로 1 내지 10 MPa로 가압한 상태에서 전류를 인가하여 상기 적층체에 포함된 각 단위체, 금속 접합 부재 및 금속 바가 일체로 결합된 열전 소자를 제조하는 단계; 및

상기 b) 단계에서 각 단위체, 금속 접합 부재 및 금속 바가 일체로 결합된 열전소자로부터 절연패드를 제거하는 단계;를 포함하는 곡면형 열전소자의 제조방법.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 단위체는 제1곡면을 갖는 제1측면 및 제1측면에 대향하며 제2곡면을 갖는 제2측면을 포함하는 곡면형 열전 소자의 제조방법.

#### 청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 금속 바는 제1곡면에 상응하는 곡률을 갖는 제1금속 바 및 제2곡면에 상응하는 곡률을 갖는 제2금속 바를 포함하며,

상기 일 단위체의 상부면의 상기 제1측면측 가장자리에 상기 제1금속 바가 위치하며,

상기 다른 일 단위체의 상부면의 상기 제2측면측 가장자리에 상기 제2금속 바가 위치하는 곡면형 열전소자의 제조방법.

#### 청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 제1측면 및 제2측면은 각각 원호 형태의 완곡면인 곡면형 열전소자의 제조방법.

#### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 단위체는 Co 및 Sb를 포함하는 열전물질의 소결체인 제1단위체 및 Co, Sb 및 Te를 포함하는 열전물질의 소결체인 제2단위체를 포함하며,

상기 적층체는 제1단위체와 제2단위체가 교번 위치하는 곡면형 열전소자의 제조방법.

#### 청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 금속 접합부재는 상기 금속 바에 대응하는 형상을 갖는 금속 박인 곡면형 열전소자의 제조방법.

#### 청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 금속 접합부재는 Ag 및 Cu를 함유하거나, Zn 및 Al을 함유하는 곡면형 열전소자의 제조방법.

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 b) 단계에서 인가되는 전류의 전류밀도는  $100$  내지  $550 \text{ A/cm}^2$ 인 곡면형 열전소자의 제조방법.

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 b) 단계에서 인가되는 전류는 연속 직류 전류인 곡면형 열전소자의 제조방법.

#### 청구항 12

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 곡면형 열전소자의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 수직 적층구조를 갖는 곡면형 열전소자의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 열에너지가 전기에너지로 변환되는 제벡(Seebeck)효과를 이용하여 발전에 응용되고 있으며, 전기에너지가 열에너지로 변환되는 펠티에(Peltier)효과를 이용하여 냉각에 응용되고 있다.

[0003] 이러한 제벡효과, 펠티에효과와 같은 열전(thermoelectric)효과를 낼 수 있는 열전소자는 열원을 이용한 발전이 필요한 경우 또는 냉각이나 가열이 필요한 경우에 사용되는 열과 전기의 교환시스템이다.

[0004] 구체적으로, 열전소자는 n 타입과 p 타입의 열전소자 1 쌍이 기본 단위가 되며, 일반적인 모델의 경우 127 쌍의 소자가 사용된다. 직류(DC) 전압을 양단에 인가하면 n 타입에서는 전자(electron)의 흐름에 따라, p 타입에서는 정공(Hole)의 흐름에 따라 열이 이동하여 흡열부의 온도가 낮아지게 된다. 금속 내의 전자 퍼텐셜에너지 차에 기인하여 퍼텐셜에너지가 낮은 상태에 있는 금속으로부터 높은 상태에 있는 금속으로 전자가 이동하며, 이를 위해서는 외부로부터 에너지를 얻어야 하므로 점점에서 열에너지를 빼앗기고 반대의 경우에는 열에너지가 방출되게 되는 원리이다. 이러한 흡열(냉각)은 전류의 흐름과 열전 커플(thermoelectric couple)(n, p 타입 1쌍)의 수에 비례하게 된다.

[0005] 이러한 열전소자는 열전모듈, 펠티어소자, 써모일렉트릭 쿨러(thermo electric cooler; TEC), 써모일렉트릭 모듈(thermo electric module; TEM) 등의 다양한 명칭으로도 불린다.

[0006] 열전소자는 전극소재와 열전소재가 접합된 구조를 가지며, 이들의 접합을 위해 금속접합재가 사용된다. 따라서 열전소자의 전극소재와 열전소재 사이에는 금속접합층이 존재한다. 상온용 열전소자의 경우, 일반적으로 연납재가 금속접합재로 사용되는 반면,  $300^\circ\text{C}$  이상의 중고온용 열전소자의 경우는 다양한 금속접합재가 적용되고 있다.

[0007] 금속접합층에 사용되는 금속접합재의 용융점이 열전소재 보다 낮을 경우, 접합 특성이 우수하지만, 그 용융점 이상에서는 금속접합재 자체가 용융되어 열전소자를 사용할 수 없는 문제가 있다. 또한 금속접합층에 사용되는 금속접합재의 용융점이 열전소재 보다 높을 경우, 접합 자체가 용이하지 못한 것은 물론, 접합 시 높은 온도에 의해 열전소재의 성분이 휘발 또는 용융되거나 열전소재에 열적 피로가 발생하는 등의 열전 특성 저하 현상이

문제가 된다. 예컨대 용융점이 높은 상용 경납재를 금속접합재로 사용할 경우, Co-Sb계 열전소재와 같이 저융점 열전소재들은 경납재의 용융점 근처에서 소재가 연화(softening), 용융 되거나 휘발되어 소자 형상이 훼손될 수 있고, 열전 특성이 현저히 저하될 수 있다.

[0008] 이렇게 열전소자에 사용되는 각 재료의 상이한 용융성은 열전소자의 접합 특성에 따른 구조 안정성과 열전 특성이 동시에 양립될 수 없게 한다. 또한 전극소재와 열전소재의 최적 소결 조건, 예컨대 온도, 압력 등의 조건도 상이하므로, 동시 소결을 통해 전극 및 열전소재를 접합시켜 제조된 열전소자는 열전소재의 최적 성능이 구현될 수 없다.

[0009] 한편, 근래에 들어 열전소자는 열전소자 자체의 특성 향상뿐만 아니라, 사용 형태 또는 열효율의 향상 등을 위해, 곡면형 열전소자 등의 구조에 따른 열전소자의 특성에 대한 연구도 활발히 진행되었다.

[0010] 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0118514호에는 단위 열전소자들이 적절히 배치되어 전체 형태가 곡면형을 가지는 열전소자가 개시되어 있다. 그러나 상기 특허에서는 각 단위 열전소자들의 위치를 가변시키는 피벗유닛에 의해 열전소자의 전체 형태가 변형되고 곡면 정도가 결정되므로, 구조 안정성이 현저히 떨어지는 단점이 있다.

[0011] 또한 각 단위 열전소자들의 위치가 고정되도록 접합하여 열전소자를 제조하기 위한 다양한 연구가 시도되었으나, 열전재료와 금속전극을 접합할 경우, 20 MPa 이상의 높은 물리적 압력이 요구됨에 따라 가압 공정이 상당히 까다롭고, 접합이 용이하지 않아 접합 특성 및 열전 특성이 저하되는 한계가 있으며, 요구되는 곡면 형상 및 복잡한 곡면 형상을 가지는 열전소자를 정밀하게 제조할 수 없고, 곡면형이면서 접합 특성, 열전 특성 및 구조 안정성이 우수한 열전소자를 구현하기에는 기술적 한계가 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0118514호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 곡면 형상에 제약이 없으며, 다양한 형태의 곡면을 갖는 열전소자의 구현이 가능한 열전소자의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0014] 또한, 본 발명의 목적은 설계된 형상으로 엄밀하게 제조 가능하며, 변수 제어가 용이하고 대량 생산에 유리하며 상업성이 매우 우수한 곡면형 열전소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 또한, 본 발명의 목적은 뒤틀림, 크랙 등의 문제 발생 없이 곡면화가 용이한 곡면형 열전소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0016] 또한, 본 발명의 목적은 높은 온도에서도 사용이 가능하고, 전기접촉저항이 낮으며 열전 특성이 우수한 곡면형 열전소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0017] 또한, 본 발명의 목적은 열전재료에 열에너지가 가해짐에 따라 형성될 수 있는 기공을 극소화함으로써, 보다 높은 열전 특성을 가지는 곡면형 열전소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0018] 또한, 본 발명의 목적은 보다 완화된 공정 조건에서도 금속전극과 열전재료 소결체의 접합 특성 및 열전 특성을 향상시킬 수 있는 곡면형 열전소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0019] 또한, 본 발명의 목적은 접합 과정에서 높은 온도에 의한 열전물질의 주요 성분이 휘발되는 등의 열적 피로를 방지할 수 있으며, 열전물질의 최적 물성을 그대로 구현할 수 있는 곡면형 열전소자의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0020] 본 발명에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법은 a) 평면인 상부면과 하부면을 가지며, 곡면을 포함하는 측면을 갖는 열전물질 소결체를 단위체로, 일 단위체의 상부면 및 상기 일 단위체와 인접하는 다른 일 단위체의 하부면

사이에 위치하며, 금속 접합부재를 통해 상기 일 단위체의 상부면 및 상기 다른 일 단위체의 하부면 각각과 접하는 금속 바(bar); 및 상기 일 단위체의 상부면과 상기 다른 일 단위체의 하부면 사이의 이격 공간에 위치하는 절연 패드(pad);를 포함하는 적층체를 제공하는 단계; 및 b) 상기 적층체를 물리적으로 가압한 상태에서 전류를 인가하여 상기 적층체에 포함된 각 단위체, 금속 접합 부재 및 금속 바가 일체로 결합된 열전소자를 제조하는 단계;를 포함한다.

- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법에 있어, 상기 단위체는 제1곡면을 갖는 제1측면 및 제1측면에 대향하며 제2곡면을 갖는 제2측면을 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법에 있어, 상기 금속 바는 제1곡면에 상응하는 곡률을 갖는 제1금속 바 및 제2곡면에 상응하는 곡률을 갖는 제2금속 바를 포함하며, 상기 일 단위체의 상부면의 상기 제1측면측 가장자리에 상기 제1금속 바가 위치하며, 상기 다른 일 단위체의 상부면의 상기 제2측면측 가장자리에 상기 제2금속 바가 위치할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법에 있어, 상기 제1측면 및 제2측면은 각각 원호 형태의 완곡면일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법에 있어, 상기 단위체는 Co 및 Sb를 포함하는 열전물질의 소결체인 제1단위체 및 Co, Sb 및 Te를 포함하는 열전물질의 소결체인 제2단위체를 포함하며, 상기 적층체는 제1단위체와 제2단위체가 교번 위치할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법에 있어, 상기 금속 접합부재는 상기 금속 바에 대응하는 형상을 갖는 금속 박일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법에 있어, 상기 금속 접합부재는 Ag 및 Cu를 함유하거나, Zn 및 Al을 함유할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법 b) 단계 후, 상기 b) 단계에서 각 단위체, 금속 접합 부재 및 금속 바가 일체로 결합된 열전소자로부터 절연패드를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법에 있어, 상기 b) 단계에서 인가되는 전류의 전류밀도는 100 내지 550 A/cm<sup>2</sup>일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법에 있어, 상기 b) 단계의 물리적 가압은 1 내지 10 MPa 일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법에 있어, 상기 b) 단계에서 인가되는 전류는 연속 직류 전류일 수 있다.
- [0031] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 곡면형 열전 소자를 포함한다.

### 발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법은 곡면의 형상에 실질적으로 제약이 없어, 다양한 형태나 복잡한 형태의 곡면이 구현 가능한 장점이 있으며, 열전물질이 수직으로 적층된 구조임에도, 전류밀도 및 물리적 압력의 제어를 통해, 보다 낮은 물리 가압을 통해서도 안정적으로 강하게 계면 결합된 열전소자의 제조가 가능한 장점이 있다. 또한, 본 발명에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법은 재현성이 우수하고, 변수 제어가 용이하며, 대량 생산에 유리하고, 공업적 적용이 매우 우수한 장점이 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법은 열전물질이 수직으로 적층된 구조를 가짐에도 뒤틀림, 크랙 등의 문제가 발생하지 않으며, 기계적 안정성이 우수한 장점이 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법은 물리적 압력 및 전류밀도의 제어를 통해, 효과적인 결합이 이루어짐에 따라, 높은 온도에서도 사용이 가능한 중/고온용 열전소자의 제조에 유리하며, 전기접촉저항이 낮으며 열전 특성이 우수한 열전소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법은 열전재료에 열에너지가 가해짐에 따라 형성될 수 있는 기공을 극소화함으로써, 보다 높은 열전 특성을 가지는 열전소자를 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 곡면형 열전소자의 제조 방법은 상압 분위기, 물리적 가압 압력이 보다 낮은 온화한 공정에서도

전류밀도의 제어함으로써, 금속전극과 열전재료 소결체의 접합 특성 및 열전 특성이 향상되는 효과가 있다.

[0037] 본 발명에 따른 곡면형 열전소자의 제조 방법은 벌크형 열전소재를 그대로 사용할 수 있으며, 금속전극과 열전물질 소결체와의 접합 특성이 현저히 향상된 효과가 있다.

[0038] 본 발명에 따른 곡면형 열전소자의 제조 방법은, 접합 과정에서 높은 온도에 의한 열전재료 소결체의 주요 성분이 휘발되는 등의 열적 피로를 방지할 수 있으며, 열전물질 소결체의 최적 물성을 그대로 구현할 수 있는 효과가 있다.

[0039] 본 발명에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 명세서에서 기재된 효과 및 그 내재적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소자 제조방법의 공정을 도시한 일 공정도이며,  
 도 2는 제조에 1에서 제조된 열전물질의 X선 회절 결과를 도시한 도면이며,  
 도 3은 제조에 2에서 제조된 열전물질의 X선 회절결과를 도시한 도면이며,  
 도 4는 실시예 5에서 제조된 곡면형 열전소자를 관찰한 광학사진이며,  
 도 5는 비교예 1에서 제조된 열전소자를 관찰한 광학사진이며,  
 도 6은 비교예 3의 500℃에서 24 시간 동안 진공 열처리한 CoSb<sub>3</sub> 열전소재의 표면을 관찰한 주사전자현미경 사진이며,  
 도 7은 CoSb<sub>3</sub> 열전소재를 500℃에서 24 시간 동안 진공 열처리한 경우의 열중량분석 데이터이며,  
 도 8은 물리적 가압 압력 및 전류 인가 시간에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 곡면형 열전소자의 제조방법을 상세히 설명한다. 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. 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.

[0042] 본 발명에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법은 a) 평면인 상부면과 하부면을 가지며, 곡면을 포함하는 측면을 갖는 열전물질 소결체를 단위체로, 일 단위체의 상부면 및 상기 일 단위체와 인접하는 다른 일 단위체의 하부면 사이에 위치하며, 금속 접합부재를 통해 상기 일 단위체의 상부면 및 상기 다른 일 단위체의 하부면 각각과 접하는 금속 바(bar); 및 상기 일 단위체의 상부면과 상기 다른 일 단위체의 하부면 사이의 이격 공간에 위치하는 절연 패드(pad);를 포함하는 적층체를 제공하는 단계; 및 b) 상기 적층체를 물리적으로 가압한 상태에서 전류를 인가하여 상기 적층체에 포함된 각 단위체, 금속 접합 부재 및 금속 바가 일체로 결합된 열전소자를 제조하는 단계;를 포함한다.

[0043] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법은, 안정적인 적층을 가능하게 하는 평면형태의 상부면과 하부면을 가지며, 설계된 형태의 곡면을 갖는 측면을 포함하는 열전물질 소결체를 이용하여 곡면형 열전소자를 제조한다. 즉, 열전 소자의 제조과정에서 곡면이 구현되는 것이 아닌, 기 설계된 바에 따른 곡면을 갖는 개별적인 열전물질 소결체들을 이용하여 곡면형 열전소자를 제조한다. 이에 따라, 실질적으로 곡면의 형상에 제약이 없으며, 용도나 사용환경을 고려하여 설계된 다양한 형태의 곡면을 갖는 열전소자를 제조할 수 있으며, 제조하고자 하는 열전소자의 곡면 형상과 무관하게 단지 열전물질 소결체, 금속 접합 부재 및 금속 바라는 3가지 요소의 적층 및 결합이라는 극히 단순하고 용이한 방법에 의해, 안정적이며 재현성 있게 다양한 형태의 곡면형 열전소자를 생산 할 수 있는 장점이 있다.

[0044] 또한, 본 발명에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법은, 일 단위체의 상부면과 다른 일 단위체의 하부면 사이에

금속 바(bar)와 함께 절연 패드(pad)가 위치함으로써, b) 단계의 물리적 가압시 적층체에 균일하고 안정적으로 설정된 압력이 인가될 수 있으며, 적층체가 우수한 구조적 안정성을 가질 수 있는 장점이 있다.

[0045] 유리하게, 열전물질 소결체인 단위체는 제1곡면을 갖는 제1측면 및 제1측면에 대향하며 제2곡면을 갖는 제2측면을 포함할 수 있다. 이때, 적층체는 각 단위체의 곡면을 포함하는 측면이 동일측에 위치하도록 각 단위체가 적층되어 위치할 수 있음은 물론이며, 단위체가 곡면의 제1측면과 곡면의 제2측면을 포함하는 경우, 각 단위체의 제1측면(또는 제2측면)이 동일측에 위치할 수 있음은 물론이다.

[0046] 제1측면은 열전소자가 위치하는 열적 환경에서 상대적으로 낮은 온도인 저온 영역에 위치하는 면일 수 있고, 제2측면은 동일 열적 환경에서 상대적으로 높은 온도인 고온 영역에 위치하는 면일 수 있다. 즉, 서로 대향하는 두 측면이 각각 곡면을 포함함으로써, 상술한 바와 같이 열전소자의 저온 영역에 위치하는 측 및 고온 영역에 위치하는 측이 각각 곡면인 열전 소자가 제조될 수 있다. 저온영역과 고온영역 측이 모두 곡물진 열전소자는 열적 환경과 접하는 면적을 증가시킬 수 있으며, 열효율을 향상시킬 수 있어 유리하다.

[0047] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법은, 개별적인 소결체가 이미 설계된 곡면을 가짐에 따라, 실제 구현되는 곡면의 형상에 제한이 없으나, 실질적인 일 예로, 제1곡면 또는 제2곡면을 포함하는 곡면은 적층체의 적층 방향에 수직인 단면을 기준으로 물결무늬나 원호형태일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 금속 바는 단위체의 곡면이 구비된 측면의 곡면에 상응하는 곡물진 영역을 포함할 수 있으며, 단위체가 제1곡면을 포함하는 제1측면 및 제2곡면을 포함하는 제2측면을 포함하는 경우, 제1곡면에 상응하는 곡물을 갖는 제1금속 바 및 제2곡면에 상응하는 곡물을 갖는 제2금속 바를 포함할 수 있다. 실질적이며 구체적인 일 예로, 단위체의 제1측면 및 제2측면은 각각 원호 형태의 완곡면일 수 있으며, 제1금속 바는 제1측면의 원호에 상응하는 곡물을 갖는 휘어진 금속 바일 수 있고, 제2금속 바는 제2측면의 원호에 상응하는 곡물을 갖는 휘어진 금속 바일 수 있다.

[0049] a) 단계의 적층체에서, 서로 인접하는 두 단위체를 기준으로, 일 단위체의 상부면의 제1측면측 가장자리에 제1금속 바가 위치할 수 있으며, 다른 일 단위체의 상부면의 제2측면측 가장자리에 제2금속 바가 위치할 수 있다.

[0050] 즉, 적층체의 적층 방향을 기준으로, 각 단위체의 상부면에 금속 바가 위치하되, 제1측면측 가장자리에 위치하는 제1금속 바와 제2측면측 가장자리에 위치하는 제2금속 바가 적층방향에 따라 교번되어 위치할 수 있다. 이때, 상술한 바와 같이, 두 단위체의 사이에 위치하는 금속 바는 독립된 부재인 금속 접합 부재를 통해 일 단위체의 상부면 및 다른 일 단위체의 하부면과 접하도록 위치할 수 있음은 물론이다. 이러한 금속 바의 구조는 상대적으로 열전도가 우수한 금속 영역에 의해 열적 구배가 훼손되는 것을 억제할 수 있는 구조이며, 후술하는 바와 같이 b) 단계가 수행된 후 절연 패드가 제거되어도 우수한 기계적 안정성을 담보할 수 있는 구조이며, 열전물질 소결체에서 생성되는 전력이 전극인 금속 바를 통해 효과적으로 수집될 수 있는 구조이다.

[0051] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 곡면형 열전소자의 제조방법을 도시한 일 공정도로 적층체의 적층 방향으로의 단면을 도시한 일 예이다.

[0052] 도 1에 도시한 일 예와 같이, 단위체(100)는 서로 전기적 특성이 상이한 제1단위체(100(1))와 제2단위체(100(2))를 포함할 수 있으며, 적층체는 상보적 특성을 갖는 제1단위체(100(1))와 제2단위체(100(2))가 교번 위치할 수 있다. 실질적으로, 전기적 특성이 상이한(상보적 특성의) 단위체는 p형 열전물질의 소결체와 n형 열전물질의 소결체일 수 있다.

[0053] 유리하게, p형 열전물질 소결체는 Co 및 Sb를 함유하는 열전물질, 구체적으로 코발트-안티몬( $\text{Co}_x\text{Sb}_{1-x}$ ,  $0 < x < 1$ 인 실수) 화합물의 소결체일 수 있으며, n형 열전물질 소결체는 Co, Sb 및 Te를 포함하는 열전물질, 구체적으로 코발트-안티몬-텔레늄계( $\text{CoSb}_x\text{Te}_{3-x}$ ,  $0 < x < 3$ 인 실수) 화합물의 소결체일 수 있다.

[0054] Co 및 Sb를 포함하는 열전물질은 중/고온용 열전소자에 적용 가능하며 열전 특성이 우수한 장점이 있으나, 동시 소결법과 같은 종래의 접합 방법으로는, 고휘발성이며, 다른 열전재료와 비교하여 상대적으로 용융점이 낮으므로, 연화되거나 휘발되어 소자 형상이 훼손될 수 있고, 높은 열에너지에 가해질 경우 공극이 형성되는 등의 다양한 문제가 발생할 수 있다.

[0055] 그러나, 본 발명에 따른 제조방법은 열전 물질의 특성이 가장 효과적으로 나타나는 온도로 독립적으로 열처리 가능한, 기 소결된 열전 물질의 소결체를 단순 적층한 후 물리적으로 가압하고 전류를 인가하여 일체화(접합)시킴에 따라, 상압 분위기의 온화한 조건에서도 전술한 문제를 방지할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따라 열전물질은 기 설계된 형상을 갖는 소결체임에 따라, HIP(hot-isostatic pressing)이나 스파크 플라즈마 소결등

치밀한 조직을 구현할 수 있는 소결 방법으로 소결된 소결체일 수 있으며, 열전물질의 이론 밀도를 기준으로 이론 밀도의 98% 이상의 밀도를 갖는 고밀도 소결체일 수 있다. 이러한 고밀도 소결체는 열전 특성을 보다 향상시킬 수 있어 유리할 뿐만 아니라 b) 단계에서 적층체를 가압하며 전류를 인가할 때, 보다 낮은 전류밀도에서 적층 방향을 따라 각 금속 바가 인접하는 단위체에 균일하게 결합될 수 있어 유리하다.

[0056] 열전물질 소결체는 바람직하게는 중/고온용 열전소자에서 사용되는 스쿠테루다이트(skutterudite) 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 열전소자로 사용되기 위해서는 열전도도가 낮은 열전재료가 사용되어야 하나, 스쿠테루다이트 화합물은 전하 이동도가 크고 전 온도영역에서 높은 제백계수를 가짐에도 상온에서 열전도도가 높은 편이므로 상온 냉각소자로의 사용이 어렵다. 하지만 사용 온도가 증가할수록 열전도도가 감소하는 경향을 가지며 600K 이상의 중/고온 영역에서 최대 무차원 열전성능지수를 가진다. 따라서 스쿠테루다이트 화합물은 중/고온용 열전재료로서 우수한 물질임에 틀림이 없지만, 실제 이를 중/고온용 열전소자로 사용하기 위해서는, 열전재료와 금속전극을 접합하는 금속접합재의 용융점도 높아야 하며, 따라서 접합 시 용융점 이상의 온도로 증가시켜야 하므로, 종래의 방법으로는 열전재료에 열적 손상을 유발하게 되는 문제가 있다.

[0057] 반면, 본 발명에서는 열전물질 소결체로 중/고온용 열전재료인 스쿠테루다이트 구조의 화합물을 사용할 경우에도, 우수한 접합특성과 열적 손상이 없는 중/고온용 열전소자를 제조할 수 있는 효과가 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로 설명한 것일 뿐, 이 외에도 다양한 사용 온도 범위를 가지는 열전물질 소결체가 사용될 수 있으므로, 이에 본 발명이 제한되지 않는다.

[0058] 바람직하며 구체적인 일 예에 따르면, 열전재료 소결체의 열전재료는 Co-Sb계 열전물질 또는 Co-Sb-Te계 열전물질일 수 있으며, 스쿠테루다이트 구조를 가질 수 있다. 구체적으로,  $\text{Co}_x\text{Sb}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ 인 실수) 화합물 또는  $\text{CoSb}_x\text{Te}_{3-x}$  ( $0 < x < 3$ 인 실수) 화합물이 예시될 수 있으며, 보다 구체적으로, p형의  $\text{CoSb}_3$ 와 n형의  $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ 가 예시될 수 있다. 열전물질 소결체으로, 이러한 Co-Sb계 열전재료 소결체 또는 Co-Sb-Te계 열전재료 소결체가 사용될 경우, 금속접합 부재와의 계면 접합이 우수하고, 접합 시 주성분이 휘발되거나 공극이 형성되는 문제를 보다 최소화할 수 있으며, 특히 절연 패드(400)에 의해 균일한 압력이 인가됨으로써 뒤틀림, 크랙 발생 등이 방지될 수 있다.

[0059] 서로 인접하는 두 단위체(100(1)과 100(2)) 사이에는 금속 바(300) 및 절연 패드(400)가 위치할 수 있으며, 적어도 금속 바(300)의 상부 및 하부 각각에는 금속 접합 부재(200)가 위치하여, 금속 바(300)가 금속 접합 부재(200)를 통해 일 단위체의 상부면 및 인접하는 다른 일 단위체의 하부면과 접할 수 있다.

[0060] 금속 바(300)의 금속은 종래의 열전소자 또는 열전 모듈에서 전극으로 통상적으로 사용되는 금속일 수 있다. 일 예로, 구리(Cu), 니켈(Ni), 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 금(Au), 텅스텐(W), 코발트(Co), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 하프늄(Hf), 란타늄(La), 이리듐(Ir) 및 은(Ag) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 또한 금속 바(300)의 금속은 산소(O) 등의 비금속 원소를 더 포함할 수 있다. 다만, 금속 바(300)가 Cu계 금속일 수 있으며, 이러한 경우 후술하는 금속 접합 부재와의 계면 접합이 우수하고, 열전 특성이 우수한 열전소자가 제조될 수 있어 유리하다. Cu계 금속의 종류로, 인탈산동, 피치동, 무산소동 등이 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0061] 절연 패드(400)는 일 단위체의 상부면과 다른 일 단위체의 하부면 사이의 이격 공간에 위치할 수 있다. 이때, 이격 공간은 적어도 일 단위체의 상부면과 다른 일 단위체의 하부면 사이에 위치하는 금속 바로부터 기인한 공간을 포함할 수 있으며, 나아가, 금속 바와 함께 금속 바의 상부 및 하부에 각각 위치하는 금속 접합 부재로부터 기인한 공간을 포함할 수 있다.

[0062] 구체적으로, 절연 패드(400)는 일 단위체의 상부면에 위치하는 금속 바, 일 단위체의 상부면 및 인접하는 다른 일 단위체의 하부면에 의해 구획되는 적층체 내부의 빈 공간에 대응하는 형상을 가져, 빈 공간을 채울 수 있다. 본 발명에 따른 제조방법은 낮은 가압 상태에서 전류밀도를 제어함으로써 수직 적층된 열전물질 소결체와 금속 바를 일체로 결합시킨다. 이에, 고압을 견뎌내야 하는 물성 제약이 현저하게 완화되어, 절연 패드(400)의 물질은 절연성을 가지며 인가되는 전류에 의해 발생하는 열에 변형되지 않는 안정성을 갖는 물질이면 사용 가능하다. 구체적인 일 예로, 절연 패드는 금속 산화물, 절연성 고분자, 유리 또는 이들의 복합체등 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 금속 바(300)의 상부 및 하부에 각각 위치하는 금속 접합 부재(200)는 금속 바(300)에 대응하는 형상을 갖는 금속 박(film)일 수 있다. 이때, 금속 접합 부재(200)는 단위체 및 금속 바와 독립된 부재이며, 단순한 물리적 적층에 의해 단위체와 금속 바 사이에 위치할 수 있다. 금속 접합 부재는 Ag, Cu, Zn 및 Al 등에서 선택되는 어느

하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으며, 유리하게, Ag 및 Cu를 함유하는 Ag-Cu계 합금이거나, Zn 및 Al을 함유하는 Zn-Al계 합금일 수 있다. 이러한 합금을 함유하는 금속 접합 부재는 높은 용점을 가져 중/고온용(사용 온도 300 내지 1,000℃) 열전소자의 제조에 적합하다. 본 발명에 따라, 물리적 가압 상태에서 전류를 인가하되, 전류 밀도의 제어를 통해 용융점이 높은 금속 접합 부재라 할지라도 우수한 접합 특성을 확보할 수 있으며, 이와 함께 열전재료의 열적 손상을 방지할 수 있다.

[0064] 금속 바, 금속 접합부재 및 열전물질 소결체의 두께비는 예컨대 10:0.5~2:20~500일 수 있고, 금속 바의 두께는 0.1 내지 1cm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 도 1에 도시한 일 예와 같이, 열전물질 소결체(100), 금속 접합 부재(200), 금속 바(300), 절연 패드(300)를 적층하여 적층체를 제조한 후, 물리적인 힘을 가하여 적층체를 압착함과 동시에 전류를 인가하여 단위체, 금속 접합 부재 및 금속 바가 일체로 결합된 결합체인 열전 소자를 제조할 수 있다. 물리적 가압함으로써 열전재료의 열에 의한 주성분의 휘발 및 열적 손상을 최소화할 수 있는 동시에 향상된 접합 특성을 구현할 수 있다.

[0066] 그러나 접합 특성의 향상을 위해서는 물리적 가압 압력이 10 MPa 초과의 매우 높은 압력이 요구되며, 열전재료의 열에 의한 주성분의 휘발 및 열적 손상을 감소시킬 수 있으나, 과도한 압력에 의한 물리적 손상의 부작용을 피할 수 없다. 재료 내부에 물리적 손상이 발생하는 경우, 금속 바와 열전물질 소결체 간의 열팽창률 차이에 의해 야기되는 열응력에 더 취약하며, 나아가, 물리적 외력에 의해 계면이 보다 쉽게 박리될 수 있다.

[0067] 이에 따라, 물리적 가압에 의한 열전물질 소결체의 물리적 손상을 최소화하기 위해서, 보다 낮은 물리적 가압 압력 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 상압 범위의 압력 분위기가 더 바람직하나, 이러한 경우, 물리적 손상의 부작용을 피할 수 있어도, 접합에 필요한 열에너지가 상대적으로 더 높아야 하므로, 열전재료의 열에 의한 주성분의 휘발 및 열적 손상에 대한 문제가 현저히 증가한다.

[0068] 본 발명에서는 접합 특성의 향상과 함께 열적 손상 및 물리적 손상 모두를 방지하면서 우수한 접합 특성을 구현하기 위해, 이러한 물리적 가압의 압력 범위 및 전류밀도를 제어함으로써, 접합 공정을 효과적으로 수행할 수 있다.

[0069] 구체적으로, 전류가 금속 물질에 흐를 때 전류의 상대적 크기에 따라 발생하는 열에너지(Joule)의 크기가 달라지며, 동일한 전류가 흐를지라도 전류의 밀도, 즉, 면적당 흐르는 전류의 크기에 따라 각 층의 계면 접합 특성에 큰 영향을 주며, 금속 물질의 연성 특성에 영향을 준다. 따라서 본 발명에서는 전류를 인가하되, 전류의 전류밀도를 제어함으로써, 접합 특성을 향상시킬 수 있으며, 열전물질에 가해지는 열적 손상 및 물리적 손상 모두를 최소화할 수 있다.

[0070] 특히 열전물질에 열에너지가 가해짐에 따라 발생하는 기공 형성에 의해 열전 특성이 저하될 수 있으나, 본 발명에서는 기 소결된 열전물질의 소결체를 이용하여 접합 공정을 수행하고, 이때 특정 물리적 가압 압력 조건을 만족하며, 이와 함께 전류밀도를 제어함으로써, 열전재료의 기공 형성을 극소화할 수 있으며, 매우 높은 열전 특성을 가지는 열전소자를 제조할 수 있다.

[0071] 상술한 바에 따라, b) 단계의 전류밀도는, 100 내지 550 A/cm<sup>2</sup>가 유리하다. 이를 만족할 경우, 낮은 전류밀도에 의해 접합 자체가 불가능한 문제 및 높은 전류밀도에 의해 열전물질 소결체가 용융 또는 휘발되거나 강한 열적 손상이 유발되는 문제를 방지할 수 있고, 열전재료의 기공 형성을 최소화할 수 있다. 이러한 전류 밀도에서 금속 바, 금속 접합 부재 및 열전물질 소결체가 접하는 영역의 표면온도는 300 내지 500℃, 구체적으로 350 내지 480℃일 수 있다.

[0072] 상기 b) 단계에서 전류가 인가되는 시간은 1 내지 30 분, 구체적으로는 1 내지 15분일 수 있다. 이를 만족할 경우, 접합 특성, 열전물질 소결체의 열적 손상 및 물리적 손상을 더욱 방지할 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[0073] 상기 b) 단계의 전류는 직류 전류일 수 있으며, 직류 전류가 인가 시간동안 연속적으로 인가되는 것이 좋다. 이러한 연속적 직류 전류 인가에 의해, 수 내지 수십개의 단위체가 적층된 경우에도 적층된 위치와 무관하게 단위체와 금속 바간의 균일한 결합이 이루어질 수 있다. 특히, 5 내지 10MPa의 압력으로 가압한 상태에서 전류밀도가 500 내지 550 A/cm<sup>2</sup>가 되도록 전류밀도를 제어하여 연속적으로 직류 전류를 인가하는 경우, 적층체에 다수개의 열전물질 소결체가 수직 적층된 경우에도, 단일한 열전물질 소결체과 단일 금속층 간의 접착 특성과 실질적으로 동일한 접착 특성이 구현될 수 있다. 이때, 적층체에 적층된 열전물질 소결체의 수는 4 내지 300개, 구체적으로는 8 내지 300개일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이는, 후술하는 도 8과 같이 5 내지 10MPa의

압력하에서 결합이 이루어지는 경우 일정한 전류밀도로 전류가 안정적으로 유지됨에 따라 적층체에 적층되는 열전물질 소결체의 수와 실질적으로 무관하게 안정적인 접착이 이루어질 수 있기 때문이다.

- [0074] 본 발명에서는 전류밀도의 제어, 구체적으로, 전술한 범위의 전류밀도, 인가 시간 등을 만족함에 따라, 열적 손상을 유발하지 않는 보다 낮은 온도에서 우수한 접합 특성을 가지면서 물리적 가압 압력을 상대적으로 감소시킬 수 있다.
- [0075] 바람직한 일 예로, 물리적 가압시 압력은 1 내지 10 MPa인 것이 좋다. 물리적 가압이 10 MPa를 초과하여 수행될 경우, 열전물질 소결체에 강한 하중이 전달되어 물리적 손상이 발생할 수 있으며, 1 MPa 미만일 경우, 각 층이 제대로 접합되지 않을 위험이 있다. 따라서 1 내지 10 MPa로 물리적 가압이 수행될 경우, 열전소자는 열응력 또는 인장, 압축, 전단, 굽힘 등의 외력 또는 열의 인가에 의한 계면간 박리를 방지하면서 우수한 기계적 특성 및 구조 안정성을 가지는 곡면형 열전소자의 제조가 가능하다.
- [0076] 상기 b) 단계의 가압시 가압 분위기는, 상압 분위기일 수 있으며, 비한정적인 일 예로, 0.8 내지 1.2 atm일 수 있다. 상압 분위기에서 물리적 가압함으로써, 공정의 용이성 및 높은 공정 효율뿐만 아니라, 열전물질 소결체에 발생할 수 있는 물리적 손상의 확률을 더 줄일 수 있어 좋다.
- [0077] 상술한 적층체는 확산방지층을 더 포함할 수 있으며, 확산방지층은 적층체에 포함된 각 금속 접합 부재와 열전물질 소결체 사이에 위치할 수 있다. 본 발명에 따른 제조방법은 확산방지층과 같은 이성분 층이 층간에 더 위치하더라도, 또는 접합에 용이하지 않은 성분을 포함하는 확산방지층이 더 위치하더라도, 접합 특성이 우수하여 보다 낮은 물리적 압력에서 접착이 용이할 뿐만 아니라, 구조 안정성이 우수한 열전소자를 제조할 수 있다.
- [0078] 확산방지층은 열전소자 분야에서 공지된 것이라면 무방하며, 구체적인 일 예로, 열전 반도체 소자 쪽으로 확산되는 것을 방지하는 층으로서, 예컨대 Ni, Cr, Pt, Pd, Ti, W, Si, Ta, TiW, TiN, WN, TaN, TiWN, 또는 금속 실리사이드 등이 사용될 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0079] b) 단계의 접합이 수행된 후, 일체로 접합된 접합체(열전소자)로부터 절연 패드를 제거하는 단계, 구체적으로 절연 패드를 물리적으로 제거하는 단계가 더 수행될 수 있다. 절연 패드가 제거됨으로써, 열전 소자의 열전물질 소결체 사이에는 빈 공간이 형성될 수 있으며, 공기가 채워지는 빈 공간(air gap)에 의한 낮은 열전도율에 의해 보다 낮은 온도 구배에서도 우수한 열전 효율이 구현될 수 있다.
- [0080] 본 발명의 일 예에 따른 제조 방법으로 제조되는 열전소자는 전기접촉저항이 1 내지  $50 \mu\Omega\text{cm}^2$ , 구체적으로 2 내지  $30 \mu\Omega\text{cm}^2$ , 보다 구체적으로 2 내지  $25 \mu\Omega\text{cm}^2$ 일 수 있다.
- [0081] 본 발명의 제조 방법으로 제조된 열전소자는 다양한 분야에 적용 및 응용될 수 있다. 구체적인 예로, 제습기, 냉/온 정수기, 자판기, 차량 냉장고, 에어컨, 냉장고 등의 가정용; 공작기계 기관 냉각용, 분전반 냉각기, 열량계, 반도체용 설비 등의 산업용; 블랙박스 냉각장치, 항공전자제어장치의 냉각설비, 열조절장치 등의 항공용; 발전기, 발열기, 냉각기 등의 우주용; 적외선탐지기, 미사일 유도용 회로 냉각기, 레이저관측장비 등의 군사용; 각종 실험기기, 항온조, 항온 가열기, 냉각용기기 등의 연구용; 항온조, 혈액보관기, 발열기 냉각용 등의 의료용 등 다양한 기술분야에 사용될 수 있다.
- [0082] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0084] (제조예 1)
- [0085] p형 열전재료 소결체의 제조
- [0086] 99.9% 이상의 순도를 갖는 Co 및 Sb의 각 원료 분말을 1:3의 몰비가 되도록 칭량한 후, 석영관에 진공 봉입하고, 유도 용해법으로 각 원료 분말들을 용융하여 스कु테루다이트(skutterudite) 구조를 가지는 화합물을 제조한 후, 제조된 물질의 분쇄, 파쇄 공정을 수 회 진행하여 CoSb<sub>3</sub> 화합물을 제조하였다. 제조된 CoSb<sub>3</sub> 화합물의 입자 크기의 제어를 위해, CoSb<sub>3</sub> 화합물을 유발에 투입 및 분쇄하고 200 mesh의 필터를 이용하여 평균입경이 74  $\mu\text{m}$ 인 CoSb<sub>3</sub> 분말을 제조하였다.

- [0087] 제조된  $\text{CoSb}_3$  분말을 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering, SPS)으로 873K 온도 및 50 MPa의 압력 조건에서 5 분 동안 유지하여  $\text{CoSb}_3$  소결체를 제조하였다. 제조된  $\text{CoSb}_3$  소결체의 밀도를 측정한 결과,  $7.54 \text{ g/cm}^3$ 로, 이론 밀도의 약 98.7%에 해당하는 매우 치밀한 소결체가 제조됨을 확인하였다.
- [0088] 또한  $\text{CoSb}_3$  화합물과  $\text{CoSb}_3$  소결체의 X선 회절 분석을 수행하여 도 2에 도시하였다. 도2에서  $\text{CoSb}_3$  화합물의 결과는 하측 파랑색 스펙트럼이며,  $\text{CoSb}_3$  소결체의 결과는 상측 주황색 스펙트럼이다. 도 2로부터  $\text{CoSb}_3$  화합물 및 소결체가 모두 단일상의 스쿠테루다이트(skutterudite) 구조를 가짐을 확인할 수 있다.
- [0089]  $\text{CoSb}_3$  소결체를 와이어 가공기를 이용하여 5 mm x 5 mm x 8 mm 크기의 직육면체 형태로 가공하여 p형 열전물질 소결체를 제조하였다.
- [0090] (제조예 2)
- [0091] n형 열전재료 소결체의 제조
- [0092] 제조예 1에서, 99.9% 이상의 순도를 갖는 Co, Sb 및 Te의 각 원료 분말을 1:2.85:0.15의 몰비가 되도록 하여  $\text{CoSb}_3$  화합물 대신  $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$  화합물을 제조한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일하게 수행하여 n형 열전물질 소결체를 제조하였다.
- [0093] 제조예 2에서 제조된  $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$  화합물의 X선 회절 분석을 진행하였고, 이의 결과는 도 3에 도시되어 있으며, 도 3로부터  $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$  화합물이 단일상의 스쿠테루다이트(skutterudite) 구조를 가짐을 확인할 수 있다.
- [0094] 제조예 2에서 제조된  $\text{CoSb}_3$  소결체의 밀도를 측정한 결과,  $7.56 \text{ g/cm}^3$ 로, 이론 밀도의 약 98.9%에 해당하는 매우 치밀한 소결체가 제조됨을 확인하였다.
- [0095] (실시예 1)
- [0096] 열전재료 소결체의 제조
- [0097] 그라파이트 몰드에 금속전극으로 구리전극(무산소동, Oxygen Free High Conductive Copper, OFHC), 금속접합 부재로 Ag-Cu계 금속접합재( $\text{Ag}_{61.5}\text{Cu}_{24}\text{In}_{14.5}$ , 고상점  $625^\circ\text{C}$ , 액상점  $705^\circ\text{C}$ )(Brazing filler)(BAG-29, PREMABRAZE 616, LucasMilhaupt) 및 열전물질 소결체로 제조예 1의 p형 열전재료 소결체를 아래에서 위로 순차적으로 적층 및 장입하였다. 이어서 적층체의 위 아래로 동시에 물리적 가압하였으며, 동시에 직류전류를 인가하여 p형 열전 소자를 제조하였다.
- [0098] 이때 물리적 가압은 5, 10 및 20 MPa 압력으로, 각각의 독립된 실시예로 구분하여 인가하였으며, 물리적 가압과 함께 전류밀도가  $500 \text{ A/cm}^2$ 가 되도록 직류 전류를 인가하였으며, 10 분동안 연속적으로 전류를 인가하였다. 이때, 각 층의 표면온도는  $425^\circ\text{C}$ 였다.
- [0099] (실시예 2)
- [0100] 실시예 1에서, 전류밀도가  $550 \text{ A/cm}^2$ 가 되도록 전류를 인가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였으며, 전류 인가 시 각 층의 표면온도는  $450^\circ\text{C}$ 였다.
- [0101] (실시예 3)
- [0102] 실시예 1에서 열전물질 소결체로 제조예 1의 p형 열전물질 소결체 대신 제조예 2의 n형 열전물질 소결체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0103] (실시예 4)
- [0104] 실시예 3에서, 전류밀도가  $550 \text{ A/cm}^2$ 가 되도록 전류를 인가한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 수행하였으며, 전류 인가 시 각 층의 표면온도는  $450^\circ\text{C}$ 였다.
- [0105] (실시예 5)
- [0106] 제조예 1 및 제조예 2와 동일하게 n형 열전물질 소결체와 n형 열전물질 소결체를 제조하되, 와이어 가공기를 이

용하여 직육면체 형상이 대신 서로 대향하는 두 측면이 원호 형태의 완곡면이며 나머지 면이 평면인 곡률진 슬래브(slab) 형태로 가공하여 n형 열전물질 소결체와 p형 열전물질 소결체를 각각 제조하였다.

[0107] 이후, 열전물질 소결체의 측면의 원호 형태로 휘어진 사각의 구리 바(무산소동, Oxygen Free High Conductive Copper, OFHC), 구리 바와 동일하게 휘어진 형상을 가지며 구리 바의 일 면에 대응하는 크기를 갖는 휘어진 박막 스트립 형상의 Ag-Cu계 금속접합재( $\text{Ag}_{61.5}\text{Cu}_{24}\text{In}_{14.5}$ , 고상점  $625^{\circ}\text{C}$ , 액상점  $705^{\circ}\text{C}$ )(Brazing filler)(BAg-29, PREMABRAZE 616, LucasMilhaupt), 구리 바와 동일한 두께를 가지며 구리 바와 결합시 열전물질 소결체와 동일한 형상을 이루는 절연 패드(Isotek 1260 paper, ALFISO) 및 열전물질 소결체를 이용하여 적층체를 제조하였다.

[0108] 상세하게, 열전물질 소결체가 장입될 수 있는 내부 공간을 갖는 그라파이트 몰드에 n형 열전물질 소결체와 p형 열전물질 소결체를 교번시켜 적층하되, 서로 인접하는 두 소결체 사이에 구리바 및 절연 패드가 위치하며, 구리바와 소결체 사이에 금속 접합체가 위치하도록 금속 접합체, n형 및 p형 열전물질 소결체, 구리바 및 절연 패드를 적층하여 적층체를 제조하였다. 이때, 구리바 및 구리바와 열전물질 소결체 사이에 위치하는 금속 접합체는 완곡면인 측면과 인접한 가장자리(열전물질 소결체의 상부 또는 하부면의 가장자리)에 위치하도록 하였으며, 구리바가 적층 방향으로 지그재그 형태로 위치하도록 서로 대향하는 두 완곡면의 일 측면과 인접한 가장자리와 다른 일 측면과 인접한 가장자리에 교번 위치하도록 하였다.

[0109] 이후, 5 또는 10MPa의 압력을 인가하였고, 물리적 가압과 함께 전류밀도가  $500 \text{ A/cm}^2$ 가 또는  $550 \text{ A/cm}^2$  되도록 직류 전류를 인가하였으며, 10 분동안 연속적으로 전류를 인가하였다. 전류 인가 후, 적층체(가압 및 전류인가에 의해 일체로 결합된 적층체)로부터 절연 패드를 제거하여, 곡면형 열전소자를 제조하였다.

[0110] 도 4는 제조된 곡면형 열전소자를 관찰한 광학사진이다. 도 4에 도시한 바와 같이, 제조된 곡면형 열전소자는 8개의 곡률진 슬래브 형태의 열전물질 소결체가 적층되었음에도, 모든 영역에서 소결체와 구리 바가 강하게 결합되어, 물리적으로 일체인 열전소자가 제조됨을 확인하였다.

[0111] (비교예 1)

[0112] 금속전극으로 실시예 1의 구리전극, 금속접합 부재로 실시예 1의 Ag-Cu계 금속접합재 및 열전물질 소결체로 제조예 1의 p형 열전물질 소결체를 진공 열처리하여 접합함으로써 열전소자를 제조하고자 하였다. 이때 진공도는  $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 이었으며, 850, 730 또는  $520^{\circ}\text{C}$ 의 열처리 온도에서 1시간 동안 열처리하였다.

[0113] 도 5는 비교예 1에서 제조된 열전소자를 관찰한 광학 사진으로, (a)는  $850^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 수행된 경우이고, (b)는  $730^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 수행된 경우이며, (c)는  $520^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 수행된 경우이다. 도 5의 (a) 및 (b)의 이미지에서와 같이,  $730^{\circ}\text{C}$  이상에서 열처리 수행된 열전소자는 모두 용융되어 열전소자 형상을 유지할 수 없었다.  $520^{\circ}\text{C}$ 의 경우는 도 5의 (c)에서와 같이 열전소자가 용융되지는 않았으나, 낮은 온도로 인하여 금속전극과 열전물질 소결체가 접합되지 않았음을 확인하였다.

[0114] 열처리 시간을 증가시키면 확산 현상에 의해 접합 가능성이 증대되나, 열전물질 소결체에서 Sb의 휘발에 따른 열전소자의 파괴가 먼저 발생하는 것을 확인하였다. 또한 열전소자의 열전물질에 공극이 추가적으로 형성되는 것을 확인하였다. 따라서 종래의 진공 열처리 방법으로는 구리 접합용 경납재인 Ag-Cu계 금속접합재를 Sb계 열전재료에 사용하는 것이 불가하며, 이는 각 물질의 용융점 상이성으로 인한 것에 기인한다.

[0115] (비교예 2)

[0116] 금속전극으로 실시예 1의 구리전극, 금속접합층으로 Al-Si계 금속접합재(SK-14-E-08, (주)선광앰파)(용융점  $660^{\circ}\text{C}$ ) 및 열전물질 소결체로 제조예 1의 p형 열전재료 소결체를 상압에서  $660^{\circ}\text{C}$  이상의 화염분사 방법으로 접합하여 열전소자를 제조하였다.

[0117] 그러나 비교예 2의 열전소자의 금속접합층인 Al-Si계 금속접합재는 용융점이  $660^{\circ}\text{C}$ 이므로,  $660^{\circ}\text{C}$  이상에서는 사용이 불가하다. 즉, 중/고온용 열전소자의 사용 온도인 약  $880^{\circ}\text{C}$ 와는 상당한 차이가 있음에 따라 실질적으로 중/고온용 열전소자로서는 사용이 불가함을 알 수 있다.

[0118] 또한 비교예 2의 열전소자의 전기접촉저항을 하기 전기접촉저항 측정 방법으로 측정한 결과, 평균  $402 \mu \Omega \text{ cm}^2$ 으로 매우 좋지 않음을 확인하였다.

[0119] (비교예 3)

[0120] 제조예 1의 p형 열전물질 소결체(CoSb<sub>3</sub>)를 500℃에서 24 시간 동안 1x10<sup>-6</sup> torr의 진공도로 진공 열처리하여 열전 소자를 제조하였다.

[0121] 표면 특성 평가

[0122] 비교예 3의 열전소자는 CoSb<sub>3</sub> 열전소재를 500℃에서 24 시간 동안 진공 열처리하여 제조된 소자로서, 도 6의 주사전자현미경 관찰 사진에서 확인할 수 있는 바와 같이 표면에 다수의 기공이 관찰되었다. 또한 비교예 3의 열전소자에 대하여 열중량분석을 하여 그 결과를 도 7에 도시하였으며, 이로부터 열전소재의 원료물질이 휘발됨을 정량적으로 알 수 있고, 이러한 휘발 특성으로 인해 표면에 다수의 기공이 형성되어 열전소자로서의 특성이 좋지 않음을 알 수 있다.

[0123] 반면 실시예 1 내지 실시예 4의 경우에는 표면 기공이 관찰되지 않았으며, 원료물질의 휘발이 없음을 확인하였다.

[0124] 전기접촉저항 측정

[0125] 열전소자의 접합 특성 및 열전 특성을 정량적으로 정밀하게 확인하기 위해서는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 열전소자의 전기접촉저항을 다음과 같은 방법으로 측정하였으며, 이의 결과는 하기 표 1에 도시되어 있다. 열전소자의 전기접촉저항 특성은 열전소자의 접합 특성의 정량적 분석이 가능하며, 이는 곧 열전 특성의 지표로 사용될 수 있다.

[0126] 구체적으로, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 열전소자의 일측면을 A 영역, B 영역 및 C 영역으로 구분하여 전기접촉저항을 측정하였다. 일측면에서 거리에 따른 저항을 4 단자법으로 측정함으로써 전기접촉저항을 평가할 수 있다. 즉, 금속전극에서 열전소재층으로 일정 전류를 흐르도록 전류를 공급하는 단자 2 개를 금속전극과 열전소재층에 설치한다. 1 개 전압단자는 금속전극층에 고정시키고, 다른 1 개의 전압단자를 금속전극층으로부터 열전소재층까지 마이크로미터 단위로 이동시키면서 전압단자 양단의 전압을 평가함으로써 거리에 따른 저항을 측정한다. 거리에 따른 저항 변화 곡선에서 기울기가 연속적이 않은 계면 구간이 존재하는데 이 크기를 평가함으로써 전기접촉저항을 평가할 수 있다. 총 A, B, C 세 부분의 전기접촉저항을 평가함으로써 접합법의 균일성을 정량적으로 평가하였다.

[0127] (표 1)

|       | 전류밀도<br>(A/cm <sup>2</sup> ) | 표면온도<br>(℃) | 물리적 가압 압력<br>(MPa) | 전기접촉저항(μΩcm <sup>2</sup> ) |      |      |
|-------|------------------------------|-------------|--------------------|----------------------------|------|------|
|       |                              |             |                    | A 영역                       | B 영역 | C 영역 |
| 실시예 1 | 500                          | 425         | 5                  | 7.61                       | 8.66 | 4.29 |
| 실시예 2 | 550                          | 450         | 10                 | 2.65                       | 1.07 | 4.50 |
| 실시예 3 | 500                          | 425         | 5                  | 12.2                       | 4.42 | 1.66 |
| 실시예 4 | 550                          | 450         | 10                 | 4.52                       | 2.52 | 4.27 |

[0128]

[0129] 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 열전소자 모두 전기접촉저항의 평균이 7 μΩcm<sup>2</sup> 이하였다. 또한 실시예 1에서 제조된 p형 열전소자는 최저 전기접촉저항이 평균 2.74 μΩcm<sup>2</sup>이었고, 실시예 3에서 제조된 n형 열전소자는 최저 전기접촉저항이 평균 4.49 μΩcm<sup>2</sup>이었다.

[0130] 이렇게 실시예 1 내지 실시예 4의 열전소자 모두 7 μΩcm<sup>2</sup> 이하의 매우 낮은 평균 전기접촉저항을 가짐에 따라 각 층의 계면간 접촉 특성이 우수할 뿐만 아니라, 열전 특성 또한 우수한 것을 알 수 있다.

[0131] 물리적 가압 압력 및 전류 인가 시간에 따른 전류밀도의 변화

[0132] 실시예 1과 동일하게 적층체를 제조한 후, 물리적 가압 압력과 전류 인가 시간에 따른 전류밀도의 변화를 살펴기 위해, 일정 전압 하, 가압 압력 및 전류 인가 시간에 따른 전류 밀도의 변화를 도 8에 도시하였다.

[0133] 도 8에서와 같이, 물리적 가압이 5 MPa 및 10 MPa의 압력으로 수행되는 경우에는 20 MPa의 경우와 비교하여 전류밀도의 증가 속도가 보다 높았으며, 보다 안정적인 변화를 보였다. 최대 전류밀도까지 도달하는 시간이 20 MPa에서 오래 소요되는 이유는 과도한 압력으로 인해 재료의 기계적 안정성이 저하되고, 그 결과 저항이 증가함으로 최대전류에 도달하는데 보다 많은 시간이 소요되는 것에 기인한다. 이와 같이 20 MPa 이상의 압력을 인가

하였을 경우, 열전소자의 구조 안정성이 현저히 저하됨을 정량적으로 알 수 있다.

[0134] 또한 20 MPa의 경우, 300 초 이후부터 증가 감소가 큰 폭으로 수 회 반복하여 나타나는 것으로부터도, 20 MPa의 경우와 같이 열전소자에 과도한 하중이 인가되어 재료의 구조 안정성이 현저히 떨어짐을 간접적으로 알 수 있으며, 이에 따라 전류밀도가 안정적이지 않아 전류밀도의 제어가 어려워짐을 확인할 수 있다.

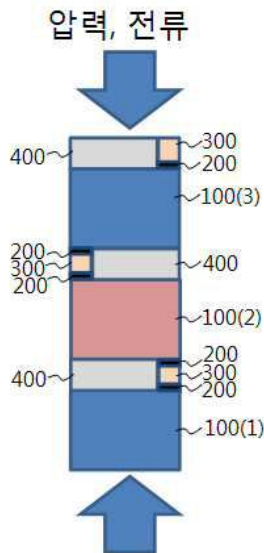
[0135] 아울러 실시예 5에서 제조된 열전소자 또한, 실시예 1 내지 4의 경우와 실질적으로 동일한 열전 특성 및 접착 특성을 보였으며, 적층 구조임에도 불구하고  $7 \mu\Omega\text{cm}^2$  이하의 매우 낮은 평균 전기접촉저항을 가짐을 확인하였다.

[0136] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

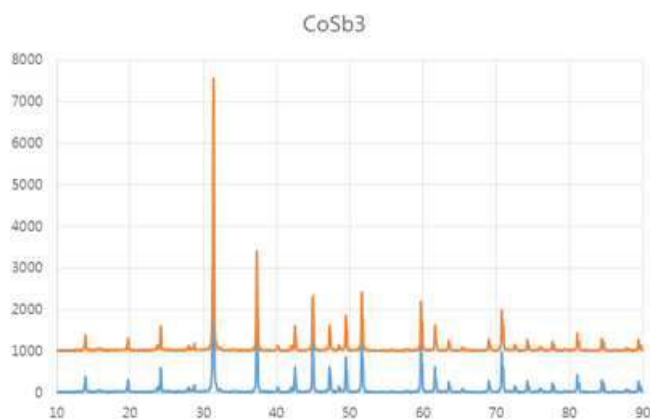
[0137] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

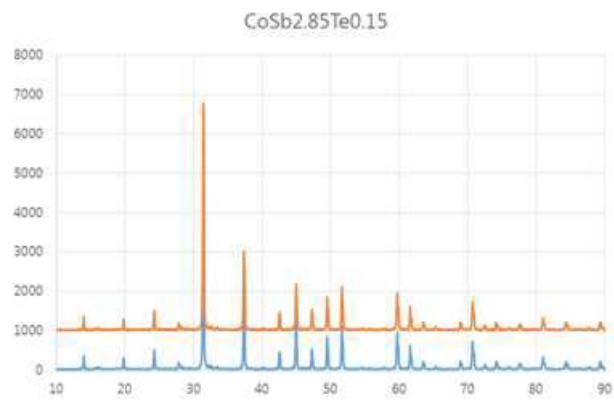
### 도면1



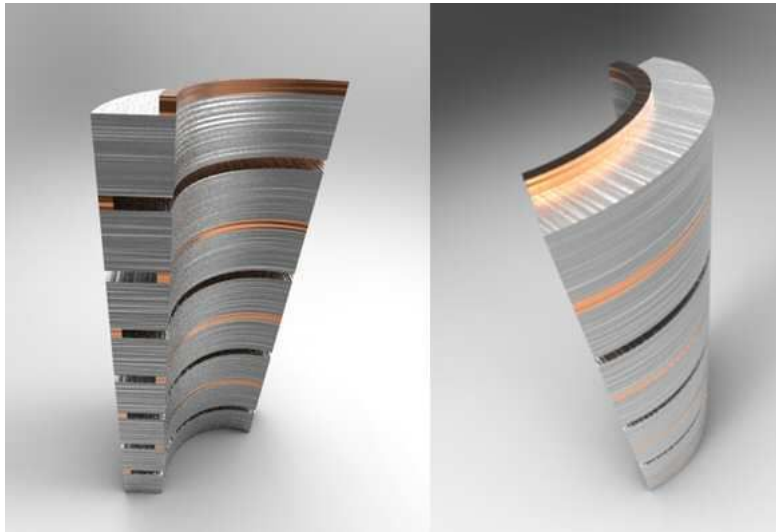
### 도면2



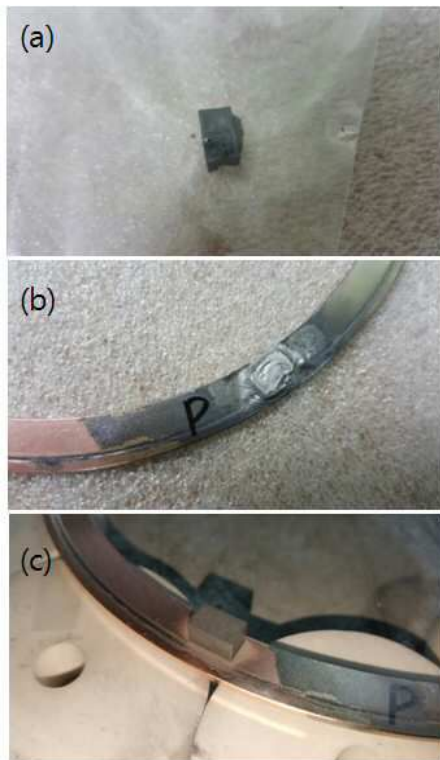
도면3



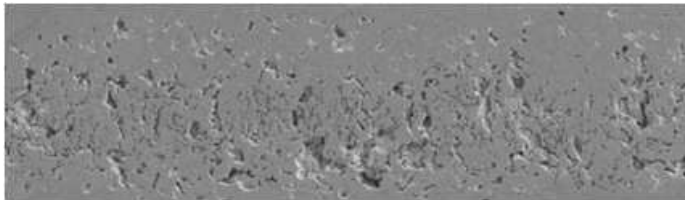
도면4



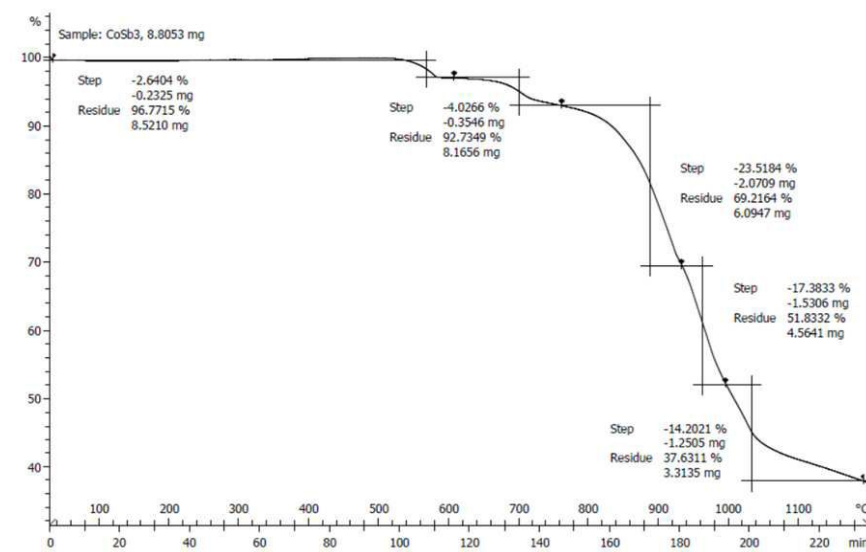
도면5



도면6



도면7



도면8

