



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월02일

(11) 등록번호 10-2474228

(24) 등록일자 2022년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 35/34 (2006.01) C23C 18/18 (2006.01)

C23C 18/31 (2006.01) H01L 35/08 (2006.01)

H01L 35/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 35/34 (2021.01)

C23C 18/1824 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0193631

(22) 출원일자 2021년12월31일

심사청구일자 2021년12월31일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020180012585 A

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

박경순

서울특별시 강남구 언주로 107(개포동, 현대2차아파트) 212동 303호

홍호용

인천광역시 미추홀구 인주대로306번길 18(주안동, 신라아파트) 가동 407호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인인이상

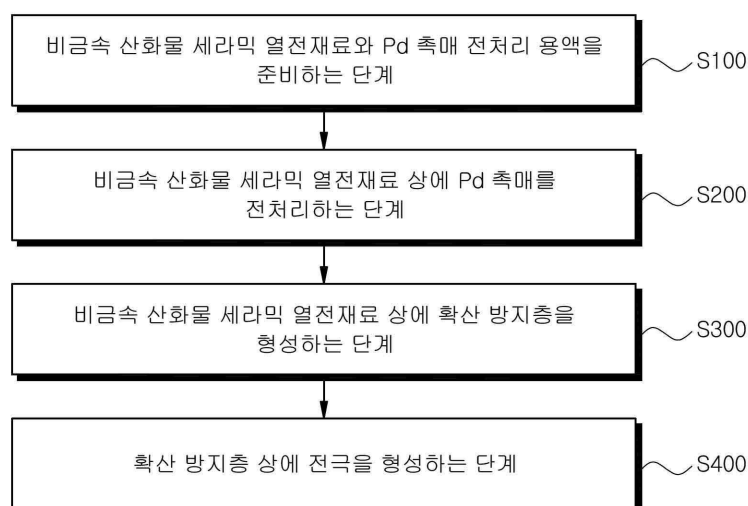
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 박세웅

(54) 발명의 명칭 초음파를 이용한 산화물 열전재료 위에 확산 방지층 형성을 위한 Pd 전처리 기술

(57) 요약

본 발명은 초음파를 이용한 산화물 열전재료 위에 확산 방지층 형성을 위한 Pd 전처리 기술에 관한 것으로, BiCuSeO계 열전재료 또는 Bi₂O₃Se계 열전재료를 포함하는 비금속 산화물 세라믹 열전재료와 Pd 및 질산을 포함하는 Pd 용액을 준비하는 단계, 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료를 상기 Pd 용액에 침지시키고 초음파를 가하여 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 Pd 촉매를 전처리하는 단계, 상기 Pd 촉매가 전처리된 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 무전해 도금법을 이용하여 확산 방지층을 형성하는 단계 및 상기 확산 방지층 상에 전극을 형성하는 단계를 포함함에 따라, 열전재료 상에 확산방지층이 견고하게 형성되고, 열전재료와 확산방지층의 접합력을 향상시켜, 열전소자의 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

C23C 18/31 (2013.01)

H01L 35/08 (2013.01)

H01L 35/18 (2013.01)

(72) 발명자

김동훈

서울특별시 도봉구 도당로 116(방학동, 거성학마을 아파트) 101동 201호

정진우

인천광역시 부평구 경원대로 1269(산곡동, 현대아파트) 116동 104호

권소연

서울특별시 광진구 광나루로13길 4(군자동) 노아빌딩 402호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345316438

과제번호 2017R1D1A1B03031196(20200316)

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(교육부)(R&D)

연구과제명 전자 구조 튜닝 및 구조복합화를 통해 높은 에너지변환 효율을 가지는 발전용 BiCuSeO 열전재료의 개발 및 이를 이용한 고효율 π -형 열전모듈의 에너지 변환 특성 연구

기 여 율 1/1

과제수행기관명 세종대학교

연구기간 2020.03.01 ~ 2020.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

BiCuSeO계 열전재료 또는 Bi₂O₂Se계 열전재료를 포함하는 비금속 산화물 세라믹 열전재료와 Pd 및 질산을 포함하는 Pd 용액을 준비하는 단계;

상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료를 상기 Pd 용액에 침지시키고 초음파를 가하여 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 Pd 촉매를 전처리하는 단계;

상기 Pd 촉매가 전처리된 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 무전해 도금법을 이용하여 확산 방지층을 형성하는 단계; 및

상기 확산 방지층 상에 전극을 형성하는 단계;를 포함하는 열전소자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Pd 용액의 순도는 50 vol% 내지 100 vol%인 열전소자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Pd 용액 내 질산은 0.09 wt% 내지 0.11 wt% 농도로 포함되는 열전소자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 Pd 촉매를 전처리하는 단계 이전에,

상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 표면을 연마 및 에칭하는 단계;를 더 포함하는 열전소자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 Pd 촉매를 전처리하는 단계에서, 상기 초음파를 60분 내지 120분 동안 가하는 열전소자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 무전해 도금은 80℃ 내지 90℃의 온도 범위 내에서 100분 내지 120분 동안 수행되는 열전소자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 확산 방지층은 Ni, Ti 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 열전소자의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 열전소자의 제조방법에 의해 제조된 열전소자.

발명의 설명

기술분야

- [0001] 본 발명은 초음파를 이용한 산화물 열전재료 상에 확산 방지층 형성을 위한 Pd 전처리 기술에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 열전소재에 확산 방지층을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 열전소자는 펠티어(Peltier) 효과와 제벡(seebeck) 효과를 이용한 것으로, 열에너지와 전기 에너지를 서로 변환하여 냉각이나 가열을 동시에 수행할 수 있는 장치이다. 이러한 열전소자는 빠르고 우수한 냉각 및 발열 효과를 얻을 수 있으며, 부피가 작기 때문에 차세대 냉각 및 발전소자로 각광받고 있다.
- [0003] 열전소자는 구조가 간단하고 취급이 용이하며, 안정적으로 작동되는 특성이 요구된다. 또한, 열전소자 제조에 있어서는 공정을 간소화하고 비용을 절감시킬 수 있는 제조방법 개발이 요구된다. 이러한 특성을 발전시키기 위한 열전소자에 대한 활발한 연구가 이루어지고 있다.
- [0004] 일례로, 열전소자 제조 과정에서 전기적 손실이 발생하기 때문에, 이를 감소시키는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 전기적 손실의 대표적인 예로는 전극과 열전재료 간 상호 확산 및 반응이 있다. 이들 재료 간 상호 확산 및 반응으로 인해 각 재료와 이들 계면에서 불순물이 생성된다. 이로 인해 열전소자의 성능이 저하된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 종래에는 전극과 열전재료 사이에 확산 방지층(diffusion barrier)을 형성했다.
- [0005] 이때, 열전재료 상에 확산 방지층 형성이 용이하도록 전처리 공정을 수행한다. 전처리 공정은 열전재료에 전처리 촉매 용액을 가하여 수행된다. 전처리 촉매 용액으로 전처리된 열전재료 상에 확산방지층이 견고하게 형성되는 효과가 있다.
- [0006] 한편, 열전재료는 금속계 열전재료와 비금속 산화물 세라믹 열전재료로 나뉘어진다. 금속계 열전재료의 경우 전처리 촉매 용액 처리가 용이하다. 하지만, 비금속 산화물 세라믹 열전재료의 경우 전처리 공정을 수행하더라도 표면에 촉매가 잘 부착되지 않아 전처리 촉매 용액 처리에 의한 효과를 내기 어려운 단점이 있다. 이에, 비금속 산화물 세라믹 열전재료의 경우, 전처리 촉매 용액 처리를 수행하더라도 열전재료 및 확산방지층의 접합력이 떨어지는 단점이 있다.
- [0007] 이에, 비금속 산화물 세라믹 열전재료의 표면에 촉매 부착을 용이하게 하는 전처리 촉매 용액 처리 방법에 대한 개발이 필요한 실정이다.
- [0008] 대한민국 공개특허공보 제10-2012-0057448호는 ‘열전소자 및 열전소자의 제조 방법’에 관한 것으로, 방전 플라즈마 소결 방법을 이용하여 열전 반도체 재료의 상, 하부에 확산방지층이 일체형으로 접합하는 것을 특징으로 한다.
- [0009] 하지만, 상기 특허문헌의 경우 확산 방지층 제작을 위해 방전 플라즈마 소결 방법을 이용하였으며, 이 방법에서는 비금속 산화물 세라믹 열전재료와 확산방지층의 접합력을 향상시키는 방법에 대해서는 개시되어 있지 않다.
- [0010] 이에, 공정을 간소화하고 제조비용을 절감할 수 있으며, 열전재료와 확산방지층의 접합력을 향상시켜 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 열전소자의 제조방법에 대한 개발이 절실한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2012-0057448호 "열전소자 및 열전소자의 제조 방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 공정을 간소화하고 제조비용을 절감할 수 있으며, 열전재료와 확산방지층의 접합력을 향상시킬 수 있는 기술을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일측면은 열전소재 및 확산 방지층 형성방법을 제공한다. 상기 열전소재 및 확산 방지층 형성방법은, BiCuSeO계 열전재료 또는 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ 계 열전재료를 포함하는 비금속 산화물 세라믹 열전재료와 Pd 및 질산을 포함하는 Pd 용액을 준비하는 단계, 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료를 상기 Pd 용액에 침지시키고 초음파를 가하여 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 Pd 촉매를 전처리하는 단계, 상기 Pd 촉매가 전처리된 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 무전해 도금법을 이용하여 확산 방지층을 형성하는 단계 및 상기 확산 방지층 상에 전극을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0014] 이때, 상기 BiCuSeO계 열전재료 및 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ 계 열전재료는 각각 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 및 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 일 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 Pd 용액 순도는 50 vol% 내지 100 vol%일 수 있으며, 상기 Pd 용액 내 질산은 0.09 wt% 내지 0.11 wt% 농도로 포함될 수 있다.
- [0016] 한편, 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 Pd 촉매를 전처리하는 단계 이전에, 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 표면을 연마 및 에칭하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 Pd 촉매를 전처리하는 단계에서, 상기 초음파를 60분 내지 120분 동안 가할 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 무전해 도금은 80℃ 내지 90℃의 온도 범위 내에서 100분 내지 120분 동안 수행되는 열전소재의 제조방법.
- [0018] 또한, 상기 확산 방지층은 Ni, Ti 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 측면은 열전소자를 제공한다. 상기 열전소자는 전술된 열전소재의 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 확산방지층을 포함하는 열전소재의 제조방법 및 이에 의해 제조된 열전소자를 따르면 공정을 간소화하고 제조비용을 절감할 수 있다. 또한, 열전재료와 확산방지층의 접합력을 향상시키고, 열전재료 상에 확산방지층이 견고하게 형성된다. 이에, 열전소재의 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 열전소재 제조방법의 플로우차트이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 전처리 장치의 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 4에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 6에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 7에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 8에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 비교예 2에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.
- 도 8는 본 발명의 비교예 6에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.
- 도 9는 본 발명의 비교예 8에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.
- 도 10은 본 발명 실시예 6의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편에서, (a) 시편 상에 형성된 Ni-P 확산방지의 도금층을 보여주는 SEI 사진, (b) Ni, (c) P, (d) Bi, (e) Cu, 및 (f) Se 원소의 맵핑 분석 결과이다.
- 도 11은 본 발명 실시예 8의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편에서, (a) 시편 상에 형성된 Ni-P 확산방지의 도금층을 보여주는 SEI 사진, (b) Ni, (c) P, (d) Bi, (e) Cu, 및 (f) Se 원소의 맵핑 분석 결과이다.
- 도 12는 본 발명 실시예 6의 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 시편에서, (a) 시편 상에 형성된 Ni-P 확산방지의 도금층을 보여주는 SEI 사진, (b) Ni, (c) P, (d) Bi, (e) Cu, 및 (f) Se 원소의 맵핑 분석 결과이다.
- 도 13은 본 발명 실시예 8의 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 시편에서, (a) 시편 상에 형성된 Ni-P 확산방지의 도금층을 보여

주는 SEI 사진, (b) Ni, (c) P, (d) Bi, (e) Cu, 및 (f) Se 원소의 맵핑 분석 결과이다.

도 14는 실시예 6 및 실시예8의 (a) p형 열전재료 및 (b) n형 열전재료 시편으로부터 얻은 XRD 회절 패턴이다.

도 15은 본 발명 실시예 9의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료의 SEI와 EDS 라인(line) 분석 결과이다.

도 16은 본 발명 실시예 9의 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료의 SEI와 EDS 라인 분석 결과이다.

도 17은 본 발명 비교예 9의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료의 SEI와 EDS 라인(line) 분석 결과이다.

도 18은 본 발명 비교예 9의 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료의 SEI와 EDS 라인 분석 결과이다.

도 19는 본 발명 제조예 1의 π 형 열전모듈의 단면도이다.

도 20은 본 발명의 제조예1 및 비교예 10의 출력특성을 나타낸 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.
- [0023] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0024] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [0025] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 열전소자 제조방법의 플로우차트이다.
- [0026] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 열전소자의 제조방법은 열전재료와 Pd 용액을 준비하는 단계(S100), 열전재료 상에 Pd 촉매를 전처리하는 단계(S200), 열전재료 상에 확산 방지층을 형성하는 단계(S300), 및 확산 방지층 상에 전극을 형성하는 단계(S400)를 포함한다.
- [0027] 비금속 산화물 세라믹 열전재료와 Pd 용액을 준비하는 단계(S100)에 대해 설명한다.
- [0028] 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료는 BiCuSeO계 열전재료 또는 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 계 열전재료를 포함한다. 이때, 상기 BiCuSeO계 열전재료 및 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 계 열전재료는 각각 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 및 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 일 수 있다.
- [0029] 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 Pd 촉매를 전처리하는 단계(S200) 이전에 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 표면을 연마 및 에칭하는 단계를 더 포함할 수 있다. 비금속 산화물 세라믹 열전재료 표면을 연마 및 에칭함에 따라 비금속 산화물 세라믹 열전재료 표면에 소정의 표면 조도를 갖게 된다. 이에, 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 및 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 형성되는 확산방지층 간 접합력을 향상시키는 효과가 있다.
- [0030] 상기 Pd 용액은 Pd 및 질산을 포함한다. 상기 Pd는 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 표면 상에 부착되어 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 확산방지층이 견고하게 형성될 수 있도록 촉매역할을 수행한다. 또한, 상기 질산은 상기 확산방지층을 형성하는 단계(S300)의 무전해 도금 수행을 위한 전처리 물질이다. 상기 질산은 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 표면을 산세척함에 따라 무전해 도금 효과를 향상시킨다. 이에, 전처리 공정 후 별도의 산처리 공정이 필요 없어 공정을 간소화할 수 있다. 따라서, 상기 Pd 용액은 Pd 및 질산을 포함함에 따라 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 및 확산방지층의 접합력을 강화시킬 수 있고, 동시에 무전해 도금 효과를 향상시켜 확산방지층을 더 견고하게 형성시킨다.
- [0031] 이때, 상기 Pd 용액 순도는 50 vol% 내지 100 vol%일 수 있다. 상기 Pd 용액 내 Pd의 순도가 50 vol% 미만일 경우, 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 형성되는 확산방지층이 견고하지 않게 형성되고 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 및 확산방지층 간 접합력이 저하될 수 있다.

- [0032] 또한, 상기 Pd 용액 내 질산은 0.09 wt% 내지 0.11 wt% 농도로 포함될 수 있다. 상기 Pd 용액 내 질산의 농도가 0.09 wt% 미만일 경우 비금속 산화물 세라믹 열전재료 표면 상 불순물 제거 효과가 낮아질 수 있다. 또한, 상기 Pd 용액 내 질산의 농도가 0.11 wt%를 초과할 경우 농도 상승 대비 비금속 산화물 세라믹 열전재료 표면 상 불순물 제거 효과 상승이 미미하여 공정 효율을 떨어뜨릴 수 있다.
- [0033] 다음으로, 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 Pd 촉매를 전처리하는 단계(S200)에 대해 설명한다. 상기 전처리 단계는 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료를 상기 Pd 용액에 침지시키고 초음파를 가하여 수행된다. Pd 촉매는 비금속 산화물 세라믹 열전재료와 이종(異種)의 재료로 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 부착이 용이하지 않다. 하지만, 초음파를 가함에 따라 비금속 산화물 세라믹 열전재료에 대한 Pd 촉매의 부착성을 향상시킨다. 이에, 표면에 Pd 촉매 입자들이 부착된 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 확산방지층이 더 견고하게 형성되며, 층간 접합력을 향상시킨다. 이에, 열전소자의 전기적 특성이 향상되는 효과가 있다.
- [0034] 상기 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 Pd 촉매를 전처리하는 단계에서, 상기 초음파를 60분 내지 120분 동안 가할 수 있다. 상기 초음파를 60분 미만으로 가할 경우, 비금속 산화물 세라믹 열전재료에 대한 Pd 촉매의 부착성이 떨어져 확산방지층이 견고하게 형성되지 않을 수 있다. 또한, 상기 초음파를 120분을 초과하여 가할 경우, Pd 용액에 부반응이 일어나 용액이 탁해지는 단점이 있다.
- [0035] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 전처리 장치의 이미지이다.
- [0036] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 전처리 장치는 증류수(2)가 충전된 초음파 세척기(1) 내에 배치된 전처리 용기, 상기 전처리 용기 내에 충전된 Pd 용액(3), 상기 전처리 용기 상단에 배치되어 집게(5)를 고정하는 유리환봉(6), 및 상기 집게(5)에 고정되어 상기 Pd 용액(3)에 침지되는 열전재료(4)를 포함한다. 이와 같은 전처리 장치를 사용함에 따라 간단한 공정을 통해 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 Pd 촉매 입자들을 부착시킬 수 있다.
- [0037] 다음으로, 비금속 산화물 세라믹 열전재료 상에 확산 방지층을 형성하는 단계(S300)에 대해 설명한다. 확산 방지층을 형성하는 단계는 무전해 도금에 의해 수행된다. 이때, 상기 무전해 도금은 80℃ 내지 90℃의 온도 범위 내에서 100분 내지 120분 동안 수행될 수 있다. 무전해 도금 온도가 80℃ 미만이거나 도금 시간이 100분 미만일 경우, 상기 비금속 산화물 세라믹 열전소재와 확산방지층의 접합력이 떨어질 수 있다. 또한, 무전해 도금 온도가 90℃를 초과하거나 도금 시간이 120분을 초과할 경우, 무전해 도금에 사용되는 무전해 도금 용액에 부반응이 일어날 수 있다.
- [0038] 이때, 상기 확산 방지층은 Ni, Ti 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일례로, 상기 무전해 도금에 사용되는 무전해 도금 용액은 Ni-P 용액일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 다른 실시예에 따른 열전소자에 대해 설명한다. 상기 열전소자는 전술된 본 발명의 실시예에 따른 열전소자의 제조방법에 의해 제조된 열전소자로, 비금속 산화물 세라믹 열전재료를 Pd 및 질산을 포함하는 Pd 용액을 초음파를 가해 전처리함에 따라, 열전재료 및 확산방지층의 접합력이 우수하고 확산방지층이 견고하게 형성된다.
- [0042] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- [0044] **실시예 1 : 확산방지층을 포함하는 열전재료의 제조**
- [0045] p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료와 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료의 양(兩) 단면(端面, $3 \times 3 \text{ mm}^2$)와 Pd 및 질산을 포함하는 Pd 용액을 준비했다. 이때, Pd 용액의 순도는 50 vol%이다.
- [0046] 이후, Ni-P 도금층이 잘 부착될 수 있도록 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료와 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 양(兩) 단면(端面)을 #600 사포(CC261, Deerfos, Korea)로 연마하여 일정한 표면 조도를 가지도록 하였으며, 이를 4M NaOH 수용액에서 5분 동안 에칭하였다. 연마 및 에칭으로 인해 발생한 불순물을 제거하기 위해 증류수에서 5분 동안 초음파 세척했다. 이후, 이를 상기 Pd 용액에 30분 동안 침지하였다. 이 때, 침지된 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료와 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 양단(兩端)에 Pd 촉매가 잘 부착될 수 있도록 초음파 장비를 이용해 초음파를 가했다(도 2 참조). Pd 용액에서 전처리된 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료와 n형

Bi_{1.9}Ce_{0.1}O₂Se 열전재료를 Ni-P 무전해 도금 용액(ENF, Young-in Plachem Co. Ltd, Korea)에 넣은 후, 이를 hot plate(MSH-20D, Daihan Scientific Co. Ltd, Korea) 위에 올려 놓고 84.85℃에서 120분 동안 100 rpm으로 교반 하며 Ni-P 무전해 도금을 이용하여 Ni-P 확산 방지층을 형성했다. 120분 이상 Ni-P 무전해 도금하였을 때, Ni-P 도금 용액이 탁해지면서 도금이 잘 안되었기 때문에, Ni-P 무전해 도금을 120분 동안 하였다.

[0048] 실시예 2

p형 Bi_{0.93}Na_{0.03}Mg_{0.04}CuSeO 열전재료와 n형 Bi_{1.9}Ce_{0.1}O₂Se 열전재료를 Pd 용액에 60분 동안 침지시키고 초음파를 가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

[0051] 실시예 3

p형 Bi_{0.93}Na_{0.03}Mg_{0.04}CuSeO 열전재료와 n형 Bi_{1.9}Ce_{0.1}O₂Se 열전재료를 Pd 용액에 90분 동안 침지시키고 초음파를 가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

[0054] 실시예 4

p형 Bi_{0.93}Na_{0.03}Mg_{0.04}CuSeO 열전재료와 n형 Bi_{1.9}Ce_{0.1}O₂Se 열전재료를 Pd 용액에 120분 동안 침지시키고 초음파를 가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

[0057] 실시예 5

Pd 용액의 순도가 100 vol%인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

[0060] 실시예 6

p형 Bi_{0.93}Na_{0.03}Mg_{0.04}CuSeO 열전재료와 n형 Bi_{1.9}Ce_{0.1}O₂Se 열전재료를 Pd 용액에 60분 동안 침지시키고 초음파를 가한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

[0063] 실시예 7

p형 Bi_{0.93}Na_{0.03}Mg_{0.04}CuSeO 열전재료와 n형 Bi_{1.9}Ce_{0.1}O₂Se 열전재료를 Pd 용액에 90분 동안 침지시키고 초음파를 가한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

[0066] 실시예 8

p형 Bi_{0.93}Na_{0.03}Mg_{0.04}CuSeO 열전재료와 n형 Bi_{1.9}Ce_{0.1}O₂Se 열전재료를 Pd 용액에 120분 동안 침지시키고 초음파를 가한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

한편, Pd 용액에 p형 Bi_{0.93}Na_{0.03}Mg_{0.04}CuSeO 열전재료와 n형 Bi_{1.9}Ce_{0.1}O₂Se 열전재료를 120분 이상 침지하였을 때 Pd 용액이 탁해졌기 때문에, p형 Bi_{0.93}Na_{0.03}Mg_{0.04}CuSeO 열전재료와 n형 Bi_{1.9}Ce_{0.1}O₂Se 열전재료의 최대 침지시간을 120분으로 하였다.

[0070] 실시예 9

확산 방지층 형성 이후에, 확산 방지층 상에 Ag 전극을 형성하여 열전소자를 제작하였다.

[0073] 비교예 1

p형 Bi_{0.93}Na_{0.03}Mg_{0.04}CuSeO 열전재료와 n형 Bi_{1.9}Ce_{0.1}O₂Se 열전재료를 Pd 용액에 침지할 때 초음파를 가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

[0076] 비교예 2

p형 Bi_{0.93}Na_{0.03}Mg_{0.04}CuSeO 열전재료와 n형 Bi_{1.9}Ce_{0.1}O₂Se 열전재료를 Pd 용액에 침지할 때 초음파를 가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

[0079] 비교예 3

p형 Bi_{0.93}Na_{0.03}Mg_{0.04}CuSeO 열전재료와 n형 Bi_{1.9}Ce_{0.1}O₂Se 열전재료를 Pd 용액에 침지할 때 초음파를 가하지 않은

것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

비교예 4

p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료와 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료를 Pd 용액에 침지할 때 초음파를 가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

비교예 5

p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료와 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료를 Pd 용액에 침지할 때 초음파를 가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

비교예 6

p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료와 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료를 Pd 용액에 침지할 때 초음파를 가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

비교예 7

p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료와 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료를 Pd 용액에 침지할 때 초음파를 가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

비교예 8

p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료와 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료를 Pd 용액에 침지할 때 초음파를 가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 열전재료 상에 확산방지층을 형성했다.

비교예 9

확산 방지층을 형성하지 않은 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료와 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 상에 Ag 전극을 형성하여 열전소자를 제작하였다.

실험예 1 : Pd 용액에 전처리한 열전재료의 품질 분류

실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 8에서 Pd 용액에 전처리한 상태의 열전재료 시편들을 하기와 같은 등급 기준에 따라 품질을 분류했다.

1 등급: (Pd층 면적)/(전체 열전재료 시편 표면 면적)이 100%이며, Pd층 색이 은백색을 띄는 전처리 품질

2 등급: (Pd층 면적)/(전체 열전재료 시편 표면 면적)이 100%이며, Pd층 색이 밝은 회색을 띄는 전처리 품질

3 등급: (Pd층 면적)/(전체 열전재료 시편 표면 면적)이 80-99%인 전처리 품질

4 등급: (Pd층 면적)/(전체 열전재료 시편 표면 면적)이 60-79%인 전처리 품질

5 등급: (Pd층 면적)/(전체 열전재료 시편 표면 면적)이 60% 이하인 전처리 품질

상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 8에서 제조한 확산방지층을 포함하는 열전재료의 초음파 작동여부, Pd 용액 순도(vol%), 침지시간, 및 결과를 하기 [표 1]에 나타냈다.

표 1

[0108]

	초음파 작동 여부	Pd 용액 순도(vol%)	침지시간(분)	결과
실시예 1	작동	50	30	p형 열전재료 시편 : 4등급 n형 열전재료 시편 : 4등급
실시예 2			60	p형 열전재료 시편 : 3등급 n형 열전재료 시편 : 4등급
실시예 3			90	p형 열전재료 시편 : 3등급 n형 열전재료 시편 : 3등급
실시예 4			120	p형 열전재료 시편 : 2등급 n형 열전재료 시편 : 2등급
실시예 5		100	30	p형 열전재료 시편 : 3등급 n형 열전재료 시편 : 3등급
실시예 6			60	p형 열전재료 시편 : 2등급 n형 열전재료 시편 : 2등급
실시예 7			90	p형 열전재료 시편 : 1등급 n형 열전재료 시편 : 1등급
실시예 8			120	p형 열전재료 시편 : 1등급 n형 열전재료 시편 : 1등급
비교예 1	미작동	50	30	p형 열전재료 시편 : 5등급 n형 열전재료 시편 : 5등급
비교예 2			60	p형 열전재료 시편 : 4등급 n형 열전재료 시편 : 5등급
비교예 3			90	p형 열전재료 시편 : 4등급 n형 열전재료 시편 : 5등급
비교예 4			120	p형 열전재료 시편 : 4등급 n형 열전재료 시편 : 4등급
비교예 5		100	30	p형 열전재료 시편 : 4등급 n형 열전재료 시편 : 4등급
비교예 6			60	p형 열전재료 시편 : 3등급 n형 열전재료 시편 : 4등급
비교예 7			90	p형 열전재료 시편 : 3등급 n형 열전재료 시편 : 4등급
비교예 8			120	p형 열전재료 시편 : 3등급 n형 열전재료 시편 : 3등급

[0110]

도 3은 본 발명의 실시예 4에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.

[0111]

도 3을 참조하면, 실시예 4의 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편 위에 Pd 층이 형성된 영역은 “A” 로, Pd 층이 형성되지 않은 영역은 “B” 로 하였다. 전처리한 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 시편과 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 시편의 등급은 모두 2등급이었다.

[0112]

도 4는 본 발명의 실시예 6에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.

[0113]

도 4를 참조하면, 실시예 6의 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편 위에 Pd 층이 형성된 영역은 “A” 로, Pd 층이 형성되지 않은 영역은 “B” 로 하였다. 전처리한 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 시편과 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 시편의 등급은 모두 2등급이었다.

[0114]

도 5는 본 발명의 실시예 7에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.

[0115]

도 5를 참조하면, 실시예 7의 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편 위에 Pd 층이 형성된 영역은 “A” 로, Pd 층이 형성되지 않은 영역은 “B” 로 하였다. 전처리한 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 시편과 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 시편의 등급은 모두 1등급이었다.

[0116]

도 6은 본 발명의 실시예 8에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.

- [0117] 도 6을 참조하면, 실시예 8의 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편 위에 Pd 층이 형성된 영역은 “A” 로, Pd 층이 형성되지 않은 영역은 “B” 로 하였다. 전처리한 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 시편과 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 시편의 등급은 모두 1등급이었다.
- [0118] 도 7은 본 발명의 비교예 2에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.
- [0119] 도 7을 참조하면, 비교예 2의 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편 위에 Pd 층이 형성된 영역은 “A” 로, Pd 층이 형성되지 않은 영역은 “B” 로 하였다. 전처리한 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 시편과 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 시편의 등급은 각각 4등급과 5등급이었다.
- [0120] 도 8은 본 발명의 비교예 6에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.
- [0121] 도 8을 참조하면, 비교예 6의 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편 위에 Pd 층이 형성된 영역은 “A” 로, Pd 층이 형성되지 않은 영역은 “B” 로 하였다. 전처리한 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 시편과 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 시편의 등급은 각각 3등급과 4등급이었다.
- [0122] 도 9는 본 발명의 비교예 8에서 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편의 사진이다.
- [0123] 도 9를 참조하면, 비교예 8의 Pd 촉매 전처리된 열전재료 시편위에 Pd 층이 형성된 영역은 “A” 로, Pd 층이 형성되지 않은 영역은 “B” 로 하였다. 전처리한 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 시편과 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 시편의 등급은 모두 3등급이었다.
- [0125] **실험예 2 : Ni-P 확산 방지층 두께 및 구성원소 분석**
- [0126] 본 발명의 실시예 6 및 실시예 8의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편과 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 시편의 단면(端面, $3 \times 3 \text{ mm}^2$)에 형성된 Ni-P 도금층의 두께와 구성 원소를 확인하기 위하여 FE-SEM과 EDS 맵핑(mapping) 분석을 수행했다.
- [0127] 도 10은 본 발명 실시예 6의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편에서, (a) 시편 상에 형성된 Ni-P 확산방지의 도금층을 보여주는 SEI 사진, (b) Ni, (c) P, (d) Bi, (e) Cu, 및 (f) Se 원소의 맵핑 분석 결과이다.
- [0128] 도 11은 본 발명 실시예 8의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편에서, (a) 시편 상에 형성된 Ni-P 확산방지의 도금층을 보여주는 SEI 사진, (b) Ni, (c) P, (d) Bi, (e) Cu, 및 (f) Se 원소의 맵핑 분석 결과이다.
- [0129] 도 12는 본 발명 실시예 6의 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 시편에서, (a) 시편 상에 형성된 Ni-P 확산방지의 도금층을 보여주는 SEI 사진, (b) Ni, (c) P, (d) Bi, (e) Cu, 및 (f) Se 원소의 맵핑 분석 결과이다.
- [0130] 도 13은 본 발명 실시예 8의 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 시편에서, (a) 시편 상에 형성된 Ni-P 확산방지의 도금층을 보여주는 SEI 사진, (b) Ni, (c) P, (d) Bi, (e) Cu, 및 (f) Se 원소의 맵핑 분석 결과이다.
- [0131] 도 10 내지 도 13을 참조하면, Pd 촉매 용액에서 전처리 시간이 60분 또는 120분일 때, p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편 위에 형성된 Ni-P 도금층 두께는 각각 7.5-12.5 μm 및 22.5-24.1 μm 이었으며, 또한 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 시편 위에 형성된 Ni-P 도금층 두께는 각각 11.2-13.3 μm 및 18.5-27.2 μm 이었다. 이 결과로부터, 120분 동안 Pd 용액에서 전처리한 시편 위에 형성된 Ni-P 무전해 도금층의 두께는 60분 동안 Pd 용액에서 전처리한 시편 위에 형성된 Ni-P 무전해 도금층의 두께보다 더 두꺼움을 알 수 있다.
- [0133] **실험예 3 : Ni-P 확산 방지층 순도 확인**
- [0134] 무전해 도금을 하여 형성된 Ni-P 도금층의 결정구조와 상 순도(phase purity)를 확인하기 위해 실시예 6 및 실시예 8의 XRD 분석을 수행했다.
- [0135] 도 14는 실시예 6 및 실시예 8의 (a) p형 열전재료 및 (b) n형 열전재료 시편으로부터 얻은 XRD 회절 패턴이다.
- [0136] 도 14의 (a)를 참조하면, 모든 시편에서 비정질 Ni-P의 회절 피크($2\theta \approx 44.8^\circ$)가 관찰되었다. 실시예 6(60min)의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편의 XRD 결과에서는 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료와 비정질 Ni-P의 회절 피크가 혼재하였으나, 실시예 8(120min)의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편의 XRD 결과에서는 비정질

Ni-P의 회절 피크만 관찰되었다.

[0137] Pd 촉매 용액에서 전처리한 시간에 따라 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편의 X-선 회절 패턴이 다른 이유는 시편에 침투한 X-선 깊이와 연관성이 있다. 실시예 6(60min)의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편의 경우, X-선이 Ni-P 도금층과 Ni-P 도금층 아래에 있는 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료까지 침투하였기 때문에, p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료와 비정질 Ni-P의 회절 피크가 혼재하였다. 그러나, 실시예 8(120min)의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편의 경우, X-선이 p형 열전재료 위에 있는 Ni-P 무전해 도금층을 완전히 침투하지 못하였기 때문에 비정질 Ni-P의 회절 피크만 관찰되었다.

[0138] X-선이 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편에 침투한 깊이는 Beer-Lambert 법칙을 이용하여 산출할 수 있으며, 수식은 다음과 같다.

[0140]
$$I = I_0 \exp(-Ax) \quad (1)$$

[0142] 여기서 I는 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편을 침투한 후 X-선 강도, I_0 는 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편을 침투하기 전 X-선 강도, A는 흡수 계수, 그리고 x는 X-선 침투 깊이이다. 흡수 계수는 재료가 가지고 있는 고유한 성질로 밀도와 반비례한다. 또한, XRD 분석 시 재료에 X-선 침투 깊이는 X-선 입사각에 영향을 받는다. 비정질 Ni-P의 밀도(약 7.75 g cm^{-3})와 X-Ray Attenuation Length 프로그램을 사용하여 이론적으로 X-선 침투 깊이를 계산한 결과, 입사각(2θ)이 $5-65^\circ$ 일 때 X-선 침투 깊이는 $2.3-13.8 \mu\text{m}$ 이다. 따라서, 실시예 6(60min)의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편의 경우, 형성된 Ni-P 도금층의 두께($7.5-12.5 \mu\text{m}$)는 계산하여 산출한 X-선 최대 침투 깊이($13.8 \mu\text{m}$)보다 더 작았기 때문에, p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료와 비정질 Ni-P의 회절 피크가 함께 관찰되었다. 반면에 실시예 8(120min) p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편의 경우, 형성된 Ni-P 도금층의 두께($22.5-24.1 \mu\text{m}$)는 계산하여 산출한 X-선 최대 침투 깊이($13.8 \mu\text{m}$)보다 더 컸기 때문에, p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료의 회절 피크가 관찰되지 않고, 비정질 Ni-P의 회절 피크만 관찰되었다.

[0143] 도면 14의 (b)를 참조하면, 실시예 6(60min)의 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 시편에서는 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료와 비정질 Ni-P의 회절 피크가 혼재하였으나, 실시예 8(120min) n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 시편에서는 비정질 Ni-P의 회절 피크만 관찰되었다. Pd 촉매 용액에서 전처리한 시간에 따라 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 시편의 회절 패턴이 다른 이유는, p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 시편과 마찬가지로 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 시편에 침투한 X-선 깊이와 연관성이 있다. P실시예 6(60min) n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 시편의 경우, n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 위에 형성된 Ni-P 도금층의 두께($11.2-13.3 \mu\text{m}$)는 계산하여 산출한 X-선 최대 침투 깊이($13.8 \mu\text{m}$)보다 더 작았기 때문에, n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료와 비정질 Ni-P의 회절 피크가 함께 관찰되었다. 반면에 실시예 8(120min) n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 시편의 경우, n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 위에 형성된 Ni-P 도금층의 두께($18.5-27.2 \mu\text{m}$)는 계산하여 산출한 X-선 최대 침투 깊이($13.8 \mu\text{m}$)보다 더 컸기 때문에, n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료의 회절 피크는 관찰되지 않고, 비정질 Ni-P의 회절 피크만 관찰되었다.

[0145] **실험예 4 : 확산 방지층 여부에 따른 계면 반응 분석**

[0146] Ag 층/Ni-P 확산 방지층/비금속 산화물 세라믹 열전 재료 사이에서 반응성을 조사하기 위해, SEI와 EDS line 분석을 수행했다.

[0148] 도 15는 본 발명 실시예 9의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료의 SEI와 EDS 라인(line) 분석 결과이고, 도 16은 본 발명 실시예 9의 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료의 SEI와 EDS 라인 분석 결과이다.

[0149] 도 15를 참조하면, SEI에서 Ag 층, Ni-P 확산 방지층, 및 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료를 볼 수 있다. Ag 원소는 Ag 층에서만 검출되었다. Ni와 P 원소는 Ni-P 확산 방지층에서 주로 검출되었으며, Ni-P 확산 방지층/p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 사이에서 소량 검출되었다. Bi, Cu, 및 Se 원소는 주로 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료에서 검출되었으며, Ni-P 확산 방지층/p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 사이에

서 소량 검출되었다. 이는 Ni-P 확산방지층/p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 사이에서 약 5 μm 의 두께를 가지는 상호 확산층이 형성되었기 때문이라고 생각한다.

[0150] 도 16을 참조하면, SEI에서 Ag 층, Ni-P 확산 방지층, 및 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료를 볼 수 있다. Ag 원소는 Ag 층에서만 검출되었고, Ni와 P 원소는 Ni-P 확산 방지층에서만 검출되었다. 또한, Bi와 Se 원소는 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료에서만 검출되었다. 이는 Ni-P 확산 방지층이 Ag 층과 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 사이에서 이들의 상호 확산을 크게 억제하였음을 의미한다.

[0152] 도 17은 본 발명 비교예 9의 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료의 SEI와 EDS 라인(line) 분석 결과이고, 도 18은 본 발명 비교예 9의 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료의 SEI와 EDS 라인 분석 결과이다.

[0153] 도 17을 참조하면, Ni-P 확산 방지층이 없는 Ag 원소는 Ag 층에서 주로 검출되었고, Bi, Cu, 및 Se 원소는 주로 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료에서 검출되었다. Ag 층/p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 사이에서 Bi, Cu, Se, 및 Ag 원소가 검출되었다. 이는 Ag 층과 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 사이에서 상호 확산이 일어났으며, 이로 인해 약 8 μm 의 두께를 가지는 상호 확산층이 형성되었음을 의미한다. 또한, Se 원소는 Ag 층 내에서 산발적으로 검출되었다. 따라서, Ni-P 확산 방지층이 없는 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료를 열전모듈에 적용 시 Ag 층/p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 사이에서 형성된 상호 확산층과 Ag 층 내에 있는 Se은 열전모듈의 전기 저항과 열 저항을 크게 증가시켜 π 형 열전모듈의 전류를 작게하고, 전기적, 열적 손실이 발생할 수 있다.

[0154] 도 18을 참조하면, Ag 원소는 Ag 층에서 주로 검출되었고, Bi와 Se 원소는 주로 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료에서 검출되었다. Ag 층/n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 사이에서 Bi, Se, 및 Ag 원소가 검출되었다. 이는 Ag 층/n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 사이에서 약 12 μm 의 두께를 가지는 상호 확산층이 형성되었기 때문이라고 생각하며, 이 상호 확산층 두께는 Ag 층/p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 사이에서 형성된 상호 확산층의 두께(약 8 μm)보다 컸다. 또한, Se 원소는 Ag 층에서 산발적으로 검출되었다. 따라서, Ni-P 확산 방지층이 없는 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료를 열전모듈에 적용 시, Ag 층/n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 열전재료 사이에서 형성된 상호 확산층과 Ag 층 내에 있는 Se은 π 형 열전모듈의 전기 저항과 열 저항을 크게 증가시켜 π 형 열전모듈의 전류를 작게하고, 전기적, 열적 손실이 발생할 수 있다.

[0155] 한편, 도면 15와 17을 비교할 때, Ni-P 확산 방지층이 있는 실시예 9의 Ag 층과 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 사이에서 발생한 상호 확산은 Ni-P 확산 방지층이 없는 비교예 9의 Ag 층과 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 사이에서 발생한 상호 확산보다 훨씬 작은 것을 볼 수 있다. 이는 Ni-P 확산 방지층이 Ag 층과 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 열전재료 사이에서 이들의 상호 확산을 크게 억제하였음을 의미한다.

[0157] 제조예 1 - 열전모듈의 제조

[0158] 알루미늄 기판상에 실시예 9의 열전소자 이용하여 4쌍의 π 형 열전모듈을 제조했다.

[0159] 도 19는 본 발명 제조예 1의 π 형 열전모듈의 단면도이다.

[0160] 도 19를 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 π 형 열전모듈은 p형 $\text{Bi}_{0.93}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{CuSeO}$ 를 포함하는 제1도전형 열전재료(11) 및 n형 $\text{Bi}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2\text{Se}$ 를 포함하는 제2도전형 열전재료를 포함하고, 표면에 Pd 촉매가 전처리된 열전재료(10), 열전재료 상부 및 하부에 배치되는 전극(20), 상기 열전재료(10) 및 상기 전극(20) 사이에 배치되는 Ni-P 확산 방지층(13)을 포함한다.

[0162] 비교예 10

[0163] 알루미늄 기판상에 비교예 9의 열전소자 이용하여 4쌍의 π 형 열전모듈을 제조했다.

[0165] 실험예 5 : 열전모듈의 출력 특성 분석 1

[0166] 제조예 1 및 비교예10 열전모듈의 전류-기전력 특성 및 전류-출력특성을 측정했다.

[0168] 도 20은 본 발명의 제조예1 및 비교예 10의 출력특성을 나타낸 그래프들이다. 상세하게는, 도 5의 (a)는 비교예

10의 전류-기전력 특성, (b)는 비교예 10의 전류-출력 특성, (c)는 제조예 1의 전류-기전력 특성, 및 (d)는 제조예 1의 전류-출력 특성을 나타낸다.

[0169] 도 20을 참조하면, 고온부의 온도가 523 K이고, 고온부와 저온부의 온도 차이(ΔT)가 163 K일 때, 비교예 10 열전모듈의 경우, 4쌍 열전모듈의 최대 전류, 최대 기전력, 및 최대 출력은 각각 19.75 mA, 344.26 mV, 및 1.71 mW이다. 또한, 제조예 1 열전모듈의 경우, 4쌍 열전모듈의 최대 전류, 최대 기전력, 및 최대 출력은 각각 56.38 mA, 358.72 mV, 및 5.09 mW이었다.

[0171] 실험예 6 : 열전모듈의 출력 특성 분석 2

[0172] 비교예 10 열전모듈과 제조예 1 열전모듈의 쌍 수별 고온부의 온도 그리고 고온부와 저온부의 온도 차이(ΔT) 변화에 따른 출력 특성을 요약하여 하기 [표 2]에 나타내었다.

표 2

[0173]

	쌍 수	고온부 온도(K)	고온부와 저온부의 온도 차이 (ΔT , K)	최대 전류 (mA)	최대 기전력(mV)	최대 출력(mW)
비교예 10	1	423	107	7.82	51.26	0.10
		473	143	14.63	71.98	0.26
		523	163	20.35	94.26	0.48
	2	423	107	7.75	98.13	0.20
		473	143	14.15	140.52	0.51
		523	163	20.13	182.15	0.92
	4	423	107	7.50	187.43	0.37
		473	143	13.67	262.77	0.90
		523	163	19.75	344.26	1.71
제조예 1	1	423	107	20.62	53.02	0.28
		473	143	35.58	70.28	0.64
		523	163	57.25	96.54	1.38
	2	423	107	20.66	99.41	0.53
		473	143	33.89	141.46	1.22
		523	163	56.76	183.09	2.68
	4	423	107	20.57	195.28	1.00
		473	143	33.72	272.13	2.34
		523	163	56.38	358.72	5.09

[0174] 상기 [표 2]를 참조하면, 제조예 1 열전모듈의 최대 전류, 최대 기전력, 및 최대 출력은 쌍 수와 Ni-P 확산 방지층 형성 유무에 상관없이 고온부와 저온부의 온도 차이(ΔT)가 클수록 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한, 동일한 쌍 수, 고온부의 온도, 그리고 고온부와 저온부의 온도 차이(ΔT) 하에서, 제조예 1 열전모듈의 최대 전류와 최대 출력은 비교예10 열전모듈보다 더 컸다. 또한, 제조예 1 열전모듈의 최대 기전력은 비교예 10 열전모듈의 최대 기전력과 비슷한 것을 볼 수 있다.

[0175] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

- [0177]
- | | |
|-------------|-----------------|
| 1 : 초음파 세척기 | 2 : 증류수 |
| 3 : Pd 용액 | 4 : 열전재료 |
| 5 : 집게 | 6 : 유리환봉 |
| 10 : 열전재료 | 11 : 제1도전형 열전재료 |

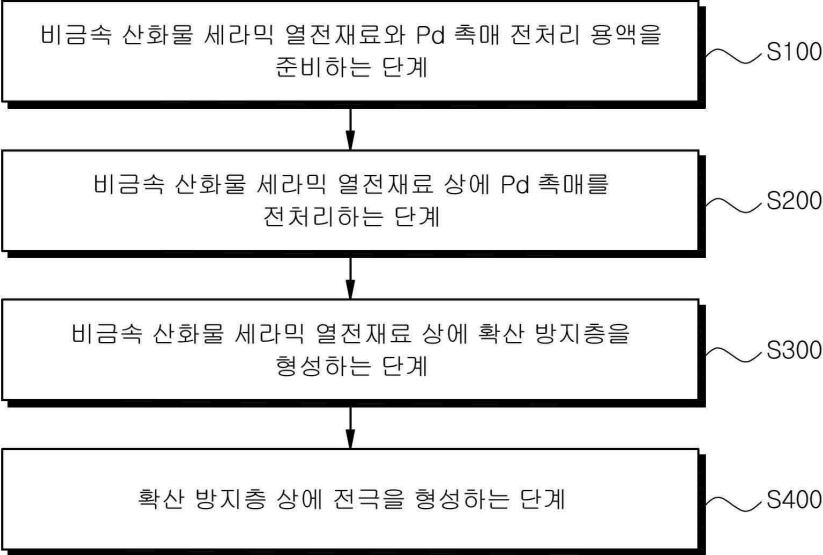
12 : 제2도전형 열전재료

13 : 확산 방지층

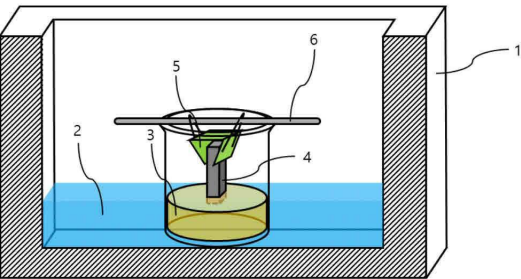
20 : 전극

도면

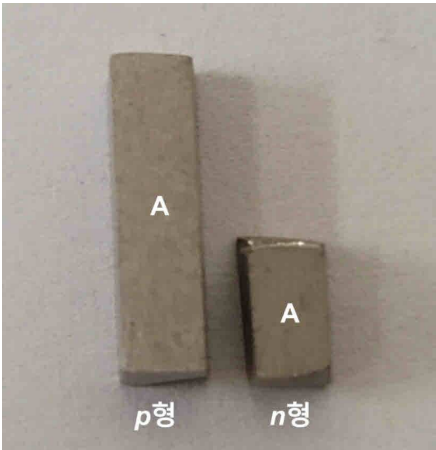
도면1



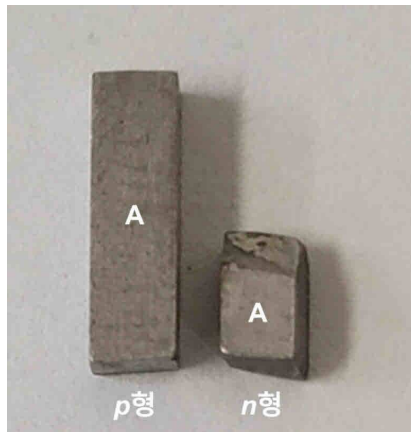
도면2



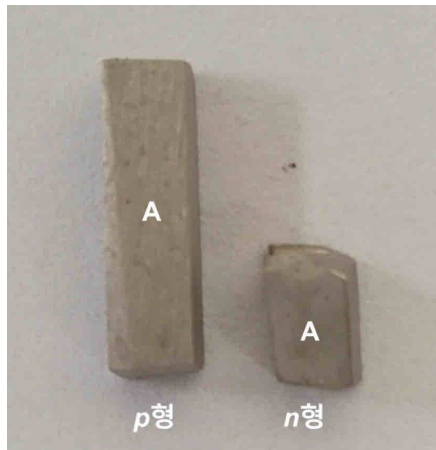
도면3



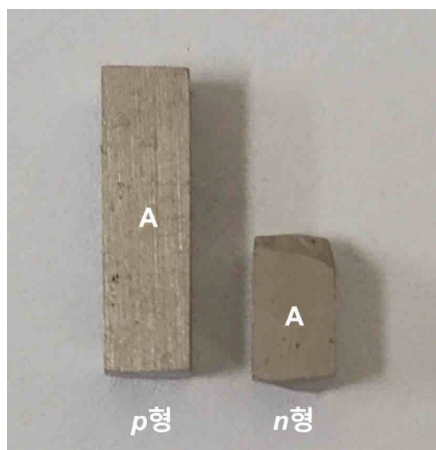
도면4



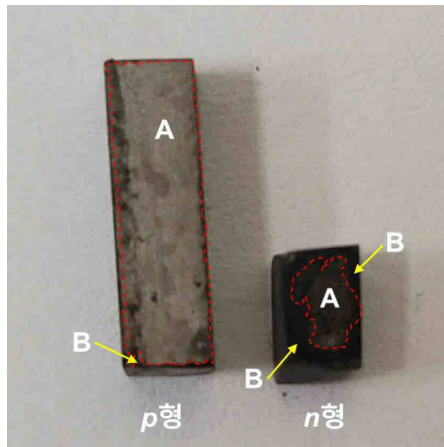
도면5



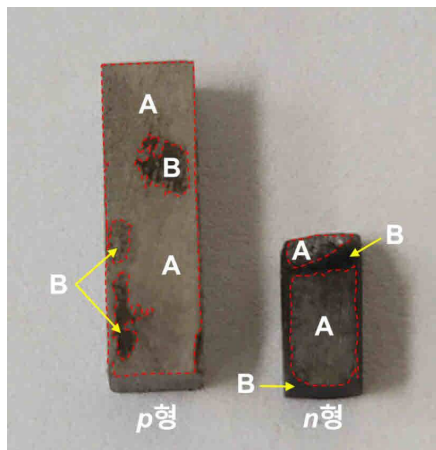
도면6



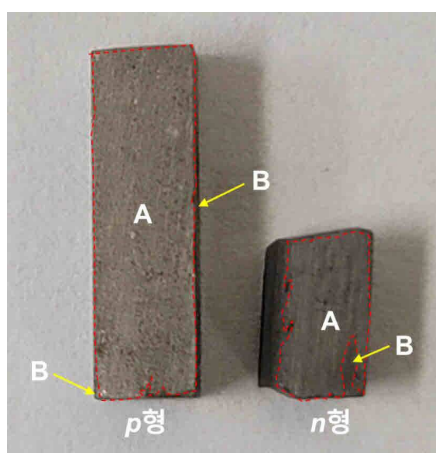
도면7



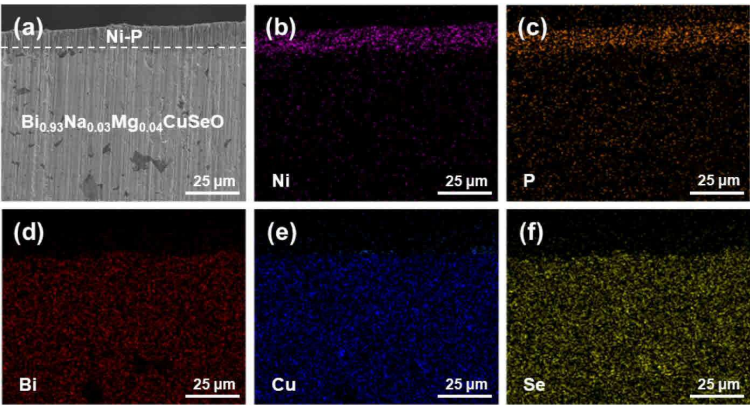
도면8



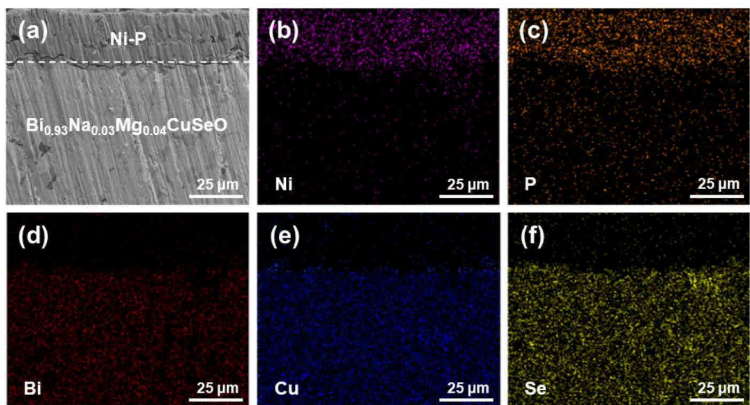
도면9



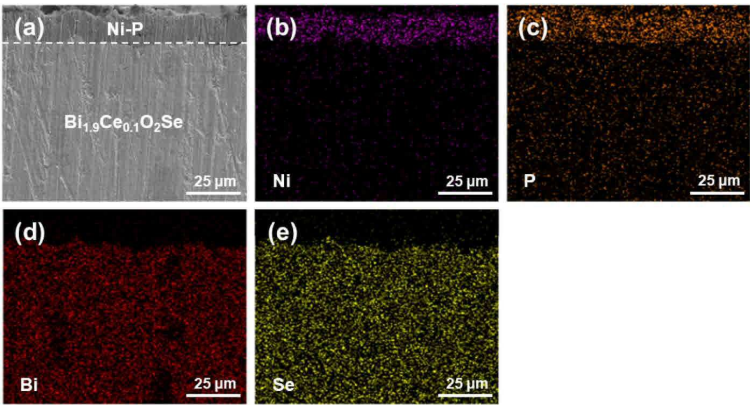
도면10



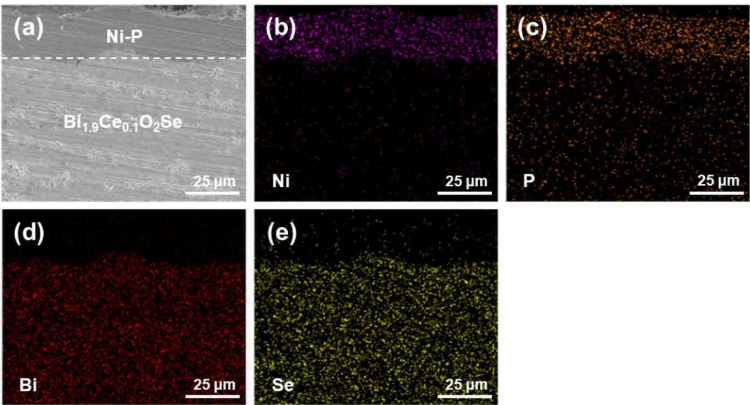
도면11



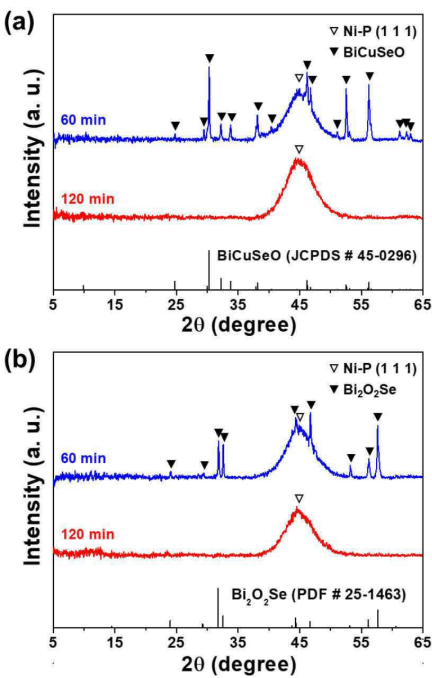
도면12



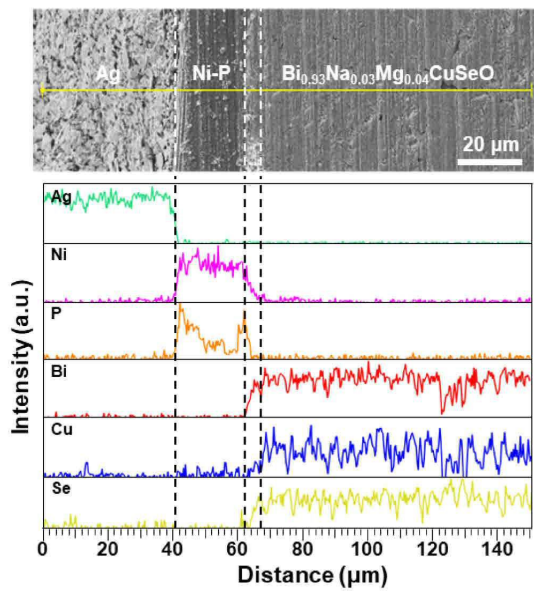
도면13



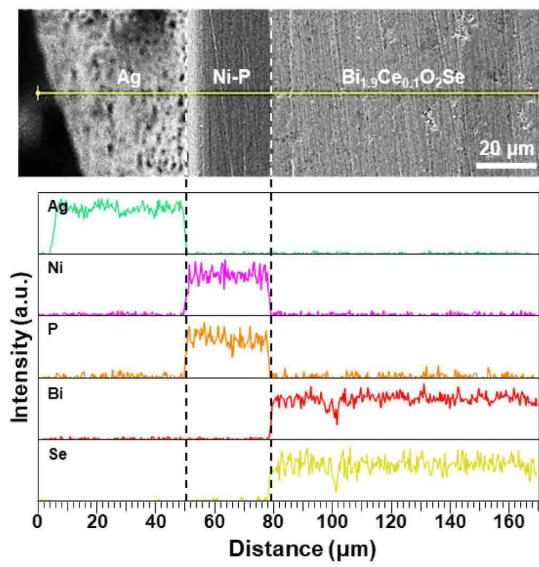
도면14



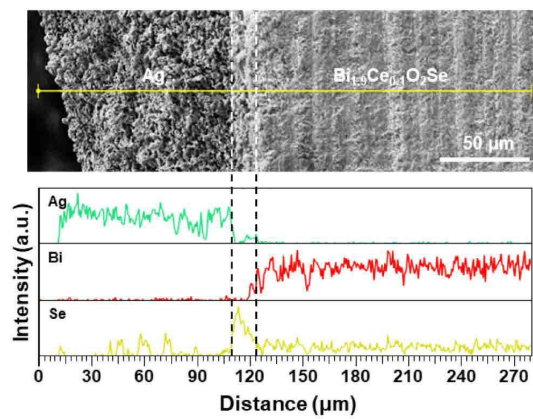
도면15



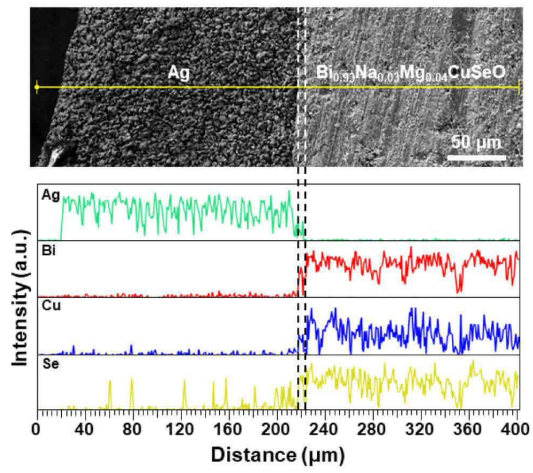
도면16



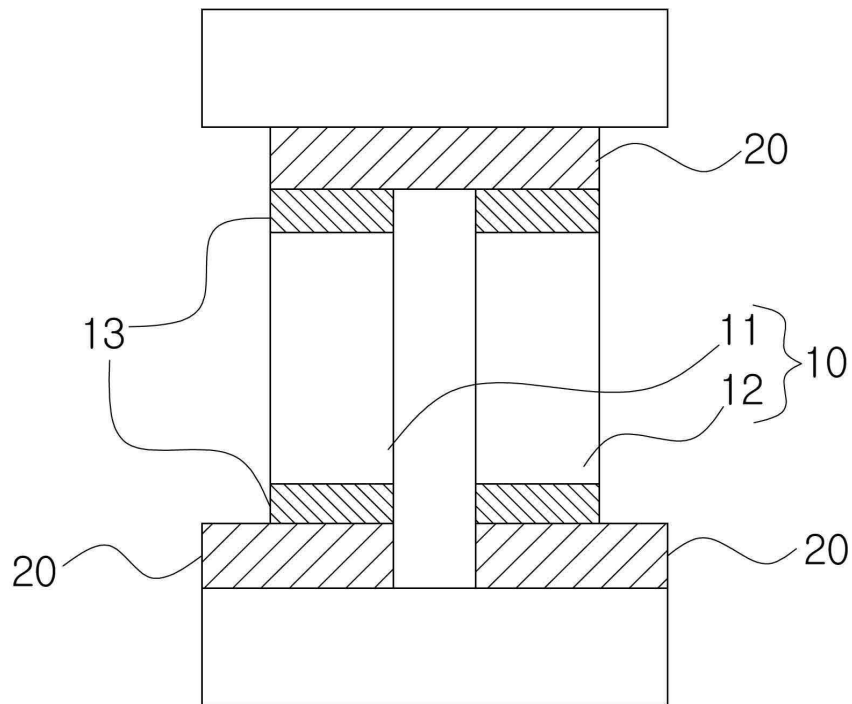
도면17



도면18



도면19



도면20

