

Joining and properties of electrode for CoSb_3 thermoelectric materials prepared by a spark plasma sintering method

K.H. Kim[†], J.S. Park and J.P. Ahn

Business Support Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received December 11, 2009)

(Revised December 28, 2009)

(Accepted January 4, 2010)

Abstract CoSb_3 -based skutterudite compounds are promising candidates as thermoelectric (TE) materials used in intermediate temperature region. In this study, sintering of CoSb_3 powder and joining of CoSb_3 to copper-molybdenum electrode have been simultaneously performed by spark plasma sintering technique. The Ti foil was used for preventing the diffusion of copper into CoSb_3 and the Cu:Mo=3:7 Vol. ratio composition was selected by the consideration of thermal expansion coefficients. The insertion of Ti interlayer between Cu-Mo and CoSb_3 was effective to join CoSb_3 to Cu-Mo by forming an intermediate layer of TiSb_2 at the Ti- CoSb_3 boundary. However, the formation of TiSb and TiCoSb intermediate layers deteriorated the joining properties by the generation of cracks in the interface of intermediate layer/ CoSb_3 and intermediate/intermediate layers.

Key words Thermoelectric, Skutterudite, Spark plasma sintering, Electrode, Joining

방전 플라즈마 소결법을 이용한 CoSb_3 계 열전재료의 전극 접합 및 특성

김경훈[†], 박주석, 안종필

한국세라믹기술원 기업지원본부, 서울, 153-801

(2009년 12월 11일 접수)

(2009년 12월 28일 심사완료)

(2010년 1월 4일 게재확정)

요약 중고온용 열전 소재로 우수한 특성을 나타내는 CoSb_3 계 소재의 열전 소자 제조를 위해 방전플라즈마 소결법을 이용하여 소결 및 Cu-Mo 전극 소재와의 접합을 동시에 실시하였다. CoSb_3 내부로의 Cu 확산을 방지하기 위해 Ti을 중간 층으로 삽입하였으며 열팽창계수의 조절을 위해 Cu:Mo=3:7 부피비 조성을 선택하였다. 삽입된 Ti과 CoSb_3 는 TiSb_2 이차상을 형성하면서 접합이 진행되었지만 접합 온도 및 접합 시간의 증가에 따라 TiSb 및 TiCoSb 등의 상의 형성에 의해 접합 계면에서 균열이 발생되어 접합 특성을 악화시키는 것으로 밝혀졌다.

1. 서론

열전소자는 무소음, 고신뢰성, 환경오염이 없고 정밀한 온도 제어와 응답속도가 빠른 장점을 이용한 전기냉각, 폐열을 이용한 발전 등 차세대 전력소자로써 각광받고 있다. 열전소자는 열전변환 효율과 장치의 설계가 중요한 부분으로 인식되고 있는데, 열전변환효율은 열전변환 소재와 전극 소재에 의해 크게 영향을 받으며 장치의 신뢰성은 장치의 설계에 의하여 크게 영향을 받기 때문에

우수한 특성을 갖는 열전소자를 제조하기 위해서는 열전 소재의 선정과 장치의 설계가 가장 중요하다[1, 2].

열전소자는 저온에서 고온까지 다양한 온도조건에서 사용되어질 수 있는데 특히 중고온 영역(약 600~900 K)의 경우 Pb-Te계 소재에 대한 많은 연구와 검토가 이루어져 왔지만 Pb 사용에 따른 환경적인 문제로 인하여 제약이 따른다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근에 skutterudite 구조를 갖는 CoSb_3 가 매우 주목을 받고 있는데 이는 CoSb_3 가 중고온 영역에서 안정적이면서도 우수한 열전성능을 나타내고 있으며 도핑원소에 따라 n형과 p형의 열전반도체 제조가 동시에 가능하기 때문이다 [3-6]. 따라서 CoSb_3 를 중고온 영역에서 사용되어질 수 있는 열전소자로 활용하기 위해서 외부 전극으로 사용되

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-7870

Fax: +82-2-3282-2490

E-mail: khkim@kicet.re.kr

는 copper(Cu)의 확산을 방지할 수 있는 전극 소재의 개발 및 CoSb₃ 전극 접합은 열전모듈 제작을 위한 중요한 공정으로 부각되고 있다[7-9].

최근 이러한 접합기술과 열전소재 소결에 있어 단 시간에 재료의 합성 또는 소결이 가능한 SPS(Spark Plasma Sintering) 기술이 관심을 받고 있는데 SPS는 압분체에 DC pulse를 인가하여 발생하는 방전 플라즈마를 이용하는 방법으로 빠른 시간에 치밀한 소결체의 제조가 가능하고 결정립의 성장을 용이하게 조절할 수 있는 방법이다[10-12]. 최근 이러한 SPS 방법을 사용하여 중고온용 전극소재로 molybdenum(Mo)을 사용하여 CoSb₃와 접합에 성공한 연구사례가 있었지만 CoSb₃와 전극(Mo) 간의 열팽창계수 차이에 의한 내부 균열이 발생하는 문제가 제기되었다[7]. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 Mo에 Cu를 첨가하여 열팽창계수를 조절하여 전극을 제조하였으며 SPS 방법으로 CoSb₃와의 접합을 실시하여 접합계면의 미세구조 변화와 접합응력시험을 통하여 CoSb₃와 Cu-Mo 전극간의 접합특성에 관하여 연구하고자하였다.

2. 실험방법

Cu-Mo 전극은 Cu powder(99.9 %, Sigma-Aldrich, USA), Mo powder(99.9 %, Sigma-Aldrich, USA)를 1 : 9~5 : 5 부피비 조성비로 에탄올을 용매로 습식 혼합하여 혼합분말을 준비하였다. Cu-Mo 소결체와 CoSb₃ 사이의 중간재로 사용할 titanium(Ti)은 두께 100 μm의 박판(99.99 %, Sigma-Aldrich, USA)을 준비하였다. 실험에 사용된 CoSb₃ 분말은 참고문헌[13]에 따라 유도 가열법으로 용융 후 600°C에서 장시간 열처리하여 CoSb₃ 단일상으로 제조되어서 제공된 분말을 이용하였다.

열전소재와 전극의 접합은 먼저 Cu-Mo 분말의 소결체를 제조한 후 Ti과Cu-Mo 소결체의 접합 공정을 통해 전극을 제조하였으며, 제조된 전극과 CoSb₃ 분말의 소결 접합 공정으로 진행하였으며 SPS 공정을 이용하였다. 상세한 실험 공정을 살펴보면 먼저 준비된 Cu-Mo 혼합분말을 Ø10 mm 흑연 몰드에 장입하고 SPS 방법으로 970°C 10분간 진공분위기에서 50 MPa의 압력으로 소결하여 두께 5 mm의 Cu-Mo 소결체를 제조하고 표면을 경면 연마한 후 세척하였다. 다음으로 Ti과 Cu-Mo 소결체 접합을 위하여 Cu-Mo 소결체를 Ti 박판과 함께 흑연 몰드에 장입하여 900°C 온도에서 10분간 진공 분위기에서 50 MPa의 압력으로 접합 공정을 실시하여 Ti/Cu-Mo 전극을 제조하였다. 다음으로 CoSb₃와 전극의 접합을 위해 제조된 Ti/Cu-Mo 전극을 흑연 몰드에 장입하고 Ti와 CoSb₃ 분말이 접촉하도록 CoSb₃ 분말을 충

진하여 550~600°C의 온도에서 50 MPa의 압력으로 진공분위기에서 CoSb₃의 분말의 소결과 동시에 전극 접합을 실시하여 시편을 제조하였다.

제조된 Cu-Mo 소결체의 밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정하였고, 열팽창계수를 측정하기 위하여 5 × 5 × 25 mm로 시편을 가공하여 dilatometer(ASTM E 228-85)를 사용하여 측정하였다. CoSb₃/Ti/Cu-Mo 간의 접합계면의 변화를 살펴보기 위하여 550°C 진공 분위기에서 1일, 4일간 열처리를 실시하여 계면변화를 분석하였다. 열처리 후의 시편의 접합계면 변화를 관찰 관찰하기 위하여 CoSb₃/Ti/Cu-Mo 시편의 절단면을 경면 연마 후 FE-SEM(JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하여 각 온도, 유지 시간에 따른 미세구조 및 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 분석을 실시하였다. 접합면의 접합강도를 측정하기 위하여 시편을 Ø10 mm, 높이 100 mm로 가공하여 시편의 양단을 에폭시 레진으로 고정된 후 인장강도 시험기(4204, Instron, USA)를 사용하여 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 970°C에서 소결된 Cu-Mo 소결체 시편의 조성비에 따른 소결 밀도와 열팽창계수 측정 결과를 나타낸 것으로 Cu : Mo = 3 : 7 부피비 조성의 경우 $8.50 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 결과를 나타내었는데 이는 Cu-Mo 소결체와 CoSb₃ 사이에 Cu의 확산 방지용 중간층으로 삽입되는 Ti의 열팽창 계수($8.50 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)와 일치되는 값이며 CoSb₃의 열팽창 계수($6.40 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)[7]와도 기존에 사용되던 Fe 및 Ni의 열팽창 계수(Ni: $13.31 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, Fe: $11.81 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)에 비해 가까운 값을 나타내고 있다. 따라서 Cu : Mo = 3 : 7 부피비 조성의 소결체는 CoSb₃와 Ti/Cu-Mo 전극과의 접합에 있어서 소재 간의 열팽창 차이에 의한 접합계면의 결함 발생의 가능성이 낮을 것으로 사료되어 Cu : Mo = 3 : 7 부피비 조성을 선택하였다.

Fig. 1는 Cu : Mo = 3 : 7 부피비 조성의 Cu-Mo 소결체를 이용하여 진공 분위기에서 900°C에서 10분 동안

Table 1
Relative density and thermal expansion coefficient of sintered Cu-Mo electrodes

Composition (Cu : Mo, Vol. ratio)	Relative density (%)	Thermal expansion coefficient (10^{-6}K^{-1})
1 : 9	93	6.59
2 : 8	95	7.65
3 : 7	97	8.50
4 : 6	98	9.87
5 : 5	98	11.21

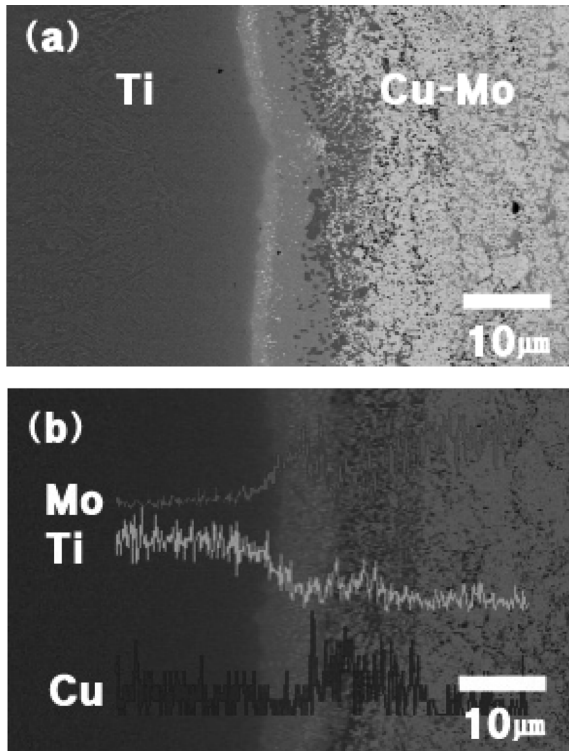


Fig. 1. Microstructure of (a) Ti/Cu-Mo interface and (b)EDS line profile analysis of Ti/Cu-Mo interface joined at 900°C for 10 min.

유지 조건으로 Ti와의 접합을 실시하여 제조된 Ti/Cu-Mo 전극의 Ti와 Cu-Mo 간의 접합계면의 미세구조와 EDS 분석 결과이다. Ti와 Cu-Mo의 계면에서는 어떠한 결합의 발생도 관찰되지 않은 매우 양호한 결합 상태를 나타내고 있으며 EDS 분석 결과를 살펴보면 Ti와 Cu-Mo 사이의 계면에서는 주로 Ti와 Mo 간의 반응에 의해 계면이 형성되며 Cu는 계면에서 거의 발견되지 않음을 보여주고 있다. 따라서 CoSb₃와 Cu-Mo의 접합에 있어서 Ti로 인해 Cu가 CoSb₃ 내부로 확산되는 것을 방지할 수 있으리라 사료된다.

Fig. 2는 550~600°C의 온도 진공 분위기에서 방전플라즈마 소결법을 이용하여 10분간 CoSb₃ 분말의 소결과 동시에 CoSb₃와 Ti/Cu-Mo 전극 접합을 실시하여 제조된 CoSb₃/Ti/Cu-Mo 시편의 접합계면 중 CoSb₃와 Ti와의 계면의 미세구조를 보여주고 있다. CoSb₃와 Ti와의 접합 계면에 새로운 이차상의 생성을 확인 할 수 있었으며 접합온도가 증가함에 따라 이러한 이차상의 생성량이 점차 증가함을 보여주고 있다. 550°C에서 제작된 시편의 경우(Fig. 2(a))에는 이차상의 생성이 매우 미약했으며 Ti와 CoSb₃ 사이의 접합이 이뤄지지 않고 계면 파괴가 발생된 것을 알 수 있다. 580°C에서 제작된 시편의 경우(Fig. 2(b))에는 Ti와 CoSb₃의 계면에서 약 5~10 μm 정도의 반응층이 형성되어 있으며 계면 파괴가 발생되지

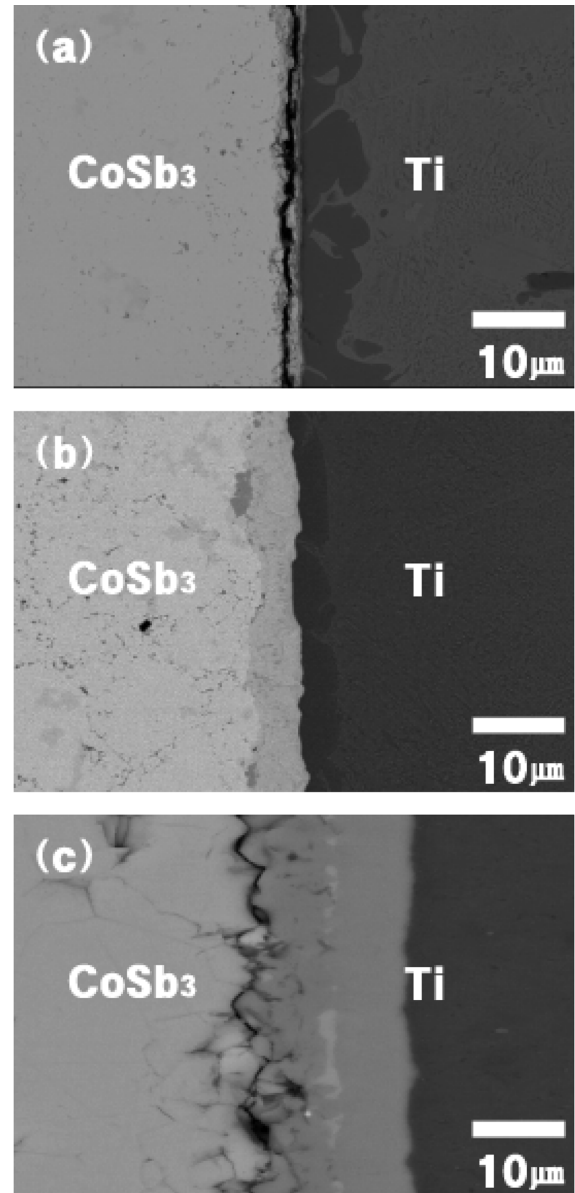


Fig. 2. Back-scattered electron images of CoSb₃/Ti interfaces joined at various temperatures: (a) 550°C, (b) 580°C and (c) 600°C.

않은 것으로 보아 두 물질 간의 접합이 원활히 이뤄진 것을 확인할 수 있다. 하지만 600°C에서 제작된 시편의 경우(Fig. 2(c))에는 Ti와 CoSb₃ 사이의 반응층이 580°C 시편에 비해 2배 이상 넓어지고 CoSb₃와 반응층의 계면에서 불규칙한 형태의 균열이 발생되고 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 두 물질 간의 접합 시 생성되는 이차상은 온도 또는 시간의 증가로 인해 생성량이 지나치게 많아지면서 오히려 접합계면의 결합의 발생 등의 문제가 발생하였다고 사료된다.

Fig. 3은 소결 시간에 따른 CoSb₃/Ti 계면의 이차상의 생성과 변화를 관찰하기 위하여 580°C에서 5~15분 동안 소결 및 접합을 실시하여 제조된 시편의 미세구조이다.

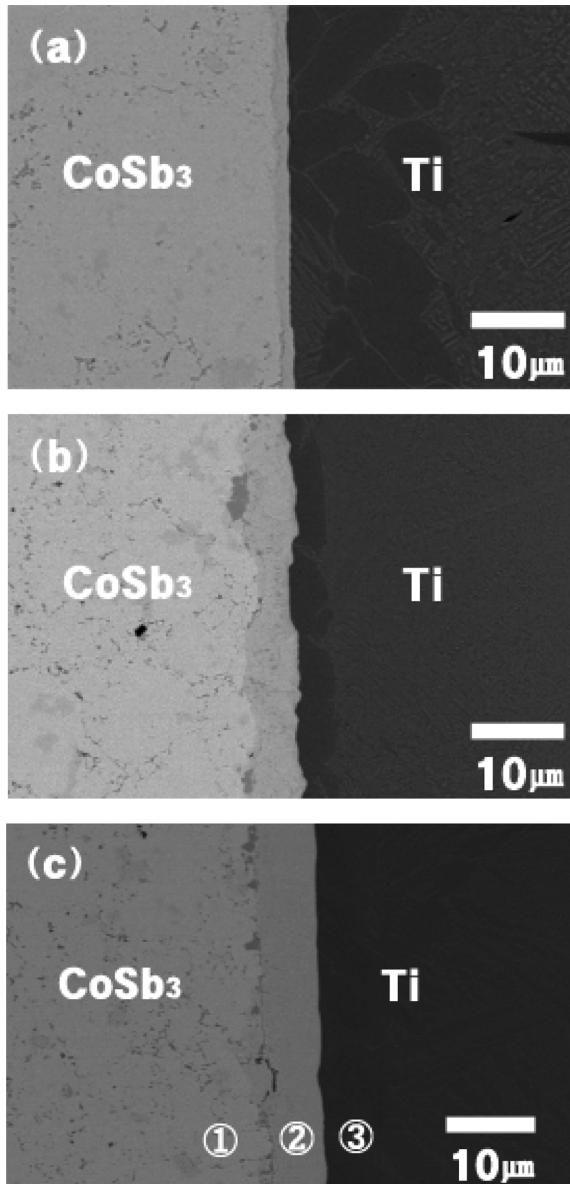


Fig. 3. Back-scattered electron images of CoSb_3/Ti interfaces joined at 580°C for various time: (a) 5 min, (b) 10 min and (c) 15 min.

소결 유지 시간이 10분까지는 Ti 와 CoSb_3 사이의 반응층의 두께가 뚜렷하게 증가하고 있지만 15분 유지 시에는 10분의 경우에 비해 반응층 두께가 미약하게 증가하였으며, 불규칙적이던 CoSb_3 와 반응층의 계면이 직선적으로 형성되었으며, 부분적으로 계면 파괴를 보였다.

CoSb_3/Ti 계면에서의 이차상은 시간과 온도에 크게 영향을 받으며, 또한 소결 온도, 시간의 증가에 따라 TiSb , TiSb_2 , TiCoSb 와 같은 이차상의 생성이 이루어질 수 있고 전극과 CoSb_3/Ti 사이의 분리는 주로 CoSb_3 와 이차상 사이에서 일어나는 것으로 보고되었다[9]. 본 연구에서도 Fig. 2와 3의 결과를 종합해볼 때 Ti 와 CoSb_3 와의 접합은 두 상간의 이차상이 형성됨에 따라 접합이 이뤄

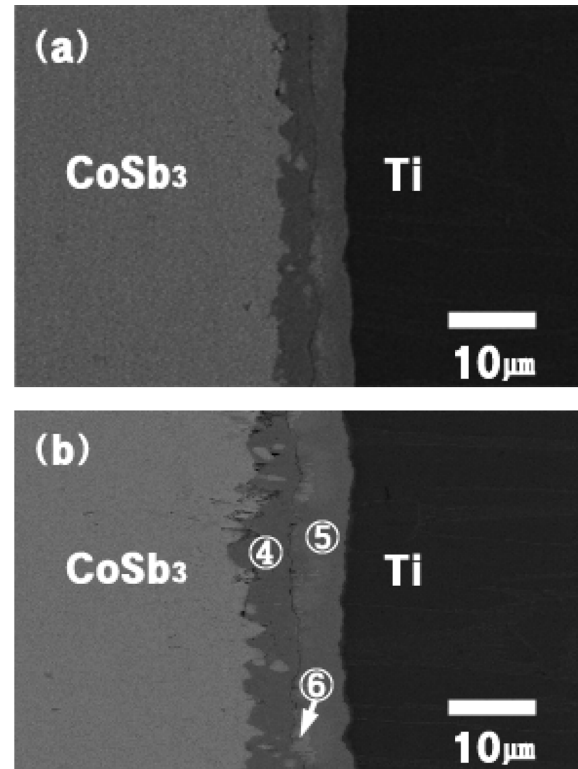


Fig. 4. Back-scattered electron images of CoSb_3/Ti interfaces after heat-treatment at 580°C for (a) 1 day and (b) 4 days.

지고 있지만 기존에 보고된 바와 같이 온도 및 시간이 증가함에 따라 Ti 와 CoSb_3 사이의 이차상의 생성이 증가하였으며 CoSb_3 와 이차상 계면에서 균열이 주로 발생됨을 알 수 있다.

장시간 고온에 노출될 경우의 접합 상태를 관찰하기 위해 580°C 에서 10분 동안 접합하여 제조한 시편을 진공 분위기 580°C 에서 각각 1일, 4일 동안 열처리를 실시한 시편의 CoSb_3 와 Ti 와의 계면 미세구조를 Fig. 4에 나타내었다. 열처리 시간의 증가에 의해 이차상이 증가됨을 확인할 수 있으며 1일 동안 열처리된 시편의 경우(Fig. 4(a))에 생성된 이차상 내부에 미세균열의 발생을 확인할 수 있다. 또한 4일 동안 열처리된 시편의 경우(Fig. 4(b))에는 이차상 내부에서 미세균열 뿐만 아니라 이차상과 CoSb_3 계면에서도 미세균열이 발생함을 보였다. 이러한 결과를 고찰해 볼 때 과도하게 발생된 이차상은 CoSb_3 와 전극 간의 접합에서 악영향을 미칠 수 있으리라 사료된다.

Table 2는 Fig. 3의 (c)와 Fig. 4의 (b)에서 표시된 ①~⑥ 영역의 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3(c)의 ②번 영역의 분석 결과를 고려해보면 Ti 와 CoSb_3 의 접합 초기에 생성되는 상은 TiSb_2 상임을 알 수 있으며 Fig. 4(b)는 열처리 시간이 증가함에 따라 Ti , Co 및 Sb 상호간의 확산이 진행됨에 따라 TiSb_2 상 이외에 TiSb

Table 2
EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) analysis results of the marked areas in Fig. 3(c) and Fig. 4(b)

Element (At.%)	Position	Fig. 3(c)			Fig. 4(b)		
		①	②	③	④	⑤	⑥
Ti	-	32	100	32	33	49	
Co	24	-	-	-	32	-	
Sb	76	68	-	68	35	51	
Total		100	100	100	100	100	

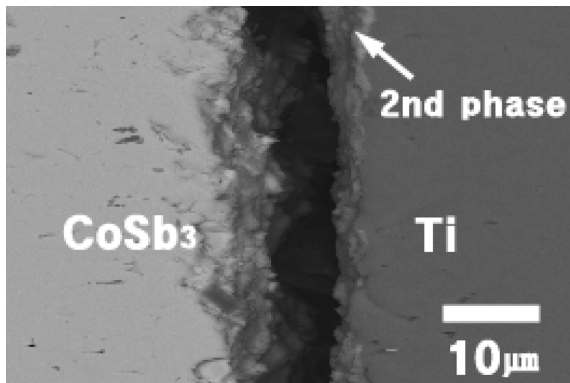


Fig. 5. Back-scattered electron images of CoSb₃/Ti interface after a tensile strength test.

및 TiCoSb 상이 형성되었음을 알 수 있다.

CoSb₃와 Ti/Cu-Mo 전극 간의 접합 강도는 미세구조 분석 결과 접합 상태가 가장 우수하다고 판단되는 580°C에서 10분 동안 접합된 시편을 이용하여 측정된 결과 2 MPa의 인장 강도를 보였다. 인장 강도 측정 후 시편의 파괴면은 Fig. 5에 나타내었다. 파괴된 Ti의 끝부분에 이차상이 발견되는 것으로 보아 시편의 파괴는 주로 CoSb₃와 이차상 사이의 계면에서 일어남을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

방전플라즈마 소결법을 이용하여 중고온용 열전재료로 매우 우수한 특성을 지닌 CoSb₃계 소재용 전극으로 활용할 수 있는 Cu-Mo계 전극의 제조와 CoSb₃와 전극 간의 소결 및 접합을 동시에 수행하였다. CoSb₃와 Cu-Mo 소재 사이에 삽입된 Ti는 CoSb₃ 내로 Cu의 확산을 방지할 수 있었으며 Cu:Mo의 조성비 조절을 통해 열 팽창 계수를 조절함으로써 CoSb₃/Ti/Cu-Mo 간의 접합 특성을 향상시킬 수 있었다.

접합 온도 및 시간의 증가에 따라 Ti와 CoSb₃ 간의 계면에서 TiSb₂, TiSb 및 TiCoSb 등의 이차상을 생성을

확인할 수 있었으며 온도와 시간에 비례하여 점차 증가함을 알 수 있었다. 접합 초기에 TiSb₂ 상의 생성으로 CoSb₃와 Ti 간의 접합이 이뤄지지만 과량의 이차상의 생성은 오히려 CoSb₃와 이차상의 계면과 이차상 사이의 계면에서 균열이 발생하는 등 접합 특성을 저하시키는 요인으로 작용하였다. 본 연구에서 방전 플라즈마 소결법을 적용하여 CoSb₃와 Ti/Cu-Mo 전극의 접합을 수행할 경우 580°C에서 10분 동안 유지 조건이 가장 적절한 공정 조건이었다.

참 고 문 헌

- [1] D.M. Rowe, "Thermoelectrics, an environmentally friendly source of electrical power", *Renew. Energ.* 16 (1999) 1251.
- [2] F.J. Disa, "Thermoelectric cooling and power generation", *Science* 285 (1999) 703.
- [3] B.C. Sales, D. Mandrus and R.K. Williams, "Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials", *Science* 272 (1999) 1325.
- [4] G.S. Nolas, J.L. Cohn and G.A. Slack, "Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites", *Phys. Rev. B* 58 (1998) 164.
- [5] X.F. Tang, L.M. Zhang, R.Z. Yuan, L.D. Chen, T. Goto, T. Hirai, W. Chen and C. Uher, "High temperature thermoelectric properties of n-type Ba₃Ni_xCO_{4-x}Sb₁₂", *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3343.
- [6] M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, M. Dehmas, C. Stiewe and E. Muller, "High temperature transport properties of partially filled Ca_xCO₄Sb₁₂ skutterudites", *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 4852.
- [7] J. Fan, L. Chen, S. Bao and X. Shi, "Joining of Mo to CoSb₃ by spark plasma sintering by inserting a Ti interlayer", *Mater. Lett.* 58 (2004) 3876.
- [8] S.J. Lee and S.K. Wu, "Infrared joining strength and interfacial microstructures of Ti-48Al-2Nb-2Cr intermetallics using Ti-15Cu-15Ni foil", *Intermetallics* 7 (1999) 11.
- [9] Z. Degang, L. Xiaoya, H. Lin, J. Wan and L. Chen, "High temperature reliability evaluation of CoSb₃/electrode thermoelectric joints", *Intermetallics* 17 (2009) 136.
- [10] M. Tokita, "Trends in advanced SPS (spark plasma sintering) systems and technology", *J. Soc. Powder Tech. Jpn.* 30 (1993) 790.
- [11] M. Omori, "Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma sintering (SPS)", *Mater. Sci. Eng. A* 287 (2000) 183.
- [12] K.H. Kim and K.B. Shim, "The effect of lanthanum on the fabrication of ZrB₂-ZrC composites by spark plasma sintering", *Mater. Charac.* 50 (2003) 31.
- [13] M.J. Kim, H.M. Choi, S.C. Ur and I.H. Kim, "Thermoelectric properties of Co_{1-x}Ni_xSb₃ prepared by encapsulated induction melting", *Kor. J. Mater. Res.* 16 (2006) 377.