Joining Properties of CoSb₃/Al/Ti/CuMo by Spark Plasma Sintering Process

Min Suk Kim^{***}, Jong Pil Ahn*, Kyoung Hun Kim^{*†}, Kyung Ja Kim*, Joo Seok Park*,
Won Seon Seo*, and Hyung Sun Kim^{**}

*Business Cooperation Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

**School of Materials Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received October 6, 2014; Revised November 20, 2014; Accepted November 21, 2014)

방전플라즈마 소결 공정을 이용한 CoSb₃/Al/Ti/CuMo 접합 특성

김민숙^{***} · 안종필* · 김경훈^{*†} · 김경자* · 박주석* · 서원선* · 김형순^{**}

*한국세라믹기술원 기업협력센터

**인하대학교 신소재공학과

(2014년 10월 6일 접수 ; 2014년 11월 20일 수정 ; 2014년 11월 21일 채택)

ABSTRACT

CoSb₃-based skutterudite compounds are candidate materials for thermoelectric power generation in the mid-temperature range (600 - 900 K) because their thermoelectric properties can be enhanced by doping and filling. The joining property of thermoelectric module electrodes containing thermoelectric materials is of great importance because it can dominate the efficiency of the thermoelectric module. This study examined the properties of CoSb₃/Al/Ti/CuMo joined by the spark plasma sintering technique. Titanium thin foil was used to prevent the diffusion of copper into CoSb₃ and Aluminum thin foil was used to improve the adhesion between CoSb₃ and Ti. The insertion of an Aluminum interlayer between the Ti and CoSb₃ was effective for joining CoSb₃ to Ti by forming an intermediate layer at the Al-CoSb₃ boundary without any micro cracks. Specifically, the adhesion strength of the Ti/Al/CoSb₃ joining interface showed a remarkable improvement compared with our previous results, without deterioration of electrical property in the interface.

Key words : CoSb₃, Thermoelectric, Spark plasma sintering

1. 서 론

열전 재료는 저온에서 고온에 이르기까지 다양한 온도 조건에서 사용될 수 있고 소음이 없고 환경 오염물질의 배출이 없으며 정밀한 온도 제어가 가능하고 응답속도가 빠르기 때문에 열전냉각 분야, 폐열 등을 이용한 열전 발전 등 차세대 에너지 소재로 주목 받고 있다. 최근에 이르러 이러한 열전 재료의 실용화를 위해 소재의 열전변환 효율과 더불어 열전 소자의 설계가 매우 중요한 부분으로 인식되고 있는데, 열전변환 효율은 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 매우 중요하다 할 수 있다.^{1,2)}

중고온 온도 영역(약 600 ~ 900 K)의 경우에는 자동차의

배기 폐열 회수 등 실용적인 측면에서 매우 관심이 높은 분야로 지금까지는 주로 이 온도 영역에서 우수한 특성을 나타내는 Pb-Te계 열전 소재에 대한 연구가 이루어져 왔지만 Pb 사용에 따른 환경적인 문제로 인하여 향후 사용상의 제약이 따를 것으로 예상된다.^{3,4)} 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근에 Skutterudite 구조를 갖는 CoSb₃가 매우 주목을 받고 있는데 이는 CoSb₃가 중고온 영역에서 안정적이면서도 매우 우수한 열전 성능을 나타내고 있으며 도핑 원소에 따라 n형과 p형의 열전반도체 제조가 동시에 가능하기 때문이다.⁵⁻⁸⁾

실용적으로 적용이 가능한 열전 발전 소자를 개발하기 위해서는 우수한 특성을 지닌 열전 소재의 개발뿐만 아니라 열전 소재를 이용하여 열전 발전 소자를 제조하는 공정의 개발과 더불어 소자를 구성하는 각 소재의 구성과 이종 소재간의 접합 기술을 확보하는 것이 매우 중요하다.⁹⁻¹¹⁾ 특히 n형과 p형 열전 소재를 연결시키는 전극 소재의 선택과 열전 소재와 전극 간의 접합이 열전 소자의 특성을 좌우하는 핵심 기술로 알려져 있다. 따라서 CoSb₃를 중고온 영역에서 사용되어질 수 있는 열전소자

[†]Corresponding author : Hyung Sun Kim

E-mail : khkim@kicet.ac.kr

Tel : +82-2-3282-7870 Fax : +82-2-3282-2490

로 활용하기 위해서 전극 소재의 개발 및 CoSb_3 와 전극과의 접합은 열전모듈 제작을 위한 중요한 공정으로 부각되고 있다.⁹⁻¹¹⁾

최근 소결 및 소결 접합에서 매우 우수한 특성을 나타내는 방전플라즈마 소결법을 적용한 CoSb_3 의 열전 소자 제조에 관한 연구들이 보고되고 있는데, 중고온형 전극(CuMo)과 CoSb_3 사이에 Ti를 Cu의 확산 방지층으로 활용하여 접합에 성공한 연구보고가 있었지만 Ti과 Sb에 의해 생성되는 화합물인 TiSb 와 접합계면에서 생성되는 미세 균열에 의하여 접합강도의 감소 및 열전성능이 저하될 수 있다.^{9,11,12)} 이에 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하고자 Al을 Ti와 CoSb_3 사이에 삽입하여 CoSb_3 열전 소자를 제조하였으며 CoSb_3 -Al-Ti 계면의 미세구조 변화와 접합응력시험 및 전기 전도도 특성 측정을 통하여 접합특성에 관하여 연구하고자 하였다.

2. 실험 방법

Cu-Mo 전극은 Cu 분말(99.9%, Sigma-Aldrich, USA), Mo 분말(99.9%, Sigma-Aldrich, USA)를 3 : 7 ~ 5 : 5 부피비 조성비로 하여 방전플라즈마 소결법으로 980°C 에서 10분간 진공분위기에서 50 MPa의 압력으로 소결하여 두께 5 mm의 Cu-Mo 소결체를 제조하고 표면을 경면 연마하여 준비하였다. Cu-Mo 소결체와 CoSb_3 사이의 중간재로 사용할 Ti와 Al은 각각 두께 120 μm 와 100 μm 의 박판(99.99%, Sigma-Aldrich, USA)을 준비하였다. 실험에 사용된 CoSb_3 분말은 참고문헌¹³에 따라 유도 가열법으로 용융 후 600°C 에서 장시간 열처리하여 CoSb_3 단일상으로 제조되어 제공된 분말을 이용하였다.

열전 소자의 제조 공정은 먼저 준비된 Cu-Mo 소결체와 Ti 박판을 방전플라즈마 소결로에서 900°C 온도에서 10분간 진공 분위기에서 50 MPa의 압력으로 접합 공정을 실시하여 Ti가 접합된 Cu-Mo 전극을 준비하였으며, CoSb_3 분말을 방전플라즈마 소결로에서 580°C 10분간 진공분위기 하에서 소결하여 소결체를 준비하였다. 다음으로 준비된 전극과 CoSb_3 소결체의 접합을 위하여 준비된 Al 박판을 사이에 삽입하여 사용하여 방전플라즈마 소결로를 이용하여 $500 \sim 580^\circ\text{C}$ 온도에서 10분간 진공분위기 하에서 접합을 실시하였다.

제조된 Cu-Mo 전극과 CoSb_3 의 밀도는 Archimedes법을

이용하여 측정하였고, 열팽창계수를 측정하기 위하여 $5 \times 5 \times 25 \text{ mm}$ 로 시편을 가공하여 dilatometer (ASTM E 228-85)를 사용하여 측정하였다. 접합계면은 FE-SEM (JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하여 미세구조 및 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 분석을 분석하였다. 접합면의 강도는 시편을 $3 \times 3 \times 15 \text{ mm}$ 로 가공하여 시편의 양단을 에폭시 레진으로 고정된 후 인장강도 시험기(4204, Instron, USA)를 사용하여 상온에서 KSL 1599 규격에 의거하여 인장 강도를 측정하였다. 접합 계면의 전기전도도는 4단자 전기전도도 측정 장치(RZ2001I, Ozawa science, Japan)를 이용하여 4단자법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 방전 플라즈마 소결 중에 온도에 따른 가압축의 변위를 측정하여 나타낸 결과로 이를 통하여 소결 중에 발행하는 CoSb_3 분말의 치밀화 거동을 분석할 수 있다. CoSb_3 분말은 약 530°C 온도 부근에서 소결 수축이 급속히 정지되는 것을 확인 할 수 있으며 소결 온도인 580°C 에 도달하였을 때 완전히 소결 수축이 중지되는 것으로 보아 치밀화가 완료되었음을 알 수 있다. 이때 제조된 시편의 소결밀도는 7.62 g/cm^3 로 CoSb_3 의 이론밀도(7.65 g/cm^3)에 근접한 값을 나타내었다.

Table 1은 580°C 에서 소결된 CoSb_3 소결체와 980°C 에서 소결된 Cu-Mo 소결체 시편의 조성비에 따른 소결 밀

Fig. 1. Densification behavior of CoSb_3 powder during spark plasma sintering process.

Table 1. Relative Density and Thermal Expansion Coefficient of Sintered CoSb_3 and Cu-Mo Electrodes

Material	Composition (Cu : Mo, Vol ratio)	Relative density (%)	Thermal expansion coefficient (10^{-6} K^{-1})
Cu-Mo	3 : 7	99	8.43
	4 : 6	99	9.82
	5 : 5	99	11.37
CoSb_3	-	99	11.54

Fig. 2. Microstructure of Ti/Cu-Mo interface joined at 900°C.

도와 열팽창계수 측정 결과를 나타낸 것으로 Cu : Mo = 5 : 5 vol% 조성의 경우가 $11.21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 결과를 나타내었는데 이는 소결된 CoSb₃의 열팽창계수와 근사한 값으로 Cu : Mo = 5 : 5 vol% 조성의 전극이 재료간의 열팽창차이에 의한 결함을 최소화 할 수 있을 것으로 예상된다.

Fig. 2는 Cu : Mo = 5 : 5 부피비 조성의 Cu-Mo 소결체를 이용하여 진공 분위기에서 900°C에서 10분 동안 유지 조건으로 Ti와의 접합을 실시하여 제조된 Ti/Cu-Mo 전극의 Ti와 Cu-Mo 간의 접합계면의 미세구조와 EDS 분석 결과이다. Ti와 Cu-Mo의 계면에서는 어떠한 결함의 발생도 관찰되지 않은 매우 양호한 접합 상태를 나타내고 있으며

Table 2. EDS Analysis Results of the Marked Areas in Fig. 2.

Element(At%)	Position		
	①	②	③
Ti	100	54	0
Cu	0	32	46
Mo	0	14	64
Total	100	100	100

EDS 분석 결과를 살펴보면 Ti와 Cu-Mo 사이의 계면에서는 Ti와 Cu 및 Mo 간의 반응에 의해 계면이 형성되지만 공정 온도인 900°C에서 반응층의 두께는 약 10 μm로 제한적이며 계면에서 가까운 Ti 쪽(Fig. 2①)에서도 Cu가 검출되지 않음을 보여주고 있다. 따라서 CoSb₃와 Cu-Mo의 접합에 있어서 공정 온도인 500 ~ 580°C의 영역에서는 Ti이 Cu가 CoSb₃ 내부로 확산되는 것을 충분히 방지할 수 있으리라 사료된다.

Fig. 3는 방전플라즈마 소결법으로 580°C에서 10분간 소결된 CoSb₃와 CuMo/Ti 전극의 접합을 위해 Al을 중간재로 삽입하여 방전플라즈마 소결로에서 500 ~ 580°C의 온도에서 10분간 접합하여 제조된 CoSb₃/Al/Ti/CuMo 시편의 Al/Ti 계면의 미세구조를 보여주고 있다. Al과 Ti의 계면에서는 500°C의 온도에서부터 반응층이 형성되기 시작하며 580°C에 이르러서는 4 ~ 5 μm 정도의 두께를 나타냄을 확인할 수 있다. 하지만 Al/Ti 계면에서는 미세 균열 등의 결함이 발견되지 않는 우수한 접합 상태를 보여주고 있다.

Fig. 4는 CoSb₃/Al/Ti/CuMo 시편의 CoSb₃/Al 계면의 미

Fig. 3. Back-scattered electron images of Al/Ti interfaces joined at various temperatures : (a)500°C, (b)550°C, and (c)580°C.

Fig. 4. Back-scattered electron images of CoSb₃/Al interfaces joined at various temperatures : (a)500°C, (b)550°C, and (c)580°C.

Table 3. EDS Analysis Results of the Marked Areas in Fig. 4(c)

Element(At%) \ Position	①	②	③
Al	0	57.2	100
Co	24.6	9.2	0
Sb	75.4	33.6	0
Total	100	100	100

세구조를 보여주고 있으며 Table 3은 EDS를 이용한 계면에서 성분 분석 결과를 나타내고 있다. 500°C에서 접합된 시편의 경우 CoSb₃와 Al 계면에서 반응층의 형성이 관찰되지 않고 있지만 550°C에서 접합된 시편에서는 Al-Co-Sb로 이뤄진 반응층 형성이 관찰되기 시작하며 접합 온도가 상승함에 따라 반응층의 두께가 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 하지만 Ti만 단독으로 사용된 경우와는 달리 반응층의 형성과 두께의 증가에도 불구하고 계면에

Fig. 5. Adhesion strength of CoSb₃/Al/Ti/CuMo joint with joining temperatures. **Fig. 6.** Back-scattered electron image of interfacial failure at CoSb₃/Al/Ti/CuMo joint.

서 미세 균열이 발견되지 않고 매우 양호한 접합 상태를 나타내고 있다.¹²⁾

Fig. 5은 접합온도에 따른 CoSb₃/Al/Ti/CuMo 접합 시편의 부착강도를 측정한 결과로 접합온도에 따른 부착 강도는 약 4.7~4.9 MPa로 대동소이한 값을 나타내었다. 따라서 접합온도에 따라 발생된 CoSb₃/Al/Ti/CuMo 시편에서의 반응층들이 접합력에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 하지만 이러한 부착 강도 결과는 이전 연구에서 보고되었던 Ti 단독으로 삽입하여 접합한 결과¹²⁾와 비교하여 2배 이상의 접합강도 향상을 가져온 우수한 결과이다.

Fig. 6은 580°C에서 접합하여 제조된 CoSb₃/Al/Ti/CuMo 시편의 접합강도 시험 후 계면에서의 파괴 양상을 나타내고 있다. 시편의 파괴는 CoSb₃/Al 계면에서만 파괴가 진행되었으며 CoSb₃와 Al 사이에 생성된 반응층에서 주로 파괴가 진행되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 7는 Fig. 8에서 나타내는 것처럼 CoSb₃ 사이에 Al/Ti/Al을 삽입하여 580°C에서 접합한 후 시편을 준비하여 시편 좌측에서부터 ①~④까지 측정 위치를 변화시키면서 4단자법을 이용하여 거리에 따른 저항을 나타낸 것으로, 시편의 전기저항은 거리가 증가함에 선형적으로 비례하여 증가하고 있다. 이러한 결과는 Cu의 확산 방지를 위

Fig. 7 The variation of resistance of CoSb₃/Al/Ti/Al/CoSb₃ specimen with distance. **Fig. 8.** The optical microscope image of the specimen for measuring electrical resistance.

해 삽입된 Ti와 접합력 향상을 위해 삽입된 Al에 의해 형성되는 여러 반응층들이 CoSb₃의 열전 소자 제조 시에 계면에서 전기저항을 증가시키지 않기 때문에 열전 소자의 성능을 저하시키지 않을 것으로 사료된다.

4. 결 론

중고온 영역에서 활용될 수 있는 CoSb₃ 열전 소재의 열전 소자를 제조하기 위해 CoSb₃와 Cu-Mo계 전극 소재와의 접합을 Ti와 Al을 중간재로 사용하여 방전플라즈마 소결로를 활용하여 수행하였다. 확산 방지막으로 삽입된 Ti는 Cu의 확산의 방지를 확인할 수 있었으며, Ti와 CoSb₃의 접합력 증대를 위해 삽입된 Al은 접합 온도가 상승함에 따라 Al-Co-Sb계의 반응층을 형성하지만 이에 따른 접합력의 영향은 미미한 것으로 관찰되었으며, CoSb₃/Al/Ti 계면에서의 파괴 거동을 관찰한 결과 파괴는 주로 CoSb₃와 Al에 의해 형성된 반응층에서 진행됨을 알 수 있었다. Al의 중간재 사용은 Ti 단독으로 사용하였을 경우보다 2배 이상의 부착강도 향상을 가져왔으며 또한 삽입된 Al 및 Ti에 의해 접합 공정 중에 형성되는 반응층들은 CoSb₃ 열전 소자의 전기저항을 증가시키지 않기 때문에 CoSb₃계 열전 소자의 제조에 매우 유용할 것으로 사료된다.

REFERENCES

1. D. M. Rowe, "Thermoelectrics, an Environmentally Friendly Source of Electrical Power," *Renew. Energ.*, **16** [1-4] 1251-56 (1999).
2. F. J. Disa, "Thermoelectric Cooling and Power Generation," *Science*, **285** [5428] 703-06 (1999).
3. Y. Shinohara, Y. Imai, and Y. Isoda, "Thermoelectric Properties of Segmented Pb-Te Systems with Graded Carrier Concentrations," pp. 386-89, *Proc. ICT '97*, 1997.
4. S. Gorsse, P. Bellanger, and Y. Brechet, "Nanostructuration via Solid State Transformation as a Strategy for Improving the Thermoelectric Efficiency of PbTe Alloys," *Acta Mater.*, **59** [19] 7425-437 (2011).
5. B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, "Filled Skutterudite Antimonides : A New Class of Thermoelectric Materials," *Science*, **272** [5266] 1325-28 (1996).
6. 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** [1] 164-70 (1998).
7. 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 Ba_yNi_xCo_{4-x}Sb₁₂," *J. Mater. Res.*, **16** [12] 3343-46 (2001).
8. 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** [9] 4852-55 (2004).
9. 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** [30] 3876-878 (2004).
10. 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** [1] 11-21 (1999).
11. Z. Degang, L. Xiaoya, H. Lin, J. Wan, and L. Chen, "High Temperature Reliability Evaluation of CoSb₃ / Electrode Thermoelectric Joints," *Intermetallics*, **17** [3] 136-41 (2009).
12. K. H. Kim, J. S. Park, and J. P. Ahn, "Joining and Properties of Electrode for CoSb₃ Thermoelectric Materials Prepared by a Spark Plasma Sintering Method," *J. Kor. Cryst. Grow. Cryst. Tech.*, **20** [1] 30-34 (2010).
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** [6] 377-81 (2006).