

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 3월 1일 (01.03.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/038477 A1

(51) 국제특허분류:

H01L 35/14 (2006.01) *H01L 35/32* (2006.01)
H01L 35/16 (2006.01) *H01L 35/02* (2006.01)
H01L 35/18 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/009073

(22) 국제출원일: 2017년 8월 21일 (21.08.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0106189 2016년 8월 22일 (22.08.2016) KR

(71) 출원인: 엘지전자 주식회사 (LG ELECTRONICS INC.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR). 경희대학교 산학협력단 (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) [KR/KR]; 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, Gyeonggi-do (KR).

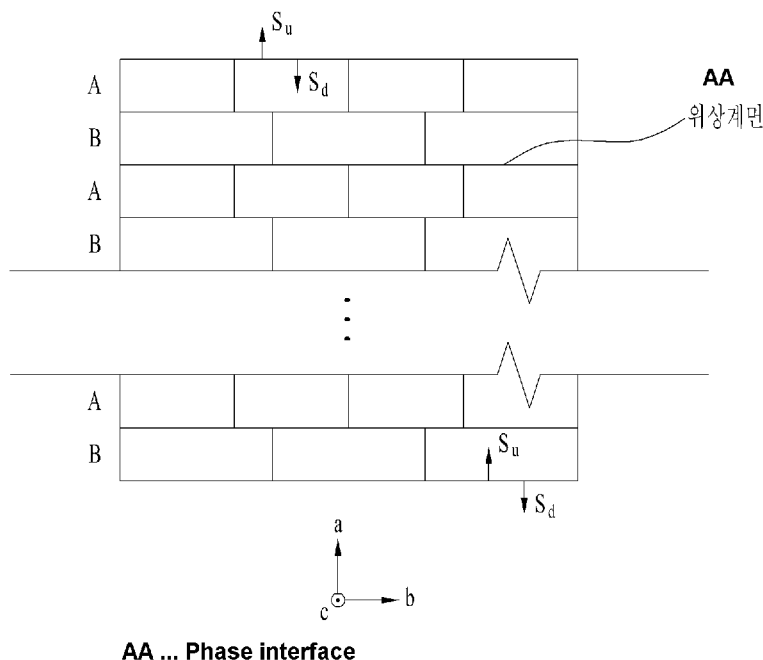
(72) 발명자: 류병길 (RYU, Byunggil); 06772 서울시 서초구 양재대로11길 19 LG전자 특허센터, Seoul (KR). 이종수 (RHYEE, Jongsoo); 18379 경기도 화성시 영통로50번길 14 206-904, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 김용인 등 (KIM, Yong In et al.); 05556 서울시 송파구 올림픽로 82, 7층 KBK특허법률사무소, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: SUPERLATTICE THERMOELECTRIC MATERIAL AND THERMOELECTRIC DEVICE USING SAME

(54) 발명의 명칭: 초격자 열전소재 및 이를 이용한 열전소자



(57) Abstract: The present invention relates to a phosphor and, more particularly, to a yellow light-emitting phosphor and a light-emitting device using the same. The yellow light-emitting phosphor of the present invention comprises: a first phosphor including at least one of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ and $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$; and a second phosphor which is mixed with the first phosphor to form a mixture, includes $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, and is excited by near ultraviolet or blue light to emit light having a peak wavelength in the range of 550 to 590 nm, wherein the mixture of the first phosphor and the second phosphor may be excited by the near ultraviolet or blue light, and emit yellow light.



WO 2018/038477 A1



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 형광체에 관한 것으로 특히, 황색 발광 형광체 및 이를 이용한 발광 장치에 관한 것이다. 이러한 본 발명은, 황색 발광 형광체에 있어서, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 및 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제1 형광체; 및 상기 제1 형광체와 혼합되어 혼합물을 이루며, $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 을 포함하고, 근 자외선 또는 청색 광에 의하여 여기되어 피크 파장이 550 내지 590 nm 대역에 위치하는 광을 발광하는 제2 형광체를 포함하여 구성되고, 상기 제1 형광체 및 제2 형광체의 혼합물은, 상기 근 자외선 또는 청색 광에 의하여 여기되어 황색 광을 발광할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 초격자 열전소재 및 이를 이용한 열전소자 기술분야

- [1] 본 발명은 열전소재에 관한 것으로 특히, 초격자 열전소재 및 이를 이용한 열전소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 열전 현상(thermoelectric effect)은 열과 전기 사이의 가역적이고, 직접적인 에너지 변환을 의미한다. 열전현상은 재료 내부의 전하 운반자(charge carrier), 즉 전자와 정공의 이동에 의해 발생하는 현상이다.
- [3] 일반적으로 열전소재는 펠티어 효과(Peltier effect) 및 제벡효과(Seebeck effect)를 이용하여 능동냉각 및 폐열발전 등에 응용할 수 있는 재료이다.
- [4] 펠티어 효과는 외부에서 직류(DC) 전압을 가해주었을 때 p형 재료의 정공과 n형 재료의 전자가 이동함으로써 재료 양단에 발열과 흡열을 일으키는 현상이다. 제벡 효과는 외부 열원에서 열을 공급받을 때 전자와 정공이 이동하면서 재료에 전류의 흐름이 생겨 발전(發電)을 일으키는 현상을 말한다.
- [5] 이와 같은 열전재료를 이용한 능동냉각은 소자의 열적 안정성을 개선시킬 수 있고 진동과 소음이 없으며 별도의 응축기와 냉매를 사용하지 않아 부피가 작고 환경 친화적인 방법으로서 인식되고 있다.
- [6] 이와 같은 열전재료를 이용한 능동냉각의 응용분야로서는 무냉매 냉장고, 에어컨, 각종 마이크로 냉각 시스템 등에 사용할 수 있으며, 특히, 각종 메모리 소자에 열전소자를 부착시키면 기존의 냉각방식에 비해 부피는 줄이면서 소자를 균일하고 안정한 온도로 유지시킬 수 있으므로 소자의 성능을 개선할 수 있다.
- [7] 한편 제벡효과(Seebeck effect)를 이용하여 열전재료를 열전발전에 활용하면 폐열(waste heat)을 에너지 원으로 활용할 수 있어서 자동차 엔진 및 배기장치, 쓰레기 소각장, 제철소 폐열, 인체 열을 이용한 인체 내 의료기기의 전원 등 에너지의 효율을 높이거나 폐열을 수거하여 사용하는 다양한 분야에 응용할 수 있다.
- [8] 이러한 열전소재의 성능 향상을 위하여 열전도도의 저감 뿐만 아니라 $S^2\sigma$ 로 정의되는 파워팩터(power factor)도 높아야 하는데, 실제로 파워팩터의 증대에 대한 연구는 많이 진행되지 못한 상황이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 고효율의 열전성능을 가지는 열전소재를 제공하는 데 있다.
- [10] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 이러한 열전소재를 이용하는

고효율의 열전소자를 제공하는 데 있다.

- [11] 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 기술적 과제를 이루기 위한 제1관점으로서, 본 발명은, 황색 발광 형광체에 있어서, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 및 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제1형광체; 및 상기 제1형광체와 혼합되어 혼합물을 이루며, $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 을 포함하고, 근 자외선 또는 청색 광에 의하여 여기되어 피크 파장이 550 내지 590 nm 대역에 위치하는 광을 발광하는 제2형광체를 포함하여 구성되고, 상기 제1형광체 및 제2형상기 기술적 과제를 이루기 위한 제1관점에 있어서, 본 발명은, 하기 화학식 1의 구성을 가지고,
- [13] <화학식 1> $(\text{AX})_n(\text{D}_2\text{X}'_3)_m$
- [14] 상기 화학식 1 중,
- [15] A는 Ge, Sn 및 Pb 중 적어도 어느 하나이고, X는 칼코겐 화합물로서 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나이며, D는 Bi 및 Sb 중 적어도 어느 하나이고, n과 m은 각각 1 내지 100 사이의 정수이며, A 또는 X의 적어도 일부는 도펀트로 치환되는 것을 특징으로 한다.
- [16] 여기서, 화학식 1 중, 상기 A는 Sn일 수 있다.
- [17] 여기서, 화학식 1 중, 상기 Sn의 중량비는 D 물질 대비 3 내지 5%일 수 있다.
- [18] 여기서, 상기 도펀트는, A에 치환되는 p형 도펀트 또는 X에 치환되는 n형 도펀트를 포함할 수 있다.
- [19] 이때, 상기 p형 도펀트는, Ga, In, Zn, Cu, Ag 및 Sn 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [20] 또한, 상기 n형 도펀트는, Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [21] 이때, 상기 p형 도펀트 및 n형 도펀트 중 적어도 어느 하나는 상기 AX 물질과 $\text{D}_2\text{X}'_3$ 물질 사이에는 금속 계면이 존재하도록 포함될 수 있다.
- [22] 여기서, 상기 AX로 이루어진 물질은, 부도체이거나 표면에서만 금속의 특성을 가지는 위상 계면을 가지는 물질일 수 있다.
- [23] 여기서, 상기 $\text{D}_2\text{X}'_3$ 은 표면에서만 금속의 특성을 가지는 위상 계면을 가지는 물질일 수 있다.
- [24] 여기서, 상기 AX 물질과 $\text{D}_2\text{X}'_3$ 물질 사이에는 금속 계면이 존재할 수 있다.
- [25] 여기서, 상기 AX는 GeTe, SnTe, GeSe 및 SnSe 중 어느 하나일 수 있다.
- [26] 여기서, 상기 $\text{D}_2\text{X}'_3$ 는 Bi_2Te_3 또는 Sb_2Te_3 일 수 있다.
- [27] 여기서, 상기 n과 m의 합은 일정 값을 가질 수 있다.
- [28] 상기 기술적 과제를 이루기 위한 제2관점에 있어서, 본 발명은, 초격자

열전소재를 이용한 열전소자에 있어서, 초격자 열전소재를 이용한 제1열전소재 및 제2열전소재를 포함하는 열전소재; 및 상기 제1열전소재 및 제2열전소재를 통하여 서로 전기적으로 직렬로 연결되는 다수의 전극을 포함하여 구성되고, 상기 초격자 열전소재는 하기의 화학식 1로 표현되며,

[29] <화학식 1> $(AX)_n(D_2X'_3)_m$

[30] 상기 화학식 1 중, A는 Ge, Sn 및 Pb 중 적어도 어느 하나이고, X는 칼코겐 화합물로서 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나이며, D는 Bi 및 Sb 중 적어도 어느 하나이고, n과 m은 각각 1 내지 100 사이의 정수이며, A 또는 X의 적어도 일부는 도펀트로 치환되는 것을 특징으로 한다.

[31] 여기서, 상기 제1열전소재는 n형 반도체 특성을 가지고, 상기 제2열전소재는 p형 반도체 특성을 가질 수 있다.

[32] 이때, 상기 p형 반도체 특성을 위한 도펀트는, Ga, In, Zn, Cu, Ag 및 Sn 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[33] 이때, 상기 n형 반도체 특성을 위한 도펀트는, Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[34] 이때, 상기 p형 도펀트 및 n형 도펀트 중 적어도 어느 하나는 상기 AX 물질과 $D_2X'_3$ 물질 사이에는 금속 계면이 존재하도록 포함될 수 있다.

[35] 여기서, 상기 A는 Sn일 수 있다.

[36] 이때, 상기 Sn의 중량비는 D 물질 대비 3 내지 5%일 수 있다.

발명의 효과

[37] 본 발명은 다음과 같은 효과가 있는 것이다.

[38] 먼저, 초격자 구조의 열전소재에 의해 벌크에서 구현되는 낮은 열전도도를 구현할 수 있고, 전하 밀도파의 발생으로 추가적인 열전도도 저감이 발생하며, 위상 계면의 존재에 의해 높은 전하 이동도를 갖게 함으로써 전기 전도성이 높은 열전소재를 제공할 수 있다.

[39] 또한, 본 발명에 의한 열전소재는 상온 또는 중온 영역에서 높은 성능을 가지므로 이와 같은 열전재료는 무냉매 고체냉각, 에어컨/냉장고 등 범용냉장 응용, 폐열발전, 군사 항공 우주용 열전 핵발전, 연료전지 병합발전 등에 유용하게 사용할 수 있다.

[40] 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[41] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 초격자 열전소재를 나타내는 개략도이다.

[42] 도 2는 위상 계면을 가지는 물질의 스핀 상태를 나타내는 개략도이다.

[43] 도 3은 위상 계면을 가지는 두 물질이 접촉했을 때의 상태의 일례를 나타내는 개략도이다.

- [44] 도 4는 위상 계면을 가지는 두 물질이 접촉했을 때의 상태의 다른 예를 나타내는 개략도이다.
- [45] 도 5는 도 4의 상태를 나타내는 그래프이다.
- [46] 도 6은 본 발명에 이용될 수 있는 GeSe의 결정구조를 나타내는 도이다.
- [47] 도 7은 본 발명의 초격자 열전소재를 이용하여 제작할 수 있는 열전소자의 일례를 나타내는 단면도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [48] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [49] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.
- [50] 층, 영역 또는 기판과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [51] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 된다는 것을 이해할 것이다.
- [52]
- [53] 열전소재의 성능은 무차원 성능지수(dimensionless figure of merit)로 통칭되는 수학적 식 1과 같이 정의되는 성능지수(ZT) 값을 통해 나타낼 수 있다.
- [54] [수식1]

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k}$$

- [55] 수학적 식 1에서, S는 제백 계수(1°C당 온도차로 인하여 발생하는 열기전력(thermoelectric power)을 의미한다.), σ 는 전기전도도, T는 절대온도, κ 는 열전도도이다. $S^2\sigma$ 는 파워팩터(power factor)를 구성한다.
- [56] 위의 수학적 식 1에 나타난 바와 같이 열전소재의 성능지수(ZT)를 증가시키기 위해서는 제백 계수(S)와 전기전도도(σ), 즉, 파워팩터($S^2\sigma$)는 증가시키고 열전도도(κ)는 감소시켜야 한다.
- [57] 그러나 제백 계수와 전기전도도는 서로 교환상쇄관계(trade off relationship)의 관계가 있어서, 운반자인 전자 또는 정공의 농도의 변화에 따라 한 값이 증가하면 다른 한 값은 작아진다.

- [58] 예를 들면, 전기전도도가 높은 금속의 제백 계수는 낮고, 전기전도도가 낮은 절연 물질의 제백 계수는 높은 편이다. 이와 같은 제백 계수와 전기전도도의 교환상쇄관계는 파워팩터를 증가시키는데 큰 제약이 된다.
- [59] 따라서, 높은 ZT값을 달성하기 위해서는 물성의 독립적 제어가 필요하다.
- [60]
- [61] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 초격자 열전소재를 나타내는 개략도이다.
- [62] 도 1에서 도시하는 바와 같이, 본 발명에서는 적어도 어느 하나가 파이얼스 왜곡을 일으키는 두 물질(A, B)을 이용하여 자연 초격자를 이루도록 하고, 이때, 두 물질(A, B) 사이는 위상 계면을 이루도록 함으로써 제백 계수를 크게 향상시킬 수 있는 물질을 제공하고자 한다.
- [63] 이때, A 물질에서 업 스핀 전류(S_u)는 바깥쪽을 향하도록 하고 다운 스핀 전류(S_d)는 안쪽을 향하도록 하며, B 물질에서 업 스핀 전류(S_u)는 안쪽을 향하도록 하고 다운 스핀 전류(S_d)는 바깥쪽을 향하도록 하여 스핀 전류가 상쇄되지 않도록 할 수 있다.
- [64] 이러한 열전소재의 물질은 화학식 1로 표현될 수 있다.
- [65] [화학식1]
- $$(AX)_n(D_2X'_3)_m$$
- [66] 이러한 화학식 1 중, A는 p형 준금속(metalloid)으로서 Ge, Sn 및 Pb 중 어느 하나일 수 있다.
- [67] X는 칼코겐 화합물로서 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [68] D는 Bi 및 Sb 중 적어도 어느 하나일 수 있으며, Bi 및 Sb의 혼합물을 이룰 수도 있다.
- [69] 여기서 n과 m은 1 내지 100 사이의 정수이며, 일례로, n과 m의 합은 100이 될 수 있다. 예를 들어, n이 5라면 m은 95가 될 수 있다.
- [70] 이때, A 또는 X의 적어도 일부는 도펀트로 치환될 수 있다.
- [71] 여기서, 화학식 1 중, A는 Sn일 수 있다.
- [72] 여기서, 화학식 1 중, Sn의 중량비는 D 물질 대비 3 내지 5%일 수 있다.
- [73] 여기서, 도펀트는, A에 치환되는 p형 도펀트 또는 X에 치환되는 n형 도펀트를 포함할 수 있다.
- [74] 이때, p형 도펀트는, Ga, In, Zn, Cu, Ag 및 Sn 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [75] 또한, n형 도펀트는, Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [76] 여기서, 화학식 1에서 AX로 이루어진 물질은 부도체이거나 위상 계면을 가지는 부도체일 수 있다.
- [77] 여기서, 화학식 1에서 $D_2X'_3$ 은 위상 계면을 가지는 물질일 수 있다.
- [78] 여기서, 화학식 1에서 AX 물질과 $D_2X'_3$ 물질 사이의 계면에는 위상학적으로 보존되는 금속 계면이 존재할 수 있다.

- [79] 여기서, 화학식 1에서 AX는 GeTe, SnTe, GeSe 및 SnSe 중 어느 하나일 수 있다.
- [80] 여기서, 화학식 1에서 D_2X_3 는 Bi_2Te_3 또는 Sb_2Te_3 일 수 있다.
- [81] 이러한 초격자 열전소재에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [82]
- [83] <파이얼스 왜곡 (Pierls distortion)>
- [84] 금속 격자 내에서 전하밀도(carrier density)가 높아져서 전자와 포논(phonon; 음자)과의 상호작용(electron-phonon interaction)이 강해지면 결과적으로는 1차원 전자 모델로 취급할 수 있다.
- [85] 만일, 금속 격자 내에서 전하가 감소하고, 차원이 감소한다면 이온과 전자 사이의 쿨롱 상호작용(Coulomb interaction)이 강해지는데, 이는 작은 공간에서 더 세지게 된다.
- [86] 이 경우, 격자 내의 에너지가 불안해질 수 있으며, 전체 계(system)의 에너지를 줄이기 위해 전자는 무거운 포논(heavy phonon)과 같이 거동하게 되며, 결과적으로 두 전자는 하나의 이온으로 생각하여도 무방하다.
- [87] 이는 쿨롱 상호작용(Coulomb interaction)에 의하여 격자 진동이 크게 감소하기 때문이며, 결국 1차원에서는 금속이 반도체 또는 부도체의 성질을 가지게 되는데 이를 파이얼스 왜곡이라 불린다.
- [88] 결국, 전자와 포논(phonon)과의 상호작용(electron-phonon interaction)에 의하여 물질의 에너지 밴드갭이 조절되는데, 그 특징을 정리하면 아래와 같다.
- [89] (1) 격자 왜곡(lattice distortion) - 원자를 연결하는 스프링 모델에서 스프링이 끊어지거나 제멋대로 연결된 상태가 될 수 있다.
- [90] (2) 포논 연화 (phonon softening) - 위의 모델에서 스프링이 약해진 상태를 의미하며, 격자 진동이 잘 전달되지 않는 상태가 될 수 있다.
- [91] 물질 내에서 포논은 열을 전달하는 역할을 하게 되는데, 이와 같은 현상에 의하여 열전도도가 낮아지게 된다.
- [92] (3) 제백 계수 증가
- [93] 위에서 설명한 바와 같이, 결국 파이얼스 왜곡은 열전도도를 낮추게 된다. 따라서, 수학적 1에 따르면 제백 계수가 증가하게 된다. 또한, 수학적 1에서 전기전도도는 전류밀도를 조절함으로써 조절 가능하므로 제백 계수를 더 조절할 수 있다.
- [94] 일반적으로 제백 계수는 상태밀도(density of state)의 기울기에 비례한다. 또한, 제백 계수는 에너지에 대한 운동량의 2차 변화율에 비례한다.
- [95] 2차원에서 상태밀도는 에너지에 따라 계단형으로 증가하게 되는데, 1차원에서는 상태밀도가 델타함수와 같은 형태를 보이게 된다. 이는 양자구속효과에 의하여 구현 가능하며, 나노 와이어와 같은 구조를 통해서도 구현 가능할 수 있다.
- [96] 이와 같이, 화학식 1의 X 또는 X'자리에 적절한 전이금속 원소의 도핑에 의하여 전류밀도를 조절해 전하 밀도파를 야기할 수 있다. 전하 밀도파(charge

density wave)란 강한 전자-포논의 상호작용에 의해 격자의 왜곡이 발생한 초격자 형태의 물질을 말하며, 전자밀도와 격자왜곡의 주기성이 일치하는 특징을 갖고 있다.

[97] 전하 밀도파가 발생하면 강한 전자-포논 상호작용에 의해 포논 에너지가 급격하게 줄어들고 격자왜곡이 발생함으로써 열전도도의 추가적인 저감이 가능하다.

[98]

[99] <자연 초격자>

[100] 1990년대 초반, 열전소재를 이용하여 초격자를 제작하는 사항이 연구되었다. 그 일례로는 두 열전소재 물질이 (일례로 원자층 단위로) 일방향으로 번갈아 적층된 구조를 들 수 있는데, 적층된 방향으로 전자는 이동이 가능하다. 즉, 전도성은 유지가 될 수 있으나, 적층된 방향으로 포논이 진행 시 산란이 일어난다. 즉, 열전도도는 저하된다. 따라서 무차원 성능지수 ZT 값은 향상될 수 있다.

[101] 그러나, 이러한 초격자(이하, 인공 초격자라 한다.)는 벌크(bulk)로 제작할 수 없고, 따라서 열전소재에는 이용되기 어렵다.

[102] 이에 대비하여, 자연 초격자는 자연 상태로 존재하여 벌크로 제작할 수 있는 물질이다.

[103] 도 1을 참조하면, 자연 초격자는 서로 다른 두 물질(A, B)이 서로 번갈아 적층된 물질을 말한다.

[104] 이러한 자연 초격자를 사각형 격자의 예를 들어 설명한다.

[105] 단위 셀(cell)이 a, b, c 방향의 격자 상수를 가진다면, 두 물질(A, B)의 격자 상수는 a 방향으로 유사하고, b 방향으로 다르나 수 개의 격자가 b 방향으로 위치하면 b 방향으로 전체적으로 격자의 폭이 동일하거나 적어도 하나의 동일한 지점이 있을 수 있다.

[106] 즉, 도 1의 예를 들면, A 물질이 b 방향으로 네 개 위치한 폭과 B 물질이 b 방향으로 세 개 위치한 폭이 동일하다.

[107] 이러한 경우의 물질을 자연 초격자라 하며, 열역학적으로 안정한 구조를 이루게 되고, A, B 각각의 물질은 열전도도가 높으나, 이러한 자연 초격자 구조를 이루게 되면 열전도도가 낮아진다.

[108] 따라서, 이러한 자연 초격자를 이루는 물질이 열전소재로 이용되면 성능지수가 향상될 수 있다.

[109] 이상의 사항을 종합하면, 자연 초격자를 이루는 두 물질(A, B) 중의 어느 하나 이상을 파이얼스 왜곡을 일으키는 물질을 이용한다면 성능 지수를 더욱 향상시킬 수 있다.

[110]

[111] <위상 부도체>

[112] 위상 부도체란 위상적인 계면(위상 계면)을 갖는 부도체를 말한다. 위상적인

계면(topologically protected surface)이라 함은 특별한 물리적 조건에 따라 수학적 위상학적 질서를 갖는 금속 계면을 의미하며 이러한 특성을 갖는 부도체를 위상 부도체라고 한다.

[113] 위상 부도체의 특성으로는 벌크의 경우는 부도체 또는 반도체의 특성을 갖지만 표면은 스핀 전류를 갖는 금속 표면을 안정하게 보유한다. 즉, 내부는 부도체 또는 반도체의 특성을 갖지만 표면은 금속의 특성을 갖는 것이다.

[114] 이러한 특성을 갖는 물질로는 PbTe, PbSe, PbS, SnTe, SnSe 등을 포함하는 단일 칼코젠(mono-chalcogenide) 화합물이 있다.

[115] 이러한 위상 부도체의 전도도(σ)는 아래의 수학적식 2에서 표현되는 바와 같이, 표면에서의 전도도(σ_s)와 내부에서의 전도도(σ_b)로 나뉠 수 있다.

[116] [수식2]

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_b$$

[117] 이때, 제백 계수(S)는 수학적식 3과 같이 표현될 수 있다.

[118] [수식3]

$$S = \frac{S_s \sigma_s + S_b \sigma_b}{\sigma_s + \sigma_b}$$

[119] 따라서, 파워팩터(power factor) $S^2\sigma$ 는 수학적식 4와 같이 표현될 수 있다.

[120] [수식4]

$$S^2\sigma = \frac{(S_s \sigma_s + S_b \sigma_b)^2}{\sigma} \geq S_b^2 \sigma_b$$

[121] 이와 같이, $S_s \sigma_s$ 를 증가시키면 파워팩터는 향상될 수 있다. 따라서, 벌크 내부에 금속 체인을 많이 만들어서 그레인 경계(grain boundary)의 수를 증가시키면 파워팩터를 향상시킬 수 있다.

[122] 이상과 같이, 자연 초격자를 이루는 두 물질(A, B) 중의 어느 하나 이상을 파이얼스 왜곡을 일으키는 물질을 이용하고, 두 물질 사이의 면이 위상 계면을 이루도록 하면 성능 지수를 더욱 향상시킬 수 있다.

[123] 그런데, 각각은 위상 계면을 이루는 두 물질이 서로 만나서 초격자를 이루면 계면에서 전류가 나타나지 않을 수 있다. 즉, 전류는 가장 외측면에만 존재할 수 있다. 따라서, 위상 계면을 더 조절할 필요가 있을 수 있다.

[124] 이와 같이, 위상 계면을 가지는 물질의 특성을 이용하여 초격자를 이루는 두 물질의 계면 사이마다 위상 계면을 가지도록 위상 계면을 조절할 수 있다.

[125] 이는 스핀 모멘텀 로킹(spin momentum locking)이라는 용어로 설명될 수 있다. 이에 대하여 자세히 설명한다.

[126] 도 2는 위상 계면을 가지는 물질의 스핀 상태를 나타내는 개략도이고, 도 3은

위상 계면을 가지는 두 물질이 접촉했을 때의 상태의 일례를 나타내는 개략도이다.

[127] 도 2에서 도시하는 바와 같이, 위상 계면을 가지는 물질(10)은 시계 방향의 업 스핀(S_u) 상태와 반 시계 방향의 다운 스핀(S_d) 상태를 가질 수 있다. 여기서 방향은 편의상 정의한 것이며 서로 반대 방향을 이룰 수도 있다.

[128] 이때, 위상 계면을 가지는 두 물질(10)이 접촉하면 외측에는 스핀(스핀 전류)이 존재하나, 서로 만나는 면에서는 두 스핀이 상쇄될 수 있다. 따라서, 전류는 두 물질(10) 사이의 계면에서는 존재하지 않고 외면에만 존재할 수 있다.

[129] 도 4는 위상 계면을 가지는 두 물질이 접촉했을 때의 상태의 다른 예를 나타내는 개략도이다.

[130] 도 4를 참조하면, 위상 계면을 가지는 물질(10)과, 두 스핀 방향이 전환된 위상 계면을 가지는 물질(10')이 만나는 경우에는 두 물질(10) 사이의 계면에서 두 스핀이 상쇄되지 않는 것을 볼 수 있다. 즉, 역전 대칭(inversion symmetry)을 이용하여 두 물질(10, 10')이 만나는 면에서도 위상 계면을 이루도록 조절할 수 있다.

[131] 도 5는 도 4의 상태를 나타내는 그래프이다.

[132] 도 5를 참조하면, 위상 계면을 가지는 물질(10')의 두 스핀 방향의 전환은 물리적으로는 페르미 레벨(Fermi level)을 이동시킴으로써 이루어질 수 있다.

[133] 즉, 양의 페르미 레벨(ϵ_F)에 대해서는 업 스핀(S_u) 상태가 음의 값을 가지고, 다운 스핀(S_d) 상태가 양의 값을 가지게 되나, 음의 페르미 레벨(ϵ'_F)에 대해서는 업 스핀(S_u) 상태가 양의 값을 가지고, 다운 스핀(S_d) 상태가 음의 값을 가지게 된다.

[134] 따라서, 페르미 레벨(Fermi level)을 조절하면 이와 같이 역전 대칭(inversion symmetry)을 이용하여 두 물질(10, 10')이 만나는 면에서도 위상 계면을 이루도록 조절할 수 있는 것이다.

[135] 이러한 페르미 레벨의 조절은 도핑에 의하여 조절될 수 있다.

[136] 이때, n형 도핑과 p형 도핑이 서로 섞이면 n형 p형 간의 제백 계수 보상이 일어날 수 있어 제백 계수가 낮아질 수 있다. 따라서, 이를 방지하려면 물질의 에너지 갭이 유전체로 여겨질 수 있는 정도로 충분히 커야 한다.

[137] 이러한 특성을 가지는 베이스 물질의 일례로는 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 를 이용할 수 있다. 여기서, Sb 자리의 일부를 Sn으로 치환, 즉 도핑하여 페르미 레벨을 조절할 수 있다.

[138] 이때, Sn 도핑 레벨은 Sb 물질 대비 3 내지 5 중량% 정도이면 효과를 발휘할 수 있다. 즉, Sb가 95 내지 97 중량%라면 Sn은 3 내지 5 중량%가 함유될 수 있다.

[139] 한편, 이러한 도핑에 의하여 파이얼스 왜곡을 일으킬 수도 있다.

[140] 이와 같이, AX 물질과 D_2X_3 물질 사이의 계면에서는 위상학적으로 보존되는 금속 계면이 존재한다. 위상학적 금속 계면의 한 형태로써 예측되는 현상으로는 전류의 방향과 자기장의 방향이 일치하였을 때 자기저항이 음의 값이 되는(chiral anomaly) 현상이 예상된다.

[141]

[142] <실시예>

[143] 발명의 구체적인 예로써 AX 물질로는 GeTe, SnTe, GeSe, SnSe 등을 사용할 수 있다. 이 물질들은 큐빅(cubic) 구조 또는 육방정계(hexagonal) 구조를 갖는 물질로써 기하학적 대칭성에 의한 위상 결정 부도체(topological crystalline insulator; TCI)의 특성을 가지고 있다.

[144] 도 6은 본 발명에 이용될 수 있는 GeSe의 결정구조를 나타내는 도이다.

[145] 또한, 위에서 언급한 AX에 해당하는 물질들은 도 6과 같이 의자 팔걸이(arm chair) 형태의 유사 지그재그형 1차원 체인(zig-zag quasi 1-D chain) 형상을 갖는 물질이다.

[146] 정공으로 p형 도핑 된 GeSe의 페르미 표면(Fermi surface)은 결정구조에 따라 2차원적인 페르미 표면을 가질 가능성이 크기 때문에, 이 물질에 p형 도핑을 하고 적절한 전류밀도를 유지할 경우에 강한 전하-포논 상호작용에 의해서 전하 밀도와 상 전이를 유도할 수 있다.

[147] 본 발명의 화학식 1의 D_2X_3 영역은 대표적인 Bi_2Te_3 나 Sb_2Te_3 를 이용할 수 있다. Bi_2Te_3 나 Sb_2Te_3 는 대표적인 위상 보존계 물질로써 육방정계(hexagonal) 구조를 가지므로 AX 물질과 결부된(coherent) 계면을 형성하기 쉬우므로 자연 초격자 구조를 형성할 수 있다.

[148] 일례로 $[GeTe]_n[Bi_2Te_3]_m$ 소재를 만들기 위해서는 Ge, Te, Bi를 몰비에 맞게 정량하여 수정관에 넣고 진공 봉입한다. 수정관의 원소들은 1100 °C 이하의 온도에서 24 시간 정도 용융(melting)시키고 600 내지 900 °C 온도 영역에서 24 시간 이상 열처리한다.

[149] 단결정 형성을 위해서는 원소들을 몰비에 맞게 정량하여 수정관에 진공 봉입시키고, 수정관을 1100 °C의 온도에서 용융(melting)시킨 후, 가열 영역(heating zone)을 1 내지 10 mm/h의 속도로 서서히 빠져나오게 하여 냉각 영역에 도달했을 때 결정이 생기게 함으로써 시료가 완전히 가열 영역을 빠져나오면 결정이 되게 하는 브리그만(Bridgman) 결정성장 방법을 사용할 수 있다.

[150]

[151] 도 7은 본 발명의 초격자 열전소재를 이용하여 제작할 수 있는 열전소자의 일례를 나타내는 단면도이다.

[152] 도 7에서 도시하는 바와 같이, 열전소자는, 열전소재(10, 20), 이들 열전 반도체(10, 20)를 전기적으로 연결하는 전극(30) 및 기판(40)을 포함할 수 있다.

[153] 열전소재(10, 20)는 제1전도성의 제1열전소재(10)와, 제2전도성의 제2열전소재(20)를 포함할 수 있다.

[154] 이러한 제1열전소재(10)는 n-형일 수 있고, 제2열전소재(20)는 p-형일 수 있다. 혹은 그 반대의 경우도 가능하다.

[155] 이와 같은 열전소재(10, 20)는 위에서 설명한 화학식 1로 표현될 수 있는 물질로

이루어질 수 있다.

- [156] 이러한 제1열전소재(10)와 제2열전소재(20)는 쌍을 이루며, 다수의 제1열전소재(10)와 제2열전소재(20)가 서로 평행을 이루어 배열될 수 있다.
- [157] 전극(30)은, 열전소재(10, 20)의 일측에 전기적으로 결합되는 제1전극(31)과, 열전소재(10, 20)의 타측에 전기적으로 결합되는 제2전극(32)을 포함할 수 있다.
- [158] 이와 같은 전극(30)은 구리(Cu), 알루미늄(Al), 또는 은(Ag) 등의 전기 전도도가 높은 금속 재료를 포함할 수 있다.
- [159] 이러한 제1전극(31)과 제2전극(32)은 열전소재(10, 20)를 통하여 서로 직렬로 연결될 수 있도록 배치될 수 있다.
- [160] 즉, 도 7에서 도시하는 바와 같이, 제1전극(31)과 제2전극(32)은 다수의 단편의 금속으로 이루어지고, 각 단편의 제1전극(31) 및 제2전극(32)은 열전소재(10, 20)를 통하여 서로 연속적으로 연결될 수 있다.
- [161] 제1전극(31)과 제2전극(32)의 외측에는 기판(40)이 위치할 수 있다. 기판(40)은 산화알루미늄(Al_2O_3)과 같은 물질로 이루어질 수 있다.
- [162] 도 7에서는 제1전극(31) 측에 제1기판(41)이 위치하고, 제2전극(32) 측에 제2기판(42)이 위치하는 상태를 도시하고 있으나, 제1기판(41) 및 제2기판(42)은 각각 제1전극(31) 및 제2전극(32)의 외측에 위치할 수 있다.
- [163]
- [164] 이상과 같은 본 발명에 의하면, 초격자 구조의 열전소재에 의해 벌크에서 구현되는 낮은 열전도도를 구현할 수 있고, 전하 밀도파의 발생으로 추가적인 열전도도 저감이 발생하며, 위상 계면의 존재에 의해 높은 전하 이동도를 갖게 함으로써 전기 전도성이 높은 열전소재를 제공할 수 있다.
- [165] 또한, 본 발명에 의한 열전소재는 상온 또는 중온 영역에서 높은 성능을 가지므로 이와 같은 열전재료는 무냉매 고체냉각, 에어컨/냉장고 등 범용냉장 응용, 폐열발전, 군사 항공 우주용 열전 핵발전, 연료전지 병합발전 등에 유용하게 사용할 수 있다.

[166]

- [167] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 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.

산업상 이용가능성

- [168] 본 발명을 통해 시감 특성이 향상되고 휘도가 향상될 수 있다. 이와 함께 연색 평가 지수가 향상되어, 고 효율의 황색 발광 형광체를 제공할 수 있다.
- [169]

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1의 조성을 가지고,
 $\langle \text{화학식 1} \rangle (\text{AX})_n(\text{D}_2\text{X}'_3)_m$
 상기 화학식 1 중,
 A는 Ge, Sn 및 Pb 중 적어도 어느 하나이고, X는 칼코젠 화합물로서 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나이며, D는 Bi 및 Sb 중 적어도 어느 하나이고, n과 m은 각각 1 내지 100 사이의 정수이며, A 또는 X의 적어도 일부는 도펀트로 치환되는 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 A는 Sn인 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 Sn의 중량비는 D 물질 대비 3 내지 5%인 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 도펀트는,
 A에 치환되는 p형 도펀트 또는 X에 치환되는 n형 도펀트를 포함하는 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 p형 도펀트는, Ga, In, Zn, Cu, Ag 및 Sn 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재.
- [청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 n형 도펀트는, Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재.
- [청구항 7] 제4항에 있어서, 상기 p형 도펀트 및 n형 도펀트 중 적어도 어느 하나는 상기 AX 물질과 $\text{D}_2\text{X}'_3$ 물질 사이에는 금속 계면이 존재하도록 포함되는 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 AX로 이루어진 물질은, 부도체이거나 표면에서만 금속의 특성을 가지는 위상 계면을 가지는 물질인 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 $\text{D}_2\text{X}'_3$ 은 표면에서만 금속의 특성을 가지는 위상 계면을 가지는 물질인 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 AX 물질과 $\text{D}_2\text{X}'_3$ 물질 사이에는 금속 계면이 존재하는 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 AX는 GeTe, SnTe, GeSe 및 SnSe 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 $\text{D}_2\text{X}'_3$ 는 Bi_2Te_3 또는 Sb_2Te_3 인 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 n과 m의 합은 일정 값을 가지는 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재.
- [청구항 14] 초격자 열전소재를 이용한 열전소자에 있어서,
 초격자 열전소재를 이용한 제1열전소재 및 제2열전소재를 포함하는 열전소재; 및

상기 제1열전소재 및 제2열전소재를 통하여 서로 전기적으로 직렬로 연결되는 다수의 전극을 포함하여 구성되고,

상기 초격자 열전소재는 하기의 화학식 1로 표현되며,

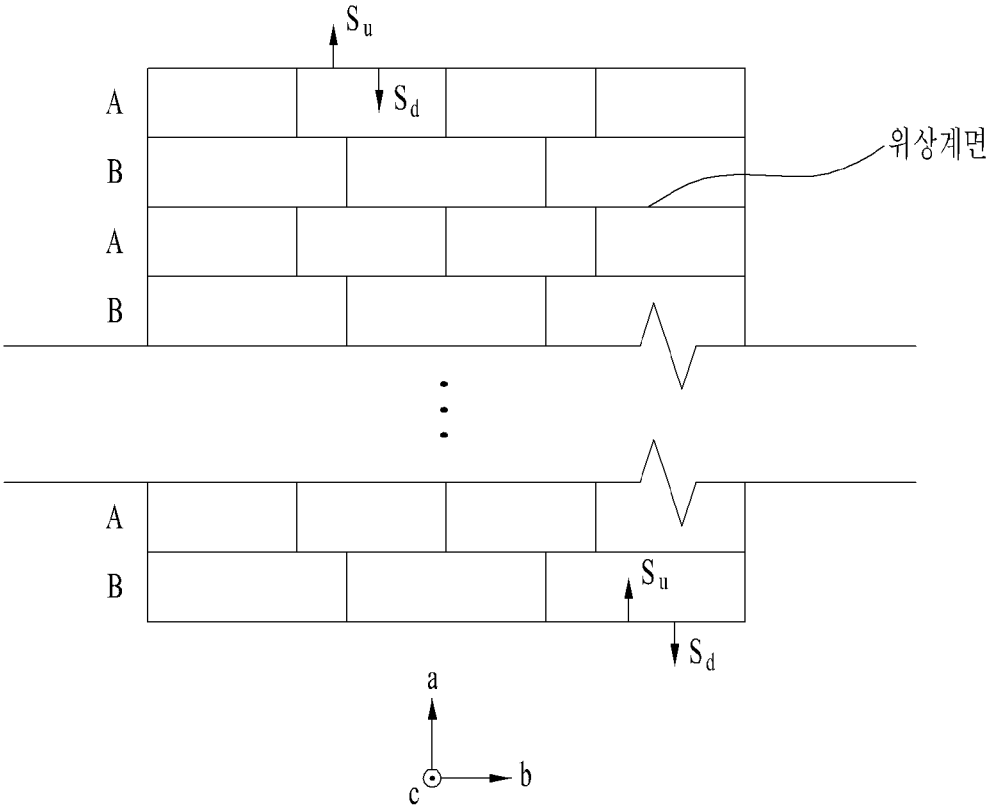
<화학식 1> $(AX)_n(D_2X'_3)_m$

상기 화학식 1 중,

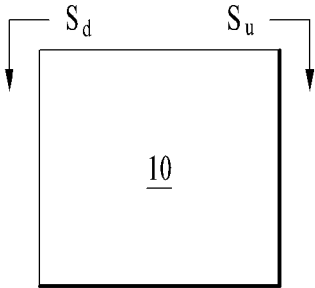
A는 Ge, Sn 및 Pb 중 적어도 어느 하나이고, X는 칼코겐 화합물로서 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나이며, D는 Bi 및 Sb 중 적어도 어느 하나이고, n과 m은 각각 1 내지 100 사이의 정수이며, A 또는 X의 적어도 일부는 도펀트로 치환되는 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재를 이용한 열전소자.

- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 제1열전소재는 n형 반도체 특성을 가지고, 상기 제2열전소재는 p형 반도체 특성을 가지는 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재를 이용한 열전소자.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 p형 반도체 특성을 위한 도펀트는, Ga, In, Zn, Cu, Ag 및 Sn 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재를 이용한 열전소자.
- [청구항 17] 제15항에 있어서, 상기 n형 반도체 특성을 위한 도펀트는, Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재를 이용한 열전소자.
- [청구항 18] 제15항에 있어서, 상기 p형 도펀트 및 n형 도펀트 중 적어도 어느 하나는 상기 AX 물질과 $D_2X'_3$ 물질 사이에는 금속 계면이 존재하도록 포함되는 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재를 이용한 열전소자.
- [청구항 19] 제14항에 있어서, 상기 A는 Sn인 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재를 이용한 열전소자.
- [청구항 20] 제19항에 있어서, 상기 Sn의 중량비는 D 물질 대비 3 내지 5%인 것을 특징으로 하는 초격자 열전소재를 이용한 열전소자.

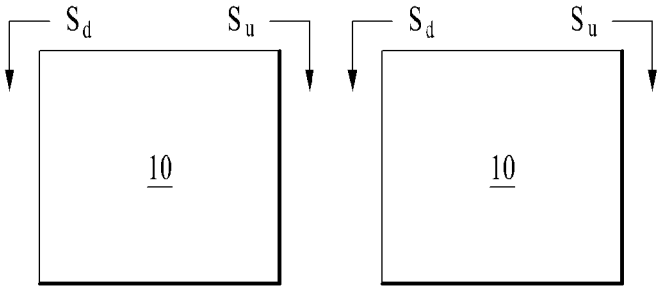
[도1]



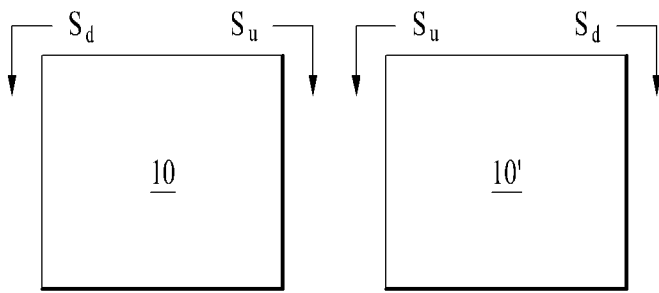
[도2]



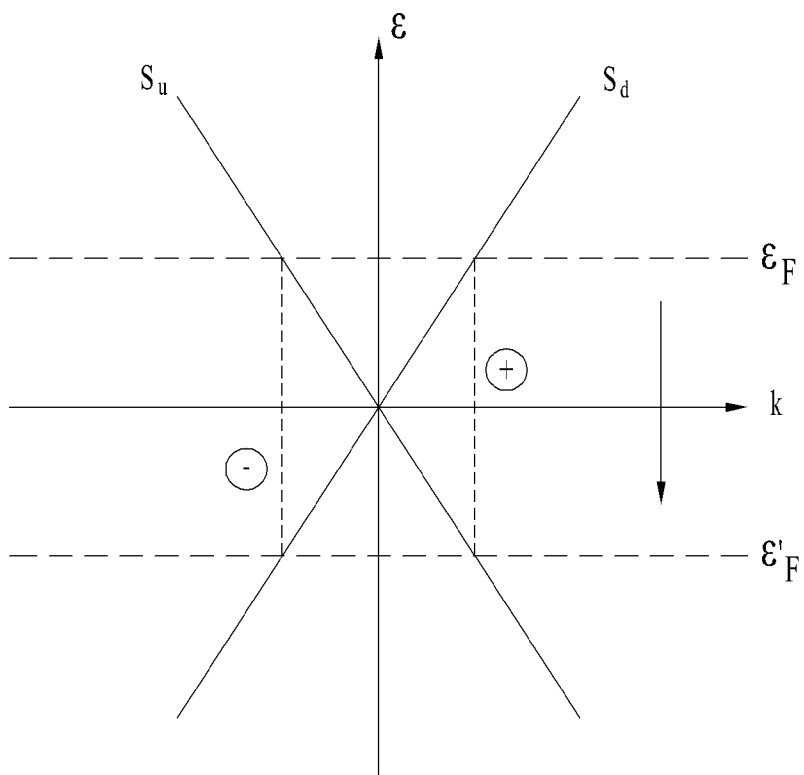
[도3]



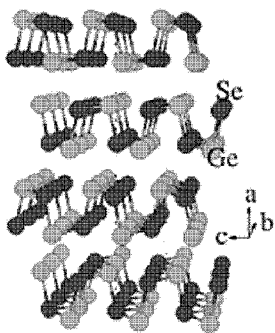
[도4]



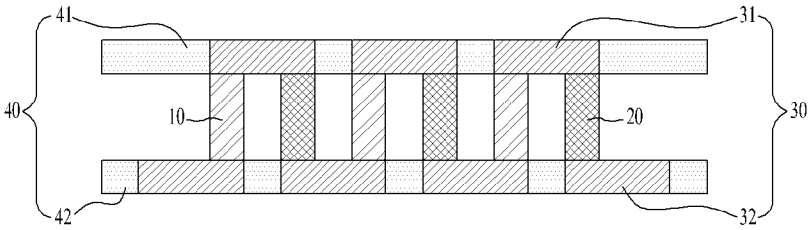
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/009073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 35/14(2006.01)i, H01L 35/16(2006.01)i, H01L 35/18(2006.01)i, H01L 35/32(2006.01)i, H01L 35/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 35/14; B32B 7/02; H01L 35/28; H01L 35/32; B32B 9/04; H01L 35/12; H01L 35/16; H01L 35/18; H01L 35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: thermoelectric material, superlattice, Pb, Bi, Te

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AVILOV, E.S. et al., "Thermoelectric Figure of Merit and Magnetic Field Production Abilities of 'Natural' PbBi ₂ (Te _{1-x} Se _x) _{4+δ} and PbBi ₄ (Te _{1-x} Se _x) _{7+δ} Nanostructures", Inorganic Materials: Applied Research, 12 May 2016, vol. 7, pp. 177-186. See abstract and pages 178-181.	1-13
Y		14-20
Y	KR 10-2011-0071291 A (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE) 29 June 2011 See paragraphs [0051]-[0058], claim 1 and figure 2x.	14-20
A	KR 10-2014-0116668 A (SK INNOVATION CO., LTD. et al.) 06 October 2014 See paragraphs [0030]-[0068], [0091], claim 1 and figure 5.	1-20
A	KR 10-2012-0050905 A (EWhA UNIVERSITY-INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION) 21 May 2012 See paragraphs [0023]-[0045], claim 1 and figure 1a.	1-20
A	US 2010-0233454 A1 (JOHNSON, David C. et al.) 16 September 2010 See paragraphs [0043]-[0052], claim 1 and figure 1A.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 NOVEMBER 2017 (15.11.2017)

Date of mailing of the international search report

15 NOVEMBER 2017 (15.11.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

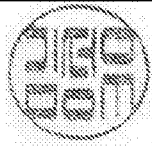
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/009073

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0071291 A	29/06/2011	NONE	
KR 10-2014-0116668 A	06/10/2014	US 2016-0099396 A1 WO 2014-157909 A1	07/04/2016 02/10/2014
KR 10-2012-0050905 A	21/05/2012	KR 10-1249381 B1	01/04/2013
US 2010-0233454 A1	16/09/2010	US 8545991 B2	01/10/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 35/14(2006.01)i, H01L 35/16(2006.01)i, H01L 35/18(2006.01)i, H01L 35/32(2006.01)i, H01L 35/02(2006.01)i																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 35/14; B32B 7/02; H01L 35/28; H01L 35/32; B32B 9/04; H01L 35/12; H01L 35/16; H01L 35/18; H01L 35/02 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 열전 소재, 초격자, Pb, Bi, Te																							
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>E.S. AVILOV 등, Thermoelectric Figure of Merit and Magnetic Field Production Abilities of Natural" PbBi₂(Te_{1-x}Se_x)₄₊₆ and PbBi₄(Te_{1-x}Se_x)₇₊₆ Nanostructures, Inorganic Materials: Applied Research, 2016.05.12, Vol. 7, pp. 177-186. 요약 및 페이지 178-181 참조.</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>14-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2011-0071291 A (한국전자통신연구원) 2011.06.29 단락 [0051]-[0058], 청구항 1 및 도면 2x 참조.</td> <td>14-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2014-0116668 A (에스케이이노베이션 주식회사 등) 2014.10.06 단락 [0030]-[0068], [0091], 청구항 1 및 도면 5 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2012-0050905 A (이화여자대학교 산학협력단) 2012.05.21 단락 [0023]-[0045], 청구항 1 및 도면 1a 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2010-0233454 A1 (DAVID C. JOHNSON 등) 2010.09.16 단락 [0043]-[0052], 청구항 1 및 도면 1A 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	E.S. AVILOV 등, Thermoelectric Figure of Merit and Magnetic Field Production Abilities of Natural" PbBi ₂ (Te _{1-x} Se _x) ₄₊₆ and PbBi ₄ (Te _{1-x} Se _x) ₇₊₆ Nanostructures, Inorganic Materials: Applied Research, 2016.05.12, Vol. 7, pp. 177-186. 요약 및 페이지 178-181 참조.	1-13	Y		14-20	Y	KR 10-2011-0071291 A (한국전자통신연구원) 2011.06.29 단락 [0051]-[0058], 청구항 1 및 도면 2x 참조.	14-20	A	KR 10-2014-0116668 A (에스케이이노베이션 주식회사 등) 2014.10.06 단락 [0030]-[0068], [0091], 청구항 1 및 도면 5 참조.	1-20	A	KR 10-2012-0050905 A (이화여자대학교 산학협력단) 2012.05.21 단락 [0023]-[0045], 청구항 1 및 도면 1a 참조.	1-20	A	US 2010-0233454 A1 (DAVID C. JOHNSON 등) 2010.09.16 단락 [0043]-[0052], 청구항 1 및 도면 1A 참조.	1-20
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
X	E.S. AVILOV 등, Thermoelectric Figure of Merit and Magnetic Field Production Abilities of Natural" PbBi ₂ (Te _{1-x} Se _x) ₄₊₆ and PbBi ₄ (Te _{1-x} Se _x) ₇₊₆ Nanostructures, Inorganic Materials: Applied Research, 2016.05.12, Vol. 7, pp. 177-186. 요약 및 페이지 178-181 참조.	1-13																					
Y		14-20																					
Y	KR 10-2011-0071291 A (한국전자통신연구원) 2011.06.29 단락 [0051]-[0058], 청구항 1 및 도면 2x 참조.	14-20																					
A	KR 10-2014-0116668 A (에스케이이노베이션 주식회사 등) 2014.10.06 단락 [0030]-[0068], [0091], 청구항 1 및 도면 5 참조.	1-20																					
A	KR 10-2012-0050905 A (이화여자대학교 산학협력단) 2012.05.21 단락 [0023]-[0045], 청구항 1 및 도면 1a 참조.	1-20																					
A	US 2010-0233454 A1 (DAVID C. JOHNSON 등) 2010.09.16 단락 [0043]-[0052], 청구항 1 및 도면 1A 참조.	1-20																					
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																							
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																							
국제조사의 실제 완료일 2017년 11월 15일 (15.11.2017)		국제조사보고서 발송일 2017년 11월 15일 (15.11.2017)																					
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김성우 전화번호 +82-42-481-3348 																					

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2017/009073

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0071291 A	2011/06/29	없음	
KR 10-2014-0116668 A	2014/10/06	US 2016-0099396 A1 WO 2014-157909 A1	2016/04/07 2014/10/02
KR 10-2012-0050905 A	2012/05/21	KR 10-1249381 B1	2013/04/01
US 2010-0233454 A1	2010/09/16	US 8545991 B2	2013/10/01