(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012 년 11 월 22 일 (22.11.2012)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/157910 A1

(51) 국제특허분류:
C01B 19/00 (2006.01) *C01G 30/00* (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2012/003733

(22) 국제출원일: 2012 년 5 월 11 일 (11.05.2012)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2011-0045348 2011 년 5 월 13 일 (13.05.2011) KR
10-2011-0045349 2011 년 5 월 13 일 (13.05.2011) KR
10-2011-0049609 2011 년 5 월 25 일 (25.05.2011) KR
10-2012-0050261 2012 년 5 월 11 일 (11.05.2012) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울 영등포구 여의대로 128, 150-721 Seoul (KR).

(72) 발명자; 겸

(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **박철희 (PARK, Cheol-Hee)** [KR/KR]; 대전 유성구 엑스포로 448, 308 동 1702 호, 305-761 Daejeon (KR). **김태훈 (KIM, Tae-Hoon)** [KR/KR]; 대전 유성구 유성대로 1741, 102 동 202 호, 305-728 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM)**; 서울 서초구 반포대로 63 8 층, 137-872 Seoul (KR).

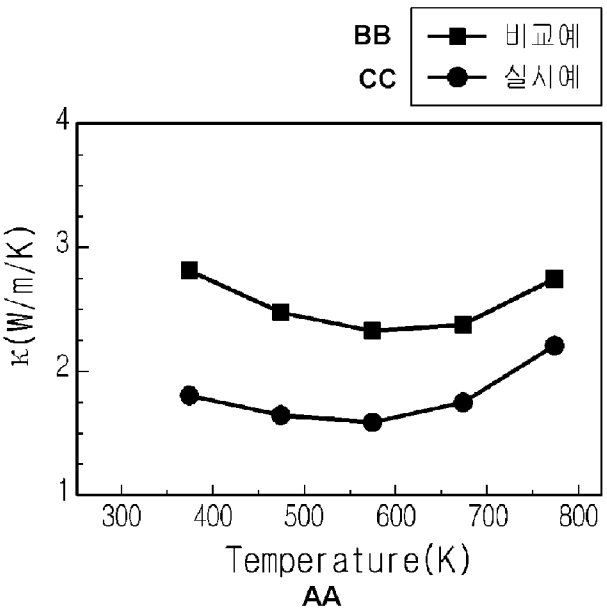
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: NOVEL COMPOUND SEMICONDUCTOR AND USAGE FOR SAME

(54) **발명의 명칭** : 신규한 화합물 반도체 및 그 활용

[Fig. 1]



AA ... Temperature (K)
BB ... Comparative example
CC ... Embodiment example

(57) **Abstract**: A compound semiconductor according to the present invention can be represented by following chemical formula 1 [Chemical Formula 1] $In_xM_yCo_{4-m}A_mSb_{12-n-z-p}X_nQ'_pTe_z$, wherein in the chemical formula 1, M is at least one element selected from a group consisting of Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Cd, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, A is at least one element from a group consisting of Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, and Pt, X is at least one element selected from a group consisting of Si, Ga, Ge, and Sn, and Q' is at least one element selected from a group consisting of O, S, and Se, and wherein $0<x<1$, $0<y<1$, $0\leq m\leq 1$, $0\leq n\leq 7$, $0<z\leq 2$, and $0<p\leq 2$.

(57) **요약서**: 본 발명에 따른 화합물 반도체는, 다음의 화학식 1 과 같이 표시될 수 있다. <화학식 1> $In_xM_yCo_{4-m}A_mSb_{12-n-z-p}X_nQ'_pTe_z$ 상기 화학식 1 에서, M 은 Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Cd, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이고, A 는 Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir 및 Pt 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이며, X 는 Si, Ga, Ge 및 Sn 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이고, Q'은 O, S 및 Se 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이며, $0<x<1$, $0<y<1$, $0\leq m\leq 1$, $0\leq n\leq 7$, $0<z\leq 2$ 및 $0<p\leq 2$ 이다.

WO 2012/157910 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 신규한 화합물 반도체 및 그 활용

기술분야

[1] 본 발명은 태양 전지, 열전 재료 등의 용도로 사용될 수 있는 신규한 화합물 반도체 물질 및 그 제조방법과, 이를 이용한 용도에 관한 것이다.

[2] 본 출원은 2011년 5월 13일자로 출원된 한국 특허출원번호 제10-2011-0045348호, 2011년 5월 13일자로 출원된 한국 특허출원번호 제10-2011-0045349호, 2011년 5월 25일자로 출원된 한국 특허출원번호 제10-2011-0049609호 및 2012년 5월 11일자로 출원된 한국 특허출원번호 제10-2012-0050261호에 대한 우선권주장출원으로서, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 인용에 의해 본 출원에 원용된다.

배경기술

[3] 화합물 반도체는 실리콘이나 게르마늄과 같은 단일 원소가 아닌 2종 이상의 원소가 결합되어 반도체로서 동작하는 화합물이다. 이러한 화합물 반도체는 현재 다양한 종류가 개발되어 다양한 분야에서 사용되고 있다. 대표적으로, 펠티어 효과(Peltier Effect)를 이용한 열전 변환 소자, 광전 변환 효과를 이용한 발광 다이오드나 레이저 다이오드 등의 발광 소자와 태양 전지 등에 화합물 반도체가 이용될 수 있다.

[4] 이 중 열전 변환 소자는 열전 변환 발전이나 열전 변환 냉각 등에 적용될 수 있는데, 이 중 열전 변환 발전은 열전 변환 소자에 온도차를 둠으로써 발생하는 열기전력을 이용하여, 열 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 발전 형태이다.

[5] 이러한 열전 변환 소자의 에너지 변환 효율은 열전 변환 재료의 성능 지수 값인 ZT에 의존한다. 여기서, ZT는 제벡(Seebeck) 계수, 전기 전도도 및 열 전도도 등에 따라 결정되는데, 보다 구체적으로는 제벡 계수의 제곱 및 전기 전도도에 비례하며, 열 전도도에 반비례한다. 따라서, 열전 변환 소자의 에너지 변환 효율을 높이기 위하여, 제백 계수 또는 전기 전도도가 높거나 열 전도도가 낮은 열전 변환 재료의 개발이 필요하다.

[6] 한편, 태양 전지는 자연에 존재하는 태양광 이외에 별도의 에너지원을 필요로 하지 않는다는 점에서 친환경적이므로, 미래의 대체 에너지원으로 활발히 연구되고 있다. 태양 전지는, 주로 실리콘의 단일 원소를 이용하는 실리콘 태양 전지와, 화합물 반도체를 이용하는 화합물 반도체 태양 전지, 그리고 서로 다른 밴드갭 에너지(bandgap energy)를 갖는 태양 전지를 둘 이상 적층한 적층형(tandem) 태양 전지 등으로 구별될 수 있다.

[7] 이 중 화합물 반도체 태양 전지는, 태양광을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성하는 광흡수층에 화합물 반도체를 사용하는데, 특히 GaAs, InP, GaAlAs, GaInAs 등의 III-V족 화합물 반도체, CdS, CdTe, ZnS 등의 II-VI족 화합물 반도체, $CuInSe_2$로

대표되는 I-III-VI족 화합물 반도체 등을 사용할 수 있다.

[8] 태양 전지의 광흡수층은, 장기적인 전기, 광학적 안정성이 우수하고, 광전 변환 효율이 높으며, 조성의 변화나 도핑에 의해 밴드갭 에너지나 도전형을 조절하기가 용이할 것 등이 요구된다. 또한, 실용화를 위해서는 제조 비용이나 수율 등의 요건도 만족해야 한다. 그러나, 종래의 여러 화합물 반도체들은 이러한 요건들을 모두 함께 만족시키지는 못하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 창안된 것으로서, 열전 변환 소자의 열전 변환 재료, 태양 전지 등과 같이 다양한 용도로 활용될 수 있는 신규한 화합물 반도체 물질과 그 제조 방법, 및 이를 이용한 열전 변환 소자나 태양 전지 등을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[10] 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있으며, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 알게 될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허 청구 범위에 나타낸 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[11] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명자는 화합물 반도체에 관한 거듭된 연구 끝에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 반도체를 합성하는데 성공하고, 이 화합물이 열전 변환 소자의 열전 변환 재료나 태양 전지의 광 흡수층 등에 사용될 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[12] <화학식 1>

[13] $In_xM_yCo_{4-m}A_mSb_{12-n-z-p}X_nQ'_pTe_z$

[14] 상기 화학식 1에서, M은 Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Cd, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이고, A는 Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이며, X는 Si, Ga, Ge 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이고, Q'은 O, S 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이며, $0<x<1$, $0<y<1$, $0\leq m\leq 1$, $0\leq n\leq 7$, $0<z\leq 2$ 및 $0<p\leq 2$이다.

[15] 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 x는, $0<x\leq 0.25$이다.

[16] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 x 및 y는, $0<x+y\leq 1$이다.

[17] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 n 및 z는, $0<n+z<9$이다.

[18] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 n, z 및 p는, $0<n+z+p\leq 9$이다.

[19] 또한 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 화합물 반도체 제조 방법은, In, Co, Sb 및 Te와, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Cd, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군으로부터

선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소 또는 그 산화물 및 O, S 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소 또는 그 산화물을 혼합하는 단계; 및 상기 혼합 단계에서 형성된 혼합물을 열처리하는 단계를 포함한다.

[20] 바람직하게는, 상기 혼합 단계에서 형성된 혼합물은, Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소 또는 그 산화물을 더 포함한다.

[21] 또한 바람직하게는, 상기 혼합 단계에서 형성된 혼합물은, Si, Ga, Ge 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소 또는 그 산화물을 더 포함한다.

[22] 또한 바람직하게는, 상기 열처리 단계는, 400℃ 내지 800℃에서 수행된다.

[23] 또한 바람직하게는, 상기 열처리 단계는, 둘 이상의 열처리 단계를 포함할 수 있다.

[24] 또한 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 열전 변환 소자는, 상술한 화합물 반도체를 포함한다.

[25] 또한 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 태양 전지는, 상술한 화합물 반도체를 포함한다.

발명의 효과

[26] 본 발명에 의하면, 신규한 화합물 반도체 물질이 제공된다.

[27] 본 발명의 일 측면에 의하면, 이러한 신규한 화합물 반도체는 종래의 화합물 반도체를 대체하거나 종래의 화합물 반도체에 더하여 또 다른 하나의 소재로서 사용될 수 있다.

[28] 더욱이, 본 발명의 일 측면에 의하면, 화합물 반도체의 열전 변환 성능이 양호하여 열전 변환 소자에 유용하게 이용될 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 화합물 반도체는 열 전도도 특성이 개선되어, 열전 성능 지수인 ZT값이 향상될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 화합물 반도체의 경우, 열전 변환 소자의 열전 변환 재료로 적합하게 이용될 수 있다.

[29] 또한, 본 발명의 다른 측면에 의하면, 화합물 반도체가 태양 전지에 이용될 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 화합물 반도체는 태양 전지의 광흡수층으로 이용될 수 있다.

[30] 뿐만 아니라, 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 화합물 반도체가 적외선을 선택적으로 통과시키는 적외선 윈도우(IR window)나 적외선 센서, 마그네틱 소자, 메모리 등에도 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[31] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술하는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만

한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[32] 도 1은, 본 발명에 따라 제조한 실시예 및 비교예의 화합물 반도체의 온도 변화에 따른 열 전도도 값을 도시한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[33] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[34] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상에 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[35]

[36] 본 발명은 다음과 같은 화학식 1로 표시되는 신규한 화합물 반도체를 제공한다.

[37] <화학식 1>

[38] $In_xM_yCo_{4-m}A_mSb_{12-n-z-p}X_nQ'_pTe_z$

[39] 상기 화학식 1에서, M은 Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Cd, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이고, A는 Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이며, X는 Si, Ga, Ge 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이고, Q'은 O, S 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이다.

[40] 또한, 상기 화학식 1에서, x, y, m, n, z 및 p는, $0<x<1$, $0<y<1$, $0\leq m\leq 1$, $0\leq n\leq 7$, $0<z\leq 2$ 및 $0<p\leq 2$의 범위를 만족한다.

[41] 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 x는, $0<x\leq 0.25$의 범위를 만족하는 것이 좋다.

[42] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 x 및 y는, $0<x+y\leq 1$의 범위를 만족하는 것이 좋다.

[43] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 m은, $0\leq m\leq 0.5$의 범위를 만족하는 것이 좋다.

[44] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 n 및 z는, $0<n+z<9$의 범위를 만족하는 것이 좋다.

[45] 더욱 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 n 및 z는, $0<n+z<5$의 범위를 만족하는 것이 좋다.

[46] 가장 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 n 및 z는, $0<n+z<3$의 범위를 만족하는 것이 좋다.

[47] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 n, z 및 p는, $0<n+z+p\leq 9$의 범위를 만족하는 것이 좋다.

[48] 더욱 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 n, z 및 p는, $0<n+z+p\leq 3$의 범위를 만족하는 것이 좋다.

[49] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 반도체에는, 2차상이 일부 포함될 수 있으며, 그 양은 열처리 조건에 따라 달라질 수 있다.

[50] 상술한 화합물 반도체는, In, Co, Sb 및 Te와, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Cd, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소 또는 그 산화물, 그리고 O, S 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소 또는 그 산화물을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[51] 바람직하게는, 상기 혼합물 형성 단계에서 상기 혼합물은, Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소 또는 그 산화물을 더 포함할 수 있다.

[52] 또한 바람직하게는, 상기 혼합물 형성 단계에서 상기 혼합물은, Si, Ga, Ge 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소 또는 그 산화물을 더 포함할 수 있다.

[53] 한편, 상기 혼합물 형성 단계에서 혼합되는 각 원료는 분말 형태일 수 있으나, 본 발명이 반드시 이러한 혼합 원료의 특정 형태에 의해 제한되는 것은 아니다.

[54] 또한 바람직하게는, 상기 열처리 단계는, 진공 중 또는 수소를 일부 포함하고 있거나 수소를 포함하지 않는 Ar, He, N_2 등의 기체를 흘리면서 수행될 수 있다.

[55] 이때, 열처리 온도는 400℃ 내지 800℃일 수 있다. 바람직하게는, 상기 열처리 온도는 450℃ 내지 700℃일 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 열처리 온도는 500℃ 내지 650℃일 수 있다.

[56] 한편, 상기 열처리 단계는, 둘 이상의 열처리 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합물을 형성하는 단계, 즉 원료를 혼합하는 단계에서 형성된 혼합물에 대하여, 제1 온도에서 1차 열처리를 수행한 후, 제2 온도에서 2차 열처리를 수행할 수도 있다.

[57] 이 경우, 상기 복수의 열처리 단계 중 일부 열처리 단계는, 원료를 혼합하는 상기 혼합물 형성 단계에서 수행될 수 있다.

[58] 예를 들어, 상기 열처리 단계는, 1차 열처리 단계, 2차 열처리 단계 및 3차 열처리(소결) 단계의 3개의 열처리 단계를 포함할 수 있다. 그리고, 1차 열처리 단계는 400℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 수행될 수 있고, 2차 열처리 단계 및 3차 열처리 단계는 600℃ 내지 800℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 이때, 1차 열처리 단계는 원료가 혼합되는 혼합물 형성 단계 중에 수행되고, 2차 열처리 단계 및 3차 열처리 단계는 그 이후에 순차적으로 수행될 수 있다.

[59] 본 발명에 따른 열전 변환 소자는, 상술한 화합물 반도체를 포함할 수 있다. 즉,

본 발명에 따른 화합물 반도체는 열전 변환 소자의 열전 변환 재료로 이용될 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 화합물 반도체는 열전 변환 재료의 성능 지수값인 ZT가 크다. 또한, 제백 계수 및 전기 전도도가 크고, 열 전도도가 낮아 열전 변환 성능이 우수하다. 따라서, 본 발명에 따른 화합물 반도체는, 종래의 열전 변환 재료를 대체하거나 종래의 화합물 반도체에 더하여 열전 변환 소자에 유용하게 이용될 수 있다.

[60] 또한, 본 발명에 따른 태양 전지는, 상술한 화합물 반도체를 포함할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 화합물 반도체는 태양 전지, 특히 태양 전지의 광 흡수층으로 이용될 수 있다.

[61] 태양 전지는, 태양광이 입사되는 쪽에서부터 순차적으로, 전면 투명 전극, 버퍼층, 광 흡수층, 배면 전극 및 기판 등이 적층된 구조로 제조할 수 있다. 가장 아래에 위치하는 기판은 유리로 이루어질 수 있으며, 그 위에 전면적으로 형성되는 배면 전극은 Mo 등의 금속을 증착함으로써 형성될 수 있다.

[62] 이어서, 배면 전극 상부에 본 발명에 따른 화합물 반도체를 전자빔 증착법, 졸-겔(sol-gel)법, PLD(Pulsed Laser Deposition) 등의 방법으로 적층함으로써 상기 광 흡수층을 형성할 수 있다. 이러한 광 흡수층의 상부에는, 전면 투명 전극으로 사용되는 ZnO층과 광 흡수층 간의 격자 상수 차이 및 밴드갭 차이를 완충하는 버퍼층이 존재할 수 있는데, 이러한 버퍼층은 CdS 등의 재료를 CBD(Chemical Bath Deposition) 등의 방법으로 증착함으로써 형성될 수 있다. 다음으로, 버퍼층 위에 ZnO나 ZnO 및 ITO의 적층막으로 전면 투명 전극이 스퍼터링 등의 방법으로 형성될 수 있다.

[63] 본 발명에 따른 태양 전지는 다양한 변형이 가능할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 화합물 반도체를 광 흡수층으로 사용한 태양 전지를 적층한 적층형 태양 전지를 제조할 수 있다. 그리고, 이와 같이 적층된 다른 태양 전지는 실리콘이나 다른 알려진 화합물 반도체를 이용한 태양 전지를 사용할 수 있다.

[64] 또한, 본 발명의 화합물 반도체의 밴드 갭을 변화시킴으로써 서로 다른 밴드갭을 가지는 화합물 반도체를 광 흡수층으로 사용하는 복수의 태양 전지를 적층할 수도 있다. 본 발명에 따른 화합물 반도체의 밴드 갭은 이 화합물을 이루는 구성 원소, 특히 Te의 조성비를 변화시킴으로써 조절이 가능할 수 있다.

[65] 또한, 본 발명에 따른 화합물 반도체는 적외선을 선택적으로 통과시키는 적외선 윈도우(IR window)나 적외선 센서 등에도 적용될 수 있다.

[66]

[67] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 비교예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

[68] 실시예

[69] 시약으로 In 0.0497g, Zn 0.0113g, Co 0.3522g, Rh 0.0713g, Sb 2.2149g, Sn 0.1028g, Te 0.1768g, Co_3O_4 0.0209g을 준비하고, 이들을 몰타르(mortar)를 이용하여 잘 혼합한다. 이와 같이 혼합된 재료는 실리카 튜브(silica tube) 안에 넣고 진공 밀봉하여 650℃에서 36시간 가열하되 승온 시간은 1시간 30분으로 하여, $In_{0.25}Zn_{0.1}Co_{3.6}Rh_{0.4}Sb_{10.5}Sn_{0.5}O_{0.2}Te_{0.8}$ 분말을 얻었다.

[70] 이와 같이 합성된 실시예 시료 중 일부를 직경 10 mm, 두께 1 mm의 원판으로 성형한 다음, CIP를 사용하여 200MPa로 압력을 가하였다. 이어서, 얻어진 결과물을 석영관에 넣고 12시간 동안 진공 소결하였다. 소결한 원판에 대해서는 LFA457(Netzsch, Inc)를 사용하여 열 전도도를 소정 온도 간격으로 측정하였고, 그 결과를 실시예로서 도 1에 도시하였다.

[71]

[72] 비교예

[73] 시약으로 In, Co 및 Sb를 준비하고, 이들을 몰타르(mortar)를 이용하여 잘 혼합하여 $In_{0.25}Co_4Sb_{12}$ 조성의 혼합물을 펠렛 형태로 제작하였다. 그리고, H_2 (1.94%) 및 N_2 가스를 흘리면서 500℃에서 15시간 가열하였으며, 이 때 승온 시간은 1시간 30분으로 하였다. 이와 같이 혼합된 재료는 실리카 튜브(silica tube) 안에 넣고 진공 밀봉하여 650℃에서 36시간 가열하되 승온 시간은 1시간 30분으로 하여, $In_{0.25}Co_4Sb_{12}$ 분말을 얻었다.

[74] 이와 같이 합성된 비교예 시료 중 일부를 직경 10 mm, 두께 1 mm의 원판으로 성형한 다음, CIP를 사용하여 200MPa로 압력을 가하였다. 이어서, 얻어진 결과물을 석영관에 넣고 12시간 동안 진공 소결하였다. 소결한 원판에 대해서는 LFA457(Netzsch, Inc)를 사용하여 열 전도도를 소정 온도 간격으로 측정하였고, 그 결과를 비교예로서 도 1에 도시하였다.

[75]

[76] 도 1의 결과를 참조하면, $In_{0.25}Zn_{0.1}Co_{3.6}Rh_{0.4}Sb_{10.5}Sn_{0.5}O_{0.2}Te_{0.8}$로 표시되는 본 발명에 따른 실시예의 화합물 반도체는, $In_{0.25}Co_4Sb_{12}$로 표시되는 비교예의 화합물 반도체에 비해, 전체 온도 측정 구간에 걸쳐 열 전도도(κ)가 현저하게 낮다는 것을 알 수 있다.

[77] 그리고, 열전 성능지수인 ZT값은 다음과 같이 표시될 수 있다.

[78] $ZT = \sigma S^2 T/\kappa$

[79] 여기서, σ는 전기 전도도, S는 제벡 계수, T는 온도, κ는 열 전도도를 나타낸다.

[80] 본 발명에 따른 화합물 반도체는, 열 전도도가 낮으므로 ZT값이 향상될 수 있다. 그러므로, 본 발명에 따른 화합물 반도체는 열전 성능이 뛰어나다고 할 수 있으며, 열전 변환 재료로서 매우 유용하게 이용될 수 있다.

[81]

[82] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의

지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 반도체.

<화학식 1>

$In_xM_yCo_{4-m}A_mSb_{12-n-z-p}X_nQ'_pTe_z$

상기 화학식 1에서, M은 Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Cd, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이고, A는 Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이며, X는 Si, Ga, Ge 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이고, Q'은 O, S 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상이며, $0<x<1$, $0<y<1$, $0\leq m\leq 1$, $0\leq n\leq 7$, $0<z\leq 2$ 및 $0<p\leq 2$이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 x는, $0<x\leq 0.25$인 것을 특징으로 하는 화합물 반도체.

[청구항 3] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 x 및 y는, $0<x+y\leq 1$인 것을 특징으로 하는 화합물 반도체.

[청구항 4] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 n 및 z는, $0<n+z<9$인 것을 특징으로 하는 화합물 반도체.

[청구항 5] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 n, z 및 p는, $0<n+z+p\leq 9$인 것을 특징으로 하는 화합물 반도체.

[청구항 6] In, Co, Sb 및 Te와, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Cd, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소 또는 그 산화물 및 O, S 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소 또는 그 산화물을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 혼합물을 열처리하는 단계

를 포함하는 제1항의 화합물 반도체의 제조 방법.

[청구항 7] 제6항에 있어서,

상기 혼합물은, Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소 또는 그 산화물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 화합물 반도체의 제조 방법.

[청구항 8] 제6항에 있어서,

상기 혼합물은, Si, Ga, Ge 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소 또는 그 산화물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 화합물 반도체의 제조 방법.

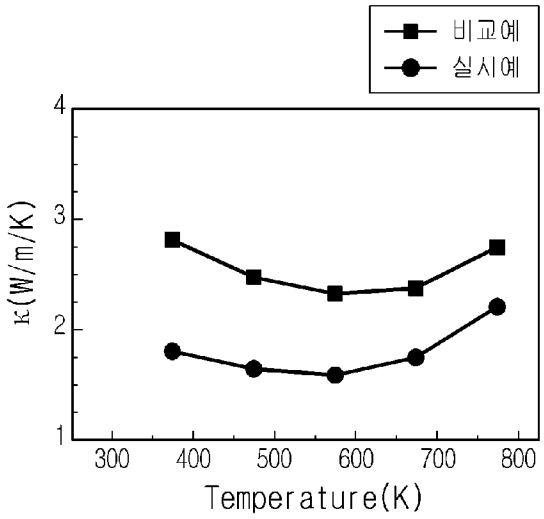
[청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 열처리 단계는, 400℃ 내지 800℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 화합물 반도체의 제조 방법.

[청구항 10] 제6항에 있어서,
상기 열처리 단계는, 둘 이상의 열처리 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화합물 반도체의 제조 방법.

[청구항 11] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 화합물 반도체를 포함하는 열전 변환 소자.

[청구항 12] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 화합물 반도체를 포함하는 태양 전지.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2012/003733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 19/00(2006.01)i, C01G 15/00(2006.01)i, C01G 51/00(2006.01)i, C01G 30/00(2006.01)i, H01L 31/042(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)

C01B 19/00; H01L 35/18; H01L 35/00; C01G 51/00; C22C 19/07; C22C 1/02; H01L 35/14

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: skutterudite, thermoelectric, composition, indium, cobalt, antimony

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2007-0015543 A (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 05 February 2007 See examples 1-8; claims 1, 7-8, 18-20	1-12
A	KR 10-2009-0026665 A (KOREA NATIONAL UNIVERSITY OF TRANSPORTATION INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 13 March 2009 See abstract; claims 1, 3-4	1-12
A	KR 10-2011-0016113 A (KOREA NATIONAL UNIVERSITY OF TRANSPORTATION INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 17 February 2011 See abstract; claims 1, 3-4	1-12
A	KR 10-2011-0016115 A (KOREA NATIONAL UNIVERSITY OF TRANSPORTATION INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 17 February 2011 See abstract; claims 1, 3-4	1-12
A	KR 10-2006-0125789 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 06 December 2006 See examples 1-7; claims 1-2, 4-6	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
08 OCTOBER 2012 (08.10.2012)	**10 OCTOBER 2012 (10.10.2012)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

International application No.
PCT/KR2012/003733

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0015543 A	05.02.2007	CN 1943052 A	04.04.2007
		CN 1943052 C0	04.04.2007
		EP 1735846 A2	27.12.2006
		JP 2008-500451 A	10.01.2008
		US 2005-0229963 A1	20.10.2005
		US 2010-0288967 A1	18.11.2010
		US 7723607 B2	25.05.2010
		WO 2005-104255 A2	03.11.2005
		WO 2005-104255 A3	01.12.2005
KR 10-2009-0026665 A	13.03.2009	KR 10-0910173 B1	30.07.2009
KR 10-2011-0016113 A	17.02.2011	KR 10-1042574 B1	20.06.2011
KR 10-2011-0016115 A	17.02.2011	KR 10-1042575 B1	20.06.2011
KR 10-2006-0125789 A	06.12.2006	EP 1698000 A1	06.09.2006
		JP 2007-523998 A	23.08.2007
		WO 2005-057673 A1	23.06.2005

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2012/003733

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 19/00(2006.01)i, C01G 15/00(2006.01)i, C01G 51/00(2006.01)i, C01G 30/00(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C01B 19/00; H01L 35/18; H01L 35/00; C01G 51/00; C22C 19/07; C22C 1/02; H01L 35/14

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: skutterudite, thermoelectric, composition, indium, cobalt, antimony

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2007-0015543 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2007.02.05 실시예 1-8; 청구항 1, 7-8, 18-20 참조	1-12
A	KR 10-2009-0026665 A (충주대학교 산학협력단) 2009.03.13 요약; 청구항 1, 3-4 참조	1-12
A	KR 10-2011-0016113 A (충주대학교 산학협력단) 2011.02.17 요약; 청구항 1, 3-4 참조	1-12
A	KR 10-2011-0016115 A (충주대학교 산학협력단) 2011.02.17 요약; 청구항 1, 3-4 참조	1-12
A	KR 10-2006-0125789 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2006.12.06 실시예 1-7; 청구항 1-2, 4-6 참조	1-12

☐ 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 신규성 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	국제조사보고서 발송일
2012년 10월 08일 (08.10.2012)	**2012년 10월 10일 (10.10.2012)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관
이영완
전화번호 82-42-481-5560

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/003733

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0015543 A	2007.02.05	CN 1943052 A	2007.04.04
		CN 1943052 C0	2007.04.04
		EP 1735846 A2	2006.12.27
		JP 2008-500451 A	2008.01.10
		US 2005-0229963 A1	2005.10.20
		US 2010-0288967 A1	2010.11.18
		US 7723607 B2	2010.05.25
		WO 2005-104255 A2	2005.11.03
		WO 2005-104255 A3	2005.12.01
KR 10-2009-0026665 A	2009.03.13	KR 10-0910173 B1	2009.07.30
KR 10-2011-0016113 A	2011.02.17	KR 10-1042574 B1	2011.06.20
KR 10-2011-0016115 A	2011.02.17	KR 10-1042575 B1	2011.06.20
KR 10-2006-0125789 A	2006.12.06	EP 1698000 A1	2006.09.06
		JP 2007-523998 A	2007.08.23
		WO 2005-057673 A1	2005.06.23