



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월18일

(11) 등록번호 10-2579986

(24) 등록일자 2023년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10N 10/85 (2023.01) H10N 10/01 (2023.01)
B82Y 30/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

H10N 10/851 (2023.02)
H10N 10/01 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2019-7033739

(22) 출원일자(국제) 2018년05월17일

심사청구일자 2021년05월13일

(85) 번역문제출일자 2019년11월14일

(65) 공개번호 10-2020-0010242

(43) 공개일자 2020년01월30일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/019159

(87) 국제공개번호 WO 2018/212295

국제공개일자 2018년11월22일

(30) 우선권주장

JP-P-2017-100107 2017년05월19일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP2012190984 A*

JP2016131232 A*

KR1020130084120 A*

KR1020160018657 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

닛토덴코 가부시카가이사

일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2

(72) 발명자

사다요리 나오키

일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛
토덴코 가부시카가이사 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이양근

(54) 발명의 명칭 반도체 소결체, 전기·전자 부재 및 반도체 소결체 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 다결정체를 포함하는 반도체 소결체로서, 상기 다결정체는 실리콘 또는 실리콘 합금을 포함하며, 상기 다결정체를 구성하는 결정립의 평균 입자 직경이 1 μ m 이하이며, 전기 전도율이 10,000S/m 이상인 반도체 소결체에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B82Y 30/00 (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2017-100108 2017년05월19일 일본(JP)

JP-P-2017-199057 2017년10월13일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

다결정체를 포함하는 반도체 소결체로서,
 상기 다결정체는 실리콘 또는 실리콘 합금을 포함하며,
 상기 다결정체를 구성하는 결정립의 평균 입자 직경이 $0\mu\text{m}$ 초과 및 $1\mu\text{m}$ 이하이며,
 소결체 중의 도펀트 농도가 $[10^{20} \text{ 원자수}/\text{cm}^3]$ 를 단위로 하여 0.5~5이고,
 전기 전도율이 10,000S/m 이상 및 600,000S/m 이하이고, 제백 계수의 절대값이 50~150 $\mu\text{V}/\text{K}$ 인 반도체 소결체.

청구항 2

제1항에 있어서,
 인, 비소, 안티몬, 비스무트에서 선택되는 하나 이상의 도펀트를 함유하는 반도체 소결체.

청구항 3

제1항에 있어서,
 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨에서 선택되는 하나 이상의 도펀트를 함유하는 반도체 소결체.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 반도체 소결체를 포함하는 전기·전자 부재.

청구항 6

실리콘 또는 실리콘 합금을 포함하며 평균 입자 직경이 $0\mu\text{m}$ 초과 및 $1\mu\text{m}$ 이하인 입자를 준비하는 입자 준비 단계와,
 상기 입자를 용매에 분산시키고 도펀트 원소를 포함하는 유기 화합물을 상기 용매에 첨가한 후에 상기 용매를 제거함으로써, 상기 입자의 표면에 상기 도펀트 원소를 포함하는 피막을 형성하는 피막 형성 단계와,
 상기 피막이 표면에 형성된 입자를 소결시켜 반도체 소결체를 얻는 소결 단계를 포함하고,
 상기 유기 화합물은 포스폰산을 포함하는 폴리머 또는 포스폰산 유도체를 포함하는 반도체 소결체 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 도펀트 원소가 인, 비소, 안티몬, 비스무트에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 반도체 소결체 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서,
 상기 소결 단계를 900℃ 이상의 온도에서 행하는 반도체 소결체 제조방법.

청구항 10

제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 소결 단계가 방전 플라즈마 소결을 행하는 것을 포함하는 반도체 소결체 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 소결체, 전기·전자 부재 및 반도체 소결체 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체는 온도차 당 기전력(제백 계수)이 크므로, 열전(熱電) 발전(發電)을 위한 열전 재료로서 유용하다고 알려져 있다. 그 중에서도, 근래에는, 독성이 낮은 점, 저비용으로 입수할 수 있는 점, 전기적 특성의 제어가 용이한 점 등으로부터, 실리콘계 재료가 주목받고 있다.

[0003] 열전 재료가 높은 열전 성능을 가지기 위해서는, 재료의 전기 전도율을 높게 하면서 또한 열전도율을 낮게 할 필요가 있다. 그러나, 실리콘은 열전도율이 크다는 점에서, 실리콘계 재료의 열전 성능이 충분하다고는 할 수 없었다.

[0004] 이에 대해 근래에는, 나노 사이즈의 실리콘 입자를 소결시키거나 하여 실리콘을 나노 구조화함으로써 열 전도율을 저하시키는 기술이 알려져 있다(특허문헌 1, 비특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 미국 공개특허공보 제2014/0360546호

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Bux et al, Adv. Funct. Mater., 2009, 19, p.2445~2452

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 특허문헌 1 및 비특허문헌 1에 기재되어 있는 나노 구조화에 의해 재료의 열 전도율을 저하시킬 수 있다. 그러나, 나노 구조화를 하면 전기 전도율 역시 저하되어 버리므로, 실리콘계 재료의 열전 성능이 충분하다고는 할 수 없었다.

[0008] 이러한 점을 고려하여, 본 발명의 일 형태는, 낮은 열 전도율을 가지면서도 전기 전도율을 높임으로써 열전 성능을 향상시킨 반도체 재료를 제공하는 것을 그 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 형태는 다결정체를 포함하는 반도체 소결체로서, 상기 다결정체는 실리콘 또는 실리콘 합금을 포함하며, 상기 다결정체를 구성하는 결정립(結晶粒)의 평균 입자 직경이 1 μ m 이하이며, 전기 전도율이 10,000S/m 이상인 반도체 소결체이다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 일 형태에 의하면, 낮은 열 전도율을 가지면서도 전기 전도율을 높임으로써 열전 성능을 향상시킨 반도체 재료를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하에서는, 본 발명에 따른 실시형태에 대해 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 본 발명은 여기에 기재한 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 발명의 기술적 사상을 일탈하지 않는 범위에서 적절하게 조합하거나 개량하는 것이 가능하다.
- [0012] [반도체 소결체]
- [0013] 본 발명의 일 형태는, 다결정체를 포함하는 반도체 소결체로서, 다결정체는 실리콘 또는 실리콘 합금을 포함하며, 다결정체를 구성하는 결정립의 평균 입자 직경이 $1\mu\text{m}$ 이하이며, 전기 전도율이 $10,000\text{S/m}$ 이상인 반도체 소결체이다. 또한, 본 발명의 일 형태에 따른 반도체 소결체는, 실리콘 또는 실리콘 합금을 포함하는 다결정체이며, 다결정체를 구성하는 결정립의 평균 입자 직경이 $1\mu\text{m}$ 이하이며, 전기 전도율이 $10,000\text{S/m}$ 이상이다.
- [0014] 열전 재료의 열전 성능("열전 변환 성능"이라고도 함)을 평가하는 경우, 일반적으로 무차원의 열전 성능 지수 $ZT[-]$ 가 사용된다. ZT 는 다음 식에 의해 구해진다.
- [0015]
$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa \quad \cdots (1)$$
- [0016] 식 (1)에서 α [V/K]는 제백 계수, σ [S/m]은 전기 전도율(단위인 [S/m]에서 S는 지멘스, m는 미터), κ [W/(mK)]은 열 전도율, T는 절대 온도[K]를 나타낸다. 제백 계수 α 는 단위 온도차 당 발생하는 전위차를 가리킨다. 또한, 열전 성능 지수 ZT 가 클수록 열전 변환 성능이 우수하다. 식(1)로부터 알 수 있듯이, 열전 변환 성능 ZT 를 향상시키기 위해서는, 제백 계수 α 및 전기 전도도 σ 가 크며 열 전도율 κ 가 작은 것이 바람직하다.
- [0017] 실리콘은 제백 계수 α 가 높다는 것이 알려져 있으며, 나아가 본 형태에 따른 상기 구성에 의해 열 전도율 κ 가 낮고 전기 전도율 σ 가 높은 반도체 소결체를 얻을 수가 있으므로, 그 결과, 식(1)에서의 열전 성능 지수 ZT 를 향상시킬 수 있다. 또한, 실리콘은 Bi_2Te_3 , PbTe 등과 같은 재료에 비해 독성이 작으며 저렴하게 입수할 수 있다. 따라서, 본 형태에 따른 반도체 소결체를 사용함으로써, 환경 조화형 열전 변환 소자(열전 발전 소자), 나아가 열전 발전 장치를 저비용으로 제공할 수 있게 된다.
- [0018] [다결정체의 구성]
- [0019] 본 발명의 일 형태에 따른 반도체 소결체는 실리콘을 포함하는 다결정체이다. 구체적으로는, 실리콘계 다결정체 또는 실리콘 합금계 다결정체이며, 즉, 주결정(主結晶)으로서 실리콘 또는 실리콘 합금을 포함하는 다결정체인 것이 바람직하다. 주결정(主結晶)이란, XRD 패턴 등에 있어 석출 비율이 가장 큰 결정을 가리키며, 바람직하게는, 다결정체 전체 중 55질량% 이상을 점하는 결정을 가리킨다.
- [0020] 반도체 소결체가 실리콘 합금을 포함하는 다결정체인 경우에는, 실리콘과 실리콘 이외 원소와의 고용체, 공정체(共晶體) 또는 금속간 화합물일 수 있다. 실리콘 합금에 포함되는 실리콘 이외 원소는, 소결체의 낮은 열 전도율을 유지하면서도 전기 전도율을 향상시킨다는 본 발명의 효과를 방해하지 않는 것이라면 특별히 한정되지 않으며, Ge, Fe, Cr, Ta, Nb, Cu, Mn, Mo, W, Ni, Ti, Zr, Hf, Co, Ir, Pt, Ru, Mg, Ba, C, Sn 등을 들 수 있다. 이들은 실리콘 합금 내에 1종류 또는 2종류 이상 포함되어 있을 수 있다. 또한, 실리콘 합금으로는, 1종류 또는 2종류 이상의 상기 실리콘 이외 원소를 2~20질량% 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 실리콘 합금으로는, 실리콘-게르마늄 합금, 실리콘-주석 합금, 실리콘-납 합금이 바람직하다. 그 중에서도, 열 전도율을 낮춘다는 점에서 실리콘-게르마늄 합금이 보다 바람직하다.
- [0021] 반도체 소결체는, 다결정체를 구성하는 결정립의 평균 입자 직경이 $1\mu\text{m}$ 이하인, 이른바 나노 구조를 갖는 다결정체이다. 또한, 결정립의 평균 입자 직경은 $1\mu\text{m}$ 미만이면 바람직하며, 800nm 이하이면 보다 바람직하며, 500nm 이하이면 더 바람직하며, 300nm 이하이면 더 바람직하며, 150nm 이하이면 더 바람직하다. 결정립의 입자 직경을 상기 범위로 함으로써, 결정립의 크기가 다결정체에서의 포논(phonon) 평균 자유 행정(行程)보다 충분히 작아지므로, 계면에서의 포논 산란에 의해 열 전도율을 저하시킬 수 있게 된다.
- [0022] 또한, 결정립의 평균 입자 직경의 하한은 특별히 한정되지는 않으나, 제조상의 제약이 있다는 점에서 1nm 이상으로 할 수 있다.
- [0023] 한편, 본 명세서에서 결정립의 평균 입자 직경이란, 주사형 전자 현미경(Scanning Electron Microscope(SEM))이나 투과형 전자 현미경(Transmission Electron Microscope(TEM)) 등의 현미경으로 직접 관찰하여 측정된 것으로서, 결정체를 구성하는 각각의 결정립의 가장 긴 직경의 중앙값을 말한다.

- [0024] 반도체 소결체의 전기 전도율은 10,000S/m 이상이며, 50,000S/m이면 바람직하며, 90,000S/m 이상이면 바람직하며, 100,000S/m 이상이면 보다 바람직하며, 110,000S/m 이상이면 더 바람직하다. 상기 전기 전도율은 27℃에서의 값으로 할 수 있다. 이렇게 향상시킨 전기 전도율을 가짐으로써, 열전 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 반도체 소결체의 전기 전도율의 상한은 27℃에서 600,000S/m 이하로 할 수 있으며, 400,000S/m 이하로 할 수 있다. 열전 성능 ZT는, 예를 들어, 527℃에서 0.2 이상으로 할 수 있으며, 바람직하게는 0.3 이상, 더 바람직하게는 0.4 이상으로 할 수 있다.
- [0025] 본 형태에 따른 반도체 소결체의 열 전도율은 25W/m·K 이하이면 바람직하며, 10W/m·K 이하이면 보다 바람직하다. 상기 열 전도율은 27℃에서의 값으로 할 수 있다. 또한, 반도체 소결체의 제백 계수의 절대값은 50~150 μ V/K이면 바람직하며, 80~120 μ V/K이면 보다 바람직하다. 상기 값은 27℃에서의 값으로 할 수 있다.
- [0026] [도펀트]
- [0027] 본 형태의 반도체 소결체는, 용도에 따라 n형 또는 p형 도펀트(dopant)를 포함할 수 있다. 도펀트는 소결체 전체에 걸쳐 균일하게 분산되어 있는 것이 바람직하다. n형 도펀트로, 인, 비소, 안티몬, 비스무트 중 1종류를 단독으로 또는 2종류 이상을 같이 함유하는 것이 바람직하다. 또한, p형 도펀트로, 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨 중 1종류를 단독으로 또는 2종류 이상을 같이 함유하는 것이 바람직하다. 한편, 상기 도펀트 원소의 도전 형태는 예시이며, 도펀트 원소가 n형과 p형 중 어느 형태의 도펀트로 기능하는지는, 얻어지는 소결체에서의 모결정(母結晶)을 구성하는 원소의 종류, 결정의 구조 등에 따라 다르다.
- [0028] 소결체 중의 도펀트 농도는, n형 도펀트의 경우에, [10^{20} 원자수/cm³]를 단위로 하여 0.1~10인 것이 바람직하며, 0.5~5이면 보다 바람직하다. 또한, 소결체 중의 도펀트 농도는, p형 도펀트의 경우에, [10^{20} 원자수/cm³]를 단위로 하여 0.1~10인 것이 바람직하며, 0.5~5이면 보다 바람직하다. 도펀트 농도를 크게 함으로써, 전기 전도율을 향상시킬 수 있으므로 열전 성능 ZT가 향상되지만, 도펀트 농도가 지나치게 커지면, 제백 계수가 저하하고 또한 열 전도율이 증가하므로, 열전 성능 ZT가 저하하게 된다. 하지만, 도펀트 농도를 상기 범위로 함으로써 열전 성능 ZT를 향상시킬 수가 있다.
- [0029] 또한, n형 도펀트는, 반도체 소결체의 제백 계수가 -185~-60 μ V/K로 되는 농도로 함유되면 바람직하며, p형 도펀트는, 반도체 소결체의 제백 계수가 60~185 μ V/K로 되는 농도로 함유되면 바람직하다.
- [0030] [전기·전자 부재]
- [0031] 전술한 바와 같이, 본 형태에 의하면, 낮은 열 전도율을 유지하면서도 전기 전도율을 향상시킨 반도체 소결체를 얻을 수 있다. 그리하여, 전기·전자 부재, 특히, 열전 소자로서 사용할 수 있다. 그 중에서도, 배출열을 이용한 발전 장치, 예를 들어, 자동차, 선박 등의 발동기 및 배기 계통에 장착되는 발전 장치, 공업적으로 이용되는 가열로 등 가열 계통에 장착되는 발전 장치 등에, 필요에 따라 적절하게 사용할 수 있다.
- [0032] [반도체 소결체 제조방법]
- [0033] 본 형태에 따른 반도체 소결체 제조방법은, 실리콘 또는 실리콘 합금을 포함하며 평균 입자 직경이 1 μ m 이하인 입자를 준비하는 입자 준비 단계와, 입자의 표면에 도펀트 원소를 포함하는 유기 화합물 피막을 형성하는 피막 형성 단계와, 피막이 표면에 형성된 입자를 소결시켜 반도체 소결체를 얻는 소결 단계를 포함한다.
- [0034] 실리콘 또는 실리콘 합금을 포함하며 평균 입자 직경이 1 μ m 이하인 입자를 준비하는 입자 준비 단계에서는, 예를 들어, 주결정으로 되는 실리콘 또는 실리콘 합금 재료를 용융하고 냉각시켜 얻어지는 고체를 공지의 분쇄 방법으로 분쇄함으로써, 평균 입자 직경이 1 μ m 이하인 입자(분말)를 준비할 수 있다. 또한, 화학 기상 성장법(CVD) 등 공지의 결정 성장 방법을 이용하여, 실리콘 또는 실리콘 합금 원료로부터 입자(분말)를 합성할 수 있다.
- [0035] 입자 준비 단계에서 얻어지는 입자의 평균 입자 직경은 1 μ m 미만이면 바람직하며, 800nm이면 보다 바람직하며, 500nm이면 더 바람직하며, 300nm이면 더 바람직하다. 또한, 입자의 D90이 1 μ m 이하이면 바람직하며, 500nm 이하이면 보다 바람직하며, 200nm 이하이면 더 바람직하다. 소결 전 입자의 입자 직경을 상기 범위로 함으로써, 입자 직경 1 μ m 이하의 결정립을 가지므로 적절하게 치밀화된 소결체를 얻을 수 있다. 한편, 입자 준비 단계에서 준비하는 입자의 평균 입자 직경의 하한은 한정되지는 않으나, 제조상의 제약이 있으므로 10nm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 본 명세서에서 입자의 평균 입자 직경이란, 레이저 회절식 입자도 분포 측정 장치에 의해 측정된 체적 기준의 메디안 직경으로 할 수 있다.

- [0036] 이어서, 상기 입자 준비 단계에서 얻어진 입자의 표면에, 도펀트 원소를 포함하는 유기 화합물 피막을 형성하는 피막 형성 단계를 실시한다. 피막 형성 단계는, 입자 준비 단계에서 얻어진 입자를 용매에 분산시킨 후에 상기 도펀트 원소를 포함하는 유기 화합물을 혼합하고 비즈 밀 등으로 혼합 처리함으로써, 실시할 수 있다. 한편, 도펀트 원소를 포함하는 유기 화합물은, 혼합물의 형태로서 입자의 분산체에 가할 수도 있다. 그 후, 감압 등에 의해 용매를 제거하고 건조시킴으로써, 도펀트 원소를 포함하는 유기 화합물 피막이 표면에 형성된 입자를 얻을 수 있다. 이 경우, 피막의 두께는 0.5~5nm일 수 있으며, 유기 화합물의 단분자막인 것이 바람직하다.
- [0037] 유기 화합물에 함유시키는 도펀트 원소는, 용도에 따라 n형 또는 p형의 전술한 도펀트 원소를 사용할 수 있다. n형 도펀트 원소로는, 인, 비소, 안티몬, 비스무트 중 1종류 또는 2종류 이상으로 할 수 있다. p형 도펀트로는, 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨 중 1종류 또는 2종류 이상으로 할 수 있다.
- [0038] 또한, 도펀트 원소를 포함하는 유기 화합물은, 고분자일 수도 저분자일 수도 있다. 유기 화합물로는, 도펀트 원소를 포함하는 수소화물, 산화물, 옥소산 등일 수 있다.
- [0039] n형 도펀트 원소로서 인을 사용하는 경우, 유기 화합물로는 인산, 알킬포스폰산, 알킬포스핀산 및 그 에스테르, 폴리비닐포스폰산, 포스핀, 트리에틸포스핀, 트리부틸포스핀 등의 트리알킬포스핀 등을 사용할 수 있다. 또한, 포스폰산을 포함하는 폴리머(포스폰산 폴리머)를 사용할 수도 있다. 도펀트 원소로서 비소를 사용하는 경우에는 아르신 등을 사용할 수 있으며, 안티몬을 사용하는 경우에는 삼산화안티몬 등을 사용할 수 있으며, 비스무트를 사용하는 경우에는 비스무트산을 사용할 수 있다.
- [0040] p형 도펀트 원소로서 붕소를 사용하는 경우, 유기 화합물로는 데카보란, 오르토데카보란 등의 데카보란(수소화 붕소) 클러스터, 삼불화붕소 등을 사용할 수 있다. 또한, 도펀트 원소로서 알루미늄을 사용하는 경우에는 삼염화알루미늄, 트리메틸알루미늄 등을 사용할 수 있으며, 갈륨을 사용하는 경우에는 삼염화갈륨, 트리메틸갈륨 등을 사용할 수 있으며, 인듐을 사용하는 경우에는 삼염화인듐 등을 사용할 수 있으며, 탈륨을 사용하는 경우에는 염화탈륨 등을 사용할 수 있다. 상기 유기 화합물은 단독으로 또는 2종류 이상을 같이 사용할 수 있다.
- [0041] 피막 형성 단계에서는, 도펀트 원소를 포함하는 유기 화합물을, 입자 준비 단계에서 준비된 입자 100질량부에 대해 3~60질량부로 첨가하는 것이 바람직하며, 10~30질량부로 첨가하면 보다 바람직하다.
- [0042] 소결 단계는, 전술한 원료 입자(분말)를 소결할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지는 않으나, 방전 플라즈마 소결법(Spark Plasma Sintering(PS)), 상압 소결법(Two Step Sintering), 가압 소결법(Hot Pressing), 열간 등방 가압 소결법(Hot Isostatic Pressing(HIP)), 마이크로파 소결법(Microwave Sintering) 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 보다 작은 결정립을 얻을 수 있는 방전 플라즈마 소결법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 소결 단계에서의 소결 온도는, 실리콘 또는 실리콘 합금인 주결정의 조성에 따라 선택할 수 있으나, 900℃ 이상인 것이 바람직하며, 1000℃ 이상이면 보다 바람직하다. 또한, 소결 온도는 1400℃ 이하인 것이 바람직하며, 1300℃ 이하이면 보다 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 소결체의 치밀화를 촉진하며 또한 다결정체의 결정립의 평균 입자 직경을 1 μ m 이하로 유지할 수 있다.
- [0044] 또한, 소결 단계에서의 승온 속도는 10~100℃/분이면 바람직하며, 20~60℃/분이면 보다 바람직하다. 승온 속도를 상기 범위로 함으로써, 균일한 소결을 촉진하고, 과도하게 급속한 입자 성장을 억제하여, 다결정체의 결정립의 평균 입자 직경을 1 μ m 이하로 유지할 수 있다.
- [0045] 소결 단계에서는 가압되고 있는 것이 바람직하다. 그 경우, 가압 압력은 10~120MPa임이 바람직하며, 30~100MPa이면 보다 바람직하다.
- [0046] 또한, 본 형태는, 실리콘 또는 실리콘 합금을 포함하며 평균 입자 직경이 1 μ m 이하인 입자를 준비하고, 도펀트 원소를 포함하는 유기 화합물 피막을 입자의 표면에 형성하며, 피막이 표면에 형성된 입자를 소결시켜 반도체 소결체를 얻음으로써 제조된 반도체 소결체이다. 이와 같은 반도체 소결체는, 낮은 열 전도율을 유지하면서도 높은 전기 전도율을 가진다. 그리하여, 높은 열전 성능 ZT를 갖는 반도체 소결체를 제공할 수가 있다.
- [0047] 상기와 같이 도펀트 원소를 포함하는 피막을 표면에 형성한 입자를 소결시키면, 소결시에 입자의 계면으로부터 입자의 내부로 도핑 원소가 열 확산된다. 이와 같이 입자 계면으로부터의 열 확산에 의한 도핑에 의해, 그 결과로서 얻어지는 소결체의 전기 전도율을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 형태에 따른 방법으로 얻어진 반도체 소결체는, 동등한 도펀트 농도를 가지지만 입자 계면으로부터의 열 확산을 이용하지 않고 도핑된 소결체와 비교했을 때에도, 더 높은 전기 전도율을 나타낼 수 있다.
- [0048] 한편, 전술한 바와 같이, 본 형태에 따른 방법에서는, 피막 형성 단계에서 피막에 도펀트 원소를 함유시키고,

소결 단계에서 입자 계면에서부터 열 확산을 시킴으로써 도핑하고 있다. 그러나, 입자 준비 단계에서 미리 입자 내에 도펀트를 함유시켜 두고서 전술한 피막 형성 단계를 실시할 수 있다. 예를 들어, 주결정으로 되는 실리콘 또는 실리콘 합금 재료를 용융시키는 단계에서, 도펀트 원소의 단체(單體) 또는 그 화합물을 혼합시켜 얻어진 용융물을 냉각, 분쇄함으로써, 도펀트를 함유하는 입자(분말)를 준비할 수 있다. 또한, 화학 기상 성장법(CVD) 등을 이용하여 입자를 준비하는 경우에는, 실리콘 또는 실리콘 합금의 원료와, 도펀트 원소의 단체 또는 화합물을 기상(氣相) 상태에서 혼합하고 응결시켜, 도펀트를 포함하는 입자를 준비할 수가 있다.

[0049] 이와 같이, 입자 준비 단계에서 도펀트를 함유시키고서, 피막 형성 단계 및 소성 단계에 의해 도펀트를 입자 표면에서부터 입자 안으로 열 확산시킴으로써, 보다 고농도로 도핑하는 것이 가능하다.

[0050] 실시예

[0051] [n형 반도체 소결체]

[0052] <실시예 1>

[0053] (실리콘 입자의 조제)

[0054] 단체(單體) 실리콘(순도 99.99% 이상) 28g과 단체(單體) 인(순도 99.9%) 1.0g을 아크 용해 장치에 의해 아르곤 분위기 하에서 용해하고 그 후에 냉각시켰다. 냉각에 의해 얻어진 괴상물(塊狀物)을 전동(轉動)시켜서 재차 용해하고 냉각시켰다. 이러한 용해 및 냉각을 합계 4사이클 반복하여, 모재(母材)로 되는 도펀트 포함 실리콘재를 얻었다. 이 실리콘재를 해머 크러셔(hammer crusher) 및 유성 볼 밀을 이용하여 45 μ m 이하로 초벌 분쇄하였다. 나아가, 비즈 밀을 이용하여, D90이 150nm 정도로 될 때까지 분쇄하였다. 이 때, 매체로는 이소프로필알코올을 사용하였고, 비즈로는 직경 0.05mm의 지르코니아 비즈를 사용하였다. 얻어진 슬러리로부터 이소프로필알코올을 감압, 제거하여 건조시켜서 실리콘 입자를 얻었다.

[0055] (입자의 피복)

[0056] 얻어진 실리콘 입자를 헵탄에 분산시키고, 실리콘 입자 5.0g에 대해 폴리비닐포스포산(시그마 알드리치社 제조) 1.0g을 가한 혼합물을 상기 비즈 밀에 투입하여, 혼합 처리를 300분간 행하였다. 그 후, 헵탄을 감압 제거하고 건조시켜, 단분자막으로 피복된 실리콘 입자를 얻었다.

[0057] (소결)

[0058] 상기 단분자막 피복이 입혀진 실리콘 입자를 흑연제 다이/핀치 지그 내에 장입하고, 방전 플라즈마 소결 장치를 이용하여 1200℃까지 승온시켜 소결체를 얻었다. 이 때, 가압 압력은 80Mpa로 하고 또한 승온 속도는 50℃/분으로 하여 실시하였다. 얻어진 소결체의 바깥 표면을 초벌 연마하여, 흑연 등에 기인하는 불순물층을 제거하였다. 또한, 다이싱 톱을 이용하여 절단해서 직방체 형상의 칩을 얻었다.

[0059] (구조 및 특성)

[0060] 아르키메데스법으로 측정한 소결체의 밀도는 순수한 실리콘의 98.5%이었다. 또한, 소결체의 단면을 투과형 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였더니, 평균 입자 직경이 100nm인 실리콘 결정립이 촘촘히 접합된 구조가 관찰되었다.

[0061] 소결체의 27℃에서의 전기 전도도는 1.1×10^5 S/m이며, 열 전도율은 10.5W/m·K이었다. 소결체의 제백 계수(-89.2μ V/K)에 기초하여 도펀트 농도를 산출하였더니, $[10^{20}$ 원자수/cm³]를 단위로 하여 2.3이었다. 또한, 527℃에서의 열전 성능 지수 ZT는 0.30이었다.

[0062] <실시예 2>

[0063] (실리콘 입자의 조제)

[0064] 실시예 1과 마찬가지로 실리콘 입자를 조제하였다.

[0065] (입자의 피복)

[0066] 폴리비닐포스포산 1.0g 대신에 트리부틸포스핀 1.6g을 가한 혼합물을 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 단분자막으로 피복된 실리콘 입자를 얻었다.

[0067] (소결)

[0068] 실시예 1과 마찬가지로 하여 단분자막 피복이 입혀진 실리콘 입자를 소결시켜 소결체를 얻고, 나아가 직방체 형

상의 칩을 얻었다.

[0069] (구조 및 특성)

[0070] 아르키메데스법으로 측정한 소결체의 밀도는 순수한 실리콘의 98.5%이었다. 또한, 소결체의 단면을 투과형 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였더니, 평균 입자 직경이 100nm인 실리콘 입자가 촘촘히 접합된 구조가 관찰되었다.

[0071] 소결체의 27℃에서의 전기 전도도는 $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ 이며, 열 전도율은 $10.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이었다. 소결체의 제백 계수($-94.9 \mu\text{V/K}$)에 기초하여 도펀트 농도를 산출하였더니, $[10^{20} \text{ 원자수/cm}^3]$ 를 단위로 하여 2.1이었다. 또한, 527℃에서의 열전 성능 지수 ZT는 0.29이었다.

[0072] <실시예 3>

[0073] (실리콘 입자의 조제)

[0074] 실시예 1과 마찬가지로 실리콘 입자를 조제하였다.

[0075] (입자의 피복)

[0076] 폴리비닐포스폰산 1.0g 대신에 메틸포스폰산 1.0g을 가한 혼합물을 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 단분자막으로 피복된 실리콘 입자를 얻었다.

[0077] (소결)

[0078] 실시예 1과 마찬가지로 하여 단분자막 피복이 입혀진 실리콘 입자를 소결시켜 소결체를 얻고, 나아가 직방체 형상의 칩을 얻었다.

[0079] (구조 및 특성)

[0080] 아르키메데스법으로 측정한 소결체의 밀도는 순수한 실리콘의 98.5%이었다. 또한, 소결체의 단면을 투과형 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였더니, 평균 입자 직경이 100nm인 실리콘 결정립이 촘촘히 접합된 구조가 관찰되었다.

[0081] 소결체의 27℃에서의 전기 전도도는 $1.1 \times 10^5 \text{ S/m}$ 이며, 열 전도율은 $10.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이었다. 소결체의 제백 계수($-91.0 \mu\text{V/K}$)에 기초하여 도펀트 농도를 산출하였더니, $[10^{20} \text{ 원자수/cm}^3]$ 를 단위로 하여 2.3이었다. 또한, 527℃에서의 열전 성능 지수 ZT는 0.30이었다.

[0082] <실시예 3A>

[0083] (실리콘 입자의 조제)

[0084] 실시예 1과 마찬가지로 실리콘 입자를 조제하였다.

[0085] (입자의 피복)

[0086] 폴리비닐포스폰산 1.0g 대신에 포스폰산 폴리머 혼합물(인 함유율 22wt%, (주)닛토덴코 개발품, No. DB81) 1.1g을 가한 혼합물을 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 단분자막으로 피복된 실리콘 입자를 얻었다.

[0087] (소결)

[0088] 실시예 1과 마찬가지로 하여 단분자막 피복이 입혀진 실리콘 입자를 소결시켜 소결체를 얻고, 나아가 직방체 형상의 칩을 얻었다.

[0089] (구조 및 특성)

[0090] 아르키메데스법으로 측정한 소결체의 밀도는 순수한 실리콘의 98.5%이었다. 또한, 소결체의 단면을 투과형 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였더니, 평균 입자 직경이 100nm인 실리콘 결정립이 촘촘히 접합된 구조가 관찰되었다.

[0091] 소결체의 27℃에서의 전기 전도도는 $1.2 \times 10^5 \text{ S/m}$ 이며, 열 전도율은 $10.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이었다. 소결체의 제백 계수($-90.1 \mu\text{V/K}$)에 기초하여 도펀트 농도를 산출하였더니, $[10^{20} \text{ 원자수/cm}^3]$ 를 단위로 하여 2.3이었다. 또한, 527℃에서의 열전 성능 지수 ZT는 0.31이었다.

- [0092] <실시예 4>
- [0093] (실리콘 입자의 조제)
- [0094] 단체 인(순도 99.9%) 1.0g 대신에, 단체 인(순도 99.9%) 0.5g과 단체 비스무트(순도 99.99% 이상) 3.5g을 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실리콘 입자를 얻었다.
- [0095] (입자의 피복)
- [0096] 실시예 1과 마찬가지로 하여 단분자막으로 피복된 실리콘 입자를 얻었다.
- [0097] (소결)
- [0098] 실시예 1과 마찬가지로 하여 단분자막 피복이 입혀진 실리콘 입자를 소결시켜 소결체를 얻고, 나아가 직방체 형상의 칩을 얻었다.
- [0099] (구조 및 특성)
- [0100] 아르키메데스법으로 측정한 소결체의 밀도는 순수한 실리콘의 98.5%이었다. 또한, 소결체의 단면을 투과형 전자현미경(TEM)으로 관찰하였더니, 평균 입자 직경이 100nm인 실리콘 결정립이 촘촘히 접합된 구조가 관찰되었다.
- [0101] 소결체의 27℃에서의 전기 전도도는 $1.2 \times 10^5 \text{ S/m}$ 이며, 열 전도율은 $9.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이었다. 소결체의 제백 계수($-93.5 \mu\text{V/K}$)에 기초하여 도펀트 농도를 산출하였더니, $[10^{20} \text{ 원자수/cm}^3]$ 를 단위로 하여 2.1이었다. 또한, 527℃에서의 열전 성능 지수 ZT는 0.40이었다.
- [0102] <실시예 5>
- [0103] (실리콘 입자의 조제)
- [0104] 모노실란(SiH_4 , 순도 99.9%) 100몰 당량 및 포스핀(PH_3 , 순도 99.9%) 3몰 당량을 원료로 하고서 아르곤/수소 혼합 기체를 통해 마이크로파 플라즈마 반응기에 의해 반응시켜 나노 입자를 합성하고, 인라인 필터로 포집하였다. 실리콘 나노 입자가 평균 입자 직경 150nm 정도의 응집체로서 얻어지며, 그 결정자의 평균 직경은 10nm이었다.
- [0105] (입자의 피복)
- [0106] 실시예 1과 마찬가지로 처리하여 단분자막으로 피복된 실리콘 입자를 얻었다.
- [0107] (소결)
- [0108] 실시예 1과 마찬가지로 하여 단분자막 피복이 입혀진 실리콘 입자를 소결시켜 소결체를 얻고, 나아가 직방체 형상의 칩을 얻었다.
- [0109] (구조 및 특성)
- [0110] 아르키메데스법으로 측정한 소결체의 밀도는 순수한 실리콘의 98.5%이었다. 또한, 소결체의 단면을 투과형 전자현미경(TEM)으로 관찰하였더니, 평균 입자 직경이 100nm인 실리콘 결정립이 촘촘히 접합된 구조가 관찰되었다.
- [0111] 소결체의 27℃에서의 전기 전도도는 $0.9 \times 10^5 \text{ S/m}$ 이며, 열 전도율은 $8.4 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이었다. 소결체의 제백 계수($-95.0 \mu\text{V/K}$)에 기초하여 도펀트 농도를 산출하였더니, $[10^{20} \text{ 원자수/cm}^3]$ 를 단위로 하여 2.0이었다. 또한, 527℃에서의 열전 성능 지수 ZT는 0.50이었다.
- [0112] <실시예 6>
- [0113] (실리콘 합금 입자의 조제)
- [0114] 단체 실리콘(순도 99.99% 이상) 28g 대신에 단체 실리콘(순도 99.99% 이상) 28g과 단체 게르마늄(순도 99.99% 이상) 3.0g을 사용하며, 단체 인(순도 99.9%)의 양을 0.5g으로 변경한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 입자를 조제해서 실리콘 합금 입자를 얻었다.
- [0115] (입자의 피복)
- [0116] 실시예 1과 마찬가지로 해서 실리콘 합금 입자의 표면을 피복하여, 단분자막으로 피복된 실리콘 합금 입자를 얻

었다.

- [0117] (소결)
- [0118] 실시예 1과 마찬가지로 하여 단분자막 피복이 입혀진 실리콘 합금 입자를 소결시켜 소결체를 얻고, 나아가 직방체 형상의 칩을 얻었다.
- [0119] (구조 및 특성)
- [0120] 아르키메데스법으로 측정된 소결체의 밀도는 분쇄 전 실리콘 합금의 98.5%이었다. 또한, 소결체의 단면을 투과형 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였더니, 평균 입자 직경이 100nm인 실리콘 결정립이 촘촘히 접합된 구조가 관찰되었다.
- [0121] 소결체의 27℃에서의 전기 전도도는 $1.2 \times 10^5 \text{ S/m}$ 이며, 열 전도율은 $4.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이었다. 소결체의 제백 계수($-82.3 \mu\text{V/K}$)에 기초하여 도펀트 농도를 산출하였더니, $[10^{20} \text{ 원자수/cm}^3]$ 를 단위로 하여 3.1이었다. 또한, 527℃에서의 열전 성능 지수 ZT는 0.54이었다.
- [0122] [p형 반도체 소결체]
- [0123] <실시예 7>
- [0124] (실리콘 입자의 조제)
- [0125] 단체(單體) 실리콘(순도 99.99% 이상) 28g과 단체(單體) 붕소(순도 99.9%) 0.5g을 아크 용해 장치에 의해 아르곤 분위기 하에서 용해하고 그 후에 냉각시켰다. 냉각에 의해 얻어진 괴상물(塊狀物)을 전동(轉動)시켜서 재차 용해하고 냉각시켰다. 이러한 용해 및 냉각을 함께 4사이클 반복하여, 모재(母材)로 되는 도펀트 포함 실리콘재를 얻었다. 이 실리콘재를 해머 크러셔(hammer crusher) 및 유성 볼 밀을 이용하여 $45 \mu\text{m}$ 이하로 초벌 분쇄하였다. 나아가, 비즈 밀을 이용하여, D90이 150nm 정도로 될 때까지 분쇄하였다. 이 때, 매체로는 이소프로필알코올을 사용하였고, 비즈로는 직경 0.05mm의 지르코니아 비즈를 사용하였다. 얻어진 슬러리로부터 이소프로필알코올을 감압, 제거하여 건조시켜서 실리콘 입자를 얻었다.
- [0126] (입자의 피복)
- [0127] 얻어진 실리콘 입자를 헵탄에 분산시키고, 실리콘 입자 5.0g에 대해 테카보란 0.5g을 가한 혼합물을 상기 비즈 밀에 투입하여, 혼합 처리를 300분간 행하였다. 그 후, 헵탄을 감압 제거하고 건조시켜, 단분자막으로 피복된 실리콘 입자를 얻었다.
- [0128] (소결)
- [0129] 상기 단분자막 피복이 입혀진 실리콘 분말을 흑연제 다이/펀치 지그 내에 장입하고, 방전 플라즈마 소결 장치를 이용하여 1200℃까지 승온시켜 소결된 고체를 얻었다. 이 때, 가압 압력은 80Mpa로 하고 또한 승온 속도는 50℃/분으로 하여 실시하였다. 얻어진 소결체의 바깥 표면을 초벌 연마하여, 흑연 등에 기인하는 불순물층을 제거하였다. 또한, 다이싱 톱을 이용하여 절단해서 직방체 형상의 칩을 얻었다.
- [0130] (구조 및 특성)
- [0131] 아르키메데스법으로 측정된 소결체의 밀도는 순수한 실리콘의 98.5%이었다. 또한, 소결체의 단면을 투과형 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였더니, 평균 입자 직경이 100nm인 실리콘 입자가 촘촘히 접합된 구조가 관찰되었다.
- [0132] 소결체의 27℃에서의 전기 전도도는 $1.1 \times 10^5 \text{ S/m}$ 이며, 열 전도율은 $12.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이었다. 소결체의 제백 계수($89.4 \mu\text{V/K}$)에 기초하여 도펀트 농도를 산출하였더니, $[10^{20} \text{ 원자수/cm}^3]$ 를 단위로 하여 2.3이었다. 또한, 527℃에서의 열전 성능 지수 ZT는 0.30이었다.
- [0133] <실시예 8>
- [0134] (실리콘 입자의 조제)
- [0135] 실시예 7과 마찬가지로 하여 실리콘 입자를 조제하였다.
- [0136] (입자의 피복)

- [0137] 데카보란 0.5g 대신에 트리부틸수소화붕소 1.6g을 가한 혼합물을 사용한 점 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 하여, 단분자막으로 피복된 실리콘 입자를 얻었다.
- [0138] (소결)
- [0139] 실시예 7과 마찬가지로 하여 단분자막 피복이 입혀진 실리콘 입자를 소결시켜 소결체를 얻고, 나아가 직방체 형상의 칩을 얻었다.
- [0140] (구조 및 특성)
- [0141] 아르키메데스법으로 측정된 소결체의 밀도는 순수한 실리콘의 98.5%이었다. 또한, 소결체의 단면을 투과형 전자현미경(TEM)으로 관찰하였더니, 평균 입자 직경이 100nm인 실리콘 입자가 촘촘히 접합된 구조가 관찰되었다.
- [0142] 소결체의 27℃에서의 전기 전도도는 $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ 이며, 열 전도율은 $11.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이었다. 소결체의 제백 계수($-93.9 \mu\text{V/K}$)에 기초하여 도펀트 농도를 산출하였더니, $[10^{20} \text{ 원자수/cm}^3]$ 를 단위로 하여 2.1이었다. 또한, 527℃에서의 열전 성능 지수 ZT는 0.31이었다.
- [0143] <실시예 9>
- [0144] (실리콘 입자의 조제)
- [0145] 실시예 7과 마찬가지로 하여 실리콘 입자를 조제하였다.
- [0146] (입자의 피복)
- [0147] 데카보란 0.5g 대신에 트리에틸붕산염 1.0g을 가한 혼합물을 사용한 점 이외에는, 실시예 7과 마찬가지로 하여, 단분자막으로 피복된 실리콘 입자를 얻었다.
- [0148] (소결)
- [0149] 실시예 7과 마찬가지로 하여 상기 단분자막 피복이 입혀진 실리콘 입자를 소결시켜 소결체를 얻고, 나아가 직방체 형상의 칩을 얻었다.
- [0150] (구조 및 특성)
- [0151] 아르키메데스법으로 측정된 소결체의 밀도는 순수한 실리콘의 98.5%이었다. 또한, 소결체의 단면을 투과형 전자현미경(TEM)으로 관찰하였더니, 평균 100nm의 실리콘 입자가 촘촘히 접합된 구조가 관찰되었다.
- [0152] 소결체의 27℃에서의 전기 전도도는 $1.1 \times 10^5 \text{ S/m}$ 이며, 열 전도율은 $12.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이었다. 소결체의 제백 계수($89.2 \mu\text{V/K}$)에 기초하여 도펀트 농도를 산출하였더니, $[10^{20} \text{ 원자수/cm}^3]$ 를 단위로 하여 2.3이었다. 또한, 527℃에서의 열전 성능 지수 ZT는 0.30이었다.
- [0153] <실시예 10>
- [0154] (실리콘 입자의 조제)
- [0155] 단체 붕소(순도 99.9%) 0.5g 대신에 단체 붕소(순도 99.9%) 0.5g과 단체 갈륨(순도 99.99% 이상) 3.5g을 사용한 점 이외에는, 실시예 7과 마찬가지로 하여 실리콘 입자를 조제하였다.
- [0156] (입자의 피복)
- [0157] 실시예 7과 마찬가지로 하여, 단분자막으로 피복된 실리콘 입자를 얻었다.
- [0158] (소결)
- [0159] 실시예 7과 마찬가지로 하여 단분자막 피복이 입혀진 실리콘 분말을 소결시켜 소결체를 얻고, 나아가 직방체 형상의 칩을 얻었다.
- [0160] (구조 및 특성)
- [0161] 아르키메데스법으로 측정된 소결체의 밀도는 순수한 실리콘의 98.5%이었다. 또한, 소결체의 단면을 투과형 전자현미경(TEM)으로 관찰하였더니, 평균 입자 직경이 100nm인 실리콘 결정립이 촘촘히 접합된 구조가 관찰되었다.

- [0162] 소결체의 27℃에서의 전기 전도도는 $1.2 \times 10^5 \text{ S/m}$ 이며, 열 전도율은 $9.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이었다. 소결체의 제백 계수($86.6 \mu\text{V/K}$)에 기초하여 도펀트 농도를 산출하였더니, $[10^{20} \text{ 원자수/cm}^3]$ 를 단위로 하여 2.5이었다. 또한, 527℃에서의 열전 성능 지수 ZT는 0.31이었다.
- [0163] <실시예 11>
- [0164] (실리콘 입자의 조제)
- [0165] 모노실란(SiH_4 , 순도 99.9%) 100몰 당량 및 디보란(B_2H_4 , 순도 99.9%) 3몰 당량을 원료로 하고서 아르곤/수소 혼합 기체를 통해 마이크로파 플라즈마 반응기에 의해 반응시켜 나노 입자를 합성하고, 인라인 필터로 포집하였다. 실리콘 나노 입자가 평균 입자 직경 150nm 정도의 응집체로서 얻어지며, 그 결정자의 평균 직경은 10nm이었다.
- [0166] (입자의 피복)
- [0167] 실시예 7과 마찬가지로 처리하여, 단분자막으로 피복된 실리콘 입자를 얻었다.
- [0168] (소결)
- [0169] 실시예 7과 마찬가지로 하여 단분자막 피복이 입혀진 실리콘 분말을 소결시켜 소결체를 얻고, 나아가 직방체 형상의 칩을 얻었다.
- [0170] (구조 및 특성)
- [0171] 아르키메데스법으로 측정된 소결체의 밀도는 순수한 실리콘의 98.5%이었다. 또한, 소결체의 단면을 투과형 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였더니, 평균 입자 직경이 100nm인 실리콘 결정립이 촘촘히 접합된 구조가 관찰되었다.
- [0172] 소결체의 27℃에서의 전기 전도도는 $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ 이며, 열 전도율은 $8.8 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이었다. 소결체의 제백 계수($89.0 \mu\text{V/K}$)에 기초하여 도펀트 농도를 산출하였더니, $[10^{20} \text{ 원자수/cm}^3]$ 를 단위로 하여 2.3이었다. 또한, 527℃에서의 열전 성능 지수 ZT는 0.30이었다.
- [0173] <실시예 12>
- [0174] (실리콘 합금 입자의 조제)
- [0175] 단체 실리콘(순도 99.99% 이상) 28g 대신에 단체 실리콘(순도 99.99% 이상) 28g과 단체 게르마늄(순도 99.99% 이상) 3.0g을 사용한 점 이외에는, 실시예 7과 마찬가지로 하여 입자를 조제해서 실리콘 합금 입자를 얻었다.
- [0176] (입자의 피복)
- [0177] 실시예 7과 마찬가지로 하여 단분자막 피복이 된 실리콘 합금 입자를 얻었다.
- [0178] (소결)
- [0179] 실시예 7과 마찬가지로 하여 상기 단분자막 피복이 입혀진 실리콘 분말을 소결시켜 소결체를 얻고, 나아가 직방체 형상의 칩을 얻었다.
- [0180] (구조 및 특성)
- [0181] 아르키메데스법으로 측정된 소결체의 밀도는 분쇄 전 실리콘 합금의 98.5%이었다. 또한, 소결체의 단면을 투과형 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였더니, 평균 입자 직경이 100nm인 실리콘 합금 결정립이 촘촘히 접합된 구조가 관찰되었다.
- [0182] 소결체의 27℃에서의 전기 전도도는 $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ 이며, 열 전도율은 $4.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이었다. 소결체의 제백 계수($81.2 \mu\text{V/K}$)에 기초하여 도펀트 농도를 산출하였더니, $[10^{20} \text{ 원자수/cm}^3]$ 를 단위로 하여 3.3이었다. 또한, 527℃에서의 열전 성능 지수 ZT는 0.41이었다.
- [0183] 본 출원은, 2017년 5월 19일에 일본국 특허청에 출원된 특원2017-100107호, 2017년 5월 19일에 일본국 특허청에 출원된 특원2017-100108호 및 2017년 10월 13일에 일본국 특허청에 출원된 특원2017-199057호에 기초하는 우선권을 주장하는 것으로서, 그 전체 내용을 참조로써 여기에 원용한다.