(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 7 월 13 일 (13.07.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/119549 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 35/12 (2006.01) *H01L 35/18* (2006.01)
H01L 35/14 (2006.01) *H01L 35/34* (2006.01)
H01L 35/24 (2006.01) *H01L 35/32* (2006.01)
H01L 35/16 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/003811

(22) 국제출원일: 2016 년 4 월 12 일 (12.04.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0000223 2016 년 1 월 4 일 (04.01.2016) KR

(71) 출원인: **한국기계연구원 (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS)** [KR/KR]; 34103 대전시 유성구 가정북로 156, Daejeon (KR).

(72) 발명자: **임재홍 (LIM, Jae Hong)**; 51111 경상남도 창원시 의창구 북면 동전로 86, 108 동 201 호, Gyeongsangnam-do (KR). **임동찬 (LIM, Dong Chan)**; 51494 경상남도 창원시 성산구 중앙대로 100 번길 14, 526 호, Gyeongsangnam-do (KR). **송영섭 (SONG, Young Sup)**; 41147 대구시 동구 화랑로 80 길 33, 114 동 1307 호, Daegu (KR). **노상현 (ROH, Sang Hyun)**; 48516 부산시 남구 분포로 111, 139 동 1502 호, Busan (KR). **심지훈 (SHIM, Ji Hoon)**; 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 4 동 201 호, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 가산 (KASAN IP & LAW FIRM)**; 06719 서울시 서초구 남부순환로 2423 한원빌딩 7 층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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.

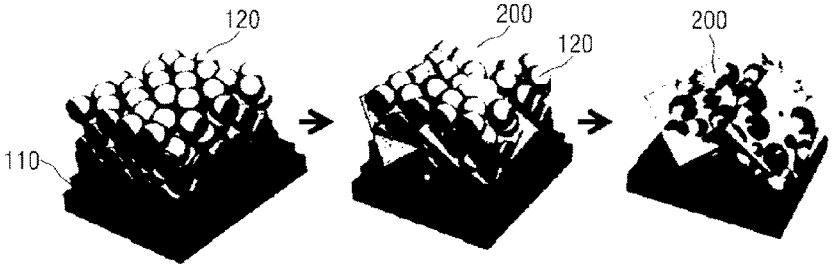
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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 제 21 조(3))

(54) Title: ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE SEMICONDUCTOR DEVICE USING ELECTROCHEMICAL PROCESS AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭 : 전기화학공정을 이용한 유기-무기 복합 반도체 소자 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to an organic-inorganic composite semiconductor device and a method for manufacturing the same. More particularly, the present invention relates to an organic-inorganic composite semiconductor device using an electrochemical process and a method for manufacturing the same, the organic-inorganic composite semiconductor device comprising: an inorganic structure formed on a metal structure and having a plurality of voids interconnected with each other; and an organic structure disposed in the voids of the inorganic structure. The organic-inorganic composite semiconductor device using an electrochemical process according to the present invention has low thermal conductivity, a high Seebeck coefficient, high electric conductivity, and excellent thermoelectric properties as an organic material and an inorganic material are continuously connected to each other.

(57) 요약서: 본 발명은, 유기-무기 복합 반도체 소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로서 금속 구조체, 금속 구조체 상에 형성되어, 내부에 상호 연결된 복수의 공극을 갖는 무기물 구조체 및 무기물 구조체의 내부 공극에 위치하는 유기물 구조체를 포함하는 전기화학공정을 이용한 유기-무기 복합 반도체 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 전기화학공정을 이용한 유기-무기 복합 반도체 소자는 유기 소재와 무기소재가 서로 연속적으로 연결되어 낮은 열전도율과 함께, 높은 제벡 계수 및 전기전도율을 가지며, 우수한 열전특성을 안정되게 발휘할 수 있는 장점이 있다.

WO 2017/119549 A1

명세서

발명의 명칭: 전기화학공정을 이용한 유기-무기 복합 반도체 소자 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 유기-무기 복합 반도체 소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기소재와 무기소재가 서로 연속적으로 연결되어 우수한 열전특성을 안정되게 발휘할 수 있는 전기화학공정을 이용한 유기-무기 복합 반도체 소자 및 이의 제조방법소자에 관한 것이다.

[2] 한편, 본 출원은 하기 국가연구개발사업에 의해 지원받았다.

[3] [이 발명을 지원한 국가연구개발사업]

[4] [과제고유번호] 2013M3A6B1078870

[5] [부처명] 미래창조과학부

[6] [연구사업명] 글로벌프론티어연구개발사업(하이브리드 인터페이스 기반 미래소재연구)

[7] [연구과제명] 고효율 유/무기 하이브리드 열전 모듈 원천기술

[8] [연구관리전문기관] (재)하이브리드 인터페이스 기반 미래소재 연구단

[9] [연구기간] 2013. 09. 25~2022. 08. 31 (총연구기간)

배경기술

[10] 일반적으로 열전반도체 소자는 광전자 분야의 광통신 반도체 레이저, CCD(Charge Coupled Device)카메라, 광전자 증배관, 각종 써모그래프(Thermograph), 적외선 가스분석기, 흑체 표준 항온플레이트 및 열추적 미사일 센서 등에 사용되고, 일반 전자 분야의 반도체 공정용 항온조, 반도체 공정용 항온플레이트, 반도체 공정용 순환기 및 LSI(Large Scale Integrated circuit) 온도 사이클 테스터 등에 사용되며, 일반 가정용 전자 제품의 순간 냉온 정수기 및 김치 냉장고 등에 사용되어 이들 장치의 온도를 적정하게 유지시키거나, 온도 차이에 의한 발전기로 응용이 가능하게 된다.

[11] 한편, 열 에너지와 전기 에너지 사이의 변화에 관한 현상을 일반적으로 열전 현상이라고 부르는데, 이러한 열전 현상에는 제벡 효과와 펠티에 효과가 있다.

[12] 제벡 효과(Seebeck Effect)는 두 종류의 물질, 이를테면 안티몬(Sb)과 비스무트(Bi)와 같은 종류가 다른 두 금속선의 양단을 각각 접속하여 루우프를 만들고 한쪽 접속점을 고온으로, 다른 쪽 접속점을 저온으로 하면 전류가 흐르는 현상을 말하고, 이와는 반대로 펠티에 효과(Peltier Effect)는 종류가 다른 물질의 접합점에 전류를 흘리면 열의 발생이나 흡수가 일어나는 현상을 말한다.

[13] 이하에서 열전 반도체라는 용어는 이러한 제벡 효과와 펠티에 효과를 이용하여 전기 에너지를 열 에너지로 변환시키거나 이와 반대로 열 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 반도체 소자를 총칭하는 개념으로 사용될 수 있다.

[14] 이러한 현상을 이용하는 열전 반도체 소자에서의 열전 반도체는 소자의 양단에 온도 차이가 있을 때 소자 내부의 캐리어(Carrier)가 이동함으로 인해 기전력이 발생하는 현상 또는 반대 현상을 이용한 것으로서 친환경 무소음 냉각 및 무공해 전기 발전을 가능케 하고 있다.

[15] 그중 제벡 효과를 이용하는 열전 반도체의 원리는 일정한 금속막대의 양단에 온도 차이가 발생하게 되면, 예를 들어 n-type의 경우, 고온단에 있는 전자들은 저온단에 있는 전자들 보다 더 높은 운동에너지를 가지게 됨으로써 고온단에 있는 전자들은 평균적으로 페르미 레벨(Fermi level)보다 높은 에너지 상태로 되기 때문에 고온단에 있는 전자들은 에너지를 낮추기 위해 저온단으로 확산된다.

[16] 또한, 전자들이 저온단으로 이동함에 따라 저온단은 " - " 로 대전되고, 고온부는 " + " 로 대전되어 금속막대의 양단 간에 전위 차이가 발생하게 되는데 이러한 전위차이를 열기전력(Thermoelectromotive force)이라 한다.

[17] 한편, 이러한 열전 반도체 소자에서, 무기 재료(무기열전 재료)는 제벡 계수가 높고, 전기전도율이 높은 장점이 있으나, 열전도율이 높다는 문제점이 있다. 이에 반하여, 유기 재료(유기열전 재료)는 제벡 계수가 낮은 반면, 열전도율이 낮다는 장점이 있다.

[18] 따라서, 이와 같은 무기 재료와 유기 재료를 하이브리드화하여, 낮은 열전도율과 함께, 높은 제벡 계수 및 전기전도율을 가지며, 안정된 열전특성을 발휘하는 유기-무기 복합 반도체 소자 및 제조방법에 관한 기술이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[19] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는, 유기소재와 무기소재가 서로 연속적으로 연결되어 낮은 열전도율과 함께, 높은 제벡 계수 및 전기전도율을 가지며, 우수한 열전특성을 안정되게 발휘할 수 있는 유기-무기 복합 반도체 소자를 제공하는데 있다.

[20] 또한, 유기소재와 무기소재가 서로 연속적으로 연결되어 우수한 열 전특성을 발휘하면서 제조 공정이 간단한 유기-무기 복합 반도체 소자 제조방법을 제공하는데 있다.

[21] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제 해결 수단

[22] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 전기화학공정을 이용한 유기-무기 복합 반도체 소자는 금속 구조체, 상기 금속 구조체 상에 형성되어, 내부에 상호 연결된 복수의 공극을 갖는 무기물 구조체 및 상기 무기물 구조체의 내부 공극에 위치하는 유기물 구조체를 포함할 수

있다.

[23] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 복수의 공극은 2층 이상의 공극 층으로 이루어질 수 있다.

[24] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 금속 구조체는 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 카드뮴(Cd), 백금(Pt), 금(Au), 비스무스(Bi), 안티모니(Sb), 테릴륨(Te) 및 이들의 합금으로부터 선택된 적어도 1종으로 이루어질 수 있다.

[25] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 무기물은 Bi-Te계, Sb-Te계, Pb-Se계, Ag-Te계, Ag-Se계, Bi-(Te, Se)계, (Bi-Sb)-Te계, Si-Ge계, Pb-Te계, GeTe-AgSbTe계 및 (Co, Ir, Ru)-Sb 계로부터 선택된 적어도 1종으로 이루어 질 수 있다.

[26] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 유기물은 도전성 고분자로서 PEDOT, 폴리 아닐린, 폴리 아닐린 유도체, 폴리피롤, 폴리피롤 유도체, 폴리아센, 폴리아센 유도체 및 이들의 공중합체로부터 선택된 적어도 1종로 이루어질 수 있다.

[27] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 전기화학공정을 이용한 유기-무기 복합 반도체 소자 제조방법은 금속 구조체 상에 상호 연결된 복수의 비드를 도포하는 단계, 상기 비드 표면에 무기물을 도금하여 무기물 구조체를 형성하는 단계, 상기 무기물 구조체 내부의 상기 비드를 제거하여 상호 연결된 복수의 공극을 갖는 다공질 구조를 형성하는 단계 및 상기 다공질 구조에 유기물을 주입하여 유기물 구조체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[28] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 복수의 공극의 형상은 상기 비드의 형상과 대응되도록 형성될 수 있다.

[29] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 비드를 도포하는 단계는, 2층 이상의 비드층 도포할 수 있다.

[30] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 비드는 상기 고분자 또는 절연체 비드일 수 있다.

[31] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 고분자 비드는 PS 비드일 수 있다.

[32] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 절연체 비드는 유리 비드일 수 있다.

[33] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 무기물 구조체를 형성하는 단계는, 전해도금으로 무기물을 도금하여 무기물 구조체를 형성할 수 있다.

[34] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 다공질 구조를 형성하는 단계는, 상기 비드를 클로로폼, 메탄올 또는 황산 중에서 선택되는 적어도 1종의 용매로 녹여 제거할 수 있다.

[35] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 전기화학공정을 이용한 유기-무기 복합 반도체 소자는 P형의 열전 반도체 소자와 N형의 열전 반도체 소자가 금속 전극을 사이에 두고 접합하여 PN소자 쌍을 형성하는 열전 반도체 소자에 있어서, 상기 P형의 열전 반도체 소자 및 상기 N형의 열전 반도체 소자 중 적어도 어느 하나의 열전 반도체 소자는, 금속

구조체, 상기 금속 구조체 상에 형성되어, 내부에 상호 연결된 복수의 공극을 갖는 무기물 구조체 및 상기 무기물 구조체의 내부 공극에 위치하는 유기물 구조체를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[36] 본 발명의 기술적 사상에 따른 전기화학공정을 이용한 유기-무기 복합 반도체 소자는 유기소재와 무기소재가 서로 연속적으로 연결되어 우수한 열전 특성을 안정되게 발휘할 수 있다.

[37] 또한 본 발명에 따른 전기화학공정을 이용한 유기-무기 복합 반도체 소자의 제조방법은 간단하면서 유기소재와 무기소재가 서로 연속적으로 연결되는 구조적으로 우수한 구조체를 제조할 수 있다.

[38] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[39] 도 1은 일반적인 구조의 열전 반도체 소자를 설명하기 위한 개략적인 사시도이다.

[40] 도 2는 본 발명에 따른 열전 반도체 소자의 무기물 구조체를 나타낸 사시도이다.

[41] 도 3은 본 발명에 따른 열전 반도체 소자의 무기물 및 유기물 구조체를 나타낸 사시도이다.

[42] 도 4는 본 발명에 따른 열전 반도체 소자 제조방법을 설명하기 위한 개략적인 사시도이다.

[43] 도 5는 본 발명에 따른 전해도금법에 의한 전착 공정을 도시하는 개략적인 도면이다.

[44] 도 6은 본 발명에 따른 열전 반도체 소자의 제벡 계수 특성을 도시한 그래프이다.

[45] 도 7은 본 발명에 따른 열전 반도체 소자의 파워 팩터 특성을 도시한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[46] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다. 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가,

도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[47] 도 1은 일반적인 구조의 열전 반도체 소자를 설명하기 위한 개략적인 사시도이다. 한편, 열전 반도체의 열전 특성을 이용하여 열전 냉각, 열전 가열 및 열전 발전을 시키는 장치는 모두 그 기본 구성으로서 도 1과 같은 구조를 포함할 수 있다.

[48] 도 1을 참조하면, 일반적인 구조의 열전 반도체 소자(10)는 P형의 열전 반도체 소자(30)와, N형의 반도체 소자(40)를 금속전극(50)을 사이에 두고 접합하여 PN소자 쌍을 형성하여 이루어진 열전 소자를 복수개 직렬로 배열하여 접속한 구성을 포함할 수 있다. 이때, 상기 금속전극(50)은 하부 금속전극(50a) 및 상부 금속전극(50b)을 포함할 수 있으며, 상기 하부 금속전극(50a)은 별도의 하부 지지기판(20) 상에 스퍼터링법을 통해 형성할 수 있고, 상기 상부 금속전극(50b)은 별도의 상부 지지기판(60) 상에 스퍼터링법을 통해 형성할 수 있다.

[49] 즉, 일반적인 구조의 열전 반도체 소자(10)는 상하로 간격을 두고 평행하게 배열된 두층의 지지기판, 즉, 상부 지지기판(60) 및 하부 지지기판(20)을 포함할 수 있으며, 각각의 지지기판 상에 금속전극(50)이 각각 스퍼터링법을 통해 형성될 수 있다. 이때, 상기 지지기판은 실리콘 기판 또는 알루미나(Al_2O_3)기판을 사용할 수 있고, 상기 금속전극은 일반적인 금속을 사용할 수 있으며, 구체적으로 Cu, Ni, Au, Ag 등의 단일막 또는 다층막을 사용할 수 있다. 이는 당업계에서 자명한 사항이므로, 이하 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[50] 한편, 일반적인 구조의 열전 반도체 소자(10)에서, 상기 열전 반도체 소자(30,40)를 형성시키는 열전 반도체 소자 물질은 5B족인 비스무트(Bi) 및 안

[51] 티몬(Sb)으로부터 선택되는 1종 또는 2종의 원소와, 6B족인 텔레늄(Te) 및 셀레늄

[52] (Se)으로부터 선택되는 1종 또는 2종의 원소로 이루어진 복합 화합물을 포함할 수 있으며, 주로 5B족(Bi 및 Sb)의 원자수와, 6B족(Te 및 Se)의 원자수의 비가 2:3 되는 조성의 합금을 포함할 수 있다.

[53] 예를 들어, 열전 반도체 소자들로는 열전 기능이 탁월한 Bi_2T_e3,Bi_2Se_3,Sb_2Te_3 등을 사용할 수 있다.

[54] 이때, 금속전극의 양단에 온도 차이가 발생하게 되면 n-type 의 경우, 고온단에 있는 전자들은 저온단에 있는 전자들 보다 더 높은 운동에너지를 가지게 됨으로써 고온단에 있는 전자들은 평균적으로 페르미레벨(Fermi level)보다 높은 에너지 상태로 되니 때문에 고온단에 있는 전자들은 에너지를 낮추기 위해 저온단으로 확산된다.

[55] 또한, 전자들이 저온단으로 이동함에 따라 저온단은 "-" 로 대전되고, 고온부는 "+"로 대전되어 금속전극의 양단 간에 전위 차이가 발생하게 되는데 이러한

전위차이를 통해 열기전력(Thermoelectromotive force) 이 발생하게 된다.

[56] 이때, 일반적으로 열전 반도체의 제조에 사용하는 재료의 열전 성능은 이하의 식으로 평가될 수 있다.

[57] $$Z=\frac{\alpha^{2}\sigma}{\kappa}=\frac{\alpha^{2}}{\rho\kappa}$$

[58] 여기서, Z: 성능지수, α: 제벡 계수, σ: 전기 전도율, k: 열 전도율, ρ: 비저항이다.

[59] 일부 경우에서 무차원 성능 지수(ZT)가 이용되는데, 여기에서 T는 장치의 고온부와 저온부의 평균 온도일 수 있다.

[60] 따라서 열전 반도체 재료의 열전 성능(성능지수:ZT)을 향상시키기 위해서는 제벡 계수(α) 또는 전기 전도율(σ)의 값을 높이거나 열전도율(k) 또는 비저항(ρ)을 낮게 하면 좋다는 것을 알 수 있다.

[61] 이를 위하여, 상술한 바와 같이, 제벡 계수가 높고, 전기전도율이 높은 장점이 있는 무기재료와 열전도율이 낮은 유기재료를 하이브리드화 함으로써, 유기 재료와 무기 재료의 2종의 성질을 동시에 발현시킬 수 있는 유기-무기 하이브리드 열전 재료의 개발이 진행되고 있다.

[62] 하지만, 현재까지의 열전 재료는 하이브리드화 했을 때에, 낮은 열전도율과 함께, 높은 제벡 계수 및 전기전도율을 가지며 안정된 열전특성을 발휘하는 것이 곤란한 상태이다.

[63] 따라서, 본 발명에서는 낮은 열전도율과 함께, 높은 제벡 계수 및 전기전도율을 가지며, 우수한 열전특성을 안정되게 발휘할 수 있는 유기-무기 하이브리드 열전 재료를 제공하고자 한다.

[64] 본 발명에 따른 유기-무기 복합 반도체 소자는 금속 구조체, 무기물 구조체 및 유기물 구조체를 포함한다.

[65] 상기 금속 구조체는 공지된 금속 재질일 수 있으며, 예를 들어, 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 카드뮴(Cd), 백금(Pt), 금(Au), 비스무스(Bi), 안티모니(Sb), 테릴륨(Te) 및 이들의 합금으로부터 선택된 적어도 1종으로 이루어 질 수 있고, 다만 본 발명에서 상기 금속 구조체의 재질을 제한하는 것은 아니다.

[66] 도 2는 본 발명에 따른 열전 반도체 소자의 무기물 구조체(200)를 나타낸 사시도이다. 상기 무기물 구조체(200)는 상기 금속 구조체 상에 형성되어, 내부에 상호 복수의 공극을 가진다. 이때, 상기 복수의 공극은 2층 이상의 공극층으로 이루어질 수 있으며, 상기 복수의 공극의 평균 크기가 수십 nm 내지 수십 um일 수 있다.

[67] 또한, 상기 복수의 공극은 모두 동일한 크기를 가질 수 있고, 2종 이상의 크기 분포를 가질 수도 있다. 상기 공극이 2종 이상의 크기 분포를 가져 서로 다른 크기의 공극이 혼재되어 있는 경우, 상기 복수의 공극의 상호 연결된 정도가 단일 크기인 경우 보다 커질 수 있다.

[68] 또한, 상기 무기물은 Bi-Te계, Sb-Te계, Pb-Se계, Ag-Te계, Ag-Se계, Bi-(Te, Se)계, (Bi-Sb)-Te계, Si-Ge계, Pb-Te계, GeTe-AgSbTe계 및 (Co, Ir, Ru)-Sb 계로부터 선택된 적어도 1종으로 이루어질 수 있으며, 무기물의 종류를 제한하는 것은 아니다.

[69] 도 3은 본 발명에 따른 열전 반도체 소자의 무기물 및 유기물 구조체(100)를 나타낸 사시도이다. 상기 유기물 구조체(300)는 상기 무기물 구조체(200)의 내부 공극에 위치할 수 있다. 이와 같이, 유기소재와 무기소재가 서로 연속적으로 연결되어 낮은 열전도율과 함께, 높은 제벡 계수 및 전기전도율을 가지며, 우수한 열전특성을 안정되게 발휘할 수 있다.

[70] 이때, 상기 유기물은 도전성 고분자로서 PEDOT -, 폴리 아닐린, 폴리 아닐린 유도체, 폴리피롤, 폴리피롤 유도체, 폴리아센, 폴리아센 유도체 및 이들의 공중합체로부터 선택된 적어도 1종로 이루어질 수 있다. 또한, 상기 도전성 고분자에 도핑을 통해서 전도도를 더 높일 수 있다. 일 실시예로, 상기 유기물은 PEDOT와 PSS 도펀트의 복합체인 PEDOT:PSS로 이루어 질 수 있다. 상기 PEDOT:PSS는 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate))이다.

[71] 도 4는 본 발명에 따른 열전 반도체 소자 제조방법을 설명하기 위한 개략적인 사시도이다. 본 발명에 따른 유기-무기 복합 반도체 소자의 제조방법은 비드를 도포하는 단계, 무기물 구조체를 형성하는 단계, 다공질 구조를 형성하는 단계 및 유기물 구조체를 형성하는 단계를 포함한다.

[72] 상기 비드를 도포하는 단계는 금속 구조체(110) 상에 상호 연결된 복수의 비드(120) 를 적층하는 단계이다. 상기 고분자 비드 도포 단계는, 2층 이상의 비드 층을 도포할 수 있고, 상기 비드는 고분자 비드 또는 절연체 비드일 수 있다. 상기 고분자 비드는 PS(Polystyrene) 비드일 수 있으며, 상기 절연체 비드는 유리 또는 산화물 비드일 수 있으나, 비드의 종류를 제한하는 것은 아니다.

[73] 상기 비드는 평균 크기가 수십 nm 내지 수십 um 일 수 있다. 또한, 상기 복수의 비드는 모두 동일한 크기를 가질 수 있고, 2종 이상의 크기 분포를 가질 수도 있다. 상기 비드가 2종 이상의 크기 분포를 가져 서로 다른 크기의 비드가 혼재되어 있는 경우, 상기 비드의 상호 연결된 정도가 단일 크기인 경우 보다 커질 수 있다.

[74] 상기 무기물 구조체를 형성하는 단계는 상기 비드(120) 표면에 무기물을 도금하여 무기물 구조체(200)를 형성하는 단계이다. 이때, 본 발명에서 상기 비드 표면에 공지된 전해도금, 무전해도금, 치환도금 또는 전기영동 등의 전기화학공정에 의해 무기물 구조체를 형성할 수 있다.

[75] 도 5는 본 발명에 따른 전해도금법에 의한 전착 공정을 도시하는 개략적인 도면이다. 상기 전해도금법에 의한 전착 공정은 전기화학적 방법으로 전착 형성하는 것으로, 도너기판을 작업전극(250)으로 하여, 상기 열전 반도체 소자를 형성하기 위한 이온을 포함하는 액체 전해질(280)에 상기 기판을 담지한 후, 상대전극(260) 및 기준전극(270)을 이용하여 일정전류 또는 일정전압을

인가하는 방식을 말한다.

[76] 상기 전기화학적 방법은 구체적으로 정전류법, 정전위법 및 순환전류법 등을 사용할 수 있는 바, 상기 각각의 방법은 열전 반도체 소자의 두께를 자유롭게 조절하기 위하여 각각의 인자를 조절할 수 있다.

[77] 예를 들어, 상기 정전류법은 인가전류가 0.01 내지 -100mA/㎠ 범위이고, 전류인가시간이 1분 내지 500분 범위이며, 상기 정전위법은 인가전위가 0.1 내지 1.5V 범위이고, 전위인가시간이 1분 내지 500분 범위이며, 상기 순환전류법은 전위주사속도가 1 내지 1000mV/s 범위이고, 순환전위회수가 1 내지 500회 범위내에서 수행될 수 있다,

[78] 이때, 상기 전해도금 방법은 통상적으로 상온 및 상압 하에서 수행되는바, 이는 일반적으로 진행되는 고온, 고압 공정에 비해 온화한 조건 유지가 가능하다.

[79] 한편, 상기 작업전극은 실리콘 기판 상에 스퍼터링 방법에 의해 Ni/Au를 적층한 구조의 금속전극을 형성한 도너기판일 수 있으며, 상대전극으로는 전도성이면서 전해질과 반응하지 않는 기판이 적합하며, 구체적으로는 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 카드뮴(Cd), 백금(Pt), 금(Au), 인듐-주석산화물(ITO), 유리, 스테인리스 스틸(stainless steel) 및 탄소 기판 등으로부터 각각 적절히 선택될 수 있다. 또한, 일반적으로 기준전극은 Ag/AgCl을 사용할 수 있다.

[80] 즉, 본 발명에서는 공지된 전해도금법을 통하여, 상기 비드 표면에 무기물 소자층, 즉, Bi-Te계, Sb-Te계, Pb-Se계, Ag-Te계, Ag-Se계, Bi-(Te, Se)계, (Bi-SB)-Te계, Si-Ge계, Pb-Te계, GeTe-AgSbTe계 및 (Co, Ir, Ru)-Sb 계로부터 선택된 적어도 1종의 무기물을 형성함으로써, 본 발명에 따른 열전 반도체 소자의 무기물 구조체(200)를 형성할 수 있다.

[81] 한편, 일반적인 열전소자의 형성방법의 경우, n-type의 열전소재와 p-type의 열전소재를 형성함에 있어서, 일반적으로 벌크형의 경우 소결법을 이용하고 박막의 경우 CSVT(Close Space Vapor Transport)법, 공증착법(Co-evaporation) 또는 MOCVD법 등을 사용하고 있다.

[82] 하지만, 이러한 형성방법의 경우, 증착온도가 높고, 증착공정이 진공상태에서 이루어지게 되나, 본 발명에 따른 전기화학적 방법은 통상적으로 상온 및 상압하에서 수행되는 바, 일반적으로 진행되는 고온, 고압 공정에 비해 온화한 조건 유지가 가능하다.

[83] 따라서, 본 발명에서는 상기 열전 반도체 소자를 형성하는 공정이, 일반적으로 진행되는 고온, 고압 공정에 비해 낮은 상온 및 상압조건에서 수행되므로, 고온 및 고압에 의한 열전 반도체 소자의 손상을 방지할 수 있다.

[84] 상기 다공질 구조를 형성하는 단계는 상기 무기물 구조체 내부의 상기 비드를 제거하여 상호 연결된 복수의 공극을 갖는 다공질 구조를 형성하는 단계이다. 이때, 상기 복수의 공극의 형상은 상기 비드의 형상과 대응되도록 형성될 수 있으며, 상기 비드를 클로로폼, 메탄올 또는 황산 중에서 선택되는 적어도 1종의

용매로 녹여 제거할 수 있다.

[85] 이때, 본 발명에 따른 열전 반도체 소자의 유기물-무기물 복합 구조체는 상기 다공질 구조에 유기물을 주입함으로써, 유기물-무기물 복합 구조체의 열전 반도체 소자를 구현할 수 있다.

[86] 상기 유기물은 폴리 아닐린 또는 그 유도체, 폴리피롤 또는 그 유도체, 폴리아센 또는 그 유도체와 이들의 공중합체로 이루어질 수 있으며, 다만, 본발명에서 상기 유기물의 종류를 제한하는 것은 아니다.

[87] 또한, 상기 유기물 구조체는 공지된 딥핑법 또는 스핀 코팅법에 의하여, 상기 복수의 공극에 형성될 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 유기물 구조체의 형성방법을 제한하는 것은 아니다.

[88] 본 발명에 따른 소자유기-무기 복합 반도체 소자는 P형의 열전 반도체 소자와 N형의 열전 반도체 소자가 금속 전극을 사이에 두고 접합하여 PN소자 쌍을 형성하는 열전 반도체 소자에 있어서, 상기 P형의 열전 반도체 소자 및 상기 N형의 열전 반도체 소자 중 적어도 어느 하나의 열전 반도체 소자는, 금속 구조체, 상기 금속 구조체 상에 형성되어, 내부에 상호 연결된 복수의 공극을 갖는 무기물 구조체 및 상기 무기물 구조체의 내부 공극에 위치하는 유기물 구조체를 포함한다.

발명의 실시를 위한 형태

[89] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 열전 반도체 소자를 설명하면 다음과 같다.

[90] 본 발명에 따른 열전 반도체 소자의 무기물 구조체는 Ni로 이루어진 금속 구조체 상에, 비드를 도포하고, 하기의 조건으로 전해도금법에 의해 무기물 구조체를 제조하였다. 전해도금법에 있어서 액체 전해질은 10mM의 SbO_2와 10mM의 TeO_2를 포함하였다.

[91] 하기 도 6 및 도 7에서의 약어들의 의미는 다음과 같다.

[92] - PEDOT:PSS : poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : polystyrene sulfonate

[93] - PEDOT-Tos(iron(III) tris-p-toluenesulfonate)-PP(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-blockpoly(ethylene glycol) triblock copolymer) : PEDOT 폴리머에 PSS대신 Tos, PP와 함께 polymerization한 것

[94] - PEDOT:PSS doped DMSO(dimethyl sulfoxide) + EG(ethylene glycol) treatment : PEDOT:PSS에 DMSO로 도핑한 후, EG로 포스트 트리트먼트를 진행한 것

[95] - PEDOT:PSS doped EG + EG treatment : PEDOT:PSS에 EG로 도핑 후, EG로 포스트 트리트먼트를 진행한 것

[96] - PEDOT:PSS Drop cast electric with Bi2Te3 NanoSheets : 유기물 PEDOT:PSS를 무기물 Bi2Te3 nanosheets에 Drop cast방식으로 제작

[97] - PEDOT:PSS/Te films : 유기물 PEDOT:PSS와 무기물인 tellurium nano rod를 이용해서 유무기 복합체 제작

[98] - PANI(Polyaniline) doped with 0.1M HCl : 유기물인 Polyaniline을 HCl로 도핑하여 제작

[99] - Bi0.5Sb1.5Te3/PANI composite : 무기물인 Bi0.5Sb1.5Te3를 유기물인 Polyaniline과 복합체를 형성

[100] - Bi2Te3 nanoparticle/PANI composit : 무기물인 Bi2Te3 nanoparticle과 유기물인 Polyaniline과 복합체 형성

[101] - PEDOT:PSS(PH510) films(doped with DMSO) : PEDOT:PSS의 대표적 제품인 PH510을 DMSO로 도핑하여 필름을 제작

[102] - PEDOT:PSS(PH750) films (doped with DMSO) : PEDOT:PSS의 대표적 제품인 PH750을 DMSO로 도핑하여 필름 제작

[103] - PEDOT:PSS/Bi2Te3 with different volume : 유기물 PEDOT:PSS와 무기물 Bi2Te3를 볼륨을 달리하여 복합체 형성

[104] - PEDOT:PSS(95%)+Graphene(2%) : 유기물인 PEDOT:PSS와 좋은 전기적 특성을 갖는 Graphene을 복합체로 형성

[105] 도 6은 본 발명에 따른 열전 반도체 소자의 제벡 계수 특성을 도시한 그래프이다. 도 6에서의 열전 반도체 소자는 상술한 무기물 구조체의 복수의 공극에 PEDOT:PSS(conductivity:600~1200S/cm)의 유기물 소자를 위치시킴으로써, 유기물-무기물 복합 구조체의 열전 반도체 소자를 제조하였다.

[106] 상술한 바와 같이, 열전 반도체 재료의 열전 성능(성능지수:ZT)을 향상시키기 위해서는 제벡 계수(α) 또는 전기 전도율(σ)의 값을 증가시키거나 열전도율(k) 또는 비저항(ρ)을 저하하는 것이 바람직하다.

[107] 본 발명에 따른 열전 반도체 소자는 원 영역에 위치한 Sb_2Te_3/PEDOT:PSS로서, 유기물 재료로 이루어진 PEDOT:PSS(전도성 고분자) 필름의 경우보다 제벡계수(α)의 값이 상승함을 알 수 있다.

[108] 또한, 본 발명에 따른 열전 반도체 소자는 Bi2Te3/PANI의 유기물-무기물 복합 구조체의 경우보다 전기 전도율(σ)의 값이 상승함을 알 수 있다.

[109] 즉, 도 6에 도시된 Bi_2Te_3/PANI의 유기물-무기물 복합 구조체는 유기물 재료와 무기물 재료를 단순 혼합한 구성에 해당하는 것으로, 본 발명에 따라 제조된 유기물-무기물 복합 구조체는 종래의 유기물 재료와 무기물 재료를 단순 혼합한 유기-무기 하이브리드 열전 재료의 경우보다 열전 특성이 향상됨을 확인할 수 있다.

[110] 도 7은 본 발명에 따른 열전 반도체 소자의 파워 팩터 특성을 도시한 그래프이다.

[111] 도 7에서의 열전 반도체 소자는 상술한 무기물 구조체의 복수의 공극에 PEDOT:PSS의 유기물 소자를 위치시킴으로써, 유기물-무기물 복합 구조체의 열전 반도체 소자를 제조하였다.

[112] 이때, 파워 팩터(Power Factor)는 $\alpha^2 * \sigma$ (α: 제벡 계수, σ: 전기 전도율)로서, 전기 전도율과 제벡 계수의 변화를 동시에 고려한 성능 지표이며, 열전소자 소자가

생산하는 전력밀도를 평가할 때 사용되는 중요한 성능지수이다.

[113] 도 7에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 열전 반도체 소자는 원 영역에 위치한 Sb2Te3/PEDOT:PSS로서, 유기물 재료로 이루어진 PEDOT:PSS(전도성 고분자) 필름의 경우 보다 파워 팩터의 값이 상승함을 알 수 있다.

[114] 또한, 본 발명에 따른 열전 반도체 소자는 Bi_2Te_3/PANI의 유기물-무기물 복합 구조체의 경우보다 파워 팩터의 값이 상승함을 알 수 있다.

[115] 즉, 상술한 바와 같이, 열전 반도체 재료의 열전 성능(성능지수: ZT)을 향상시키기 위해서는 제벡 계수(α) 또는 전기 전도율(σ)의 값을 증가시키면 되는데, 본 발명에 따른 열전 반도체 소자의 경우, 제벡 계수(α)가 증가하고, 또한, 전기 전도율과 제벡 계수의 변화를 동시에 고려한 파워 팩터(Power Factor)가 증가하기 때문에 열전 반도체의 성능 지수가 향상된다.

[116] 이상과 같은 본 발명에 따르면, 새로운 구조의 유기물-무기물 복합 구조체의 열전반도체 소자를 통하여, 높은 제벡 계수 및 전기전도율을 가지며, 우수한 열전특성을 안정되게 발휘할 수 있는 유기-무기 하이브리드 열전 재료를 제공할 수 있다. 또한 간단하면서 유기소재와 무기소재가 서로 연속적으로 연결되는 구조적으로 우수한 구조체를 제조하는 유기-무기 복합 반도체 소자의 제조방법을 제공할 수 있다.

[117] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

청구범위

[청구항 1] 금속 구조체;
상기 금속 구조체 상에 형성되어, 내부에 상호 연결된 복수의 공극을 갖는 무기물 구조체; 및
상기 무기물 구조체의 내부 공극에 위치하는 유기물 구조체를 포함하는 유기-무기 복합 반도체 소자.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 복수의 공극은 2층 이상의 공극 층으로 이루어진 유기-무기 복합 반도체 소자.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 금속 구조체는 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 카드뮴(Cd), 백금(Pt), 금(Au) , 비스무스(Bi), 안티모니(Sb), 테릴륨(Te) 및 이들의 합금으로부터 선택된 적어도 1종으로 이루어진 유기-무기 복합 반도체 소자.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 무기물은 Bi-Te계, Sb-Te계, Pb-Se계, Ag-Te계, Ag-Se계, Bi-(Te, Se)계, (Bi-Sb)-Te계, Si-Ge계, Pb-Te계, GeTe-AgSbTe계 및 (Co, Ir, Ru)-Sb계로부터 선택된 적어도 1종으로 이루어진 유기-무기 복합 반도체 소자.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 유기물은 도전성 고분자로서 PEDOT, 폴리 아닐린, 폴리 아닐린 유도체, 폴리피롤, 폴리피롤 유도체, 폴리아센, 폴리아센 유도체 및 이들의 공중합체로부터 선택된 적어도 1종로 이루어진 유기-무기 복합 반도체 소자.

[청구항 6] 구조체 상에 상호 연결된 복수의 비드를 도포하는 단계;
상기 비드 표면에 무기물을 도금하여 무기물 구조체를 형성하는 단계;
상기 무기물 구조체 내부의 상기 비드를 제거하여 상호 연결된 복수의 공극을 갖는 다공질 구조를 형성하는 단계; 및
상기 다공질 구조에 유기물을 주입하여 유기물 구조체를 형성하는 단계를 포함하는 유기-무기 복합 반도체 소자 제조방법.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 복수의 공극의 형상은 상기 비드의 형상과 대응되도록 형성되는 유기-무기 복합 반도체 소자 제조방법.

[청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 비드를 도포하는 단계는, 2층 이상의 비드층을 도포하는 유기-무기 복합 반도체 소자 제조방법.

[청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 비드는 고분자 비드 또는 절연체 비드인 유기-무기 복합 반도체 소자

제조방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 고분자 비드는 PS 비드인 유기-무기 복합 반도체 소자 제조방법

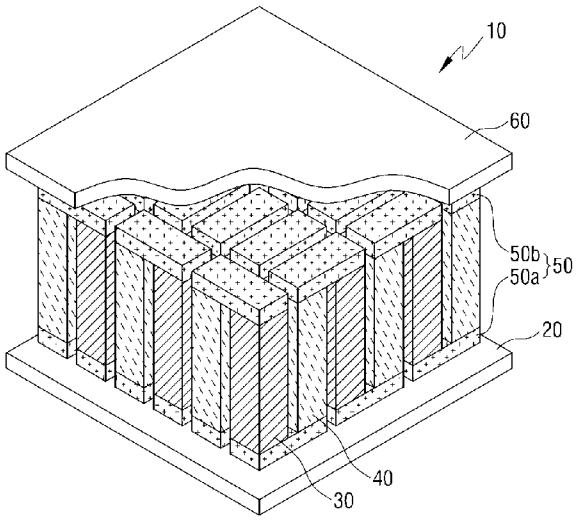
[청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 절연체 비드는 유리 비드인 유기-무기 복합 반도체 소자 제조방법.

[청구항 12] 제6항에 있어서,
상기 무기물 구조체를 형성하는 단계는, 전해도금으로 무기물을 도금하여 무기물 구조체를 형성하는 유기-무기 복합 반도체 소자 제조방법.

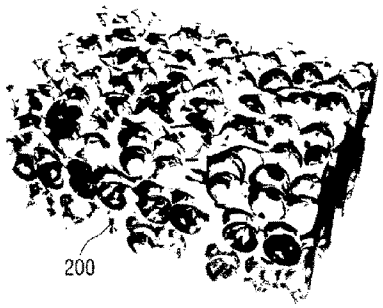
[청구항 13] 제6항에 있어서,
상기 다공질 구조를 형성하는 단계는, 상기 비드를 클로로폼, 메탄올 또는 황산 중에서 선택되는 적어도 1종의 용매로 녹여 제거하는 유기-무기 복합 반도체소자 제조방법.

[청구항 14] P형의 열전 반도체 소자와 N형의 열전 반도체 소자가 금속 전극을 사이에 두고 접합하여 PN소자 쌍을 형성하는 열전 반도체 소자에 있어서,
상기 P형의 열전반도체 소자 및 상기 N형의 열전 반도체 소자 중 적어도 어느 하나의 열전 반도체 소자는, 금속 구조체, 상기 금속 구조체 상에 형성되어, 내부에 상호 연결된 복수의 공극을 갖는 무기물 구조체 및 상기 무기물 구조체의 내부 공극에 위치하는 유기물 구조체을 포함하는 소자유기-무기 복합 반도체 소자.

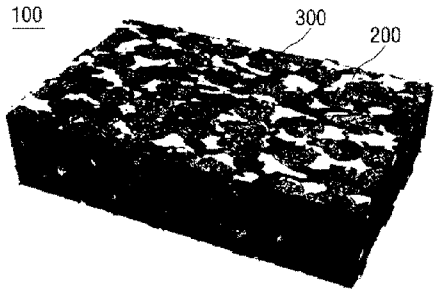
[도1]


10
60
50b
50a
50
20
40
30

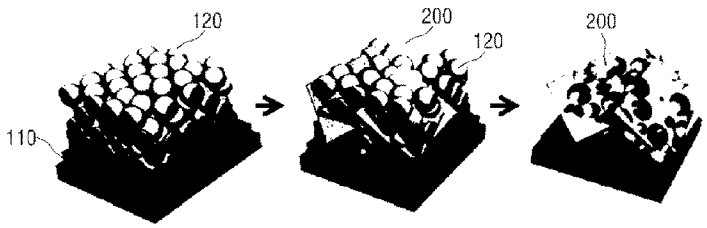
[도2]


200

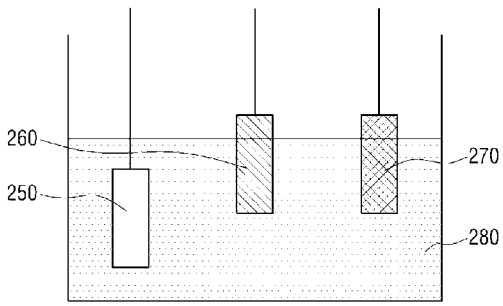
[도3]


100
300
200

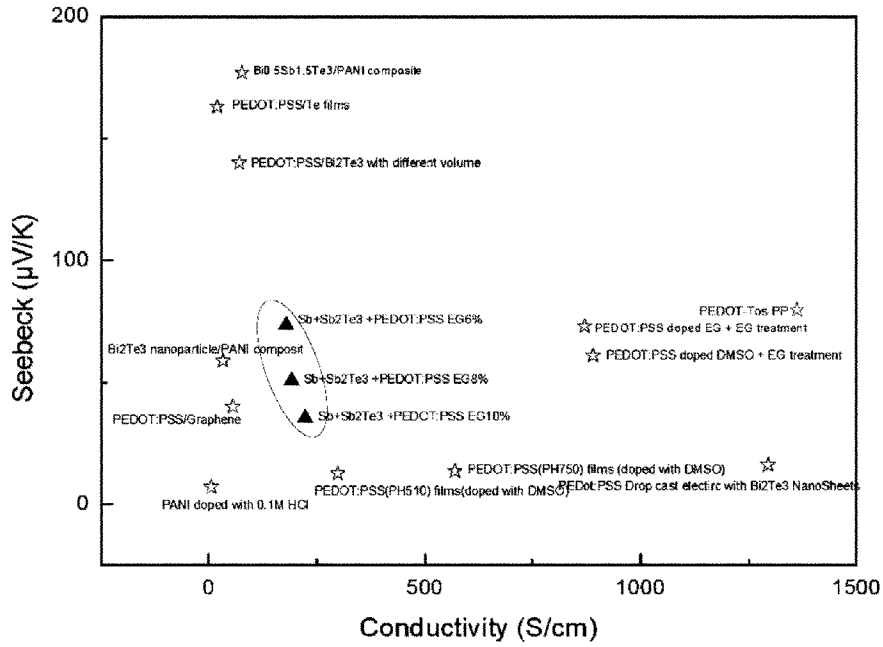
[도4]


120
200
120
200
110

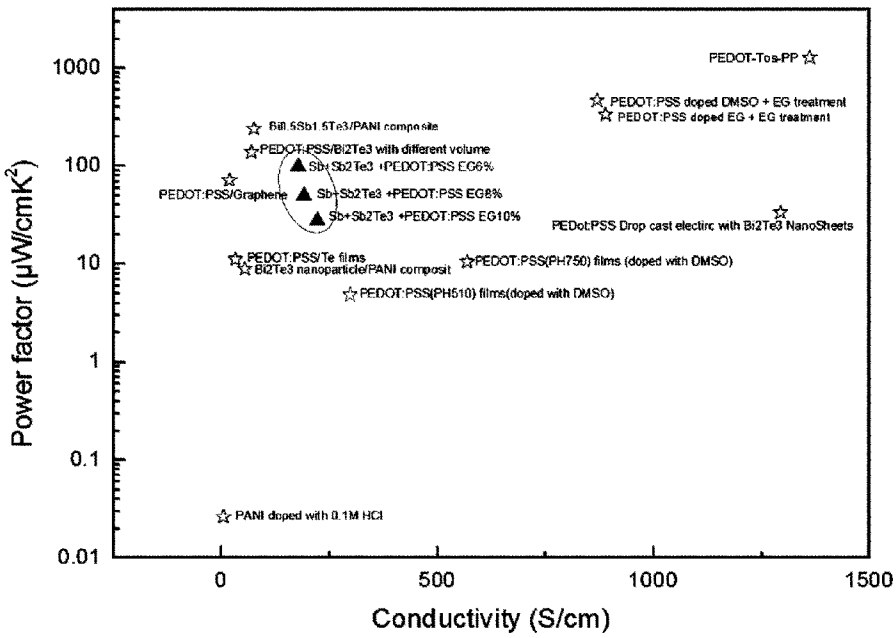
[도5]


260
250
270
280

[도6]


Bi0.5Sb1.5Te3/PANI composite
PEDOT:PSS/Te films
PEDOT:PSS/Bi2Te3 with different volume
Sb+Sb2Te3 +PEDOT:PSS EG6%
Bi2Te3 nanoparticle/PANI composit
Sb+Sb2Te3 +PEDOT:PSS EG8%
PEDOT:PSS/Graphene
Sb+Sb2Te3 +PEDOT:PSS EG10%
PEDOT:Tos PP
PEDOT:PSS doped EG + EG treatment
PEDOT:PSS doped DMSO + EG treatment
PEDOT:PSS(PH750) films (doped with DMSO)
PEDOT:PSS(PH510) films(doped with DMSO)
PEDot:PSS Drop cast electric with Bi2Te3 NanoSheets
PANI doped with 0.1M HCl
Seebeck (μV/K)
Conductivity (S/cm)
200
100
0
0
500
1000
1500

[도7]


PEDOT-Tos-PP
PEDOT:PSS doped DMSO + EG treatment
PEDOT:PSS doped EG + EG treatment
Bi0.5Sb1.5Te3/PANI composite
PEDOT:PSS/Bi2Te3 with different volume
Sb+Sb2Te3 +PEDOT:PSS EG6%
PEDOT:PSS/Graphene
Sb+Sb2Te3 +PEDOT:PSS EG8%
Sb+Sb2Te3 +PEDOT:PSS EG10%
PEDot:PSS Drop cast electric with Bi2Te3 NanoSheets
PEDOT:PSS/Te films
Bi2Te3 nanoparticle/PANI composit
PEDOT:PSS(PH750) films (doped with DMSO)
PEDOT:PSS(PH510) films(doped with DMSO)
PANI doped with 0.1M HCl
Power factor (μW/cmK^2)
Conductivity (S/cm)
1000
100
10
1
0.1
0.01
0
500
1000
1500

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/003811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 35/12(2006.01)i, H01L 35/14(2006.01)i, H01L 35/24(2006.01)i, H01L 35/16(2006.01)i, H01L 35/18(2006.01)i, H01L 35/34(2006.01)i, H01L 35/32(2006.01)i, H01L 51/05(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 35/12; H01M 2/16; B82B 1/00; B82B 3/00; C04B 38/06; B01D 67/00; H01L 35/34; H01L 35/14; H01L 35/24; H01L 35/16; H01L 35/18; H01L 35/32; H01L 51/05

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 element, organic substance, inorganic substance, air gap, bead

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0017917 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 29 February 2012 See paragraphs [0030]-[0046], [0091]-[0094], claim 28 and figure 1.	1-14
Y	KR 10-2015-0046553 A (LG CHEM. LTD.) 30 April 2015 See paragraphs [0015]-[0022] and claim 1.	1-14
A	KR 10-2015-0050512 A (LG CHEM. LTD.) 08 May 2015 See paragraphs [0035]-[0092], claim 1 and figure 1.	1-14
A	KR 10-2011-0061751 A (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE) 10 June 2011 See paragraphs [0040]-[0062], claim 1 and figure 1.	1-14
A	JP 1998-041556 A (MITSUBISHI HEAVY IND., LTD.) 13 February 1998 See paragraphs [0006]-[0015], claim 1 and figure 1.	1-14

☐ 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
28 SEPTEMBER 2016 (28.09.2016)	**29 SEPTEMBER 2016 (29.09.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/003811

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0017917 A	29/02/2012	CN 103079989 A	01/05/2013
		CN 103079989 B	23/07/2014
		JP 2013-540569 A	07/11/2013
		KR 10-1420232 B1	21/07/2014
		US 2013-0149492 A1	13/06/2013
		US 2014-0242331 A1	28/08/2014
		US 8753526 B2	17/06/2014
		WO 2012-023724 A2	23/02/2012
KR 10-2015-0046553 A	30/04/2015	NONE	
KR 10-2015-0050512 A	08/05/2015	TW 2015-33116 A	01/09/2015
		US 2016-0118636 A1	28/04/2016
		WO 2015-065116 A1	07/05/2015
KR 10-2011-0061751 A	10/06/2011	US 2011-0129668 A1	02/06/2011
JP 1998-041556 A	13/02/1998	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/003811

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 35/12(2006.01)i, H01L 35/14(2006.01)i, H01L 35/24(2006.01)i, H01L 35/16(2006.01)i, H01L 35/18(2006.01)i, H01L 35/34(2006.01)i, H01L 35/32(2006.01)i, H01L 51/05(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01L 35/12; H01M 2/16; B82B 1/00; B82B 3/00; C04B 38/06; B01D 67/00; H01L 35/34; H01L 35/14; H01L 35/24; H01L 35/16; H01L 35/18; H01L 35/32; H01L 51/05

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 소자, 유기물, 무기물, 공극, 비드

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0017917 A (서강대학교산학협력단) 2012.02.29 단락 [0030]-[0046], [0091]-[0094], 청구항 28 및 도면 1 참조.	1-14
Y	KR 10-2015-0046553 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.30 단락 [0015]-[0022] 및 청구항 1 참조.	1-14
A	KR 10-2015-0050512 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.08 단락 [0035]-[0092], 청구항 1 및 도면 1 참조.	1-14
A	KR 10-2011-0061751 A (한국전자통신연구원) 2011.06.10 단락 [0040]-[0062], 청구항 1 및 도면 1 참조.	1-14
A	JP 1998-041556 A (MITSUBISHI HEAVY IND., LTD.) 1998.02.13 단락 [0006]-[0015], 청구항 1 및 도면 1 참조.	1-14

☐ 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
2016년 09월 28일 (28.09.2016)	2016년 09월 29일 (29.09.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김도원
전화번호 +82-42-481-5560

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/003811

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0017917 A	2012/02/29	CN 103079989 A	2013/05/01
		CN 103079989 B	2014/07/23
		JP 2013-540569 A	2013/11/07
		KR 10-1420232 B1	2014/07/21
		US 2013-0149492 A1	2013/06/13
		US 2014-0242331 A1	2014/08/28
		US 8753526 B2	2014/06/17
		WO 2012-023724 A2	2012/02/23
KR 10-2015-0046553 A	2015/04/30	없음	
KR 10-2015-0050512 A	2015/05/08	TW 2015-33116 A	2015/09/01
		US 2016-0118636 A1	2016/04/28
		WO 2015-065116 A1	2015/05/07
KR 10-2011-0061751 A	2011/06/10	US 2011-0129668 A1	2011/06/02
JP 1998-041556 A	1998/02/13	없음	