



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월28일
(11) 등록번호 10-1011330
(24) 등록일자 2011년01월20일

(51) Int. Cl.

H01L 35/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0068609

(22) 출원일자 2009년07월28일

심사청구일자 2009년07월28일

(56) 선행기술조사문헌

JP06135723 A

(73) 특허권자

서강대학교산학협력단

서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자

정명화

서울특별시 마포구 신공덕동 메트로디오빌 2306호

이성익

서울특별시 마포구 창전동 독막길 444 서강쌍용예
가 104-403

(74) 대리인

이평우

전체 청구항 수 : 총 7 항

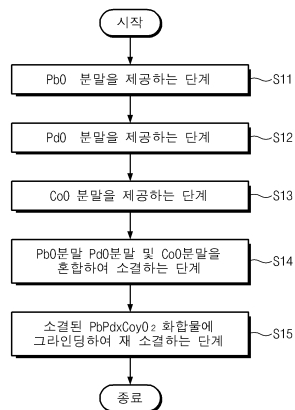
심사관 : 유창훈

(54) 캡리스 반도체 및 그 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 캡리스 반도체 및 그 형성 방법을 제공한다. 이 캡리스 반도체는 일반식 $PbPd_xCo_yO_2$ 로 표시되는 납, 팔라듐, 코발트 산화물 화합물을 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 200921029.01

부처명

연구관리전문기관

연구사업명

연구과제명 틸 없는 자성 반도체의 전도 메커니즘 규명

기여율

주관기관 한국학술진흥재단

연구기간

특허청구의 범위

청구항 1

일반식 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 로 표시되는 납, 팔라듐, 코발트 산화물 화합물을 포함하는 겹리스 반도체.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 에서, x 는 0.8~0.95, y 는 0.05 ~0.2 인 것을 특징으로 포함하는 겹리스 반도체.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 는 열전소자 재료인 것을 특징으로 하는 겹리스 반도체.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 는 단결정 또는 다결정인 것을 특징으로 하는 겹리스 반도체.

청구항 5

납산화물 분말을 제공하는 단계;

팔라듐산화물 분말을 제공하는 단계;

코발트산화물 분말을 제공하는 단계; 및

상기 납산화물 분말, 상기 팔라듐산화물 분말, 및 상기 코발트 분말을 혼합하여 소결하여 납팔라듐코발트산화물을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 납산화물 분말, 상기 팔라듐산화물 분말, 및 상기 코발트산화물 분말의 물 혼합 비율은 1.05~1.15:0.9:0.1 인 것을 특징으로 하는 겹리스 반도체의 형성 방법.

청구항 6

제5 항에 있어서,

상기 소결의 온도는 섭씨 650도 내지 섭씨 750도인 것을 특징으로 하는 겹리스 반도체의 형성 방법.

청구항 7

제5 항에 있어서,

상기 소결된 납팔라듐코발트산화물을 그라인딩하여 다시 소결하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 겹리스 반도체의 형성 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 겹리스 반도체에 관한 것으로, 더 구체적으로 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 열전소자는 태양에너지를 이용한 발전뿐만 아니라 체열을 이용한 발전, 폐열 및 지열 등을 이용한 발전 등 응용처가 매우 다양하며, 녹색(green) 에너지로서 미래지향적인 특성을 가진 분야라 할 수 있다.
- [0003] 열전효과(thermoelectric effect)는 1821년 토마스 지백(Thomas Zeebeck)에 의하여 발견되었으며, 1950년대에 들어서 반도체 재료의 발견과 함께 산업에 널리 적용되고 있다. 통상적으로, 열전효과를 발생하는 재료는 Bi_2Te_3 을 사용하고 있다. ZT(무차원 열전소자 성능지수, figure of merit)은 $ZT = \sigma S^2 / \lambda$ 로 정의된다. 여기서, σ 는 전기 전도도(electric conductivity), λ 는 열전도도(thermal conductivity), S는 지백 계수(Zeebeck Coefficient)이다.
- [0004] Bi_2Te_3 의 ZT(무차원 열전소자 성능지수, figure of merit)의 값은 1에 근접하고 있다. Bi_2Te_3 를 이용한 열전소자는 낮은 기계적 강도를 가지며, 소형화하기에 어려우며, 습기에 매우 취약한 특성을 가진다.
- [0005] Bi_2Te_3 의 지백 계수(S)는 $200 \mu\text{V/K}$ 정도이고, Bi_2Te_3 의 파워 팩터(power factor = S^2 / ρ)는 $40 \mu\text{W/K}^2 \text{cm}$ 정도이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 열전기 특성이 우수한 갭리스 반도체를 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 열전기 특성이 우수한 갭리스 반도체의 형성 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 갭리스 반도체는 일반식 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 로 표시되는 납, 팔라듐, 코발트 산화물 화합물을 포함한다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 에서, x는 0.8~0.95, y는 0.05 ~0.2 일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 는 열전소자 재료일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 는 단결정 또는 다결정일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 갭리스 반도체의 형성 방법은 납산화물 분말을 제공하는 단계, 팔라듐산화물 분말을 제공하는 단계, 코발트산화물 분말을 제공하는 단계, 및 상기 납산화물 분말, 상기 팔라듐산화물 분말, 및 상기 코발트 분말을 혼합하여 소결하여 납팔라듐코발트산화물을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 납산화물 분말, 상기 팔라듐산화물 분말, 및 상기 코발트산화물 분말의 몰 혼합 비율은 1.05~1.15:0.9:0.1 일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 소결의 온도는 섭씨 650도 내지 섭씨 750도일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 소결된 납팔라듐코발트산화물을 그라인딩하여 다시 소결하는 단계를 더 포함할 수 있다.

효과

- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 갭리스 반도체는 우수한 열전기적 특성을 보인다. $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 는 갭리스 반도체이다. 상기 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 은 산화물로 높은 기계적 강도를 가지며, 소형화하기에 편리하며, 습기에 강한 특성을 가진다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0016] 갭리스 반도체는 자성 메모리 소자(magnetic memory device), 홀(Hall) 소자, 또는 열전 소자(thermoelectric device)로 사용될 수 있다. 상기 자성 메모리 소자는 GMR(Giant Magnetoresistance) 현상을 이용할 수 있다. 상기 GMR 현상을 유발하는 물질은 높은 스핀 분극(spin polarization)과 긴 평균 자유 경로(long mean free path)를 요구한다. 상기 갭리스 반도체(gapless semiconductor)는 높은 스핀 분극(spin polarization)과 긴 평균 자유 경로(mean free path)를 가질 수 있다. HgCdTe , HgCdSe 같은 Hg-기반(based) IV-VI 족(group) 화합물

은 갱리스 반도체이다. 그러나, Hg-기반(based) IV-VI 족(group) 화합물은 독성(toxic)을 가지며, 쉽게 산화될 수 있다. 따라서, 산화물 계열의 갱리스 반도체는 독성(toxic)이 없으며 산화의 문제가 없어 GMR 물질 또는 열전 소자로 이용될 수 있다. $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 는 갱리스 반도체일 수 있다. 상기 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 는 박막 또는 벌크 형태로 제작될 수 있다.

[0017] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되어지는 것이다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 의 형성 방법을 설명하는 흐름도이다.

[0019] 도 1을 참조하면, 납팔라듐코발트산화물의 형성 방법은 납산화물(PbO) 분말을 제공하는 단계(S11), 팔라듐산화물(PdO) 분말을 제공하는 단계(S12), 코발트산화물(CoO) 분말을 제공하는 단계(S13)를 포함한다. 상기 납산화물(PbO) 분말, 상기 팔라듐산화물(PdO) 분말, 및 상기 코발트산화물(CoO) 분말을 혼합하여 소결한다(S13). 상기 납산화물(PbO) 분말, 상기 팔라듐산화물(PdO) 분말, 및 상기 코발트산화물(CoO) 분말의 몰 혼합 비율은 1.05~1.15:0.9:0.1 일 수 있다.

[0020] 상기 PbO 분말, 상기 PdO 분말, 및 상기 CoO 분말은 99.99퍼센트 이상의 고순도일 수 있다. 상기 PbO 분말, 상기 PdO 분말, 및 상기 CoO 분말의 소결(sintering)은 섭씨 650도 내지 섭씨 750도에서 수행될 수 있다. 상기 소결 시간은 12 시간 정도일 수 있다. 상기 PbO 분말의 몰 혼합 비율은 상기 소결 온도에 의존할 수 있다. 상기 PbO 분말의 몰 혼합 비율이 높은 것은 높은 휘발성(volatility)에 기인할 수 있다. 소결된 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 는 다시 분말로 그라인딩(grinding)될 수 있다. 상기 그라인딩된 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 는 다시 소결될 수 있다(S15). 상기 소결 및 그라인딩 공정은 3회 이상 반복될 수 있다. 상기 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 는 비정질 구조 또는 다결정 구조일 수 있다. 상기 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 는 벌크 형태일 수 있다.

[0021] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 전기 전도도(electric conductivity)를 설명하는 도면이다.

[0022] 도 2를 참조하면, 상기 전기 전도도는 전류 방법으로 PPMS(physical property measuring system)으로 측정되었다. 상기 전기 전도도는 4 프루브 방식(four probe method)으로 측정되었다. 상기 전기 전도도는 온도에 따라 급격히 감소하다가 서서히 증가하는 경향성을 보였다. 상기 전기 전도도의 기울기의 부호가 변하는 지점은 150 K(Kelvin) 부분이었다. 상기 전기 전도도의 기울기의 부호 변화는 금속-절연체 천이(transition) 특성에 기인할 수 있다.

[0023] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 열 용량(specific heat)를 설명하는 도면이다.

[0024] 도 3을 참조하면, 상기 열 용량은 PPMS으로 측정되었다. 금속-절연체 천이 특성은 열용량을 측정하여 확인될 수 있다. 그러나, 상기 열 용량은 온도에 따라 점차 증가하는 특성을 보였다. 즉, 상기 열 용량은 150 K 부근에서 금속-절연체 천이 특성을 보이지 않았다. 상기 금속-절연체 천이 특성을 보이지 않는 것은 상기 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 가 갱리스 반도체임을 보여주는 증거이다.

[0025] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 지백 계수(S)를 설명하는 도면이다.

[0026] 도 4를 참조하면, 지백 계수(S)는 저온 유지 시스템(cryostat system)으로 측정되었다. 상기 지백 계수(S)는 온도에 따라 점진적으로 증가하는 특성을 보였다. 상기 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 지백 계수(S)는 상온(room temperature) 근처에서 230 $\mu\text{V/K}$ 정도의 아주 우수한 특성을 보였다.

[0027] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 과 나트륨코발트산화물 (NaCo_2O_4)의 파워 팩터(S^2/ρ)를 비교하는 도면이다.

[0028] 도 5를 참조하면, 300 K에서 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 지백 계수(S)는 240 $\mu\text{V/K}$ 이었다. 상기 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 비저항(resistivity: ρ)은 300 K에서 34.5 $\text{m}\Omega\text{cm}$ 이었다. 따라서, 파워 팩터(S^2/ρ)는 1.533 $\mu\text{W/K}^2\text{cm}$ 이었다.

상기 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 지백 계수(S)는 NaCo_2O_4 의 지백 계수보다 2.3 배 크다.

[0029] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 의하여 제조된 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 X-레이 회절(X-ray diffraction: XRD) 데이터이다.

[0030] 도 6을 참조하면, 상기 XRD 데이터는 불순물이 함유되지 않았음을 보여준다. 실리콘(Si)의 피크들(peaks)은 실리콘 기판의 영향으로 관측되었다. 상기 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 은 단결정 또는 다결정일 수 있다. 상기 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 결정 구조는 오소롬빅(orthorhombic) 구조일 수 있다. 실리콘 제이드(Si-jade)는 실리콘 기판에 대한 참조(reference) 데이터이다. PbPdO_2 제이드(PbPdO_2 -jade)는 PbPdO_2 의 참조(reference) 데이터이다. $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 XRD 데이터와 상기 PbPdO_2 의 XRD 데이터는 큰 차이를 보이지 않았다. 그 이유는 상기 코발트의 몰 비율이 작기 때문으로 추정된다.

[0031] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 의하여 열전소자를 설명하는 사시도이다.

[0032] 도 7을 참조하면, 상기 열전 소자(400)는 차례로 적층된 하부 전극(414), $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 층(416), 및 상부 전극(418)을 포함할 수 있다. 상기 열전 소자(400)는 직렬 또는 병렬로 연결될 수 있다. 상기 하부 전극(414)과 상기 상부 전극(418) 사이의 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 층에 온도 차이(thermal gradient)가 인가될 수 있다. 상기 온도 차이는 지백 효과에 의하여 전압을 제공할 수 있다. 상기 지백 효과에 의한 전류는 상기 하부 전극(414), $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 층(416), 및 상기 상부 전극(418)을 통하여 흐를 수 있다. 상기 상부 전극(418) 상에 열흡수층(419)이 배치될 수 있다. 상기 하부 전극(414)은 기판(412) 상에 배치될 수 있다. 상기 기판(412)은 열을 쉽게 방출하는 물질일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{PbPd}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 의 형성 방법을 설명하는 흐름도이다.

[0034] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 전기 전도도(electric conductivity)를 설명하는 도면이다.

[0035] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 열 용량(specific heat)를 설명하는 도면이다.

[0036] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 지백 계수(S)를 설명하는 도면이다.

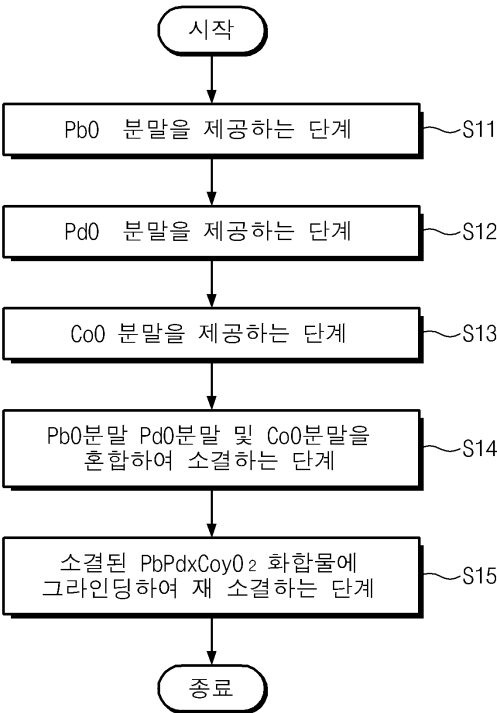
[0037] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 과 나트륨코발트산화물(NaCo_2O_4)의 파워 팩터(S^2/ρ)를 비교하는 도면이다.

[0038] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 의하여 제조된 $\text{PbPd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 X-레이 회절(X-ray diffraction: XRD) 데이터이다.

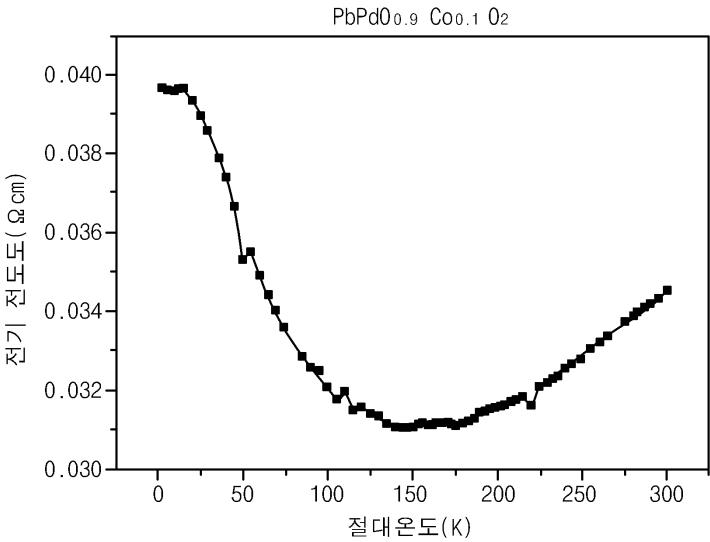
[0039] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 의하여 열전소자를 설명하는 사시도이다.

도면

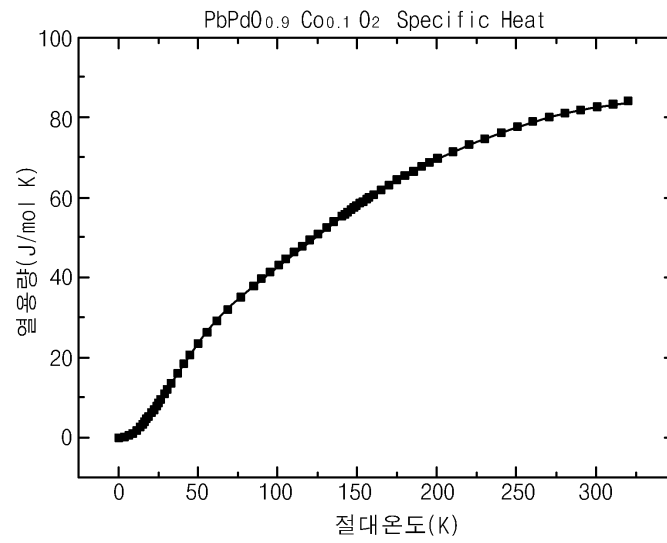
도면1



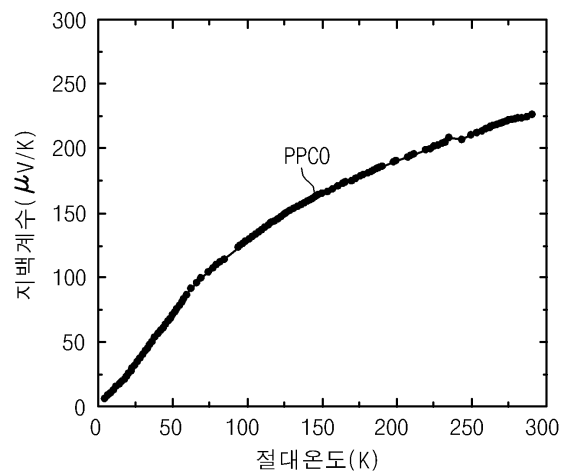
도면2



도면3



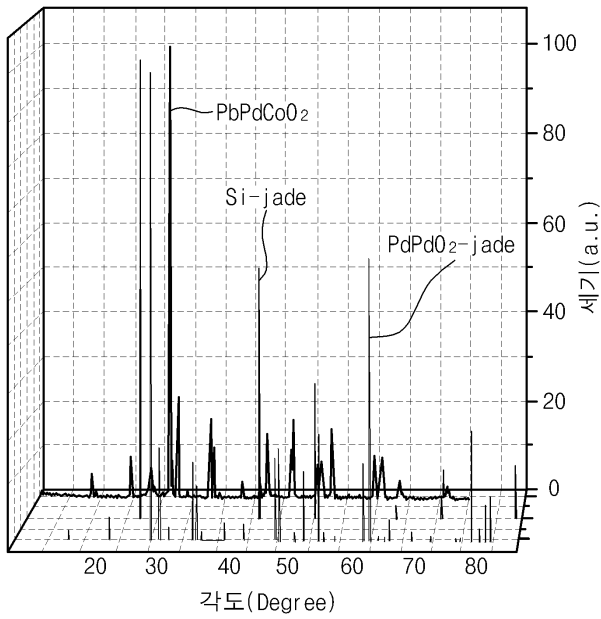
도면4



도면5

Parameter	Unit	NaCo ₂ O ₂	PbPd _{0.9} Co _{0.1} O ₂
ρ	mΩ cm	0.2	34.5
S	μV/K	100	230
S^2/ρ	μW/K ² cm	50	1.533
μ	cm ² /Vs	13	35.2

도면6



도면7

