(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 5 월 18 일 (18.05.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/082578 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 35/12 (2006.01) *H01L 35/34* (2006.01)
H01L 35/16 (2006.01) *H01L 35/02* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/012530

(22) 국제출원일: 2016 년 11 월 2 일 (02.11.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0158244 2015 년 11 월 11 일 (11.11.2015) KR
10-2016-0133019 2016 년 10 월 13 일 (13.10.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 민유호 (MIN, Yu Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이수정 (LEE, Su Jeong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이예슬 (LEE, Ye Seul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박철희 (PARK, Cheol-Hee); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김재현 (KIM, Jae Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, 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, JP, KE, KG, 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.

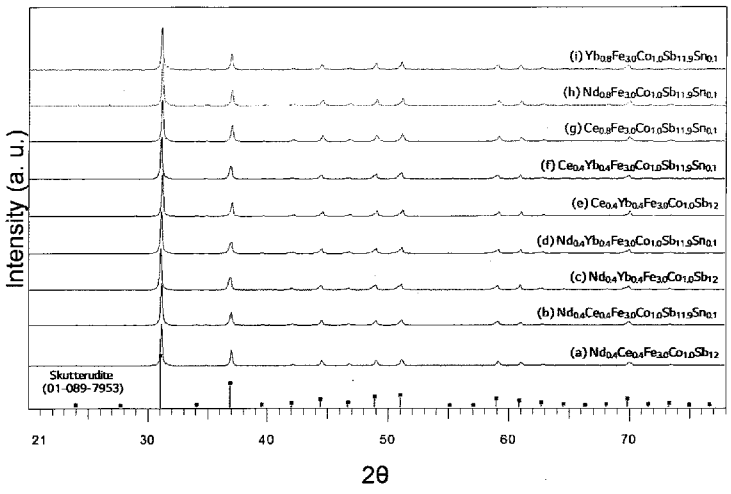
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: P-TYPE SKUTTERUDITE THERMOELECTRIC MATERIAL, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND THERMOELECTRIC ELEMENT COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : P 형 스커테루다이트 열전재료, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 열전 소자

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to a P-type skutterudite thermoelectric material, a manufacturing method therefor, and a thermoelectric element comprising the same. More specifically, the present invention relates to: a P-type skutterudite thermoelectric material having a specific filler material and charge compensating material, which are introduced therein, so as to exhibit high thermoelectric performance; a manufacturing method therefor; and a thermoelectric element.

(57) 요약서: 본 발명은 P 형 스커테루다이트 열전재료, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 열전 소자에 관한 것이다. 보다 상세하게는 특정 충진재, 전하 보상재가 도입되어 높은 열전 성능을 나타내는 P 형 스커테루다이트 열전재료, 이의 제조 방법 및 열전 소자에 관한 것이다.

WO 2017/082578 A1

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))

【명세서】

【발명의 명칭】

P 형 스커테루다이트 열전재료, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 열전 소자

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2015 년 11 월 11 일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0158244 호 및 2016 년 10 월 13 일자 한국 특허 출원 제 10- 2016-0133019 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 P 형 스커테루다이트 열전재료, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 열전 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 특정 충진재, 전하 보상재가 도입되어 높은 열전 성능을 나타내는 P 형 스커테루다이트 열전재료, 이의 제조 방법 및 열전 소자에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

최근 자원 고갈 및 연소에 의한 환경 문제로 인해, 대체에너지 중 하나로 폐열을 이용한 열전재료에 대한 연구가 가속화되고 있다.

이러한 열전재료의 에너지 변환 효율은 열전재료의 성능 지수 값인 ZT 에 의존한다. 여기서, ZT 는 제벡(Seebeck) 계수, 전기 전도도 및 열전도도 등에 따라 결정되는데, 보다 구체적으로는 제벡 계수의 제곱 및 전기 전도도에 비례하며, 열 전도도에 반비례한다. 따라서, 열전 변환 소자의 에너지 변환 효율을 높이기 위하여, 제벡 계수 또는 전기 전도도가 높거나 열 전도도가 낮은 열전 변환 재료의 개발이 필요하다.

일반적으로 우수한 열전 성능을 갖기 위해서 단위격자가 클 것, 결정구조가 복잡할 것, 원자질량이 무거울 것, 공유결합이 강할 것, 유효 운반자 질량이 클 것, 운반자 이동도가 높을 것, 에너지 밴드갭이 좁을 것, 구성 원자 간의 전기 음성도 차이가 작을 것 등의 조건이 요구되는데, 스커테루다이트(Skutterudite)의 경우 좁은 에너지 밴드갭과, 높은

전하수송 속도 등으로 인해 500 내지 900K 의 중간 온도 범위의 응용분야에서 가장 촉망받는 열전 소재로 기대되고 있다.

그러나, 스커테루다이트(skutterudite)는 상대적으로 높은 격자 열전도도에 기인한 저효율의 열전 성능을 나타낸다. 이를 개선하기 위한 방안으로서, 스커테루다이트 단위격자 안에 존재하는 2 개의 공극(void)에 충진재(filler)를 충진하여 래틀링(rattling)효과를 유발시킴으로써 격자 열전도도를 감소시키는 방안과, 원소의 일부를 도핑원소로 치환하여 정공운반자의 농도를 조절하고 격자 산란을 유도하여 열전 성능 지수를 개선하는 방안이 제시되고 있다.

그러나, 대부분의 연구는 N 형의 스커테루다이트에 한정된 것으로서, 단일 또는, 멀티 공극 충진을 통해 N 형 스커테루다이트의 성능지수 ZT 를 향상시킨 보고는 있었지만, P 형의 스커테루다이트에 대한 연구결과가 상대적으로 미미하며, N 형의 충진된 스커테루다이트에 비해 열전 특성이 낮다. 따라서, 우수한 열전 성능을 갖는 P 형 스커테루다이트 열전재료에 대한 개발은 여전히 중요한 과제로 남아 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 우수한 열전 성능을 갖는 P 형 스커테루다이트 열전재료를 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 P 형 스커테루다이트 열전재료의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

또, 본 발명은 상기 P 형 스커테루다이트 열전재료를 포함하는 열전 소자를 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명은 하기 화학식 1 로 표시되는 P 형 스커테루다이트 열전재료를 제공한다.

또한, 본 발명은 Fe, Co 및 Sb 의 원료물질과, Ce, La, Sm, Nd, Yb, In 및 Ba 로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 종 이상의 원료물질 및 Sn, Ge,

Se 및 Te 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 원료물질을 포함하는 혼합물을 용융하는 단계; 상기 용융된 혼합물을 냉각시켜 잉곳을 형성하는 단계; 상기 잉곳을 어닐링하는 단계; 상기 잉곳을 분말로 분쇄하는 단계; 및 상기 분말을 소결하는 단계;를 포함하는 P 형 스커테루다이트 열전재료의 제조방법을 제공한다.

또, 본 발명은 상기 P 형 스커테루다이트 열전재료를 포함하는 열전 소자를 제공한다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 P 형 스커테루다이트 열전재료, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 열전 소자에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1 로 표시되는 P 형 스커테루다이트 열전재료가 제공될 수 있다:

[화학식 1]

$M_xFe_{4-y}Co_ySb_{12-z}H_z$

상기 화학식 1 에서,

M 은 Ce, La, Sm, Nd, Yb, In 및 Ba 로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 종 이상의 원소이고,

H 는 Sn, Ge, Se 및 Te 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 원소이며,

$0<x\leq 1$ 이고,

$0<y<4$ 이고,

$0<z<12$ 이다.

본 발명자들은 우수한 열전 성능을 갖는 P 형 스커테루다이트 열전재료에 관한 연구를 진행하여, P 형 스커테루다이트 열전재료에 충진재로 Ce, La, Sm, Nd, Yb, In 및 Ba 로 이루어진 군에서 선택된 2 종 이상의 원소를 멀티 충진하고, Fe 자리와 Sb 자리에 특정 전하 보상재를 도핑하는 경우, 격자 열전도도가 낮아지고, 출력인자가 상승하여 높은 열전변환 효율을 나타냄을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

보다 구체적으로, P 형 스커테루다이트 열전재료의 단위격자에는 2 개의 공극(void)이 존재하는데, 이들 공극에 상기 화학식 1 에서 M 으로 표시되는 충진재(filler)를 충진하면 래틀링(rattling)효과를 유발시킴으로써 격자 열전도도를 감소시키고, 추가 전자를 공급하여 정공운반자 농도를 변화시킬 수 있다. 이와 같이, 격자 열전도도가 감소되고, 출력인자가 향상된 P 형 스커테루다이트 열전재료는 보다 향상된 열전 특성을 나타낼 수 있다.

이 때, 상기 충진재(filler)로는 Ce, La, Sm, Nd, Yb, In 및 Ba 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 종 이상을 멀티 충진함으로써, 1 종의 충진재를 사용한 경우에 비하여 보다 향상된 열전 특성을 갖는 열전재료를 제공할 수 있다. 그리고, 상기 충진재로 더욱 바람직하게는 Nd, Ce, 및 Yb 로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 종 이상을 멀티 충진할 수 있고, 구체적으로는 Nd 및 Ce 를 멀티 충진, Nd 및 Yb 를 멀티 충진, 또는 Ce 및 Yb 를 멀티 충진할 수 있다.

그리고, 상기 P 형 스커테루다이트 열전재료는 Fe 자리에 Co 전하 보상재가 도핑되어 있으며, 상기 화학식 1 에서 y 값은 Fe 자리에 도핑된 Co 의 도핑량을 나타낸 것으로, $0<y<4$ 범위의 값을 갖는다. 특히, 상기 Co 의 도핑량 y 값이 1.5 값을 초과하는 경우, x, z 값에 따라 정공운반자 농도가 감소하여 P 형 특성이 열화되는 문제점이 발생할 수 있기 때문에, x, z 값에 따라 정공운반자 농도를 조절하기 위해 y 값은 $0<y\leq1.5$ 인 것이 바람직하다.

또한, 상기 P 형 스커테루다이트 열전재료는 Fe 자리뿐만 아니라, Sb 자리에도 상기 화학식 1 에서 H 로 표시되는 특정 전하 보상재가 도핑되어 있다. 이때, 상기 H 는 Sn, Ge, Se 및 Te 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상이며, Sb 자리에 도핑된 H 의 도핑량 z 는 $0<z<12$ 범위의 값을 갖는다. 특히, 상기 H 의 도핑량 z 값이 0.2 을 초과하는 경우, 이차상의 형성으로 열전특성이 저하될 수 있기 때문에, $0<z\leq0.2$ 인 것이 바람직하다.

이와 같이, Fe 자리뿐만 아니라 Sb 자리에도 특정 전하 보상재가 도핑된 P 형 스커테루다이트 열전재료는 정공운반자 농도를 제어하여

최적화할 수 있고, 격자 열전도도를 감소시켜 보다 높은 열전 성능지수 ZT 값을 가질 수 있다.

특히, Sb 자리에 도핑되는 전하 보상재로는 Sn 또는 Te 를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 P 형 스커테루다이트 열전재료에서 Sn 의 경우 1 개의 추가적인 정공을 제공할 수 있고, Te 의 경우 1 개의 추가적인 전자를 제공할 수 있어, 상기 Sn 또는 Te 를 적절하게 단독으로 또는 혼합하여 사용함으로써 정공운반자 농도를 제어 및 최적화할 수 있기 때문이다.

그리고, 상기 화학식 1 로 표시되는 P 형 스커테루다이트 열전재료의 구체적인 예로는 $Nd_{0.4}Ce_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$, $Nd_{0.4}Yb_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$, 및 $Ce_{0.4}Yb_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$ 등을 들 수 있다.

한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, Fe, Co 및 Sb 의 원료물질과, Ce, La, Sm, Nd, Yb, In 및 Ba 로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 종 이상의 원료물질 및 Sn, Ge, Se 및 Te 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 원료물질을 포함하는 혼합물을 용융하는 단계;

상기 용융된 혼합물을 냉각시켜 잉곳을 형성하는 단계;

상기 잉곳을 어닐닝하는 단계;

상기 잉곳을 분말로 분쇄하는 단계; 및

상기 분말을 소결하는 단계;를 포함하는 P 형 스커테루다이트 열전재료의 제조방법이 제공될 수 있다.

상술한 바와 같이, 본 발명자들은 우수한 열전 성능을 갖는 P 형 스커테루다이트 열전재료에 관한 연구를 진행하여, 상기와 같은 방법으로 제조한 P 형 스커테루다이트 열전재료가 Ce, La, Sm, Nd, Yb, In 및 Ba 로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 종 이상을 충진재로 포함하고, Fe 자리와 Sb 자리에도 특정 전하 보상재가 도핑되어, 격자 열전도도가 낮고 출력인자가 높아, 향상된 열전변환 효율을 나타냄을 실험을 통하여 확인하였다.

보다 구체적으로, Fe, Co 및 Sb 의 원료물질과, Ce, La, Sm, Nd, Yb, In 및 Ba 로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 종 이상의 원료물질 및 Sn, Ge, Se 및 Te 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 원료물질을 화학양론적으로 무게를 측정하고 혼합하여 석영관에 장입한 후 상기

혼합물을 용융시킬 수 있다. 이때, 원료 물질과 석영관의 반응을 방지하기 위하여 상기 혼합물은 흑연 도가니(carbon crucible)에 먼저 넣은 후 석영관에 장입할 수 있다.

그리고, 상기 혼합물을 진공 및 밀봉 상태의 석영관 내부에서, 약 950 내지 1200℃ 온도로 용융할 수 있다.

다음으로, 상기 용융된 혼합물을 냉각시켜 잉곳을 형성한다. 상기 냉각은 자연 냉각, 매체를 이용한 냉각 등을 모두 포함하는 의미로, 열전재료 분야에서 사용되는 냉각 방법을 제한 없이 적용할 수 있다.

그리고, 상기 잉곳을 약 400 내지 800℃에서 10 내지 200 시간 동안 어닐링할 수 있다.

다음으로, 상기 어닐링된 잉곳을 분말로 분쇄할 수 있는데, 이때, 분말이 100 ㎛ 이하의 입경을 갖도록 분쇄 할 수 있으며, 분쇄 방법 및 장치는 열전재료 분야에서 사용되는 방법 및 장치를 제한 없이 적용할 수 있다.

그리고, 상기 분쇄된 분말을 소결할 수 있다. 상기 소결은 방전 플라즈마 소결법(Spark Plasma Sintering)을 사용하여 약 500 내지 700℃ 온도에서 수행할 수 있고, 소결 시간은 10 내지 100 MPa 의 압력에서 5 내지 60 분인 것이 바람직하다.

한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상술한 일 구현예의 P 형 스커테루다이트 열전재료를 포함하는 열전 소자가 제공될 수 있다.

상술한 바와 같이, 상기 일 구현예의 P 형 스커테루다이트 열전재료가 격자 열전도도가 낮고, 출력인자가 높아, 향상된 열전변환 효율을 나타내기 때문에, 이를 포함하는 열전 소자 또한 높은 열전 성능지수 ZT 값을 가지므로 열전 발전용 소자를 활용할 수 있는 미래기술 분야에 유용하게 적용할 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면 특정 충진재, 전하 보상재가 도입되어 우수한 열전 성능을 갖는 P 형 스커테루다이트 열전재료, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 열전 소자가 제공될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1 은 실시예 및 비교예에서 제조한 스커테루다이트의 XRD 분석 결과이다.

도 2 는 실시예 및 비교예에서 제조한 스커테루다이트의 전기전도도를 나타낸 그래프이다.

도 3 은 실시예 및 비교예에서 제조한 스커테루다이트의 제벡계수를 나타낸 그래프이다.

도 4 는 실시예 및 비교예에서 제조한 스커테루다이트의 출력인자(power factor)를 나타낸 그래프이다.

도 5 는 실시예 및 비교예에서 제조한 스커테루다이트의 총 열전도도를 나타낸 그래프이다.

도 6 는 실시예 및 비교예에서 제조한 스커테루다이트의 격자 열전도도를 나타낸 그래프이다.

도 7 은 실시예 및 비교예에서 제조한 스커테루다이트의 열전 성능지수(ZT)를 나타낸 그래프이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1: $Nd_{0.4}Ce_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$ 의 제조

고순도 원료 물질인 Nd, Ce, Fe, Co, Sb 및 Sn 를 글로브 박스에서 0.4:0.4:3:1:11.9:0.1 의 몰비로 무게를 측정하여 흑연 도가니(carbon crucible)에 넣은 후, 석영관에 장입하였다. 석영관 내부는 진공되고 밀봉되었다. 그리고, 상기 원료 물질을 1100℃에서 용융하고, 24 시간 동안

furnace 내부에서 항온 유지하였다. 다음으로, 석영관을 상온으로 자연 냉각하여 잉곳을 형성한 후, 다시 furnace 내에서 650℃에서 72 시간 항온 유지하여 어닐링 하였다. 상기 어닐링된 잉곳 물질을 입경 75 ㎛ 이하의 분말로 곱게 분쇄하고, 50 MPa 의 압력, 630℃의 온도에서 10 분 동안 방전 플라즈마 소결법(SPS)에 따라 소결하여 P 형 스커테루다이트 열전재료를 제조하였다.

실시예 2: $Nd_{0.4}Yb_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$ 의 제조

고순도 원료 물질인 Nd, Yb, Fe, Co, Sb 및 Sn 를 0.4:0.4:3:1:11.9:0.1 의 몰비로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 와 동일한 방법으로 P 형 스커테루다이트 열전재료를 제조하였다.

실시예 3: $Ce_{0.4}Yb_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$ 의 제조

고순도 원료 물질인 Ce, Yb, Fe, Co, Sb 및 Sn 를 0.4:0.4:3:1:11.9:0.1 의 몰비로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 와 동일한 방법으로 P 형 스커테루다이트 열전재료를 제조하였다.

비교예 1: $Nd_{0.4}Ce_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{12}$ 의 제조

고순도 원료 물질인 Nd, Ce, Fe, Co 및 Sb 를 0.4:0.4:3:1:12 의 몰비로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 와 동일한 방법으로 P 형 스커테루다이트 열전재료를 제조하였다.

비교예 2: $Nd_{0.4}Yb_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{12}$ 의 제조

고순도 원료 물질인 Nd, Yb, Fe, Co 및 Sb 를 0.4:0.4:3:1:12 의 몰비로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 와 동일한 방법으로 P 형 스커테루다이트 열전재료를 제조하였다.

비교예 3: $Ce_{0.4}Yb_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{12}$ 의 제조

고순도 원료 물질인 Ce, Yb, Fe, Co 및 Sb 를 0.4:0.4:3:1:12 의 몰비로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 와 동일한 방법으로 P 형 스커테루다이트 열전재료를 제조하였다.

비교예 4: $Ce_{0.8}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$의 제조

고순도 원료 물질인 Ce, Fe, Co, Sb 및 Sn 를 0.8:3:1:11.9:0.1 의 몰비로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 와 동일한 방법으로 P 형 스커테루다이트 열전재료를 제조하였다.

비교예 5: $Nd_{0.8}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$의 제조

고순도 원료 물질인 Nd, Fe, Co, Sb 및 Sn 를 0.8:3:1:11.9:0.1 의 몰비로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 와 동일한 방법으로 P 형 스커테루다이트 열전재료를 제조하였다.

비교예 6: $Yb_{0.8}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$의 제조

고순도 원료 물질인 Yb, Fe, Co, Sb 및 Sn 를 0.8:3:1:11.9:0.1 의 몰비로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 와 동일한 방법으로 P 형 스커테루다이트 열전재료를 제조하였다.

실험예

1. XRD 패턴에 따른 상분석

실시예 및 비교예에서 제조된 P 형 스커테루다이트 열전재료를 X-ray 회절 분석기(XRD)를 이용하여 상분석하여 도 1 에 나타내었다.

도 1 의 (a), (c), (e)는 각각 $Nd_{0.4}Ce_{0.4}Fe_3CoSb_{12}$, $Nd_{0.4}Yb_{0.4}Fe_3CoSb_{12}$, $Ce_{0.4}Yb_{0.4}Fe_3CoSb_{12}$ 의 조성을 갖는 비교예 1, 2, 3 의 분석결과를 나타낸 것이고, (b), (d), (f)는 각각 $Nd_{0.4}Ce_{0.4}Fe_3CoSb_{11.9}Sn_{0.1}$, $Nd_{0.4}Yb_{0.4}Fe_3CoSb_{11.9}Sn_{0.1}$, $Ce_{0.4}Yb_{0.4}Fe_3CoSb_{11:9}Sn_{0.1}$ 의 조성을 갖는 실시예 1, 2, 3 의 분석결과를 나타낸 것이며, (g), (h), (i)는 각각 $Ce_{0.8}Fe_3CoSb_{11.9}Sn_{0.1}$, $Nd_{0.8}Fe_3CoSb_{11.9}Sn_{0.1}$, $Yb_{0.8}Fe_3CoSb_{11.9}Sn_{0.1}$ 의 조성을 갖는 비교예 4, 5, 6 의

분석결과를 나타낸 것으로, 회절패턴은 ICDD (International Centre for Diffraction Data)의 스커테루다이트 기준 데이터에 잘 부합하였다.

2. 전기전도도의 온도 의존성

실시예 및 비교예에서 제조된 P 형 스커테루다이트 열전재료 시편에 대하여 전기전도도를 온도 변화에 따라 측정하여 도 2 에 나타내었고, 100 내지 500 ℃의 평균 값은 표 1에 기재하였다.

실시예 및 비교예의 P 형 스커테루다이트 열전재료가 온도 증가에 따라 전기전도도가 감소하는 것은 합성된 스커테루다이트가 축퇴형 반도체(degenerate semiconductor)임을 나타낸다. 그리고, 충진재(M)로 사용된 원료물질의 산화가에 (oxidation state, Yb^{+2}, $Nd^{+2\sim+3}$, $Ce^{+3\sim+4}$) 따라 전기전도도의 차이를 보이며, 보다 구체적으로는 충진재가 동일 몰비(x=0.8)로 사용될 경우, 산화가가 낮은 충진재의 조합일수록 더 적은 수의 전자(electron)를 스커테루다이트 구조에 공급하기 때문에 P 형 전하운반자인 정공(hole) 농도가 증가하여 높은 전기전도도를 보인다. 도 2 에 도시된 바와 같이, 충진재로 Yb 만 사용된 비교예 6 의 경우 가장 높은 전기전도도를 보이며, (Nd,Yb), (Ce,Yb), Nd, (Nd,Ce), Ce 순으로 감소한다. 한편, 실시예 1, 2, 3 는 Sb 자리에 Sn 이 도핑되지 않은 비교예 1, 2, 3 에 비하여 전기전도도가 각각 감소하였으며, 이는 Sb 가 Sn 으로 치환되면서 점결함 산란을 일으켜 정공의 이동을 방해한 것으로 유추할 수 있다.

3. 제벡계수 측정 및 제벡계수의 온도 의존성

실시예 및 비교예에서 제조된 P 형 스커테루다이트 열전재료 시편에 대하여 제벡계수(S)를 온도 변화에 따라 측정하여 도 3 에 나타내었고, 100 내지 500 ℃의 평균 값은 표 1에 기재하였다.

도 3 에 도시된 바와 같이, 모든 시편은 정 (+)의 제벡계수를 나타내었기 때문에 p-type 의 전도성을 나타내는 것으로 평가할 수 있다. 또한, 2 종의 충진재를 사용하고 Sb 자리에 Sn 이 도핑된 실시예 1, 2, 3 의 경우, Sb 자리에 Sn 이 도핑되지 않은 비교예 1, 2, 3 및 1 종의 충진재를

사용한 비교예 4, 5, 6 와 비교하여 온도가 높아짐에 따라 제벡계수가 더욱 증가한 것을 확인할 수 있다.

4. 출력인자에 대한 온도 의존성

실시예 및 비교예에서 제조된 P 형 스커테루다이트 열전재료 시편에 대하여 출력인자를 온도 변화에 따라 계산하여 도 4 에 나타내었고, 100 내지 500 ℃의 평균 값은 표 1에 기재하였다.

출력인자는 Power factor = σS^2 으로 정의되며, 도 2 및 도 3 에 나타난 σ (전기전도도) 및 S(제벡계수)의 값을 이용하여 계산하였다.

도 4 에 도시된 바와 같이, 온도가 상승함에 따라 출력인자는 증가하여 포화된 후 다시 감소하는 경향을 나타내고, 2 종의 충진재를 사용하고 Sn 이 도핑된 실시예 1, 2, 3 의 스커테루다이트 경우, Sn 이 도핑되지 않은 비교예 1, 2, 3 및 1 종의 충진재를 사용한 비교예 4, 5, 6 에 비하여 더 우세한 출력인자 값을 보이며, 특히 실시예 2 의 $Nd_{0.4}Yb_{0.4}Fe_3CoSb_{11.9}Sn_{0.1}$ 경우, 400 ℃에서 측정된 출력인자는 약 26 $\mu W/cmK^2$ 으로 매우 높은 값을 나타내었다.

5. 열전도도의 온도 의존성

실시예 및 비교예에서 제조된 P 형 스커테루다이트 열전재료 시편에 대하여 열전도도를 온도 변화에 따라 측정하여 도 5 및 도 6 에 나타내었다.

총 열전도도($\kappa = \kappa_L + \kappa_E$)는 격자 열전도도(κ_L)와 Wiedemann-Franz law($\kappa_E = \sigma LT$)에 따라 계산된 열전도도(κ_E)로 구분되는데, 로렌츠수(L)는 온도에 따른 제벡계수로부터 계산된 값을 사용하였다. 상기 총 열전도도 κ를 도 5 에 나타내고, 100 내지 500 ℃의 평균 값은 표 1 에 기재하였으며, 격자 열전도도(κ_L)를 도 6 에 나타내었다.

도 5 에 도시된 바와 같이, 2 종의 충진재를 사용하고 Sn 이 도핑된 실시예 1, 2, 3 의 스커테루다이트가 Sn 이 도핑되지 않은 비교예 1, 2, 3 및 1 종의 충진재를 사용한 비교예 4, 5, 6 에 비하여 각각 열전도도가 더 감소하였다

그리고, 도 6 에 도시된 바와 같이, Sn 이 도핑된 실시예 1, 2, 3 의 스커테루다이트의 경우 비교예 1, 2, 3 에 비하여 낮은 격자 열전도도 값을 나타내었으며, 이는 도핑된 Sn 이 포논 산란 중심 (Phonon scattering center)으로 작용하였기 때문이다. 특히, 실시예 2 의 $Nd_{0.4}Yb_{0.4}Fe_3CoSb_{11.9}Sn_{0.1}$ 경우 500℃에서는 약 0.76 W/mK 으로 매우 낮은 값을 나타내었다.

6. 열전 성능지수(ZT)의 온도 의존성

실시예 및 비교예에서 제조된 P 형 스커테루다이트 열전재료 시편에 대하여 무차원 열전 성능지수(ZT)를 온도 변화에 따라 계산하여 도 7 에 나타내었고, 100 내지 500 ℃의 평균 값은 표 1 에 기재하였다.

열전 성능지수는 $ZT= S^2\sigma T/\kappa$ 로 정의되며, 상기 실험예에서 얻어진 S(제벡계수), σ (전기전도도), T(절대온도) 및 κ(총 열전도도)의 값을 이용하여 계산하였다.

도 7 및 표 1 을 참고하면, 온도가 상승함에 따라 ZT 의 값은 증가하였고, 2 종의 충진재를 사용하고 Sn 이 도핑된 실시예 1, 2, 3 의 스커테루다이트의 경우 Sb 자리에 Sn 이 도핑되지 않은 비교예 1, 2, 3 및 1 종의 충진재를 사용한 비교예 4, 5, 6 에 비하여 높은 열전 성능지수(ZT)를 나타내었음을 확인할 수 있다.

7. 격자 상수 및 100~500 ℃ 평균 열전 물성 비교

실시예 및 비교예에서 제조된 P 형 스커테루다이트 열전재료 시편에 대하여 격자상수 및 100~500 ℃ 평균 열전 특성 값들을 하기 표 1 에 나타내었다.

【표 1】

	격자상수 (Lattice parameter)	100~500℃평균 열전특성 값				
		Electrical conductivity	Seebeck coeff.	Power factor	Thermal conductivity	$ZT_{average}$

단위	(Å)	(S/cm)	(μV/K)	(μW/cmK^2)	(W/mK)	
실시예 1	9.1148	1091	141	21.6	2.04	0.62
비교예 1	9.1137	1124	132	19.4	2.14	0.53
실시예 2	9.1198	1283	134	22.9	2.17	0.62
비교예 2	9.1182	1336	131	22.6	2.26	0.58
실시예 3	9.1201	1126	138	21.3	2.26	0.56
비교예 3	9.1191	1186	134	21.2	2.37	0.52
비교예 4	9.1215	1067	137	19.9	2.28	0.51
비교예 5	9.1103	1181	134	21.1	2.28	0.54
비교예 6	9.1286	1603	117	22.0	2.82	0.46

상기 표 1 에 나타난 바와 같이, 멀티충진되고, Sn 이 도핑된 실시예 1, 2, 3 의 스커테루다이트의 경우, Sn 이 도핑되지 않은 비교예 1, 2, 3 에 비하여 각각 격자상수가 증가하였고, 이는 사이즈가 큰 Sn 이 Sb 자리에 잘 치환되었음을 나타낸다. 한편, Sn 이 도핑되고 단일 충진재를 사용한 비교예 4, 5, 6 의 경우, 사이즈가 큰 Yb, Ce, Nd 순으로 격자상수가 증가하였다.

그리고, 2 종의 충진재를 사용하고 동시에 Sn 이 도핑된 실시예 1, 2, 3 의 스커테루다이트의 경우, Sn 이 도핑되지 않은 비교예 1, 2, 3 및 단일 충진되고 Sn 이 도핑된 비교예 4, 5, 6 에 비하여 100 내지 500℃에서의 평균 출력인자 값이 향상되고 평균 열전도도가 감소되어, 열전성능지수(ZT)가 향상되었음을 확인할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 P형 스커테루다이트 열전재료:

[화학식 1]

$M_xFe_{4-y}Co_ySb_{12-z}H_z$

상기 화학식 1에서,

M은 Ce, La, Sm, Nd, Yb, In 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 2종 이상의 원소이고,

H는 Sn, Ge, Se 및 Te으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이며,

$0<x\leq 1$ 이고,

$0<y<4$ 이고,

$0<z<12$ 이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 y는 $0<y\leq 1.5$ 인 것을 특징으로 하는 P형 스커테루다이트 열전재료.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 z는 $0<z\leq 0.2$ 인 것을 특징으로 하는 P형 스커테루다이트 열전재료.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 M은 Nd, Ce, 및 Yb로 이루어진 군으로부터 선택되는 2종 이상의 원소인 것을 특징으로 하는 P형 스커테루다이트 열전재료.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 H 가 Sn 또는 Te 인 것을 특징으로 하는 P 형 스커테루다이트 열전재료.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 로 표시되는 P 형 스커테루다이트 열전재료는 $Nd_{0.4}Ce_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$, $Nd_{0.4}Yb_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$, $Ce_{0.4}Yb_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$, 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 P 형 스커테루다이트 열전재료.

【청구항 7】

Fe, Co 및 Sb 의 원료물질과, Ce, La, Sm, Nd, Yb, In 및 Ba 로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 종 이상의 원료물질 및 Sn, Ge, Se 및 Te 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 원료물질을 포함하는 혼합물을 용융하는 단계;

상기 용융된 혼합물을 냉각시켜 잉곳을 형성하는 단계;

상기 잉곳을 어닐닝하는 단계;

상기 잉곳을 분말로 분쇄하는 단계; 및

상기 분말을 소결하는 단계;를 포함하는 P 형 스커테루다이트 열전재료의 제조방법.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서,

상기 용융 온도는 950 내지 1200℃인 P 형 스커테루다이트 열전재료의 제조방법.

【청구항 9】

제 7 항에 있어서,

상기 어닐링 온도가 400 내지 800℃인 P 형 스커테루다이트 열전재료의 제조방법.

【청구항 10】

제 7 항에 있어서,

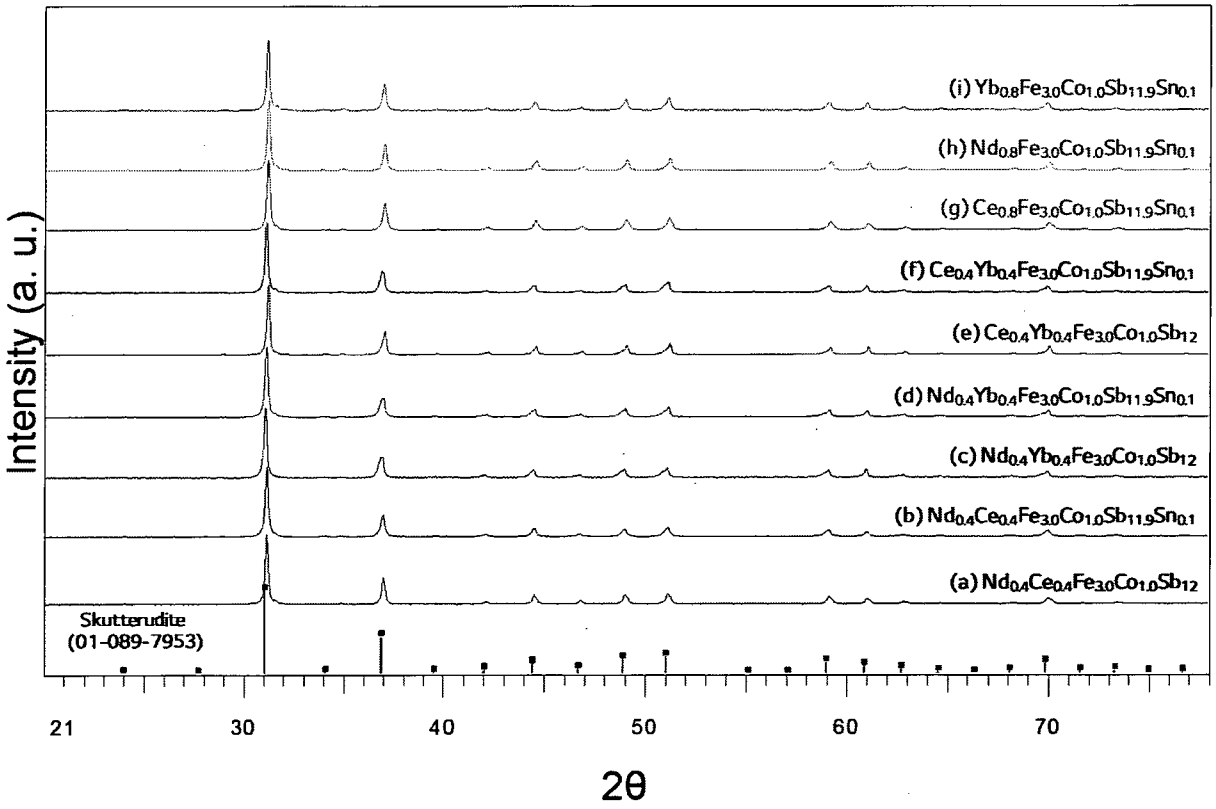
상기 소결 온도는 500 내지 700℃인 P 형 스커테루다이트 열전재료의 제조방법.

【청구항 11】

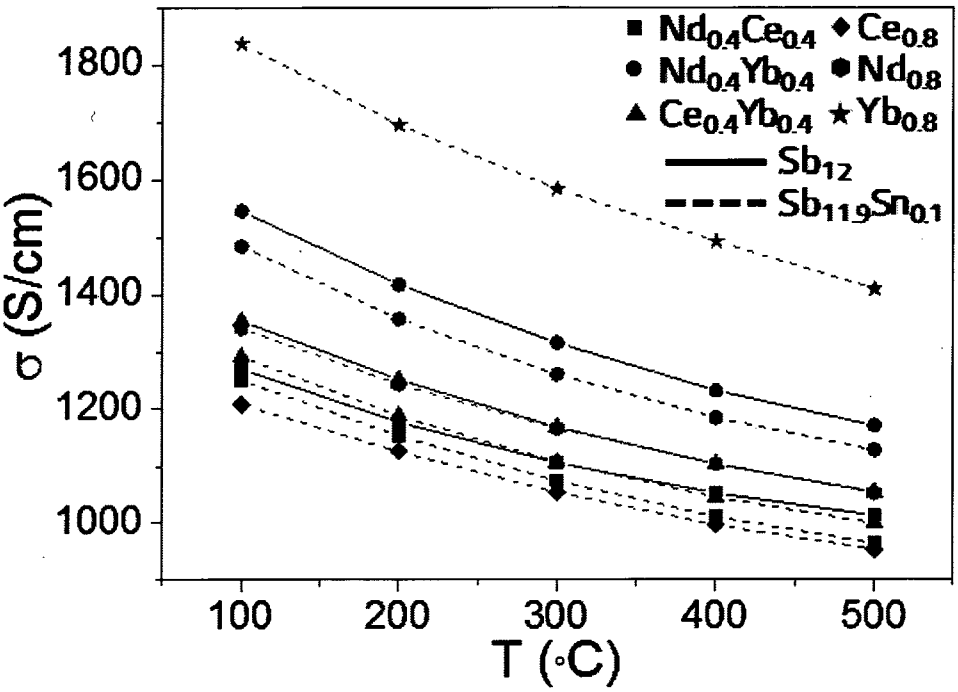
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 P 형 스커테루다이트 열전재료를 포함하는 열전 소자.

【도면】

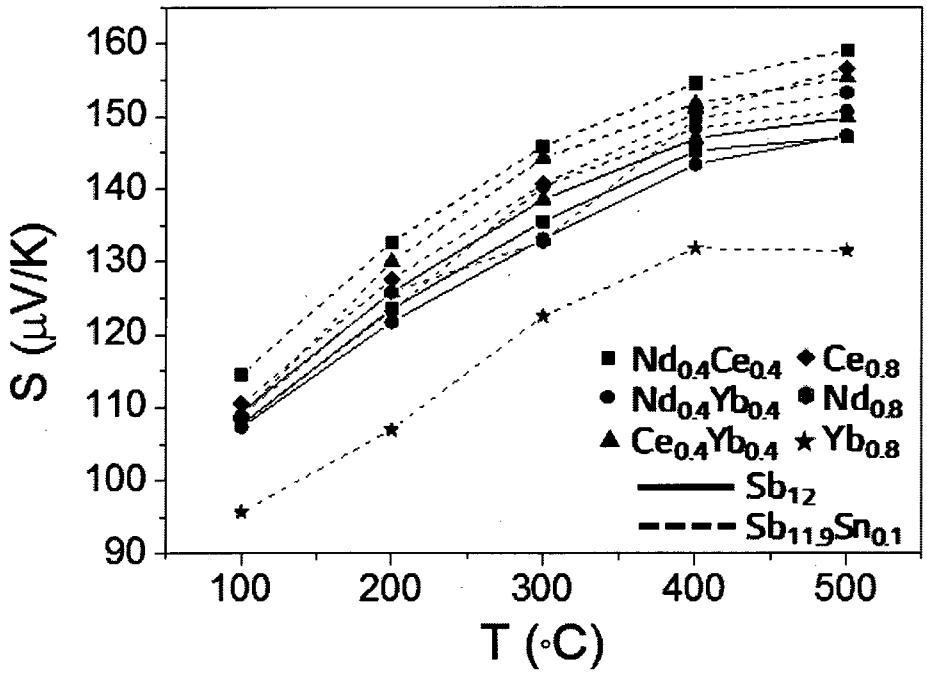
【도 1】


(i) $Yb_{0.8}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$
(h) $Nd_{0.8}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$
(g) $Ce_{0.8}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$
(f) $Ce_{0.4}Yb_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$
(e) $Ce_{0.4}Yb_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{12}$
(d) $Nd_{0.4}Yb_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$
(c) $Nd_{0.4}Yb_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{12}$
(b) $Nd_{0.4}Ce_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{11.9}Sn_{0.1}$
(a) $Nd_{0.4}Ce_{0.4}Fe_{3.0}Co_{1.0}Sb_{12}$
Skutterudite
(01-089-7953)
Intensity (a. u.)
21
30
40
50
60
70
2θ

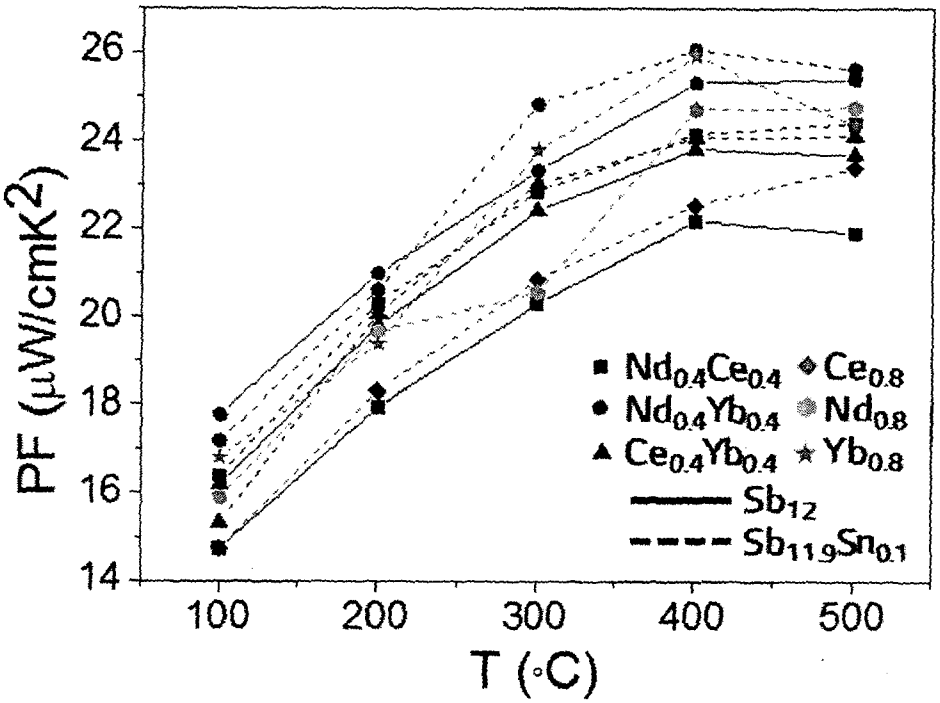
【도 2】


σ (S/cm)
T (°C)
Nd0.4Ce0.4
Ce0.8
Nd0.4Yb0.4
Nd0.8
Ce0.4Yb0.4
Yb0.8
Sb12
Sb11.9Sn0.1

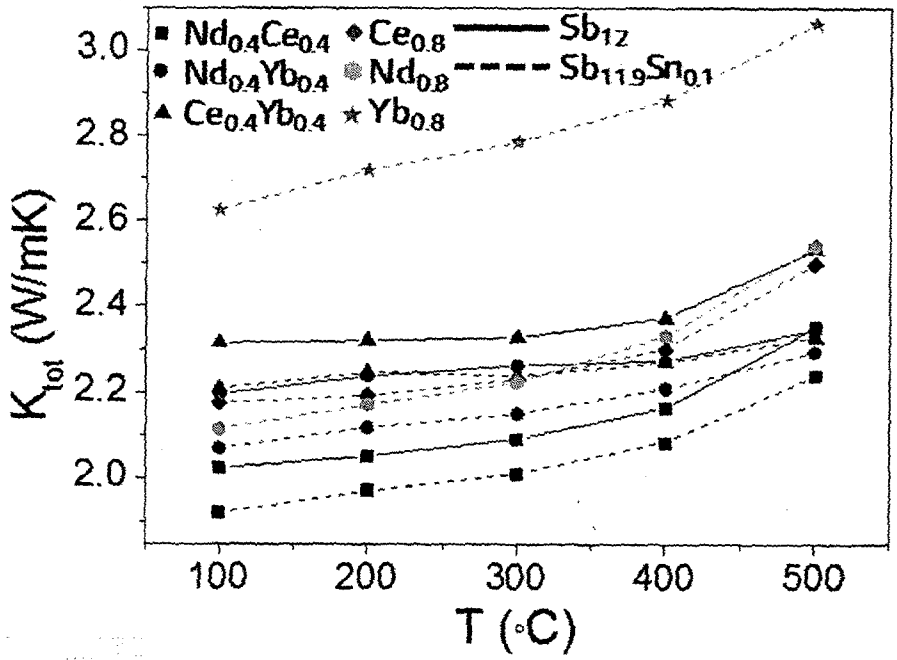
【도 3】


S (μV/K)
T (°C)
Nd0.4Ce0.4
Ce0.8
Nd0.4Yb0.4
Nd0.8
Ce0.4Yb0.4
Yb0.8
Sb12
Sb11.9Sn0.1

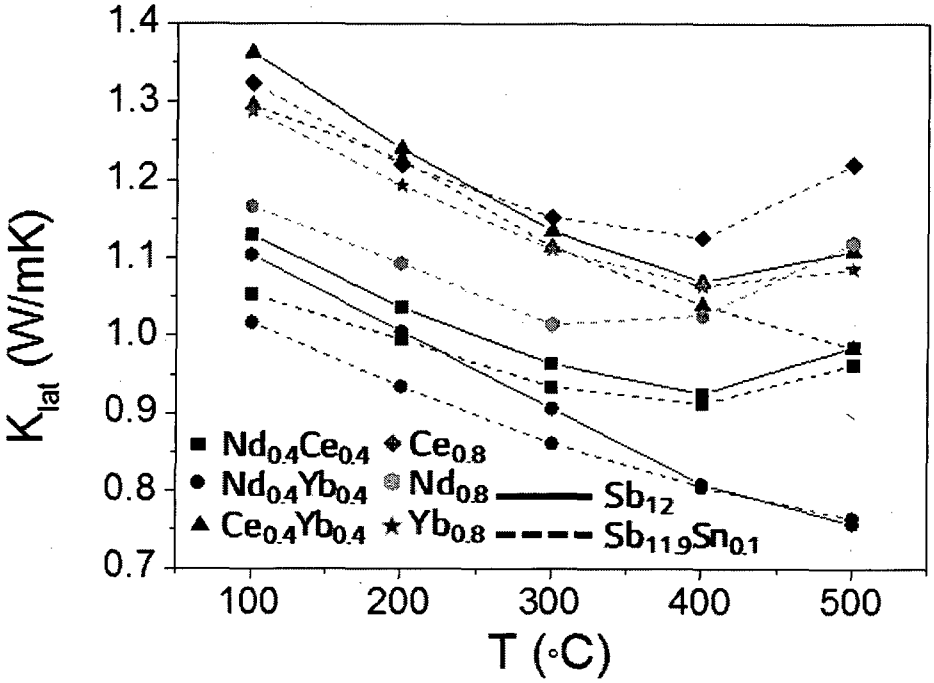
【도 4】


PF (μW/cmK²)
T (°C)
Nd0.4Ce0.4
Ce0.8
Nd0.4Yb0.4
Nd0.8
Ce0.4Yb0.4
Yb0.8
Sb12
Sb11.9Sn0.1

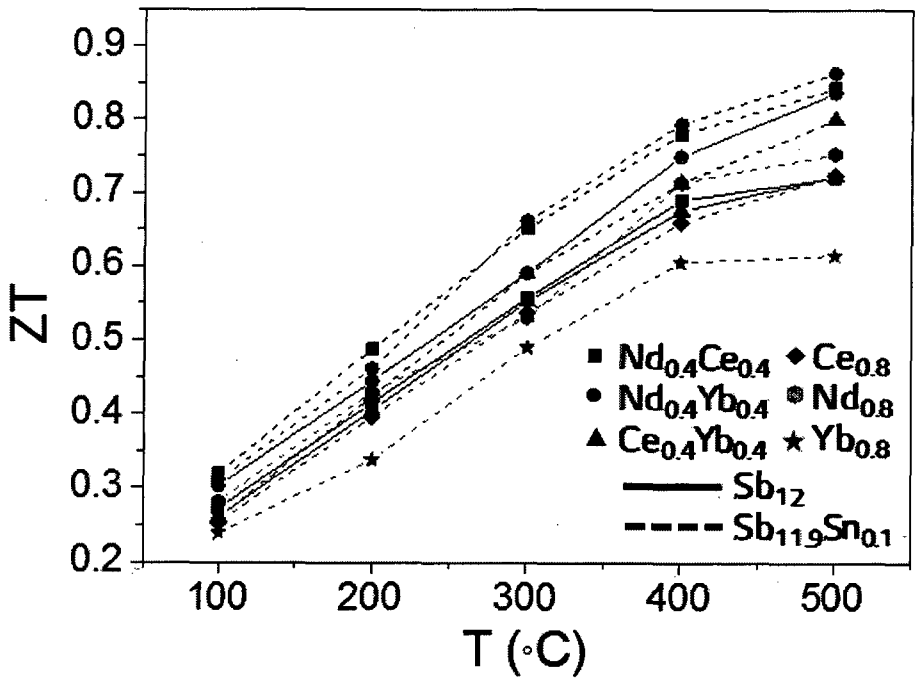
【도 5】


Ktot (W/mK)
T (°C)
Nd0.4Ce0.4
Ce0.8
Nd0.4Yb0.4
Nd0.8
Ce0.4Yb0.4
Yb0.8
Sb12
Sb11.9Sn0.1

【도 6】


1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
K_{lat} (W/mK)
100
200
300
400
500
T (◦C)
$Nd_{0.4}Ce_{0.4}$
$Ce_{0.8}$
$Nd_{0.4}Yb_{0.4}$
$Nd_{0.8}$
Sb_{12}
$Ce_{0.4}Yb_{0.4}$
$Yb_{0.8}$
$Sb_{11.9}Sn_{0.1}$

【도 7】


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
ZT
100
200
300
400
500
T (◦C)
$Nd_{0.4}Ce_{0.4}$
$Ce_{0.8}$
$Nd_{0.4}Yb_{0.4}$
$Nd_{0.8}$
$Ce_{0.4}Yb_{0.4}$
$Yb_{0.8}$
Sb_{12}
$Sb_{11.9}Sn_{0.1}$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/012530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 35/12(2006.01)i, H01L 35/16(2006.01)i, H01L 35/34(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 35/12; B22F 3/10; H01L 35/18; H01L 35/16; H01L 35/34; 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: P-type skutterudite, thermoelectric material, filler(filler)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005-104255 A2 (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 03 November 2005 See page 5, lines 15-26 and claim 18.	1-6,11
Y		7-10
Y	US 2013-0323110 A1 (BACKHAUS-RICOULT, Monika et al.) 05 December 2013 See paragraph [0022] and claims 17-23.	7-10
A	LIU, Ruiheng et al., "p-Type Skutterudites RxMyFe3CoSb12 (R, M = Ba, Ce, Nd, and Yb): Effectiveness of Double-filling for the Lattice Thermal Conductivity Reduction", Intermetallies, volume 19, issue 11, pages 1747-1751, November 2011 See pages 1747-1750.	1-11
A	ROGL, G. et al., "New Bulk p-type Skutterudites DD0.7Fe2.7Co1.3Sb12-xXx (X = Ge, Sn) Reaching ZT > 1.3", Acta Materiallia, volume 91, pages 227-238, 01 June 2015 See pages 227-236.	1-11
A	DUAN, Fenfen et al., "Thermoelectric Properties of Sn Substituted p-type Nd Filled Skutterudites", Journal of Alloys and Compounds, volume 639, pages 68-73, 05 August 2015 See pages 68-72.	1-11

☐ 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 FEBRUARY 2017 (08.02.2017)	**08 FEBRUARY 2017 (08.02.2017)**

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/012530

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2005-104255 A2	03/11/2005	CN 1943052 A	04/04/2007
		EP 1735846 A2	27/12/2006
		JP 2008-500451 A	10/01/2008
		KR 10-2007-0015543 A	05/02/2007
		US 2005-0229963 A1	20/10/2005
		US 2010-0288967 A1	18/11/2010
		US 7723607 B2	25/05/2010
		WO 2005-104255 A3	01/12/2005
US 2013-0323110 A1	05/12/2013	CN 102373348 A	14/03/2012
		CN 102373348 B	16/10/2013
		EP 2606160 A1	26/06/2013
		EP 2606160 B1	10/06/2015
		JP 2013-541639 A	14/11/2013
		KR 10-2013-0122618 A	07/11/2013
		WO 2012-024120 A1	23/02/2012

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/012530

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 35/12(2006.01)i, H01L 35/16(2006.01)i, H01L 35/34(2006.01)i, H01L 35/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01L 35/12; B22F 3/10; H01L 35/18; H01L 35/16; H01L 35/34; 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: P형 스커테루다이트, 열전재료, 충진재(filler)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2005-104255 A2 (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2005.11.03 페이지 5, 라인 15-26 및 청구항 18 참조.	1-6,11
Y		7-10
Y	US 2013-0323110 A1 (MONIKA BACKHAUS-RICOULT 등) 2013.12.05 단락 [0022] 및 청구항 17-23 참조.	7-10
A	LIU, RUIHENG 등, `p-Type skutterudites RxMyFe3CoSb12 (R, M = Ba, Ce, Nd, and Yb): Effectiveness of double-filling for the lattice thermal conductivity reduction`, Intermetallics, Volume 19, Issue 11, 페이지 1747-1751, 2011.11 페이지 1747-1750 참조.	1-11
A	ROGL, G. 등, `New bulk p-type skutterudites DD0.7Fe2.7Co1.3Sb12-xXx (X = Ge, Sn) reaching ZT > 1.3`, Acta Materiallia, Volume 91, 페이지 227-238, 2015.06.01 페이지 227-236 참조.	1-11
A	DUAN, FENFEN 등, `Thermoelectric properties of Sn substituted p-type Nd filled skutterudites`, Journal of Alloys and Compounds, Volume 639, 페이지 68-73, 2015.08.05 페이지 68-72 참조.	1-11

☐ 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
2017년 02월 08일 (08.02.2017)	2017년 02월 08일 (08.02.2017)

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/KR2016/012530

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2005-104255 A2	2005/11/03	CN 1943052 A	2007/04/04
		EP 1735846 A2	2006/12/27
		JP 2008-500451 A	2008/01/10
		KR 10-2007-0015543 A	2007/02/05
		US 2005-0229963 A1	2005/10/20
		US 2010-0288967 A1	2010/11/18
		US 7723607 B2	2010/05/25
		WO 2005-104255 A3	2005/12/01
US 2013-0323110 A1	2013/12/05	CN 102373348 A	2012/03/14
		CN 102373348 B	2013/10/16
		EP 2606160 A1	2013/06/26
		EP 2606160 B1	2015/06/10
		JP 2013-541639 A	2013/11/14
		KR 10-2013-0122618 A	2013/11/07
		WO 2012-024120 A1	2012/02/23