

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 10 월 2 일 (02.10.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/157909 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 35/12 (2006.01) H01L 35/28 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002490
- (22) 국제출원일: 2014 년 3 월 25 일 (25.03.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0031534 2013 년 3 월 25 일 (25.03.2013) KR
- (71) 출원인: 에스케이이노베이션 주식회사 (SK INNOVATION CO.,LTD.) [KR/KR]; 110-728 서울시 종로구 종로 26, Seoul (KR). 경희대학교 산학협력단 (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) [KR/KR]; 446-701 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 이형진 (LEE, Hyeung Jin); 305-712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR). 조용래 (CHO, Yong Rae); 305-712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR). 이종수 (RHYEE, Jong-Soo); 445-738 경기도 화성시 영통로 50 번길 27, 206 동 904 호,

Gyeonggi-do (KR). 송유장 (SONG, Yoo Jang); 442-710 경기도 수원시 팔달구 화양로 50 번길 30, 105 동 503 호, Gyeonggi-do (KR). 김진희 (KIM, Jin Hee); 443-814 경기도 수원시 영통구 반달로 50,401 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 권오식 (KWON, Oh-Sig) 등; 302-828 대전시 서구 한밭대로 809 10 층, Daejeon (KR).

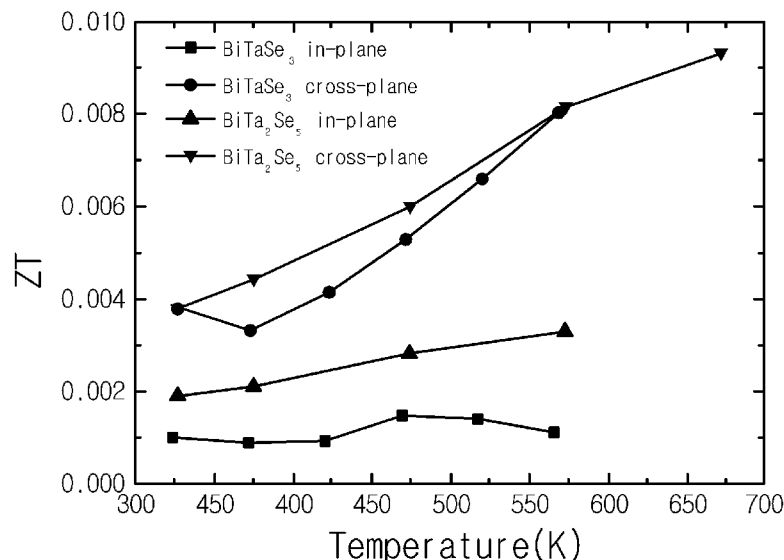
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NATURAL-SUPERLATTICE-STRUCTURED THERMOELECTRIC MATERIAL

(54) 발명의 명칭 : 자연 초격자 구조 열전소재



(57) Abstract: A thermoelectric material according to the present invention satisfies $(MX)_{1+a}(TX_2)_n$ and has a superlattice structure. Here, M is at least one element selected from the elements of group 13, group 14, and group 15, T is at least one element selected from the elements of group 5, X is a chalcogenide element, a is a real number in a range of $0 < a < 1$, and n is a natural number of 1 to 3.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 열전소재는 $(MX)_{1+a}(TX_2)_n$ 를 만족하며, 초격자 구조를 갖는다. 이때, M은 13족, 14족 및 15족 중에서 하나 이상 선택되는 원소이고, T는 5족에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X는 칼코겐 원소이고, a는 $0 < a < 1$ 인 실수이며, n은 1 내지 3의 자연수이다.

WO 2014/157909 A1



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, **공개:**

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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 자연 초격자 구조 열전소재

기술분야

- [1] 본 발명은 자연 초격자 구조 열전소재에 관한 것으로, 상세하게, 칼코게나이드 화합물의 자연초격자 구조를 갖는 열전재료에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 열전재료는 펠티어 효과(Peltier effect) 및 제백효과(Seebeck effect)를 이용하여 능동냉각 및 폐열발전 등에 응용할 수 있는 재료이다. 상기 펠티어 효과는 외부에서 DC 전압을 가해주었을 때 p-type 재료의 정공과 n-type 재료의 전자가 이동함으로써 재료 양단에 발열과 흡열을 일으키는 현상이다. 제백 효과는 외부 열원에서 열을 공급 받을 때 전자와 정공이 이동하면서 재료에 전류의 흐름이 생겨 발전(發電)을 일으키는 현상을 말한다.
- [3] 이와 같은 열전재료를 이용한 능동냉각은 소자의 열적 안정성을 개선시키고 진동과 소음이 없으며 별도의 응축기와 냉매를 사용하지 않아 부피가 작고 환경 친화적인 방법으로서 인식되고 있다. 이와 같은 열전재료를 이용한 능동냉각의 응용분야로서는 무냉매 냉장고, 에어컨, 각종 마이크로 냉각 시스템 등에 사용할 수 있으며, 특히, 각종 메모리 소자에 열전소자를 부착시키면 기존의 냉각방식에 비해 부피는 줄이면서 소자를 균일하고 안정한 온도로 유지시킬 수 있으므로 소자의 성능을 개선할 수 있다.
- [4] 한편 제백효과(Seebeck effect)를 이용하여 열전재료를 열전발전에 활용하면 폐열(waste heat)을 에너지 원으로 활용할 수 있어서 자동차 엔진 및 배기장치, 쓰레기 소각장, 제철소 폐열, 인체 열을 이용한 인체 내 의료기기의 전원 등 에너지의 효율을 높이거나 폐열을 수거하여 사용하는 다양한 분야에 응용할 수 있다.
- [5] 이와 같은 열전재료의 성능을 측정하는 인자로는 무차원 열전변환성능지수(ZT)값을 사용한다. ZT값을 증가시키기 위해서는 제백계수와 전기전도도가 높고 열전도도가 낮은 재료가 요구된다.
- [6] 높은 ZT값을 구현하기 위한 방법으로 저차원 나노구조를 제작하면 양자가둠 효과에 의해 제백계수가 증가하며, 전자의 평균자유행로보다는 짧고 포논의 평균자유행로보다는 긴 두께로 금속 또는 열전 반도체에 에너지 장벽을 쌓으면 전기는 통과시키고 열은 차단하기 때문에 ZT값이 증대된다고 알려져 있다.
- [7] 전자는 통과시키고 열은 차단하는 이른바 전자격자-포논유리(phonon glass-electron crystal, PGEC)개념을 실제로 구현하기 위하여 PbTe위에 PbSeTe 층을 초격자로 만든다든지 Bi₂Te₃와 Sb₂Te₃를 층층이 쌓아 초격자로 만들면 ZT가 매우 크게 향상된다는 것이 실험적으로 밝혀졌다(Nature vol.413, p.597, 2001). 그러나 이러한 초격자를 만드는 것은 인공적으로 박막공정을 이용해야 하므로

고가의 시설이 필요할 뿐만 아니라 아무리 박막을 두껍게 만든다 하더라도 수백 nm 수준에 불과하므로 실제 열전 발전 및 냉각소자로 사용하기에는 무리가 크다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 자연적으로 초격자 구조를 형성하고, 낮은 열전도도를 가지며, 용이하게 벌크화 가능하고, 저가로 대량 생산 가능하며, 상업적으로 활용 가능한 고효율 열전소재를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명에 따른 열전소재는 하기 화학식 1을 만족하며, 초격자 구조를 갖는다.
- [10] (화학식 1)
- [11] $(MX)_{1+a}(TX_2)_n$
- [12] 화학식 1에서, M은 13족, 14족 및 15족 중에서 하나 이상 선택되는 원소이고, T는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X는 칼코젠 원소이고, a는 $0 < a < 1$ 인 실수이며, n은 1 내지 3의 자연수이다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1의 a는 $0.07 \leq a \leq 0.23$ 인 실수일 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 초격자 구조는 $(MX)_{1+a}$ 층(layer)과 n개의 TX_2 층(layer)이 교번 적층되어 형성된 것일 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 초격자 구조는 화학식 1을 만족하도록 칭량된 M, X 및 T를 함유하는 혼합물에 에너지를 인가함으로써, 자연적으로 형성된 초격자 구조일 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1에서 X는 S, Se 및 Te 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1에서 M은 Bi, Pb, Sn 및 Sb 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1에서 T는 5족에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1에서 T는 V, Ta 및 Nb 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 벌크(bulk)일 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 570K에서 열전소재의 축방향(cross-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)를 평면방향(in-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)로 나눈 열전변환성능지수의 비가 0.25 이상일 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 도핑 불순물을 더 함유할 수 있다.
- [23]

발명의 효과

- [24] 본 발명에 따른 열전소재는 자연적으로 초격자 구조를 가짐에 따라, 대량 생산과 상업화를 가능하게 하며, 생산 비용을 현저하게 낮출 뿐만 아니라, 벌크(bulk)형 열전소재의 생산을 가능하게 하며, 사용 용도를 고려하여 다양한 형상 및 스케일로 제조 가능한 장점이 있다. 이러한 열전재료는 무냉매 냉장고, 에어컨, 폐열발전, 군사 항공 우주용 열전 핵발전, 마이크로 냉각 시스템 등에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)$, $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)_2$ 및 TaSe_2 의 온도에 따른 전기전도도를 측정 도시한 도면이며,
- [26] 도 2는 $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)$, $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)_2$ 및 TaSe_2 의 온도에 따른 제백계수를 도시한 도면이며,
- [27] 도 3은 $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)$, $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)_2$ 및 TaSe_2 의 온도에 따른 열전도도를 측정 도시한 도면이며,
- [28] 도 4는 $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)$, $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)_2$ 및 TaSe_2 의 온도에 따른 파워 팩터를 도시한 도면이며,
- [29] 도 5는 $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)$ 및 $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)_2$ 의 온도에 따른 열전변환성능지수(ZT)값을 도시한 도면이다.
- [30]
- [31]

발명의 실시를 위한 형태

- [32] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 열전소재를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [33] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [34] 본 발명에 따른 열전소재는 하기 화학식 1을 만족하며, 초격자(super-lattice) 구조를 갖는다.
- [35] (화학식 1)
- [36] $(\text{MX})_{1+a}(\text{TX}_2)_n$
- [37] 화학식 1에서, M은 13족, 14족 및 15족 중에서 하나 이상 선택되는 원소이고, T는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X는 칼코젠 원소이고, a는

$0 < a < 1$ 인 실수이며, n 은 1 내지 3의 자연수이다.

- [38] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전 소재는 13족, 14족 및 15족 중에서 하나 이상 선택되는 원소와 칼코젠 원소가 결합한 층(layer, plane) 및 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소가 칼코젠 원소가 결합한 층을 포함하는 층상 구조를 가질 수 있으며, 이러한 층들이 교번 적층될 수 있다. 이에 따라, 열전소재는 평면 방향(in-plane direction)으로 공유결합을 가지며, 축방향(cross-plane direction)으로는 이온 결합 및/또는 반 데르 발스(Van der Waals)결합을 가져 높은 제백 계수 및 낮은 열전도도를 가질 수 있다.
- [39] 상세하게, 평면 방향의 공유 결합은 평면 방향으로의 전자 이동을 제한하여, 저차원 전자계를 형성할 수 있다. 일반적으로, 저차원 전도특성을 가질수록 페르미 레벨에서 에너지 상태밀도가 높아진다고 알려져 있고, 에너지 상태밀도(density of state)가 뾰족한 특이점을 가지면 하기의 수학적 식 1과 같이 제백계수가 증대하게 된다.
- [40] (수학적 식 1)
- [41]
$$S \propto \left. \frac{d^2 \ln(\varepsilon)}{dk^2} \right|_{\varepsilon = \varepsilon_f}$$
- [42] 수학적 식 1에서, S 는 제백 계수를, ε 은 에너지를, ε_f 는 페르미 에너지, k 는 결정 운동량을 나타낸다.
- [43] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 그 격자 구조 내에서 저차원적인 전기 특성을 가짐에 따라 페르미 에너지 레벨에서 에너지 상태 밀도가 높아지고, 이와 같은 높아진 에너지 상태 밀도에 의해 높은 제백계수를 가질 수 있다. 즉, 화학식 1에 따른 열전소재는 낮은 열전도도를 나타냄과 동시에 전자의 저차원의 전도특성으로 인해 높은 제백계수를 가질 수 있다.
- [44] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 TX_2 (T 는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X 는 칼코젠 원소이고, 화학식 1의 T 및 X 와 동일하다)을 기준 물질로 하여, 300K 온도에서 기준 물질의 평면 방향 전기전도도(S/m)를 기준으로, 3배 이상의 평면 방향 전기전도도(S/m)을 가질 수 있다.
- [45] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 상온에서 5W/mK 이하의 열전도도를 가질 수 있다.
- [46] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 TX_2 (T 는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X 는 칼코젠 원소이고, 화학식 1의 T 및 X 와 동일하다)을 기준 물질로 하여, 300 K 온도에서 기준 물질의 열전도도(15W/mK)를 기준으로 0.35배 이하의 열전도도를 가질 수 있다. 이때, 열전도도는 평면 방향의 열전도도 및/또는 축 방향의 열전도도일 수 있다.
- [47] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 570K에서 축방향(cross-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)를 평면방향(in-plane

direction)의 열전변환성능지수(ZT)로 나눈 열전변환성능지수의 비가 0.25 이상일 수 있다.

- [48] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 초격자 구조를 가질 수 있으며, 이러한 초격자 구조는 $(MX)_{1+a}$ 층(layer)과 n 개의 TX_2 층(layer)이 교번 적층된 것일 수 있다. 이때, 적층 방향이 축 방향일 수 있으며, $(MX)_{1+a}$ 층(layer) 및/또는 TX_2 층(layer)의 층 내 방향이 평면 방향일 수 있다.
- [49] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 $(MX)_{1+a}$ 층(layer)과 TX_2 층(layer)이 교번되어 쌓여 초격자 구조를 이룰 수 있으며, $(MX)_{1+a}$ 층(layer)과 두 층의 TX_2 층(layer)이 교번되어 쌓여 초격자 구조를 이룰 수 있으며, $(MX)_{1+a}$ 층(layer)과 세 층의 TX_2 층(layer)이 교번되어 쌓여 초격자 구조를 이룰 수 있다.
- [50] 이때, 상술한 바와 같이, $(MX)_{1+a}$ 층과 TX_2 층은 반 데르 발스 결합 또는 이온 결합으로 결합될 수 있다.
- [51] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 초격자 구조를 가질 수 있으며, 이러한 초격자 구조는 자연적인 초격자 구조일 수 있다. 즉, 초격자 구조를 이루는 각 층($(MX)_{1+a}$ 층과 TX_2 층)이 인공적으로 적층된 인공 초격자가 아닌, 각 층($(MX)_{1+a}$ 층과 TX_2 층)이 자연적으로 적층되어 초격자 구조를 이룬 것일 수 있다.
- [52] 이러한 자연적 초격자 구조는 인공 초격자 구조와는 달리, 제조를 위한 고진공의 정밀 증착 장비가 불필요하며, 엄밀한 공정 제어 또한 불필요함에 따라, 특히, 열전소재의 대량 생산과 상업화를 가능하게 하며, 생산 비용을 현저하게 낮출 뿐만 아니라, 벌크(bulk)형 열전소재의 생산을 가능하게 하며, 사용 용도를 고려하여 다양한 형상 및 스케일로 제조 가능한 장점이 있다.
- [53] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 초격자 구조는 화학식 1을 만족하도록 칭량된 M, X 및 T를 함유하는 혼합물에 에너지를 인가함으로써, 자연적으로 형성된, 자연 초격자 구조일 수 있다.
- [54] 이때, 비 한정적인 일 예로, 에너지가 인가되는 혼합물에 함유되는 M, X 및 T는 각각 순수한 원료 원소를 의미할 수 있으며, 혼합물은 분말상을 포함할 수 있다.
- [55] 또한, 비 한정적인 일 예로, 인가되는 에너지는 열, 광, 진동, 이온빔, 전자빔 및 방사선 에너지에서 하나 이상 선택되는 에너지일 수 있다.
- [56] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 상술한 바와 같이, 화학식 1을 만족하며, 자연 초격자 구조를 가질 수 있다.
- [57] (화학식 1)
- [58] $(MX)_{1+a}(TX_2)_n$
- [59] 화학식 1에서, M은 13족, 14족 및 15족 중에서 하나 이상 선택되는 원소이고, T는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X는 칼코겐 원소이고, a는 $0 < a < 1$ 인 실수이며, n은 1 내지 3의 자연수이다.
- [60] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1의 a는 구체적으로 $0 < a \leq 0.5$ 인 실수, 보다 구체적으로, $0.07 \leq a \leq 0.23$ 인 실수일 수 있다.
- [61] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1의 X는 S, Se 및 Te

군에서 하나 이상 선택되는 칼코겐 원소일 수 있다. 즉, 화학식 1에서 X는 단일한 종류의 칼코겐 원소이거나, 서로 다른 둘 이상의 칼코겐 원소일 수 있다. 또한, 화학식 1에서, M과 결합하는 칼코겐 원소와 T와 결합하는 칼코겐 원소는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[62] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1에서 M은 Pb, Bi, Sn, Sb, B, Si, Ge 및 As 에서 하나 이상 선택된 원소일 수 있으며, 보다 구체적으로 Bi, Pb, Sn 및 Sb 군에서 하나 이상 선택되는 원소일 수 있다.

[63] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1에서, T는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소일 수 있으며, 구체적으로, 5족에서 하나 이상 선택되는 원소일 수 있다. 이때, 5족은 V, Ta 및 Nb를 포함한다. 즉, 구체적으로, 화학식 1에서 T는 V, Ta 및 Nb 군에서 하나 이상 선택되는 원소일 수 있다.

[64] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1의 MX는 BiSe, PbTe, BiTe, SnSe, SnS 또는 SnTe 등일 수 있으며, 화학식 1의 TX₂는 TaSe₂, NbSe₂ 또는 TaS₂ 등일 수 있다.

[65] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재에 있어, 화학식 1의 MX와 TX₂는 BiSe와 TaSe₂, SnSe와 TaSe₂, BiSe와 NbTe₂ 등일 수 있다.

[66] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 자연 초격자 구조를 가질 수 있다. 이에 따라, 화학식 1을 만족하도록 칭량된 원료 물질들을 혼합하여 에너지를 인가하는 것만으로 화학식 1을 만족하는 초격자 구조의 열전 소재를 제조할 수 있다.

[67] 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 벌크(bulk) 형태일 수 있으며, 용도에 적합한 소정 형상의 벌크 형태일 수 있다. 구체적으로, 직육면체, 정육면체, 원통형, 다각 봉형 등 용도에 적합한 다양한 형상을 갖는 벌크일 수 있다. 나아가, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 분말화 및 가압 성형에 의해, 용도에 따라 보다 복잡한 형상을 가질 수 있음은 물론이다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 분말상일 수 있으며, 이러한 분말상은 에너지 인가에 의해 얻어지는 열전소재를 분쇄하여 수득될 수 있다.

[68] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 열전소재의 분말화, 분말화된 열전소재를 포함한 용액의 도포 및 도포막의 열처리 등의 통상적인 방법을 통해 박막 형상으로 제조될 수 있으며, 다공성 템플릿(template) 등의 주형체를 이용하여 1차원 나노와이어 및/또는 나노튜브를 포함하는 1차원 나노구조로 제조될 수 있다.

[69] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 다결정체 또는 단결정체일 수 있으며, 상세하게, 다결정체의 벌크, 다결정체의 박막, 다결정체의 1차원 나노구조, 단결정체 벌크, 단결정체의 박막 또는 단결정체의 1차원 나노구조일 수 있다.

[70] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 원료 물질들에 에너지를 인가함으로써, 화학식 1을 만족하며 자연 초격자 구조를 가짐에 따라, 밀도가 극히 높을 수 있는데, 구체적으로, 화학식 1에 따른 이론밀도를 기준으로 70 내지

100%, 구체적으로 95 내지 100%의 밀도를 가질 수 있다. 이러한 높은 밀도에 의해 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 보다 우수한 이온 전도도를 가질 수 있으며, 보다 안정적인 열적, 전기적 특성을 유지할 수 있다.

- [71] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 미량 불순물인 도핑 원소(도핑 불순물)를 더 포함할 수 있다. 이러한 도핑 원소는 전자와 홀이 공존하는 2 밴드 전도(2 band conduction)를 방지하여, 전자 또는 홀의 전도가 주로 일어나게 함으로써, 파워 팩터를 향상시킬 수 있으며, 열전도도를 보다 저하시킬 수 있다. 구체적인 일 예로, M의 자리에 도핑되는 도핑 원소로 Pb, Tl 및 Sn에서 하나 이상 선택되는 원소를 들 수 있으며, T의 자리에 도핑되는 도핑 원소로 전이금속을 들 수 있다.
- [72] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재는 p형 열전소자 또는 n형 열전소자일 수 있다.
- [73] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 열전소재의 제조방법을 상술한다. 그러나, 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 열전소재는 화학식 1을 만족하도록 칭량된 각 원소물질의 혼합물에 에너지를 인가하는 것만으로, 자연적으로 화학식 1을 만족하며 초격자 구조를 갖는 열전소재가 제조될 수 있음에 따라, 원료 물질에 에너지를 인가하여 결정상의 칼코겐화합물을 제조하는 통상적으로 알려진 모든 방법으로 제조 가능함은 물론이다.
- [74] 구체적이며, 비한정적인 일 예로, 본 발명에 따른 열전소재는 앰플(Ampoule)을 이용한 방법, 고상 반응법(Solid State Reaction), 아크 용융법, 기상이송법, 초크랄스키법 또는 브릿지맨법등을 이용하여 제조될 수 있다.
- [75] 상세하게, 앰플을 이용한 방법은 원료원소를 석영관 또는 금속으로 만든 앰플에 넣고 진공으로 밀봉하여 열처리하는 방법을 포함할 수 있다.
- [76] 상세하게, 고상 반응법은 원료 분말을 혼합한 후, 가압 성형하여 성형체를 제조한 후, 이러한 성형체를 열처리하거나, 원료 분말의 혼합물을 열처리하는 방법을 포함할 수 있다. 이때, 고상 반응법은 스파크 플라즈마 소결법(Spark Plasma Sintering) 또는 핫 프레스 소결법(Hot Press Sintering)을 포함할 수 있으며, 방향성 소결법을 포함할 수 있다. 방향성 소결법은 고온 가압 소결 또는 압축 소결을 포함할 수 있으며, 방향성 있게 가해진 압력에 의해 잔류하는 잔류 응력을 해소하기 위한 어닐링을 더 포함할 수 있다.
- [77] 상세하게, 아크 용융법은 원료원소를 반응챔버에 장입한 후, 비활성 기체 분위기에서 아크 방전을 시켜 원료원소를 용융시킨 후 냉각하는 방법을 포함할 수 있다.
- [78] 상세하게, 기상이송법은 열처리 로의 일 영역에 원료원소를 장입하고, 원료원소에 열을 가하여 기화시킨 후, 기화된 원료원소를 캐리어 가스로 보다 저온 영역으로 이송시켜 저온 영역에서 기화된 원료원소들을 결정화 및 성장시키는 방법을 포함할 수 있다.
- [79] 상세하게, 초크랄스키법은 기 제조된 단결정체의 열전소재를 시드(seed)로

하여, 용융된 원료원소가 담긴 도가니와 시드를 접촉시킨 후 시드를 천천히 인상시켜 단결정체의 열전소재(잉곳)을 제조하는 방법을 포함할 수 있다.

[80] 상세하게, 브릿지맨법은 원료원소를 도가니에 장입한 후, 도가니의 일 끝에서 대향하는 끝으로 고-액계면이 순차적으로 이동하도록 도가니의 온도를 부분적으로 조절하여 단결정체의 열전소재를 제조하는 방법을 포함할 수 있다.

[81] 이때, 상술한 방법 중 둘 이상의 방법이 병행될 수 있음은 물론이다. 구체적인 일 예로, 앰플을 이용하여 다결정체의 열전소재 잉곳을 제조한 후, 이를 분쇄하여 분말화하고, 다결정체 열전소재 분말을 성형하여 플라즈마 소결 또는 핫 프레스 소결하거나, 다결정체 열전소재 분말을 압출 소결하여 벌크상의 열전소재를 제조할 수 있음은 물론이다.

[82] 상술한 일 예와 같이, 원료 물질에 에너지를 인가하여 결정상의 칼코겐화합물을 제조하는 통상적으로 알려진 모든 방법으로 본 발명에 따른 열전소재의 제조가 가능하나, 칼코겐 원소의 휘발성에 따른 조성 변화를 방지하는 측면에서, 밀폐 또는 밀봉된 상태가 유지되는 제조방법을 사용하는 것이 좋으며, 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 앰플을 이용하여 열전소재를 제조할 수 있다.

[83]

[84] 이하, 실시예를 기반으로, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하나, 이는 본 발명의 우수함을 실험적으로 입증하기 위해 제시된 것뿐이며, 본 발명이 제시되는 실시예에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

[85]

[86] 실시예

[87] $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)$ 또는 $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)_2$ 의 조성을 만족하도록, Bi, Se 및 Ta 분말을 칭량하여 수정관에 넣은 후, 수정관을 진공 봉입하였다. 이후, 진공 봉입된 수정관을 590°C 에서 12시간 열처리한 후, 800°C 로 승온하여 800°C 에서 24시간 동안 열처리한 후, 흐르는 물속에 급속 냉각시켜 다결정체의 열전소재 잉곳을 제조하였다.

[88] 이후, 제조된 잉곳을 아게이트 유발(agate mortar)을 이용하여 분말화한 후, 제조된 분말을 탄소 몰드에 넣은 후, 500°C 의 온도에서 70MPa의 압력하에 5분동안 스파크 플라즈마 소결을 수행하여 소결체를 제조하였다.

[89] 제조된 소결체는 제백계수/전기전도도 측정을 위해, 길이 7 내지 10 mm, 넓이 $3 \times 4 \text{ mm}^2$ 의 크기로 가공되었으며, 열전도도 측정을 위해, 1 mm 두께, 지름 10 mm의 디스크로 가공되었다.

[90] 비교 물질로, 수정관에 TaSe_2 를 만족하는 Ta 및 Se가 칭량되어 투입된 것을 제외하고, 실시예와 동일한 방법으로 TaSe_2 소결체를 제조하고 동일한 규격으로 가공하였다.

[91] 도 1은 $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)$, $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)_2$ 및 TaSe_2 의 온도에 따른 전기전도도를 측정 도시한 것으로, 도 1에서 알 수 있듯이, TaSe_2 보다 자연 초격자 구조가

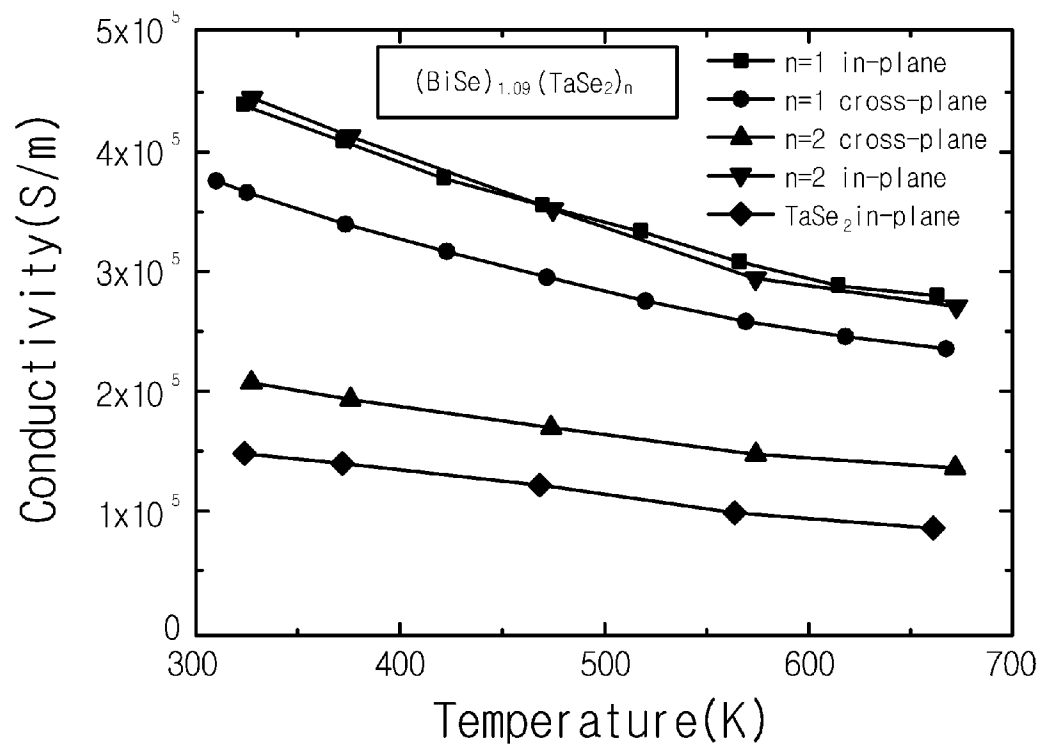
되었을 때 3배 이상 전기전도도가 향상됨을 알 수 있다. $n=1$ 과 2의 평면 방향 전기전도도는 비슷한 값을 보이며 축 방향으로 $n=1$ 보다 $n=2$ 일 때 전기전도도가 더 감소함을 알 수 있다. 도 1을 통해, 전자는 주로 평면(in-plane) 계면을 따라 전도가 이루어지는 것으로 파악된다.

- [92] 도 2는 $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)$, $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)_2$ 및 TaSe_2 의 온도에 따른 제백계수를 도시한 것으로, 전반적으로 제백계수가 매우 작은데 특히 인-플레인(in-plane)에서의 제백계수는 매우 작고 크로스-플레인(cross-plane)에서는 약간 향상됨을 알 수 있다. 이는 인-플레인 계면을 따라 전류가 전자와 홀 두 가지 종류가 동시에 흐르고 있는 것을 나타낸다.
- [93] 도 3은 $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)$, $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)_2$ 및 TaSe_2 의 온도에 따른 열전도도를 측정 도시한 것으로, 열전도도가 TaSe_2 의 열전도도(15 W/mK)에 비해 매우 크게 감소함을 알 수 있다. 이는 미스핏 레이어(misfit layer)에서 열전도도 감소 원리가 제대로 작동하고 있음을 보여준다. 도 3에서, 오픈 심볼(Open symbol)은 Wiedemann-Franz(WF) 법칙에 의한 전자 열전도도를 도시한 것이다. 크로스 플레인에서 WF 법칙이 위반되는 이유는 아웃 오프 플레인(out-of-plane)에서 전자-홀 믹싱(mixing)에 의한 결과이다.
- [94] 도 4는 $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)$, $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)_2$ 및 TaSe_2 의 온도에 따른 파워 팩터를 도시한 도면으로, 도 5를 통해 인 플레인 계면에서 전자-홀의 바이폴라(bipolar) 특성이 존재함을 볼 수 있다.
- [95] 도 5는 $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)$ 및 $(\text{BiSe})_{1.09}(\text{TaSe}_2)_2$ 의 온도에 따른 열전변환성능지수(ZT)값을 도시한 도면으로, 570K에서 축방향(cross-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)를 평면방향(in-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)로 나눈 열전변환성능지수의 비가 0.25 이상임을 알 수 있다.
- [96] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [97] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

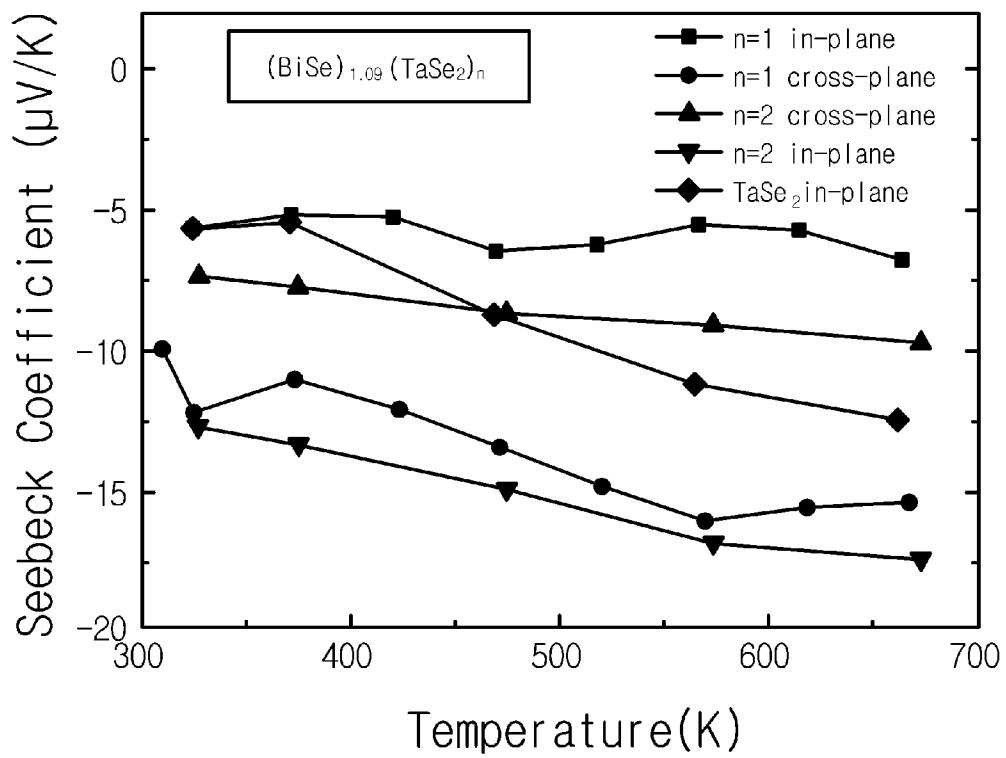
청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1을 만족하며, 초격자 구조를 갖는 열전소재.
(화학식 1)
 $(MX)_{1+a}(TX_2)_n$
(화학식 1에서, M은 13족, 14족 및 15족 중에서 하나 이상 선택되는 원소이고, T는 전이금속에서 하나 이상 선택되는 원소이며, X는 칼코젠 원소이고, a는 $0 < a < 1$ 인 실수이며, n은 1 내지 3의 자연수이다)
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 a는 $0.07 \leq a \leq 0.23$ 의 실수인 열전소재.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 초격자 구조는 $(MX)_{1+a}$ 층(layer)과 n개의 TX_2 층(layer)이 교번 적층된 열전소재.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 초격자 구조는 상기 화학식 1을 만족하도록 칭량된 M, X 및 T를 함유하는 혼합물에 에너지를 인가함으로써, 자연적으로 형성된 초격자 구조인 열전소재.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 화학식 1에서 X는 S, Se 및 Te 군에서 하나 이상 선택되는 열전소재.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서,
상기 화학식 1에서 M은 Bi, Pb, Sn 및 Sb 군에서 하나 이상 선택되는 열전소재.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 화학식 1에서 T는 5족에서 하나 이상 선택되는 열전소재.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 화학식 1에서 T는 V, Ta 및 Nb 군에서 하나 이상 선택되는 열전소재.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 열전소재는 벌크(bulk)인 열전소재.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 열전소재는 570K에서 축방향(cross-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)를 평면방향(in-plane direction)의 열전변환성능지수(ZT)로 나눈 열전변환성능지수의 비가 0.25 이상인 열전소재.
- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 열전 소재는 도핑 불순물을 더 포함하는 열전소재.

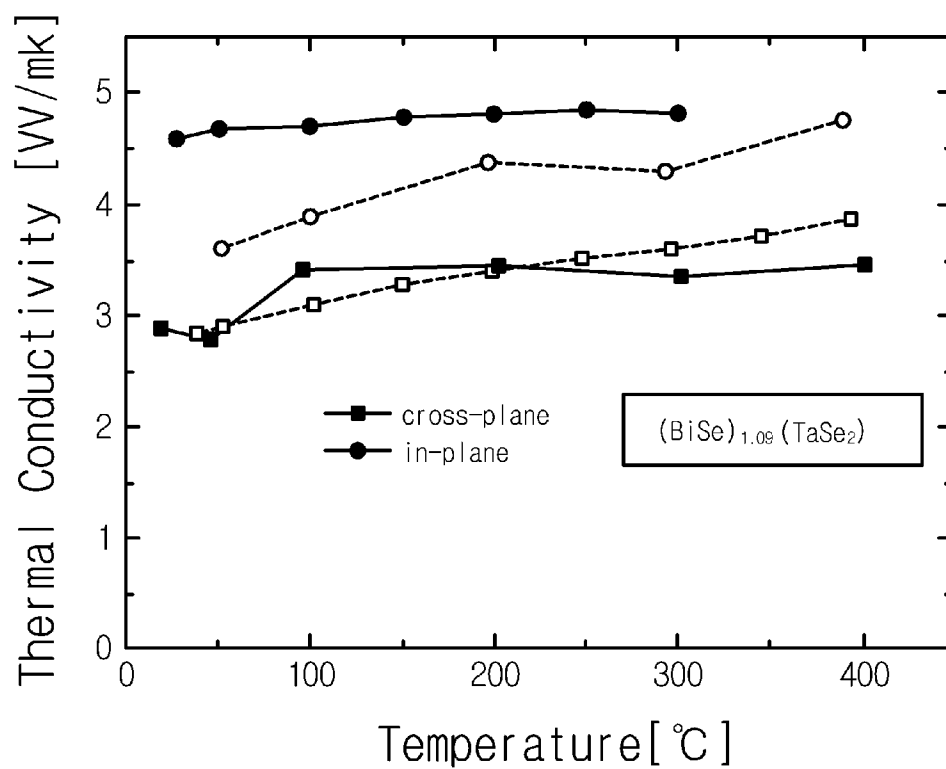
[Fig. 1]



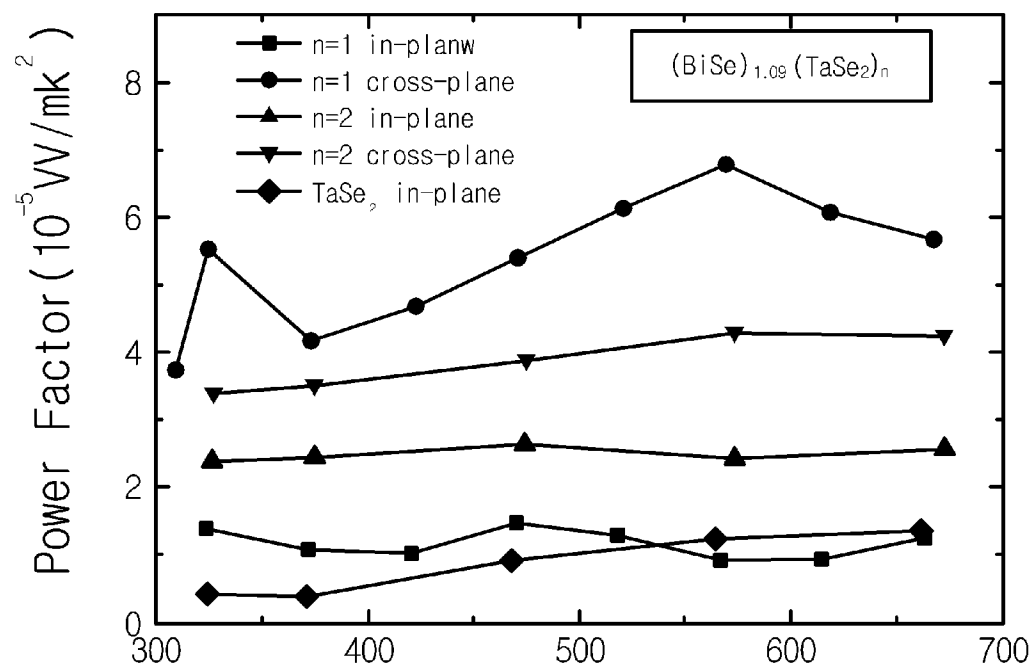
[Fig. 2]



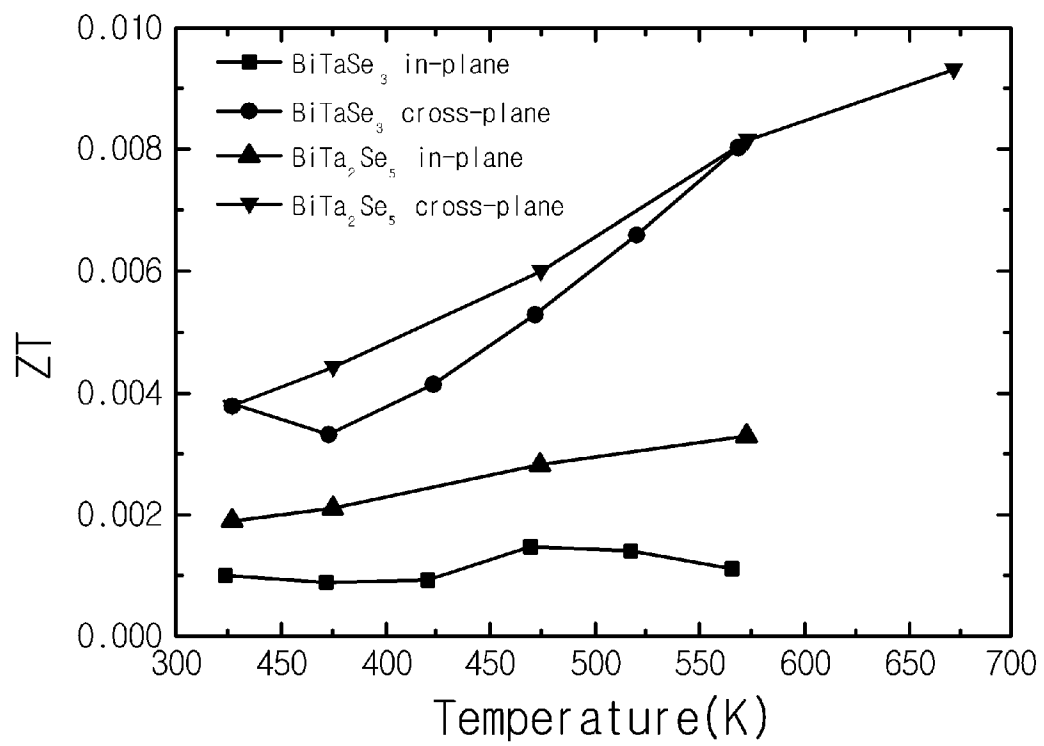
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/002490**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 35/12(2006.01)i, H01L 35/28(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; B32B 7/02; B82B 3/00; H01L 35/16; B32B 9/04; C08F 2/38; H01L 35/14; H01L 35/28

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: super lattice, thermoelectric material, transition metal, chalcogen element, 13-15 groups and alternate stack

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010-0233454 A1 (JOHNSON, David C. et al.) 16 September 2010 See paragraphs [0006]-[0047], [0070]-[0072]; claims 1-8, 22; and figures 1A-2.	1-11
A	KR 10-2012-0050905 A (EWHA UNIVERSITY - INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION) 21 May 2012 See paragraphs [0019]-[0060]; claims 1-11; and figures 1a-1b.	1-11
A	KR 10-2012-0019701 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 07 March 2012 See paragraphs [0041]-[0120]; claims 1-15; and figures 1-3.	1-11
A	US 5994639 A (JOHNSON, David C. et al.) 30 November 1999 See column 12, line 28 - column 13, line 55; and claims 1-16.	1-11
A	KR 10-2011-0104180 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE et al.) 22 September 2011 See paragraphs [0032]-[0078]; claims 1-20; and figures 1-6.	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

19 JUNE 2014 (19.06.2014)

Date of mailing of the international search report

20 JUNE 2014 (20.06.2014)

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/KR2014/002490

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2010-0233454 A1	16/09/2010	US 8545991 B2	01/10/2013
KR 10-2012-0050905 A	21/05/2012	KR 10-1249381 B1	01/04/2013
KR 10-2012-0019701 A	07/03/2012	US 2012-0055526 A1	08/03/2012
		WO 2012-026775 A2	01/03/2012
		WO 2012-026775 A3	10/05/2012
US 5994639 A	30/11/1999	WO 98-43300 A1	01/10/1998
KR 10-2011-0104180 A	22/09/2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 35/12(2006.01)i, H01L 35/28(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 35/12; B32B 7/02; B82B 3/00; H01L 35/16; B32B 9/04; C08F 2/38; H01L 35/14; H01L 35/28

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: 초격자, 열전소재, 전이금속, 칼코겐 원소, 13-15족 및 교번 적층

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2010-0233454 A1 (DAVID C. JOHNSON 외 4명) 2010.09.16 단락 [0006]-[0047], [0070]-[0072]; 청구항 1-8, 22; 및 도면 1A-2 참조.	1-11
A	KR 10-2012-0050905 A (이화여자대학교 산학협력단) 2012.05.21 단락 [0019]-[0060]; 청구항 1-11; 및 도면 1a-1b 참조.	1-11
A	KR 10-2012-0019701 A (삼성전자주식회사) 2012.03.07 단락 [0041]-[0120]; 청구항 1-15; 및 도면 1-3 참조.	1-11
A	US 5994639 A (DAVID C. JOHNSON 외 1명) 1999.11.30 칼럼 12, 라인 28 - 칼럼 13, 라인 55; 및 청구항 1-16 참조.	1-11
A	KR 10-2011-0104180 A (전자부품연구원 외 1명) 2011.09.22 단락 [0032]-[0078]; 청구항 1-20; 및 도면 1-6 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 06월 19일 (19.06.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 06월 20일 (20.06.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김도원

전화번호 +82-42-481-5560



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2010-0233454 A1	2010/09/16	US 8545991 B2	2013/10/01
KR 10-2012-0050905 A	2012/05/21	KR 10-1249381 B1	2013/04/01
KR 10-2012-0019701 A	2012/03/07	US 2012-0055526 A1	2012/03/08
		WO 2012-026775 A2	2012/03/01
		WO 2012-026775 A3	2012/05/10
US 5994639 A	1999/11/30	WO 98-43300 A1	1998/10/01
KR 10-2011-0104180 A	2011/09/22	없음	