Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 21, No. 12, p. 1135, December 2008.

논 문 21-12-15

MOCVD 법에 의한 Bi-Te계 열전소재 제조 및 박막형 열전소자 제작

Growth of Bi-Te Based Materials by MOCVD and Fabrication of Thermoelectric Thin Film Devices

권성도[1,2], 주병권[1], 윤석진[2], 김진상[2,a]
(Sung-Do Kwon[1,2], Byeong-Kwon Ju[1], Seok-Jin Yoon[2], and Jin-Sang Kim[2,a])

Abstract

Bismuth-telluride based thin film materials are grown by Metal Organic Chemical Vapor Deposition(MOCVD). A planar type thermoelectric device has been fabricated using p-type $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ and n-type Bi_2Te_3 thin films. Firstly, the p-type thermoelectric element was patterned after growth of 4 μm thickness of $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ layer. Again n-type Bi_2Te_3 film was grown onto the patterned p-type thermoelectric film and n-type strips are formed by using selective chemical etchant for Bi_2Te_3. The top electrical connector was formed by thermally deposited metal film. The generator consists of 20 pairs of p- and n-type legs. We demonstrate complex structures of different conduction types of thermoelectric element on same substrate by two separate runs of MOCVD with etch-stop layer and selective etchant for n-type thermoelectric material. Device performance was evaluated on a number of thermoelectric devices. To demonstrate power generation, one side of the sample was heated by heating block and the voltage output measured. As expected for a thermoelectric generator, the voltage decreases linearly, while the power output rises to a maximum. The highest estimated power of 1.3 μW is obtained for the temperature difference of 45 K. we provide a promising procedure for fabricating thin film thermoelectric generators by using MOCVD grown thermoelectric materials which may have nanostructure with high thermoelectric properties.

Key Words : Thin film, Thermoelectric, Generator, Seebeck coefficient, MOCVD, Bismuth - telluride

1. 서 론

유비쿼터스 센서 네트워크 시대의 각종 센서들은 마이크로와트 (μW) 레벨에서 구동이 가능하도록 소모 전력을 최소화하는 방향으로, 센서 구동에 소모되는 전력은 주변 환경으로부터 얻는 방향으로 연구개발이 진행되고 있다[1]. 주변의 열원으로부터 전력을 획득 할 수 있는 열전발전소자는 유비쿼터스 시대에 자가 전력원 후보중의 하나로 태양전지가 사용될 수 없는 환경 등에서 용이하게 적용될 수 있다. 열전변환 소재를 이용한 열전발전은 온도차만 부여하면 발전이 가능하여 태양열, 방사선 동위원소, 석탄, 석유, 액화천연가스등 이용 열원의 선택범위가 넓은 특징 이외에 기계적인 구동 부분이 없어 구조가 매우 간단하며 고장이 적어 유지 관리가 용이하다는 장점이 있다. 이러한 응용을 위해서는 기존의 덩어리 형태의 열전소재로부터 제작되는 부피가 큰 발전 소자와는 달리 소자의 소형화 박막화가 이루어 져야 한다[2].

상온근방에서 가장 효율이 좋은 열전소재는 현재까지 Bi-Te계 화합물 반도체로 알려져 있다. 현재 상용화된 열전소자는 소결된 Bi-Sb-Te 화합물 덩어리를 여러 조각으로 잘라서 서로 연결하는 어레이 형태로 제조됨으로 그 크기가 수십 mm^2 에

1. 고려대학교 전자전기공학과
2. KIST 박막재료연구센터
(서울시 성북구 하월곡동 39-1)
a. Corresponding Author : jskim@kist.re.kr
접수일자 : 2008. 10. 7
1차 심사 : 2008. 11. 19
심사완료 : 2008. 11. 24

이르며 두께 또한 1 mm에서 5 mm 정도에 이른다. 따라서 열전소자의 소형화를 위해서는 박막형태로 제조되는 열전소재를 사용하여 소자를 제작하는 것이 반드시 필요하게 된다.

열전소재를 박막형태로 제조하는 방법으로는 열증착, 스퍼터링, 금속유기화학증착법 (MOCVD), 분자선 증착법 (MBE), 전기도금법 등이 알려지고 있다. 박막형태의 열전소재로부터 열전소자를 제작하는데 가장 큰 걸림돌 중의 하나는 수 ㎛ 에서 수십 ㎛ 두께의 p-형 및 n-형 열전소재 다리(legs)를 하나의 동일한 기판위에 어레이 형태로 제조하는 것이다. 이를 위해서는 두꺼운 포토레지스터 등을 사용하여 먼저 p-형 (혹은 n-형)이 증착될 부분을 open 하여 p-형 (혹은 n-형) 열전소재를 형성 시키고 다시 n-형(혹은 p-형)을 증착하는 방법을 채택하여야 한다. 따라서 포토레지스터가 견딜 수 있는 상온 근방의 온도에서 열전소재의 증착이 이루어 져야하며 이 조건을 만족하는 박막제조 기법은 스퍼터링, 열증착, 전기도금법 등을 들 수 있다[3]. 이러한 방법들은 열전소재가 상온 근방에서 제조되기 때문에 그 전기적 특성이나 열전특성이 제한적이라 할 수 있겠다. 열전소재의 성능 향상 측면에서 볼 때 나노미터 두께의 초격자 구조 등의 박막성장이 가능한 MOCVD, MBE 등의 방법을 사용하여야 하나 그 성장온도가 300도 이상이므로 동일 기판위에 n,p 어레이를 형성하여 소자를 제작하는데 있어서는 문제가 되고 있다. 이미 Venkatasubramanian[4] 등은 수 nm 두께의 주기를 가지는 Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 초격자를 제조함으로 열전소재의 성능지수를 기존의 소재와 비교하여 약 2.4배 까지 획기적으로 향상 시켰음을 보고하고 있다. 그러나 이러한 구조 제어를 통한 소재의 성능향상이 위에 언급한 것과 같은 문제로 열전 소자의 효율 향상으로 바로 연결되고 있지 않은 실정이다.

본 논문에서는 우선 MOCVD 방법으로 Bi-Te 계 열전소재를 제조하는 공정조건을 얻고자 하였다. MOCVD 방법은 상온근방에서 증착되는 여타의 박막제조 기법과는 달리 나노구조 형태로 열전소재를 제조 할 수 있기 때문에 열전성능의 향상을 기대 할 수 있으며 MBE 방법과 비교하여 생산성 측면에서 유리한 방법이라 할 수 있겠다. 또한 본 논문에서는MOCVD 방법으로 제조된 열전소재를 이용하여 p/n 쌍으로 구성된 어레이 형태의 박막형 열전소자를 제조 하는 방법을 제시하고자 하며 이때 나타나는 문제점 등에 대해 논의하고자 한다.

2. 실험 방법

Thomas Swan사에서 제작한 수평 반응관식 MOCVD 장비를 이용하여 상압에서 Bi-Te 계 박막을 (001) GaAs 기판위에 성장시켰다. Bi, Sb, Te용 유기금속화합물로는 TMBi (trimethyl - bismuth), TESb (triethyl - antimony), DIPTe (diisoprophyl - telluride)를 각각 사용 하였다[5]. 성장 중 반응관으로 유입되는 Bi, Sb 및 Te의 혼합비는 TMBi와 TESb의 증기압과 유량(flow rate)에 의해 조절되었다. 반응관 내의 Te 분압은 $6x10^{-4}$ 기압으로 고정하였으며 $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ 박막의 조성 x는 반응관으로 유입되는 금속유기물 TMBi 및 TESb의 분율로 제어 되었다. 열전 박막의 성장온도는 400 ℃였다.

Van dew Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정함으로써 성장된 열전소재의 전도형, 이동도 (mobility) 등 전기적 특성을 평가 하였다. 성장된 열전소재 양단에 온도차를 가하면서 나타나는 전압강하를 통하여 Seebeck 계수를 측정하였다. X-선 회절 패턴을 통하여 성장된 박막의 결정성 및 초 격자 구조의 주기를 측정 하였다.

박막형 열전소자의 제작을 위해 n-형 소재로는 Bi_2Te_3를, p-형 소재로는 $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_{3.0}$ 를 각각 사용하였으며 열전소재의 두께는 4 ㎛ 였다. 박막형 열전소자의 제조 공정 순서를 그림 1에 개략적으로 타나내었다. 먼저 GaAs 기판위에 200 nm 두께의 SiO_2를 증착시키고 그림 1의 (a)에 보인 바와 같이 p-형 $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_{3.0}$ 열전 박막이 성장될 자리를 사진 식각법으로 open 한다. p-형 다리의 사이즈는 200 ㎛ x 12 mm 이며 전체 소자는 100 ㎛간격의 20개의 p/n 쌍으로 구성되어진다. 이러한 기판위에 MOCVD 법으로 p-형 열전 박막을 증착하고 그림 1에 (b)에 보인 바와 같이 화학적 에칭 법을 사용하여 p-형 열전 어레이를 형성 시킨다. 이때 SiO_2의 역할은 p-형 소재를 화학적으로 에칭할 때 GaAs 기판을 보호 해주는 역할을 하게된다. 이후 다시 SiO_2 층을 제거하고 그 위에 다시 n-형 열전소재를 성장 시킨다. 이 과정에서 n- 형 열전소재는 SiO_2가 제거된 GaAs 부분 뿐 아니라 p-형 다리 위에도 성장이 일어나게 된다. n- 형 열전 소재만 선택적으로 에칭 하는 용액을 사용하여 그림 1(c)와 같은 형태의 p/n 쌍을 형성시켰다. 최종적으로는 알루미늄을 사용하여 그림 1(d)와 같은 형태의 열전소자를 제작하여 그 특성을 평가 하였다.

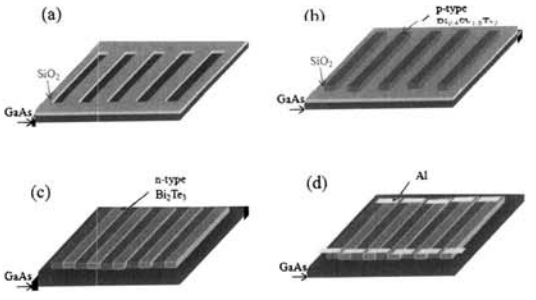

그림 1. 열전소자발전 제작 방법 (a) SiO_2 증착 및 P-type 열전박막 증착 부분 패터닝 (b) P-type 열전 박막 성장 및 패터닝 (c) N-type 박막 성장 및 전용 식각용액을 이용한 패터닝 (d) Al을 이용하여 전극을 형성.

Fig. 1. Fabrication steps for thin film thermoelectric generator. (a) SiO_2 deposition and opening for p-type elements. (b) p-type thermoelectric elements patterned on opening of SiO_2/GaAs substrate. (c) n-type thermoelectric element deposited and legs are formed by selective etchant. (d) The completed device after patterning of thin aluminium interconnections.

3. 결과 및 고찰

3.1 p, n 열전 소재 박막 성장

Bi-Sb-Te계 열전소재의 전기적 특성이나 열전특성은 성장온도, 소재의 조성, 반응관으로 유입되는 VI족 (DiPTe) 및 V족 (DmCd + DESb) 유기금속화합물의 혼합비에 크게 의존하였다. 화학양론적 조성의 Bi_2Te_3 박막의 경우 VI/V족 비율이 1.5 이지만 MOCVD 성장에서 반응관에 유입되는 VI/V족 비율은 6 이상인 경우 n-형 전도성을 그 이하인 경우 p-형 전도성을 나타내었다. Bi-Te 반도체에서 비화학 양론적 조성은 anti-site 결함을 유발하여 전도성의 변화를 나타냄을 Harman 등은 보고하고 있다[6]. 즉, V족 원소인 Bi 가 과다로 존재하는 경우 이들이 Te의 원자자리를 차지하여 p-형 전도성을 보이게 된다.

그림 3에 Bi-Sb-Te 삼원계 화합물에서 반응관으로 유입되는 VI/V 족의 금속유기화합물의 비율에 따라 나타난 p, n 전도도 천이 영역을 나타내었다. Sb_2Te_3의 경우 본 실험의 모든 조건에서 p-형

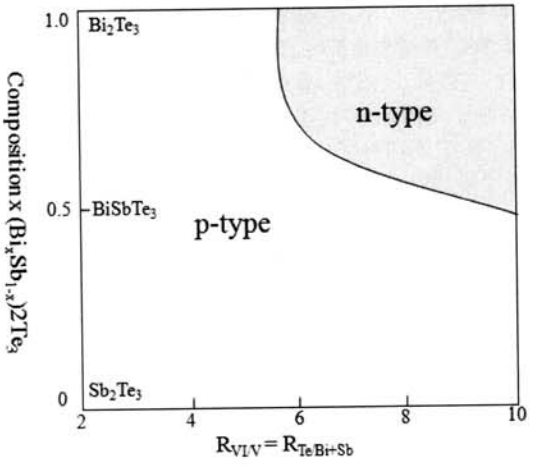

그림 2. 조성비에 따라 400 ℃에 성장된 Bi-Sb-Te박막 전도성 타입.

Fig. 2. The diagram of the conduction type of Bi-Sb-Te films at growth temperature of 400 ℃.

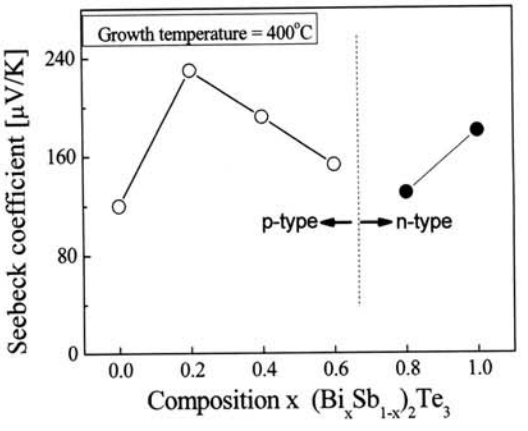

그림 3. $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ 박막의 조성에 따른 상온에서의 열전상수(Seebeck Coefficient).

Fig. 3. The Seebeck coefficient of the thermoelectric films as a function of the composition of $Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ thin films. The $R_{VI/V}$ equals to 7.

전도성을 보였으며 n-형 전도성은 Sb의 조성이 낮은 부분에서 VI/V족 비율이 6이상의 영역에서 일부 나타남을 알 수 있다. 열증착 등 여타의 증착법에서도 화학양론적 조성을 얻기위해서는 Te-과다의 공정조건이 필요함을 보고하고 있다[7,8]. 이는

박막성장 시 Te의 높은 평형 증기압에 기인하는 것으로 박막으로부터 Te의 증발을 억제하기 위해 Te-과다의 조건이 필요한 것으로 알려지고 있다. 따라서 성장온도가 높은 경우 우수한 전기적 특성을 얻기 위해서는 더 많은 Te-과다의 공정조건이 요구될 것으로 여겨진다.

그림 3에 $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ 박막의 조성에 따른 상온에서의 열전상수 (Seebeck Coefficient)를 나타내었다. 성장된 박막의 조성은 반응관으로 유입되는 TESb, DMCd의 비율로 제어하였으며 EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)로 확인하였다. p-형의 경우 조성 x=0.2에서 230 ㎶/K으로 가장 큰 값을 나타내었으며 n-형의 경우 Bi_2Te_3 조성에서 -180 ㎶/K 값을 나타내었다. 이 값은 열증착 등의 방법으로 제조된 다른 연구자들의 값과 동일한 수준이다[9,10]. 본 실험에서 측정된 열전특성 값 들은 덩어리 형태의 소재와 비교하여 다소 작은 값을 보이고 있다. 본 연구에서 열전상수의 측정은 박막과 수평 방향으로 측정되어진 것이다. Bi-Te 화합물의 경우 층상 구조를 가지며 열전특성 또한 결정학적으로 c-축과 a, b 축 간에 이방성을 가진다. 본 실험에서 성장된 박막의 경우 c-축 방향으로 성장된 것으로 수직방향의 열전 특성은 다소 다른 값을 가질 수 있을 것으로 판단된다.

Bi_2Te_3/Sb_2Te_3를 4.5 nm/4.5 nm 주기의 초격자 형태로 제조된 시편의 x-선 회절 패턴을 그림 4에 나타내었다. x-선 회절 패턴은 (0 0 *l*)의 회절피크

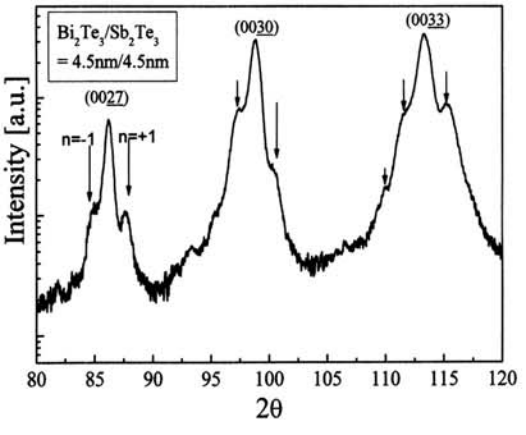

그림 4. Bi_2Te_3/Sb_2Te_3를 4.5 nm/4.5 nm 주기의 초격자 형태로 제조된 시편의 x-선 회절 패턴.

Fig. 4. XRD pattern of Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 suplattice with periods of 4.5/4.5 nm; the arrows indicate the satellite peaks.

만 나타나 성장된 시편이 c-축으로 단결정 형태로 성장되었음을 알 수 있다. (0 0 27), (0 0 30), (0 0 33) 주 피크는 초격자 구조에 의한 위성 피크를 가졌으며 이 위성 피크의 위치로부터 계산된 초격자의 주기는 성장된 박막의 두께와 잘 일치 하였다. 다만 n=±1 이외의 위성 피크가 잘 관찰되지 않은 것으로 보아 초격자의 계면의 불균일성이 다소 있는 것으로 사료된다. 2 Θ 값이 작은 곳에서는 위성 피크가 잘 관찰되지 않았으며 이는 저각, 즉 낮은 면지수에서 x-선 패턴이 보이는 broadening에 기인 한 것으로 여겨진다.

3.2 열전 발전 소자 특성

제 2절에서 설명한 바와 같은 방법으로 제작된 열전 소자의 사진을 그림 5에 나타 내었다. 그림 5(a)는 수평형 열전소자로 한쌍의 p/n 열전소재의 내부저항은 750 Ω 정도이며 전체 소자의 내부저항 값은 15 KΩ으로 계산되어 진다. 본 소자의 경우 내부 저항 이외 여타의 저항성분, 즉 접촉저항, 금속패드의 저항 성분은 내부 저항과 비교하여 미미한 수준 이였다. 반면에 완성된 수평형 소자의 박막특성과 비교하기 위하여 벌크에서 일반적으로 사용되는 방식인 수직형 소자을 박막형(그림 5(b))로 제작하였다. 이 경우 열전소재의 내부 저항 보다 다른 저항 성분이 더 큰 값을 나타내었다. 그림에서 보이는 열전소재는 100 ㎛ x 100 ㎛ x 4 ㎛의 크기를 가지며 소재의 전기적 특성으로부터 계산되어지는 내부저항은 0.02 Ω에 불과하다. 따라서 이러한 열전소재를 사용하여 발전 혹은 냉각 특성을 나타내는 소자를 제작할 경우 접촉저항이나 금속 패드의 저항을 이보다는 훨씬 낮은 수준으로 유지 시켜야 한다. 따라서 접촉저항을 10^{-6} $\Omega.cm^2$으로 유지 하더라도 100x100 $㎛^2$의 크기에서는 0.01 Ω 정도로 매우 큰 값을 나타내게 된다. 또한 금속을 1 ㎛이상의 두께로 증착하여 금속 패드에서의 저항 값 또한 최소화 하여야 한다. 실제 제작된 수직형 소자의 경우 이러한 외부적인 저항 성분으로 발전 특성을 측정 할 수 없었다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 박막의 두께를 10 ㎛ 이상 두껍게 성장하여 내부저항 성분을 크게 할 필요가 있으며 동시에 접촉저항의 개선이 이루어 져야 할 것으로 여겨진다.

그림 5(c)는 제작된 열전소자의 발전특성을 평가하기 위한 치구이다. 구리로 제작된 두 블록의 한쪽에는 히터를 삽입시키고 다른 부분은 수냉이 될 수 있는 구조로 제작 되었다. 그림 5(a)의 열전소자를 두 구리 블럭에 부착시키고 온도 구배를

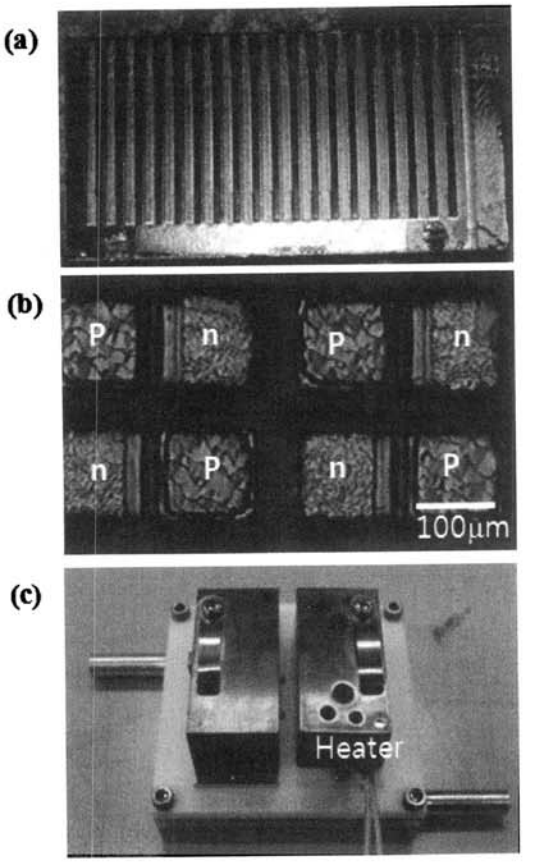

그림 5. 열전소자 및 측정치구 (a) 수평형 열전소자 (b)수직형 열전소자 (c) 열전성능 측정을 위한 치구.

Fig. 5. The images of (a) in plane, (b) cross plane thin film thermoelectric devices, and photo of the measurement set up for the output voltage.

주었을 때 나타나는 전압을 측정 하였다. 그림 6에 제작된 열전소자의 온도구배에 따른 출력 특성을 나타내었다. 출력되는 전압은 온도구배 45 K에서 285 mV의 값을 나타내었다. 이 값은 소자제작에 사용된 소재의 열전상수로부터 계산한 값과 비교하여 25 % 정도 작은 값이다. 본 측정 장치에서 온도는 구리블럭에서 측정한 것으로 실제 소자의 표면에 가해지는 온도구배는 다소 작은 값을 나타낼 수 있기 때문으로 여겨진다.

본 소자의 전체저항은 16.5 KΩ으로 열전소재의 전기적 특성으로부터 계산된 15 KΩ 보다 다소 큰 값을 나타내었다. 즉, 1.5 KΩ의 저항 성분은 접촉

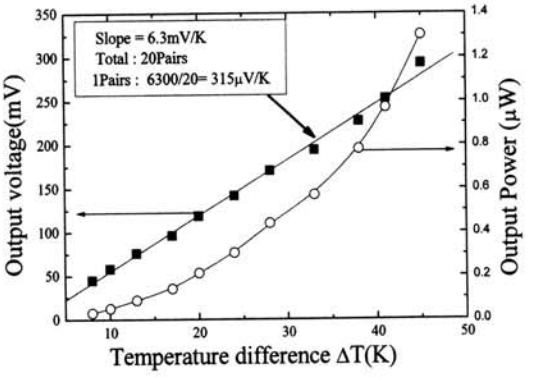

그림 6. 열전소자의 온도구배에 따른 출력 특성.

Fig. 6. The generated output voltage of bismuth-telluride-based alloy thin film thermoelectric generators measured as functions of the temperature difference and calculated maximum output power.

저항, 금속 패드 등에 의해 추가된 것으로 추측할 수 있다. 발전소자의 최대 출력은 부하저항이 내부저항과 동일한 16.5 KΩ 일때라고 가정하면 45 K 온도구배에서 얻을 수 있는 최대 출력은 1.3 ㎼로 계산되어 진다.

4. 결 론

MOCVD 방법으로 Bi-Sb-Te 계 열전소재를 제조하였다. p,n 전도성 제어를 위한 공정 조건을 구하였으며 p, n 형 열전소재의 열전상수는 각각 최대 230 ㎶/K, -180 ㎶/K의 값을 보였다. 이러한 열전소재로 동일한 기판위에 p,n 형 열전 어레이 소자를 제조하는 방법을 제시 하였다. 이 방법은 포토레지스터를 사용하여 상온근방에서 증착하는 기법으로만 제조되던 기존의 방법과는 달리 MBE, MOCVD등 높은 온도에서 제조되는 열전소재의 소자화에 적용될 수 있다. 따라서 나노구조체등 열전성능이 향상된 열전소재의 소자화를 앞당길 수 있는 방법으로 여겨진다. 박막형 열전소자 제작 시 가장 먼저 고려하여야 할 점은 열전소재의 내부저항 성분이 접촉 저항등 외부저항 성분 보다 더 크게 하여야 하는 것이다. 또한 얇은 두께에서 어떻게 온도구배를 유지 시킬 수 있는가이다. 전자의 경우 열전소재를 두껍게 하여 내부저항을 크게 하거나 접촉저항을 개선하는 방법으로 해결 하여야

할 것이다. 후자의 경우 온도구배 유지를 위한 히트싱크, 발열체등 패키징 부분이 매우 중요한 점으로 작용될 것이다. 따라서 현재 성능이 향상된 열전소재의 소자화를 위해서는 이러한 부분에 대한 더 많은 노력이 필요할 것으로 여겨진다.

참고 문헌

[1] M. Kishi, H. Nemoto, T. Hamao, M. Yamamoto, S. Sudou, M. Mandai, and S. Yamamoto, "Micro-thermoelectric Module and their Application to Wristwatches as an Energy Source", Proceedings of the 18th International Conference on Thermoelectrics, p. 301, 1999.

[2] K. Yoshida, S. Tanaka, S. Tomonari, D. Satoh, and M. Esashi, "High-energy density miniature thermoelectric generator using catalytic combustion", J. Microelectromech. Syst., Vol. 15, p. 195, 2006.

[3] G. J. Snyder, J. R. Lim, C.-K. Huang, and J.-P. Fleurial, "Thermoelectric microdevice fabricated by a MEMS-like electrochemical process", Nature Materials, Vol. 2, p. 528, 2003.

[4] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O' quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit", Narure, Vol. 413, p. 597, 2001.

[5] J.-H. Kim, D.-Y. Jeong, B.-K. Ju, and J.-S. Kim, "MOVPE of $BiSbTe_3$ films on (001) GaAs vicinal substrates", Journal of applied physics, Vol. 100, p. 123501, 2006.

[6] T. C. Harman, S. E. Miller, and H. L. Goeing, Bull. Am. Phys. Soc., Vol. 30, p. 35, 1955.

[7] Y.-C. Jung, J.-H. Kim, S.-H. Suh, B.-K. Ju, and J.-S. Kim, "Material characteristics of metalorganic chemical vapor deposition of Bi_2Te_3 films on GaAs substrates", Journal of Crystal Growth, Vol. 290, p. 441, 2006.

[8] J.-H. Kim, Y.-C. Jung, S.-H. Suh, and J.-S. Kim, "MOCVD of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 on GaAs substrates for thin-film thermoelectric applications", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 6, p. 3325, 2006.

[9] H. B¨ottner, A. Schubert, K. H. Schlereth, D. Eberhard, A. Gavrikov, M. J¨agle, G. K¨uhner, C. K¨unzel, J. Nurnus, and G. Plescher, "New thermoelectric components using microsystem technologies", J. Micro-electromech. Syst., Vol. 13, p. 414, 2004.

[10] M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, "Fabrication and characterization of bismuth - telluride-based alloy thin film thermoelectric generators by flash evaporation method", Sensors and Actuators A, Vol. 138, p. 329, 2007.