

MOCVD를 이용한 BiSbTe₃ 박막성장 및 열전소자 제작

Properties of BiSbTe₃ Thin Film Prepared by MOCVD and Fabrication of Thermoelectric Devices

권성도^{1,2}, 윤석진², 주병권¹, 김진상^{2,a}

(Sung-Do Kwon^{1,2}, Seok-Jin Yoon², Byeong-Kwon Ju¹, and Jin-Sang Kim^{2,a})

Abstract

Bismuth-antimony-telluride based thermoelectric thin film materials were prepared by metal organic vapor phase deposition using trimethylbismuth, triethylantimony and diisopropyltelluride as metal organic sources. A planar type thermoelectric device has been fabricated using p-type Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ and n-type Bi₂Te₃ thin films. Firstly, the p-type thermoelectric element was patterned after growth of 5 μm thickness of Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ layer. Again n-type Bi₂Te₃ film was grown onto the patterned p-type thermoelectric film and n-type strips are formed by using selective chemical etchant for Bi₂Te₃. 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 device was heated by heating block and the voltage output was measured. The highest estimated power of 1.3 μm is obtained at the temperature difference of 45 K.

Key Words : Thin film, Thermoelectric, MOCVD, Bismuth-antimony-telluride

1. 서론

Bi-Te계 열전물질은 상온에서 우수한 열전특성으로 많은 연구가 이루어지고 있다[1,2]. 열전물질을 이용하여 현재 상용화되어 사용되고 있는 열전소자는 벌크형으로 제조되고 있으나 점차 소형화, 박막화, 고성능화되는 방향으로 연구개발이 이루어질 것으로 여겨진다. 이러한 초소형 박막의 열전발전모듈은 작은 부피와 한번 설치시 교체가 필요 없으며 주변의 온도차를 이용하기 때문에 현재 각광받고 있는 태양광 발전 소자에서 사용이 불가능

한 장소에서 지속적인 전원공급으로 소형의 센서 노드에 전원으로 각광 받고 있다.

이러한 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 μm에서 수십 μm 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 있

1. 고려대학교 DIANA연구실
(서울시 성북구 안암동 5가 1)
2. 한국과학기술연구원 박막재료연구센터
a. Corresponding Author : jskim@kist.re.kr
접수일자 : 2009. 3. 23
1차 심사 : 2009. 4. 15
심사완료 : 2009. 4. 23

다[3]. 이러한 방법들은 열전소재가 상온 근방에서 제조되기 때문에 그 전기적 특성이나 열전특성이 제한적이라 할 수 있겠다.

본 논문에서는 우선 GaAs기판을 이용하여 MOCVD 방법으로 Bi-Te 계 열전소재를 제조하는 최적의 공정조건을 얻고자 하였다. 또한 본 논문에서는 MOCVD 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

Thomas Swan사에서 제작한 수평 반응관식 MOCVD 장비를 이용하여 상압에서 BiSbTe₃ 박막을 성장시켰다. 이때 MOCVD 법으로 Bi-Te계 박막을 성장하기 위하여 본 실험에서 사용한 반응관의 구조를 그림 1에 나타내었다. 반응관은 석영(quartz)으로 제작되었으며 흑연 서셉터(susceptor)에 기판을 위치시켜 성장을 하였다. RF 코일을 이용하여 가열, 온도에 따른 성장된 박막의 특성을 확인하기 위해 300~450 °C를 유지하였다.

Bi, Sb, Te용 유기금속화합물로는 TMBi(trimethyl - bismuth), TESb(triethylantimony), DIPTe(diisopropyl - telluride)를 각각 사용하였다. 온도에 따른 각 유기금속 화합물의 평형 증기압은 다음과 같이 표현된다.

$$[(CH_3)_3Bi]; \text{Log}P(\text{mmHg}) = 7.630 - 1817/T(K)$$

$$[(C_2H_5)_3Sb]; \text{Log}P(\text{mmHg}) = 7.904 - 2183/T(K)$$

$$[(C_3H_7)_2Te]; \text{Log}P(\text{mmHg}) = 8.288 - 2309/T(K)$$

금속유기 화합물의 평형 증기압은 항온조의 온도를 제어함으로써 조절하였다. 성장 중 반응관으로 유입되는 Bi, Sb 및 Te의 혼합비는 TMBi와 TESb의 증기압과 유량(flow rate)에 의해 조절되었다. 반응관 내의 Te 분압은 6×10^{-4} (atm)기압으로 고정하였으며 (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ 박막의 조성 x는 반응관으로 유입되는 금속유기물 TMBi 및 TESb의 비율로 제어 되었다. 본 실험에서 BiSbTe₃를 성장하기 위한 비율은 0.3으로 나타났다. VI/V족 혼합비율(R_{VI/V})은 3으로 하여 성장중 박막으로부터 증발되는 Te의 양을 보충 하고자 하였다[4]. 이때 사용된 기판으로는 (001)면에서 4° 기울어진 GaAs

단결정 웨이퍼가 사용되었다. 박막 성장전에 GaAs 기판 위에 존재할지 모르는 산화물과 불순물을 제거하기 위하여 황산용액 (H₂SO₄ : H₂O : H₂O₂ = 5:1:1)에서 1분간 에칭하였다. 에칭한 기판은 탈이온 순수를 흘려 세척하고 고순도 질소가스로 불어 건조하였다.

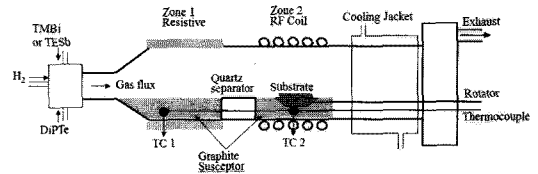


그림 1. MOCVD 반응관 구조.

Fig. 1. MOCVD reactor structure.

완성된 박막은 현미경을 이용하여 온도에 따른 성장된 박막의 구조적 관찰을 하였으며 또한 성장된 열전소재 양단에 온도차를 가하면서 나타나는 전압강하를 통하여 Seebeck 계수를 측정하였다.

박막형 열전소자의 제작을 위해 앞서 실시한 결과, 최적의 조건인 n-형 Bi₂Te₃를, p-형 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_{3.0}를 각각 사용하였으며 열전소재의 두께는 약 5 μm였다. 박막형 열전소자의 제조 공정 순서를 그림 2에 개략적으로 나타내었다. 먼저 GaAs 기판위에 100 nm 두께의 SiO₂를 증착시키고 그림 2의 (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 μm x 12 mm 이며 전체 소자는 100 μm간격의 20개의 p/n 쌍으로 구성되어진다. 이러한 기판위에 MOCVD 법으로 p-형 열전 박막을 증착하고 Photo resist를 이용하여 패터닝 한 후 그림 2에 (c)에 보인 바와 같이 화학적 에칭법을 사용하여 p-형 열전 어레이를 형성 시킨다. 이때 SiO₂의 역할은 p-형 소재를 화학적으로 에칭할 때 GaAs 기판을 보호 해주는 역할을 하게 된다. 이후 다시 SiO₂ 층을 제거하고 그 위에 다시 n-형 열전소재를 성장 시킨다. 이 과정에서 n-형 열전소재는 SiO₂가 제거된 GaAs 부분 뿐 아니라 p-형 다리 위에도 성장이 일어나게 된다. n-형 열전소재만 선택적으로 에칭 하는 용액을 사용하여 그림 2(e)와 같은 형태의 p/n 쌍을 형성시켰다. 최종적으로는 알루미늄을 사용하여 그림 2(f)와 같은 형태의 열전소자를 제작하여 그 특성을 평가 하였다.

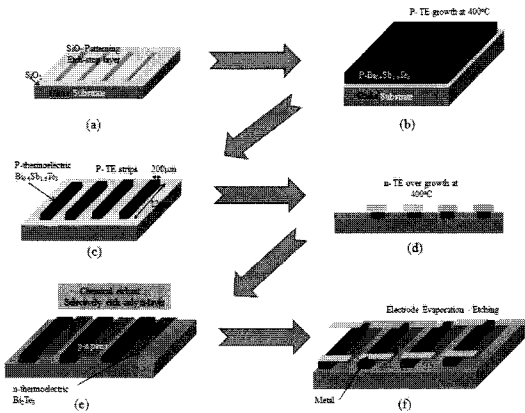


그림 2. 열전 발전 소자 제작 모식도.
 (a) SiO₂ 증착 및 P-type 열전박막 증착 부분 패터닝
 (b) P-type 열전 박막 성장 (c) P-type strip 패터닝
 (d) N-type 박막 성장
 (e) N-type전용 식각용액을 이용한 패터닝
 (f) metal을 이용하여 전극을 형성

Fig. 2. Schematic of thin film T.E test device.
 (a) SiO₂ deposition and opening for p-type elements.
 (b) P-type thermoelectric thin film deposite
 (c) P-type thermoelectric elements patterned on opening of SiO₂/GaAs substrate
 (d) N-type thermoelectric element deposite
 (e) N-type thermoelectric element legs are formed by selective etchant
 (f) The completed device after patterning of thin metal interconnections

3. 결과 및 고찰

3.1 열전 박막 성장

MOCVD를 이용하여 온도에 따라 성장된 박막을 현미경을 이용하여 관찰하였다. (001)면에서 4° 기울어진 GaAs 단결정 웨이퍼를 300~450 °C에서 성장된 열전박막의 표면을 그림 3에서 나타내었다.

그림 3(b)~(d)은 380 °C 이상에서의 박막은 기판의 방향에 따라 terrace-step 형태를 나타낸 것을 확인할 수 있으며 각 step은 기판의 [010]방향으로 어긋나게 지그재그형식으로 성장되었다. 이는 380 °C 이상이 될 경우 박막은 step-flow형식으로 성장됨

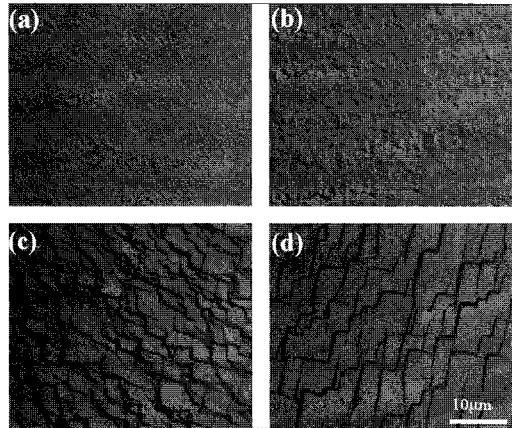


그림 3. 온도에 따라 (001)면에서 4° 기울어진 GaAs기판에 성장된 열전박막의 형상.
 (a) 300 °C (b) 380 °C (c) 400 °C (d) 450 °C

Fig. 3. Surface morphologies of Bi-Sb-Te alloy layers on <001>GaAs substrates tilted 4° toward <010>grown at (a) 300 °C, (b) 380 °C, (c) 400 °C, and (d) 450 °C.

을 알 수 있다. 또한 온도가 상승할수록 Step의 크기가 크게 성장됨을 그림 3(b)~(d)에서 확인할 수 있었다.

또한 그림 3(a)는 온도가 380 °C이하가 되었을 때 Step이 없어지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 온도가 낮아지면 기판 표면의 각각의 Step으로 이동하기 위한 원자의 확산이 너무 작은 결과 3차원의 핵생성, 섬결합 그리고 각각의 Step이 덩어리로 뭉쳐지는 박막의 성장이 이루어져서 매우 평탄한 박막을 나타내었다.

그림 4의 경우 성장온도를 400 °C로 고정시킨 후 박막의 조성을 결정하는 VI/V족 혼합비율 (R_{VI/V})을 변화 시켰을 때 나타나는 Seebeck 값을 나타낸 것이다. 성장된 박막의 조성은 반응관으로 유입되는 TESb, TMBi의 비율로 제어하였으며 EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) 로 확인하였다. 결과를 확인하였을 때 p-형인 경우 조성 x=0.2에서 230 μV/K으로 가장 큰 값을 나타내었으며 n-형인 경우 x=1일 경우 -180 μV/K의 값을 나타내었다. 이 값은 열중측 등의 방법으로 제조된 다른 연구자들의 값과 동일한 수준이다 [5,6]. 본 실험에서 측정된 열전특성 값 들은 덩어리 형태의 소재와 비교하여 다소 작은 값을 보이

고 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.

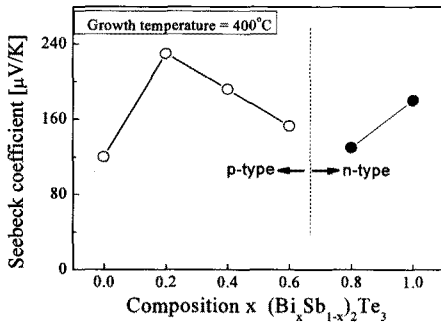


그림 4. $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ 박막의 조성에 따른 상온에서의 열전상수(Seebeck Coefficient).

Fig. 4. The Seebeck coefficient of the thermoelectric films as a function of the composition of $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ thin films.

3.2 열전 소자 특성

실험방법에서 언급한 방법으로 In-Plane방식의 P/N Junction의 박막형 열전소자를 그림 5(a)와 같이 제작하여 보았다. In-Plane 열전소자는 한쌍의 p/n 열전소재의 내부저항은 750 Ω 정도이며 전체 소자의 내부저항 값은 15 KΩ으로 계산되어진다. 본 소자의 경우 내부 저항 이외 여타의 저항성분, 즉 접촉저항, 금속패드 저항 성분은 내부 저항과 비교하여 미미한 수준 이었다.

그림 5(b)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 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 비교

하여 25 % 정도 작은 값이다. 본 측정 장치에서 온도는 구리블럭에서 측정된 것으로 실제 소자의 표면에 가해지는 온도구배는 다소 작은 값을 나타낼 수 있기 때문에 여겨진다.

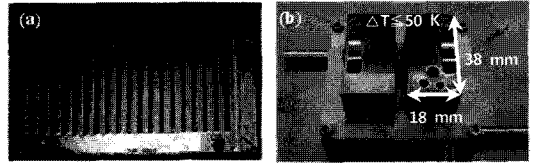


그림 5. 열전소자 및 측정치구.

(a) In-plane 열전소자 (b) 열전성능 측정을 위한 치구

Fig. 5. The images of (a) in plane and (b) the measurement set up for the output voltage.

본 소자의 전체저항은 16.5 KΩ으로 열전소재의 전기적 특성으로부터 계산된 15 KΩ 보다 다소 큰 값을 나타내었다. 즉, 1.5 KΩ의 저항 성분은 접촉 저항, 금속 패드 등에 의해 추가된 것으로 추측할 수 있다. 발전소자의 최대 출력은 부하저항이 내부 저항과 동일한 16.5 KΩ 일때라고 가정하면 45 K 온도구배에서 얻을 수 있는 최대 출력은 1.3 μW로 계산되어진다.

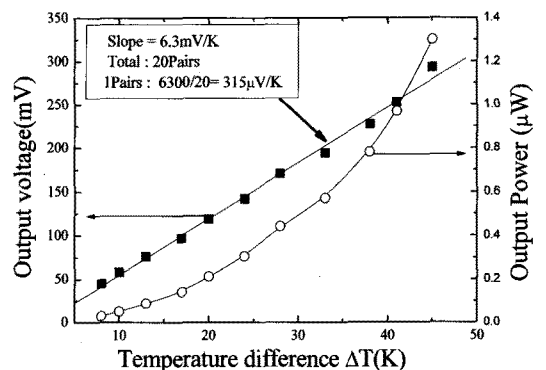


그림 6. 열전소자의 온도구배에 따른 출력 특성.

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.

4. 결 론

본 논문에서는 MOCVD를 이용하여 (001)면에서 4° 기울어진 GaAs 단결정 웨이퍼에 Bi-Sb-Te 계 열전박막과 이를 이용하여 열전 발전소자를 제조하였다. p, n-type 열전 박막의 전도성 제어를 위한 최적의 공정 조건을 구하였으며 p, n 형 열전소재의 열전상수는 각각 최대 230 $\mu\text{V}/\text{K}$, -180 $\mu\text{V}/\text{K}$ 의 값을 보였다. 열전발전소재로 하나의 기판위에 p,n 형 열전 어레이 소자를 제조하는 방법을 제시하였다. 이 방법은 포토레지스터를 사용하여 상온 근방에서 증착하는 기법으로만 제조되던 기존의 방법과는 달리 MOCVD등 높은 온도에서 제조되는 열전소재의 소자화에 적용될 수 있다. 따라서 나노구조체등 열전성능이 향상된 열전소재의 소자화를 앞당길 수 있는 방법으로 여겨진다.

참고 문헌

- [1] H. Zou, D. M. Powe, and G. Min, "Growth of p- and n-type bismuth telluride thin films by co-evaporation", J. Crystal Growth, Vol. 222, p. 82, 2001.
- [2] C. Shafai and M. J. Brett, "Optimization of Bi_2Te_3 thin films for microintegrated Peltier heat pumps", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 15, p. 2798, 1997.
- [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] 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. 123501-1, 2006.
- [5] H. Böttner, A. Schubert, K. H. Schlereth, D. Eberhard, A. Gavrikov, M. Jäggle, G. Kühner, and C. Kunzel, "New thermoelectric components using microsystem technologies", J. Nurnus, G. Plescher, J. Microelectromech. Syst., Vol. 13, p. 414, 2004.
- [6] M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, "Fabrication and characterization of bismuth telluride based alloy thin film thermo - electric generators by flash evaporation method", Sensors and Actuators A, Vol. 138, p. 329, 2007.