

진공증착에 의해 제조된 열전 박막의 제조 특성

김봉서, 정현욱, 박수동, 이희웅*

한국전기연구원

Production Characteristics of Thermoelectric Film Produced by Vacuum Evaporation

Bong-Seo Kim, Hyun-Uk Jeong, Su-Dong Park and Hee-Woong Lee*

KERI*

Abstract

열 진공 증착법(thermal vacuum evaporation)에 의해 p-형 열전박막을 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr의 범위에서 유리 기판 위에 제조하였다. 제조된 박막의 전기저항은 고진공일수록 저항이 증가하였으며, Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 상을 가지고 있었다. 박막의 조성은 기판의 위치에 따라 변화하였고, 원자 번호가 작을수록 위치의 영향이 크고, 반대로 원자번호가 큰 원소는 그 영향이 작았다. 또한 고진공에서 제조된 박막일수록 상대적으로 저진공에 비해 조성의 변화가 적게 나타났다.

Key Words : Thermoelectric, Thin film, Bi_2Te_3 , Vacuum evaporation

1. 서 론

저온에서 사용된 대표적인 열전재료로는 Bi-Te 계가 있고, 이 재료는 저온용 열전발전이나, 열전 냉각용으로 사용되고 있다. Bi-Te계 열전재료는 큰 Seebeck 계수를 가지고 있어서 성능지수가 우수하다. 현재까지는 주로 bulk 상태로 주로 사용되고 있지만, 집적회로 소자 등과 같이 그 응용범위를 확대하기 위해 박막에 대한 응용이 급격히 증가하고 있다. [1-3] 또한 열전 박막 제조 기술로서는 molecular beam epitaxy, CVD, sputtering과 같은 여러 종류의 박막 제조에 사용되는 대부분의 기술들이 적용되고 있다.[4] 이상과 같은 방법으로 박막을 제조할 경우에는 제조 공정이 복잡하고, 고가의 장비가 필수적이다.

그래서 본 연구에서는 제조 방법이 간단하고, 저렴한 진공 증착법을 이용하여 p-형의 열전 박막을 제조하였다. 진공 증착법으로 제조된 박막의 기본적인 특성을 조사하여 p-형 열전박막의 제조에 대한 가능성을 타진하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 진공 증착기는 전류를 400A까지 가변할 수 있는 DC 전원으로 Mo boat를 가열하고, 진공을 1×10^{-6} Torr까지 배기할 수 있도록 rotary vane pump와 diffusion pump를 사용하였다. 진공 증착시의 진공도는 3×10^{-4} , 3×10^{-5} , 3×10^{-6} Torr의 3 종류로 설정하여 실험을 진행하였다. 기판은 glass를 사용하였고, 기판 위에 2×1.5 mm 크기의 구멍을 가로, 세로로 5줄씩 가공된 steel cover를 부착시켜 위치에 따른 박막의 조성 변화를 조사하였다. 피증착 물질은 $1 \times 1 \times 1$ mm 크기의 열전재료를 사용하였고, 피증착 물질의 초기 조성은 30Sb-53.5Te-16.5Bi(wt%)였다. 박막의 조성은 EDS (energy dispersive X-ray spectrometer)를 사용하여 분석하였고, XRD(X-ray diffractometer)로 제조된 박막의 상을 분석하였다. 두께는 alpha step으로 5회 측정하여 평균하였다. 박막의 전기저항 측정은 4단자법으로 실험하였고, 시료의 양단에 100mA의 전류를 흘려 전압을 측정하고, 이를 통하여 저항을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 박막의 기초 특성

그림 1은 초기에 사용된 피증착 물질과 진공 증착법으로 제조된 박막의 X-선 회절 패턴을 진공도에 따라 나타내었다. 진공도에 따른 박막의 회절 패턴은 전체적으로 비슷하게 나타났고, 진공도에 따른 차이는 관찰되지 않았다. 피증착물로 사용된 bulk를 분말로 분쇄하여 제조한 시료의 패턴은 박막과 모양은 다르지만, 주피크의 위치가 일치하는 것으로 나타났다. 분석된 결과는 Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 로 확인되었다.

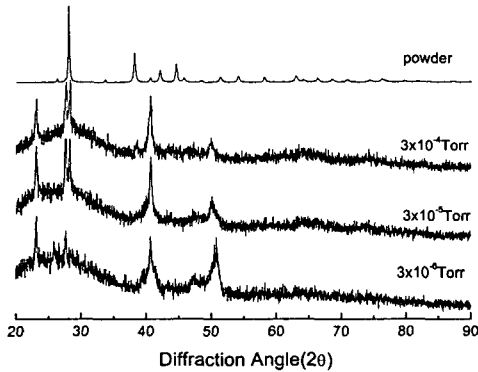


그림 1. 피증착 물질과 진공 증착시 진공도에 따른 열전박막의 X-선 회절 패턴.

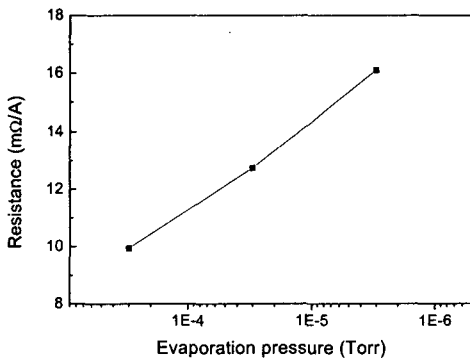


그림 2. 증착 진공도에 따른 박막의 저항 변화

제조된 박막의 전기 저항을 4단자법으로 측정된 결과를 그림 2에 나타내었다. 진공도가 증가함에

따라 박막의 단위 두께당 저항($\text{m}\Omega/\text{Å}$)은 증가하는 것으로 나타났다.

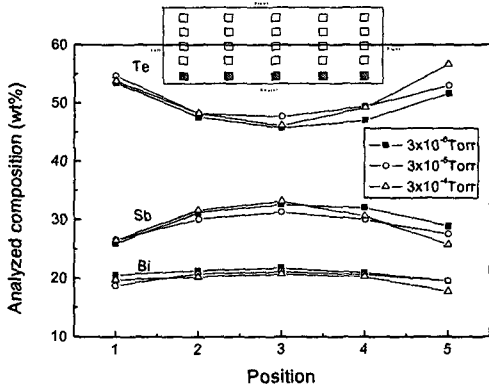
3.2 증착 위치에 따른 박막 특성

Mo 히터에서 가열되어진 $2 \times 1.5 \text{mm}$ 의 크기를 가지는 bulk 상태의 열전재료는 최적의 조건에서 진공 증착되어진다. 원재료(피증착물)가 한 성분계의 재료인 경우는 증착되는 박막의 재료의 조성도 동일하게 된다. 그러나 피증착물의 조성이 다성분계로 구성이 되는 경우에는 증착되는 박막의 조성도 차이를 나타내게 된다. 즉 피증착물의 구성 원소가 다성분계이고, 구성 원소의 원자번호 차이가 큰 경우에는 더 큰 조성의 차이를 나타내게 된다.

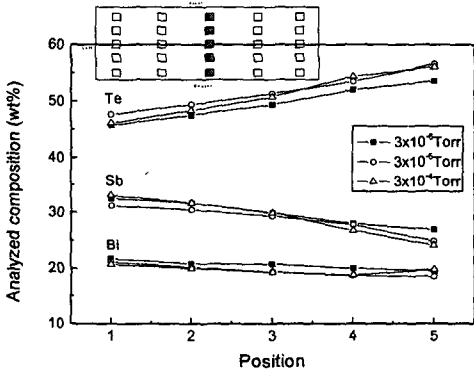
기존의 연구들은 대부분 MOCVD, MBE, sputtering 등과 같이 조성 조절이 쉬운 방법을 채택하고 있다. 그러나 본 연구와 같이 다성분계의 피증착물을 진공 증착할 경우에 있어서 야기되는 박막 조성 조절을 위해 기판에 증착되는 박막의 위치와 증착시의 진공도를 변화시키면서 박막의 조성을 분석한 결과를 나타내었다.

그림 3은 유리 기판 위에 증착된 박막의 위치에 따른 변화와 진공도를 3×10^{-4} , 3×10^{-5} , $3 \times 10^{-6} \text{Torr}$ 로 변화시키면서 제조된 박막의 EDS 분석결과이다. 먼저 Mo 히터와 기판의 거리는 7cm 로 고정하였다. 그림 3 (a)는 기판의 가로 앞줄을 순서대로 분석한 결과로서, Te는 좌측과 우측의 양단에서 조성이 높게 나타났고, 중앙부에서 낮게 나타나는 “U”자 형상을 나타내었다. 그러나 Sb는 역상의 “U” 형상을 나타내었고, Bi는 위치에 따른 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 가운데 세로줄의 조성 변화(b)는 앞에서 뒤쪽으로 갈수록, Te는 직선적으로 크게 증가하였고, Sb는 직선적으로 감소하였으며, Bi는 조성의 변화가 거의 나타나지 않았다.

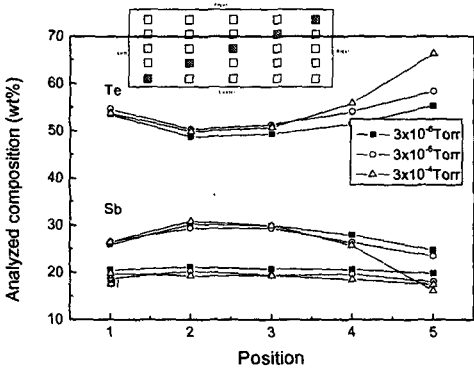
대각선줄의 조성 변화(c)는 Te의 경우, “U”자 형상을 가지고 있지만, 뒤쪽으로 갈수록 조성 증가가 크게 나타났다. Sb와 Bi는 가로 앞줄(a)과 유사한 경향을 나타내었다. 위와 같이 박막의 위치 변화에 따른 조성의 변화는 재료의 구성 원소의 원자번호에 따라 달라짐을 알 수 있다. 즉 Bi와 같이 원자번호가 크면 조성의 변화는 작지만, Te, Sb와 같이 상대적으로 원자 번호가 작은 경우에는 위치에 따른 조성의 변화가 상대적으로 크게 나타남을 알 수 있다.



(a)

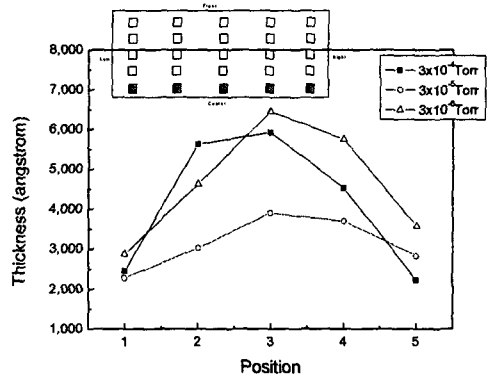


(b)

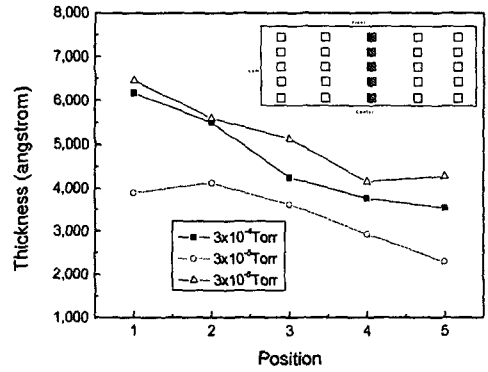


(c)

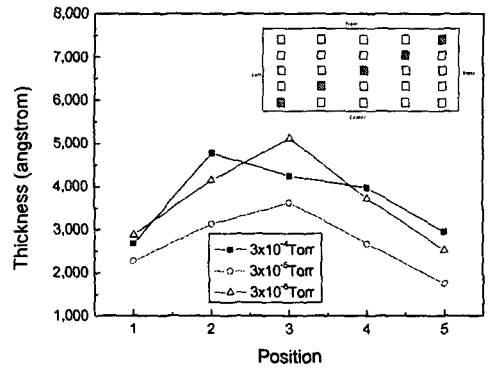
그림 4. 증착 위치에 따른 박막의 조성 분석결과
(a) 가로 앞줄, (b) 가운데 세로줄, (c) 대각선줄.



(a)



(b)



(c)

그림 5 증착 위치에 따른 박막의 두께 측정 결과
(a) 가로 앞줄, (b) 가운데 세로줄, (c) 대각선줄.

진공도에 따른 박막의 조성 변화는 Te의 경우에는 고진공으로 갈수록 상대적으로 조성이 낮게 나타났고, Sb와 Bi는 고진공으로 갈수록 상대적으로 큰 조성을 가짐을 알 수 있었다.

그림 4는 박막의 위치와 진공도에 따른 박막의 두께 분포를 나타내었다. 그림 4 (a)는 가로 앞줄에 있어서 박막의 두께를 나타낸 것으로 중앙부가 가장 높게 나타났다. 또한 중앙부 세로줄(b)의 경우에는 거리가 멀어질수록 두께가 감소하였고, 대각선 줄의 경우(c)는 중앙부가 높게 나타남을 알 수 있었다.

각각의 위치에 있어서 진공도에 따른 두께의 변화는 전체적으로 3×10^{-5} Torr에서 제조된 박막의 두께가 가장 얇게 증착됨을 알 수 있었다. 또한 가로 앞줄 (a)과 가운데 세로줄 (b)의 경우에는 3×10^{-6} Torr에서 제조된 박막의 두께가 가장 두껍게 형성됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

진공 증착법으로 p-형 열전박막을 제조하여 그 박막의 특성을 조사한 결과 다음과 같았다. 제조된 박막은 Bi_2Te_3 와 Sb_2Te_3 의 상을 가지고 있었으며, 증착진공도가 높을수록 박막의 저항은 증가하였다. 제조된 박막의 위치에 따라 박막의 조성이 변하였고, 두께 또한 위치에 따라 변함을 알 수 있었다. 초기 피증착물의 조성과 동일한 조성의 박막을 얻기 위해서는 다양한 실험 조건을 통해 일정한 박막의 조성을 얻기 위해서는 제한된 위치에서 박막을 형성시켜야 되는 것으로 조사되었다.

참고 문헌

- [1] A.F. Semizorov. Inorganic Mater. Vol. 31, No. 6, p. 675. 1995
- [2] Il-Ho Kim, Dong-Hi Lee, Proceedings of the 12th Int'l Conference on Thermoelectrics, p. 328. 1993
- [3] Yu.A. Boikov, O.S. Gribanova, V.A. Danilov, I.M. Deryagina, Proceedings of the Eighth Int'l Conference on Thermoelectric Energy Conversion, p. 18. 1989
- [4] Helin. Zou, D.M. Rowe, Gao. Min, J. Crystal Growth, "Growth of p- and n-type BiTe thin