

열전 박막의 표면형상 개선을 위한 Sapphire기판의 표면처리

권성도¹, 김광천¹, 최지환¹, 김진상^{1*)}

¹한국과학기술연구원 박막재료연구센터, 서울 130-650

Abstract : 열전박막은 유비쿼터스 센서 네트워크에서 사용될 초소형 자가발전 장치로 각광받고 있다. 본 실험에서는 상온에서 주로 사용되는 BiSbTe₃ 열전물질을 유기 금속화학 증착법(MOCVD)을 이용하여 (0001) Sapphire기판 위에 성장하였다. 일반적으로 사용되는 기판의 세척 및 에칭과정을 거쳐 성장된 BiSbTe₃ 박막의 표면형상은 부분적으로 성장되지 않으며 불규칙한 결정립을 포함하는 박막의 형상을 나타내었으나 성장 전 기판의 표면처리 통하여 성장된 박막의 표면 형상을 크게 개선시킬 수 있었다. 이는 표면처리를 통하여 기판표면에 미세 결함을 형성시켜 초기 박막성장 시 핵생성이 용이하도록 하였기 때문으로 해석되었다. 이러한 표면 처리기법은 성장된 박막의 열전 특성에 크게 영향을 끼치지 않았다. 따라서 다양하고 저가의 박막형 열전소자의 제작에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

Keywords: Morphology, Atomic Force Microscope, 열전재료, MOCVD

1. 서 론

Bi-Te계 열전물질은 상온에서 우수한 열전특성으로 많은 연구가 이루어지고 있다.[1-3] 이러한 열전물질을 이용하여 현재 상용화되어 사용되고 있는 열전소자는 벌크형으로 제조되고 있으나 점차 소형화, 박막화, 고성능화되는 방향으로 연구개발이 이루어질 것으로 여겨진다.

이러한 박막형 열전소재를 이용한 소자를 제작하기 위해서는 절연성을 가지며 열전도성이 우수한 기판위에 성장하는 공정을 개발 하여야 하며 좀 더 저렴한 가격의 기판이 요구되고 있다. 절연성을 가지는 유리기판위에 성장된 열전 박막의 경우 그 표면형상이 3차원적인 불규칙적인 결정립을 포함하고 있어 매우 불균일함이 보고되고 있다[4]. 따라서 실제 소자에의 응용을 위해서는 표면형상의 개선이 반드시 필요하게 된다. 본 연구에서는 사파이어 기판 위에 BiSbTe₃ 박막 성장 시 표면형상 개선을 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험

Thomas Swan사에서 제작한 수평 반응관식 MOCVD 장비를 이용하여 상압에서 BiSbTe₃ 박막을 성장시켰다. Bi, Sb, Te용 유기금속화합물로는 TMBi, TESb, DIPTe를 각각 사용 하였다.

기판으로는 (0001) 사파이어 웨어퍼를 사용하였다. 사파이어 기판은 유기물 제거를 위하여 TCE (trichloroethylene), 아세톤, 메탄올 순으로 세척한 후 황산, 인산 용액 (3:1=H₂SO₄ : H₃PO₄)으로 15 분간 에칭하였다. 에칭한 기판은 0.3% KOH 수용액에 담그어 표면처리를 행하였다. 세척 및 에칭 과정을 거친 기판과 표면처리를 거친 기판

을 동시에 반응관에 넣고 성장한 후 표면형상을 AFM (Dimension TM 3100) 및 광학 현미경을 이용하여 성장된 박막의 표면형상을 관찰 하였다. 또한 성장된 열전소재 양단에 온도차를 가하면서 나타나는 전압강하를 통하여 Seebeck 계수를 측정하였다.

3. 결과 및 검토

먼저 사파이어 기판과 표면처리된 사파이어 기판의 2 μm 두께로 성장된 BiSbTe₃ 박막의 성장된 표면을 현미경으로 관찰한 모습을 나타낸 그림 1에서 보듯이 통상적인 세척 및 에칭과정을 거친 기판 위에 성장된 박막의 표면형상은 매우 불균일하며 성장이 일어나지 않은 부분도 관찰되었다.

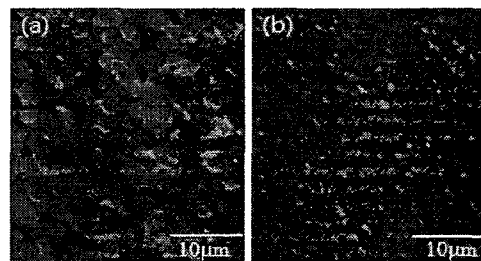


그림 1. 사파이어 기판위에 성장된 BiSbTe₃ 박막의 표면형상 (a) 에칭 후 성장된 박막 (b) 표면처리 후 성장된 박막

이상의 실험을 통하여 볼 때 기판의 표면처리가 성장된 박막의 표면형상에 크게 영향을 미쳤음을 알 수 있다. 이는 두 가지 관점에서 해석되어 질 수 있다. 우선 표면 처리 시 유입된 칼륨 이온이 박막성장이 용이 하도록 하였거나 표면처리 과정에서 이미 박막성장이 용이하도록 하는 자리가 형성되었을 가능성이 있다.

1) Corresponding author : jskim@kist.re.kr

그림 2는 표면처리를 하지 않은 기판 및 표면처리를 행한 기판을 동시에 반응관에 넣고 10초간 MOCVD 성장을 행한 후 AFM으로 관찰한 박막의 표면형상 사진이다. 그림 2에서 볼 때 기판처리를 행하지 않은 시편의 경우 초기 삼각형 형태의 결정립으로 이루어진 핵생성이 매우 불규칙적으로 일어났음을 알 수 있다. 반면에 기판처리를 한 시편의 경우 둥근 모양의 핵생성이 균일한 분포를 이루고 있음을 알 수 있다. 이는 기판의 화학적 처리가 없이 박막성장이 이루어지면 초기 3차원적인 핵생성이 무작위적으로 일어나 전체적으로 일정한 방위를 유지하지 못하고 있으며 따라서 이후 박막성장이 진행 되더라도 성장이 이루어지지 않은 부분이 나타나는 표면형상을 보인 것으로 여겨진다. 또한 초기 핵생성 밀도는 표면처리를 행한 기판에서 월등히 큼을 알 수 있으며 이는 KOH처리가 박막 성장시 핵생성이 용이한 자리를 제공하였음을 의미하고 있다. 즉, 기판의 KOH 처리를 통하여 초기 핵생성 자리를 제공한 것이 전체적으로 표면 형상을 향상 시킨 결과를 나타낸 것으로 여겨진다.



그림 2. MOCVD 법으로 10초간 성장 된 BiSbTe3 박막의 AFM 이미지 (a) 표면처리 하지 않은 기판 (b) 표면처리를 행한 기판

그림 3. (a)는 KOH 수용액에서 표면처리를 한 후 AFM으로 표면을 관찰한 사진으로 기판에 나노미터 크기의 많은 물리적 결함들이 발생함을 알 수 있다. 이는 기판을 KOH처리를 함으로서 기판에 내제된 전위 등에서 부분적으로 먼저 식각이 되었기 때문에 에치핏 (etch pit) 등이 형성되었기 때문으로 여겨진다.[6] 이러한 에치 핏 등에서의 표면에너지는 평평한 곳에서 보다는 큼으로 그림3. (b)와 같이 핵생성이 용이한 자리로 작용될 수 있다. 일반적인 박막성장 메커니즘에 따르면 평평한 기판표면보다 결함을 가진 기판표면 즉 울퉁불퉁한 표면에서 핵생성이 용이하며 이는 높은 표면 에너지를 가지고 있기 때문이다.

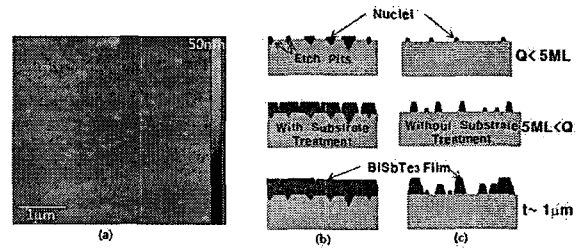


그림 3. (a) 표면처리를 행한 기판 (b) 표면처리 된 기판의 박막성장 (c) 표면처리가 되지 않은 기판의 박막성장

그림 4는 GaAs 기판 및 표면처리한 사파이어 기판을 사용하여 성장한 BiSbTe3 박막의 Seebeck 상수를 보여주고 있다. 표면처리 한 사파이어 기판 위에 형성된 박막의 열전상수는 최대 230 μV/K로 GaAs 기판 위에 성장된 것보다 오히려 큰 값을 나타내고 있다. 이 결과는 기판의 표면처리에 의해 성장된 박막의 열전 특성이 저하되지 않았음을 의미 하고 있다. 본 실험 결과는 사파이어 기판의 표면처리를 통하여 표면형상이 우수하며 양질의 열전특성을 가지는 박막을 얻을 수 있음을 의미한다. 이러한 표면처리 기법으로 성장한 박막은 박막형 열전소자 제작에 널리 활용될 것으로 여겨진다.

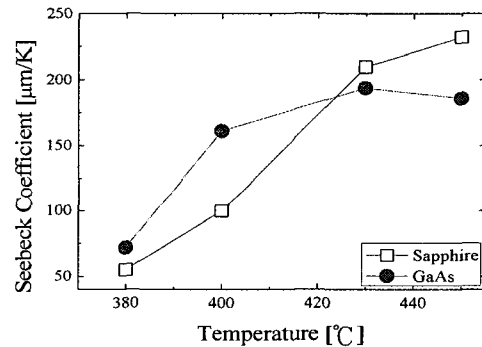


그림 4. 기판에 따른 온도별 BiSbTe3 박막의 Seebeck coefficient 비교

4. 결론

본 연구에서는 표면처리 된 사파이어 기판에 성장된 표면형상 개선 메커니즘을 규명 하였다. 표면처리가 표면형상 개선에 영향을 주는 것은 칼륨이온 자체가 아니라 사파이어 기판 표면에 형성되는 물리적인 결함에 의한 것으로 판단되었다. 동일한 표면처리방법을 유리 기판 위에 적용하였을 경우 표면형상의 개선효과를 관찰 할 수 없었다. 이는 유리 기판의 경우 비정질의 본딩 구조를 가져 표면에 사파이어 기판처럼 결함을 형성 하지 않은 결과로 해석되어 진다. 또한 열전 특성을 측정한 결과 기판 표면처리는 박막의 열전 특성에 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] H. Zou, D.M. Powe, G. Min, J. Crystal Growth 222 (2001) 82.
- [2] C. Shafai, M.J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (2001) 2798.
- [3] Yong-Chul Jung, Jeong-Hun Kim, Sang-Hee Suh, Byeong-Kwon Ju, Jin-Sang Kim, J. Crystal Growth 290 (2006) 441
- [4] A. Giani, A. Boulouz, F. Pascal-Delannoy, A. Foucaran, A. Boyer, Thin Solid Films 315 (1998) 99.
- [6] D.S. Peng, Y.C. Feng, W.X. Wang, X.F. Liu, W. Shi, H.B. Niu, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 1108.