

# 실리콘 열전소자 기술

<http://dx.doi.org/10.5757/vacmag.1.4.21>

장문규

## Silicon Thermoelectric Device Technology

Moongyu Jang

Thermoelectric devices could convert temperature gradient into electricity (Seebeck effect) and electric power into temperature gradient across the thermoelectric element (Peltier effect).  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  has been widely used as thermoelectric material for more than 40 years, due to the superior thermoelectric characteristics. However, Bi and Te materials are predicted to face supply shortage, giving strong necessity for the development of new thermoelectric materials. Based on the theoretical prediction, nanostructure are expected to give dramatic enhancement of thermoelectric characteristics by controlling phonon propagation. Thus, silicon, which had been considered as improper material for thermoelectricity, is now being considered as strong candidate material for thermoelectricity. This review will focus on the nanotechnology applied research activities in silicon as thermoelectric materials.

## 서론

열전효과는 온도차이가 존재하는 경우 전압이 발생하는 Seebeck 효과와 반대로 외부에서 전압을 가하는 경우 열전소자의 양단에 온도차이가 발생하는 Peltier 효과를 통칭하는 용어이다[1,2]. 현재 산업에서는 화장품 냉장고, 와인바, 정수기, 차량용 냉각시트 등 냉각특성을 이용하는 제품들이 주류를 이루고 있으며, 대부분  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 를 이용하고 있다.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 는 열전소자의 성능을 결정하는 Figure of Merit 인자인 ZT의 값이 0.9 ~ 1.0 사이의 값을 가진

다[3,4,5]. 이 값은 지난 약 40년 동안 열전특성을 대변하는 상한 값으로 여겨져 왔다. 하지만, 최근 들어 청정 에너지에 대한 사회적인 관심이 증가하면서, Seebeck 효과를 이용한 열발전 분야에 대한 연구가 활발히 수행되고 더 높은 ZT 값을 가지는 새로운 열전소자용 재료에 대한 관심이 집중되고 있다[3]. 여기서는 최근 들어 나노기술의 접목을 통하여 비약적인 성능 향상을 주목 받고 있는 열전소자에 대한 소개와 이 분야의 최근 연구 동향에 대하여 살펴해보도록 하겠다.

## 열전특성

열전효과는 1950년대에 들어서면서 반도체 재료의 발견과 함께 산업에 널리 적용되는 기술로 발전되어왔다.

열전효과에 대한 정량적인 특성을 논하기 위하여서는 가장 기초적인 물리양인 Seebeck 계수와 ZT에 대하여 정의하여야 한다.

Seebeck 계수는 아래와 같이 기술된다[1].

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} [\mu\text{V/K}] \quad (1)$$

여기서 Seebeck 계수  $\alpha$ 는 열전소자의 양단에 발생하는 온도차가 1 K인 경우에 유도되는 전압을 의미한다. 일반적으로 금속에서는 ~ 수  $\mu\text{V/K}$ 의 아주 작은 값을 가지며, 반도체에서는 ~ 수백  $\mu\text{V/K}$ 의 값을 가진다. 이 Seebeck



### <저자 약력>

장문규 박사는 1997년 KAIST에서 고체물리학전공으로 박사학위를 받았으며, (주)하이닉스 책임연구원과 한국전자통신연구원(ETRI) 책임연구원을 거쳐 2014년 9월부터 한림대학교 교수로 재직 중이다. 한국물리학회지 편집위원을 역임하였으며, Nano Korea, ISPSA 및 KMEMS 학회에서 committee member로 활동하고 있으며, Nanoconvergence 편집위원으로 활동하고 있다. 나노소자, 열전소자 및 바이오센서 분야에 다수의 논문과 특허가 있다. (janguyver@gmail.com)

계수의 값이 클수록 당연히 열전효과에 의하여 발생하는 기전력이 커지므로 좋은 열전재료가 된다. 따라서, 열전 소자용 재료는 반도체가 주류를 이루고 있다. 한편, 열전 소자의 분야에서는 각 물질의 열전소자의 특성을 가늠하는 지표로 ZT값을 사용한다. 온도차이가 있는 경우, 저온부의 온도가  $T_L$ 이고 고온부의 온도가  $T_H$ 이며, 열전효과를 위하여 사용되는 물질의 열 전도도가  $\kappa$ , 전기 전도도가  $\sigma$  라면 ZT는 다음과 같이 표현된다[1][5].

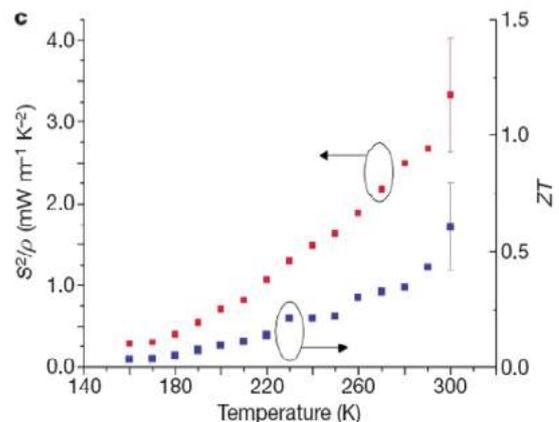
$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} \quad (2)$$

여기서 T는 고온부와 저온부의 평균 온도 즉,  $T = (T_H + T_L) / 2$  이다. 위의 수식에서 ZT는 Seebeck 계수의 제곱에 비례하는 값이므로, 높은 열전효과를 위하여서는 당연히 ZT의 값이 클수록 좋은 것임을 알 수 있다. 높은 ZT를 위하여서는 전기 전도도가 높으면서 열 전도도는 좋지 못한 물질이 이상적인 경우이다. 일반적으로 널리 사용되는 반도체 재료인 실리콘의 경우에는, 상온 영역 부근에서 열전도도가  $150 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  이며, 이로 인하여 상온에서의 ZT는 0.01에 불과하다. 한편, 널리 사용되는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 인 경우에는 ZT가 상온에서 0.9 ~ 1 부근의 값을 가진다. 실리콘이 널리 사용되는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와 비교될 만한 ZT의 값을 가지기 위하여서는 열전도도가 약 1/100배 정도 감소하여야 함을 위의 식 (2)에서 쉽게 유추하여 볼 수 있다. 이상적인 열전소재는 높은 전기 전도도와 낮은 열 전도도를 가지는 물질 즉 PEGC (Phonon-Glass/Electron-Crystal)의 특성을 가지는 물질이라 할 수 있다. 그러나, 일반적인 특성은 전기 전도도가 높은 물질은 높은 열 전도도 값을 가진다. 금속의 경우에는 전기 전도도와 열 전도도는 비례관계가 매우 높다. 절연체의 경우에는 열 전도도가 매우 낮지만 전기 전도도 역시 낮아서 적용하기가 어렵다. 반도체의 경우에는 도핑농도에 따라서 비례관계의 연관성이 결정된다. 즉, 도핑농도가 낮은 경우에는 절연체의 특성을 가지며, 매우 높은 경우에는 금속과 같은 비례관계를 가진다. 전하의 농도가 높은 금속 및 도핑이 강하게 된 반도체의 경우에는 전기 전도도와 열 전도도는 비례관계에 있다. 이는 열 전도도가 격자의 진동에 의한 영향보다 자유전하에 의한 영향이 지배적으로 높기 때문이다.

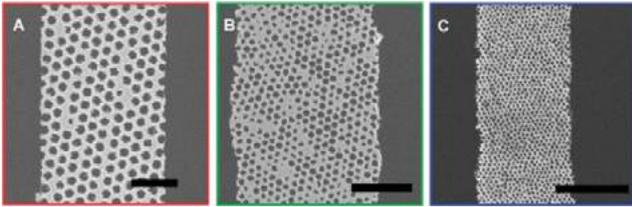
### 연구 동향

열전소자의 나노기술에 대한 본격적인 연구는 1993년 미국 MIT대학의 Dresselhaus가 열전소재를 양자점 및 초격자 구조의 저차원 나노구조로 제조함으로써 열전 성능의 향상을 이룰 수 있다는 것을 이론적으로 제시하며 시작 되었다[8,9].

M.S. Dresselhaus의 열전소자에 대한 이론연구는 나노과학기술의 발전과 더불어 많은 관련 과학자의 주목을 받게 되었다. 아래의 그림 1은 미국 Berkeley 대학의 Yang 교수 그룹에서 2008년 Nature지에 보고한 단결정 실리콘 나노선에서의 열전특성이다 [4]. 그림 1에서 나노선의 열 전도도는 bulk의 경우와 대비하여 약 1/100 정도의 수준으로 감소하였음을 알 수 있다. 또한 이 경우의 ZT는 0.5를 상회하며, power factor는  $3 \text{ mW/m} \cdot \text{K}^2$ 임을 알 수 있다. 한편, CALTECH의 Heath 교수 그룹에서도 Yang 교수 그룹과 동시에 실리콘 나노선을 이용한 열전소자의 특성을 보고하였다[5]. Heath 교수 그룹에서도 실리콘 나노선의 열 전도도는 나노선의 단면이 줄어들수록 급격히 감소하는 결과를 얻었으며, 특히 10 nm의 나노선의 경우에는 bulk 실리콘 대비 최대 1/200까지 감소시킬 수 있음을 보고하였다. ZT의 경우에는 200 K에서 20 nm의 나노선의 경우 최대 1.0에 해당하는 결과를 얻었다. 그림 1의 결과를 보면, 기존의 bulk 실리콘의 경우는 ZT가 0.01 이하의 낮은 값을 가짐으로 인하여 열전소자로서의 응용성이 없는 것으로 인식된 것에 반하여 나노선 형태의 열전소자로서는 충분히 실용성이 있는 소재임을 알 수 있다.



[Fig. 1] Thermoelectric properties of silicon nanowire

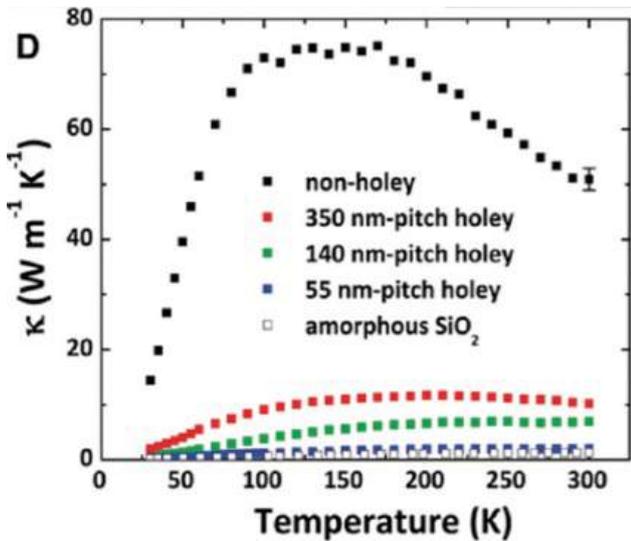


[Fig. 2] SEM images of holey silicon

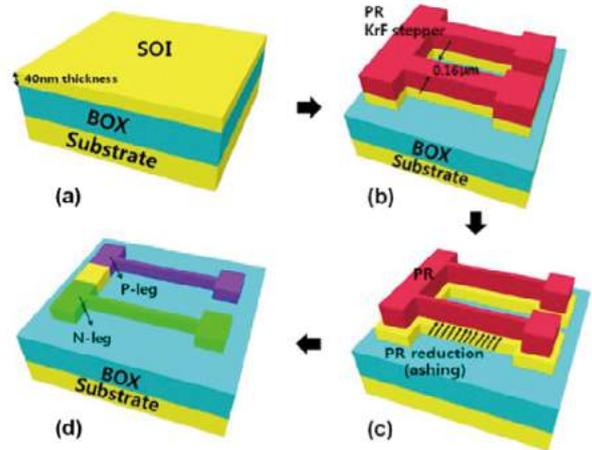
최근에 들어서는 실리콘 나노선뿐만 아니라, 2차원 실리콘 구조에 포논이 산란할 수 있는 특수한 구조를 반복적으로 만듦으로써 효과적으로 열전도도를 감소시키고, 이에 따라 우수한 ZT 특성을 보고하는 연구들도 수행되고 있다[6]. 아래의 그림 2는 두께 100 nm 실리콘 SOI(silicon on insulator) 박막에 350, 140 및 55 nm의 pitch를 가지는 다양한 hole을 형성한 holey silicon 박막의 SEM 이미지이다. 실리콘 박막에 형성된 hole의 pitch는 포논의 평균자유행로 (mean free path)에 따라서 최적화 되어야 하는 변수이다.

그림 3은 holey silicon 박막에서 측정된 열전도도를 나타내며, pitch가 55 nm인 경우 최소의 값을 가지며, 이는 amorphous SiO<sub>2</sub>와 근접한 값을 가짐을 알 수 있다. 즉, 이 경우에 포논이 충분히 산란되어 잘 진행되지 못함을 알 수 있다.

이상에서 개략적으로 살펴본 바와 같이 실리콘 나노구조를 이용한 열전소재의 특성은 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>와 비교될 정도의 높은 특성을 나타냄을 알 수 있다. 앞으로는 실리콘 나노



[Fig. 3] Thermal conductivity of holey silicon

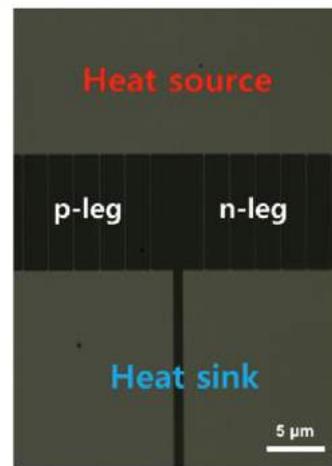


[Fig. 4] The process flow for silicon thermoelectric device using CMOS process

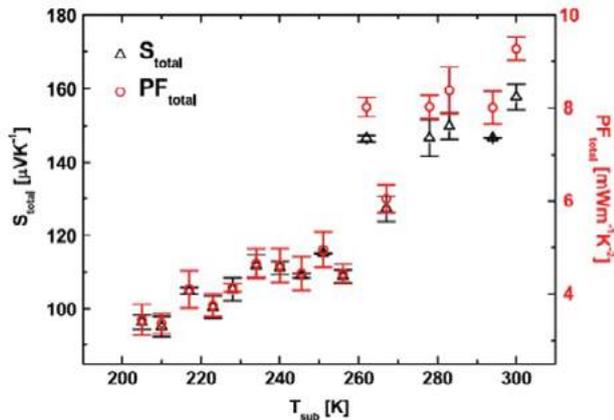
구조의 향상된 열전특성을 이용하여 모듈을 직접 제작하여 응용성을 확인하는 연구에 대한 내용을 살펴보도록 하겠다.

### 실리콘 나노선 열전 소자

그림 4는 반도체 공정을 이용하여 실리콘 나노선 열전소자를 만드는 공정에 대한 개략도이다. (a) 두께 40 nm를 가지는 SOI(silicon on insulator)를 이용하여 (b) 반도체 노광공정과 photoresistor ashing 공정을 적용하면, (c) 웨이퍼 상에서 선폭 50 nm이하의 실리콘 나노선을 매우 간단한 공정으로 대량으로 손쉽게 제작할 수 있다. (d) 이후 이온주입 공정을 통하여 n- 및 p-leg을 웨이퍼



[Fig. 5] Micro silicon thermoelectric device



[Fig. 6] Output characteristics of micro silicon thermoelectric device

상에 제작할 수 있다. CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) 공정을 이용한 실리콘 나노선 열전소자 제작 방법은 반도체 제작 공정을 그대로 활용하므로, 저비용으로 대량생산이 가능한 공정이며, 향후 응용에 있어서 매우 유리한 장점을 가지고 있다.

그림 5는 앞서 그림 4에서 설명한 공정을 이용하여 제작한 실리콘 열전소자이다. 실리콘 나노선은 50 nm의 선 폭을 가지며, n-형 및 p-형 실리콘 나노선은 각각  $5.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  및  $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  으로 도핑되어 있다.

그림 6은 CMOS 공정을 이용하여 제작된 그림 5의 단위 실리콘 열전소자의 온도별 Seebeck 계수 및 파워팩터를 나타낸다. 상온 부근에서 1 K의 온도차이에서 약 160 μV/K의 Seebeck 계수 특성을 보인다. 또한 파워팩터는 상온에서 약 9.3 mW/m · K<sup>2</sup>의 특성을 가진다. 이는 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 와 비교하여서도 손색이 없는 열전특성이다.

### 결론

이상에서, 최근 들어 나노기술의 접목으로 새로이 주목 받고 있는 열전소자의 동작 원리에 대한 간략한 소개와 실리콘을 이용한 열전소재 및 소자의 최근 연구에 대하여 살펴해보았다. 열전소자는 이미 많은 산업화가 이루어진 냉각분야뿐만 아니라, 체열, 차량의 폐열 등을 이용한 발전 분야에도 적용이 가능한 미래 지향적인 분야이다. 그러나 아직까지 나노기술을 기반으로 한 고효율의 열전소자는 기초 연구수준에서 그 가능성만 선행 연구를 통하여 입증

된 상태이다. 특히 실리콘에서는 열전특성이 거의 미미한 것으로 여겨져 왔으나, 나노 구조를 활용하면, 현재 상용화된 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>에 비교할 수 있는 열전특성을 보임에 따라서 실리콘을 이용한 열전소자 연구 분야에 급속한 발전이 예측된다. 특히, 반도체 설비 및 공정 기술이 세계적인 수준인 우리나라의 경우에는 실리콘 열전소자 연구에 대해 매우 우수한 여건을 가지고 있다고 할 수 있다. 실리콘을 기반으로 한 저비용, 고효율의 열전소자를 성공적으로 개발하게 된다면, 기존에 포화된 열전소자분야에서 기술의 원천성 확보 및 초기 시장 점유에 매우 유리한 입지를 점할 수 있으리라 예상된다.

### References

- [1] D. K. C. MacDonald, Thermoelectricity: An Introduction to the Principles (Wiley, New York, 1962).
- [2] G. Mahan, B. Sales, J. Sharp, Phys. Today, **50**, 42 (1997).
- [3] Terry M. Tritt, Harald Bottner and Lidong Chen, MRS BULLETIN, **33**, 366 (2008).
- [4] I. Gochbaum, R. Chen, Diaz Delgado, Liang, C. Garnett, Mark Najarian, Arun Majumdar, Yang, Nature, **451**, 163 (2008).
- [5] I. Boukai, Bunimovich, Tahir-Kheli, Jen-Kan Yu, A. Goddard III, R. Heath, Nature, **168**, 167 (2008).
- [6] J. Tang, G. Wnag, D.H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russel, P. Yang, Nano Letters, **10**, 4279 (2010).
- [7] Y. Hyun, Y. Park, W. Choi, J. Kim, T. Zyung, M. Jang, Nanotechnology, **23**, 405707 (2012).
- [8] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Physical Review B, **47**, 12727 (1993).
- [9] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Physical Review B, **47**, 16631 (1993).