

반응소결법으로 제조한 n형 β -SiC의 열전특성

배철훈
인천대학교 생명공학부

Thermoelectric Properties of the Reaction Sintered n-type β -SiC

Chul-Hoon Pai

Division of Bio-Engineering, Incheon National University

요약 SiC는 큰 에너지 밴드 갭을 갖고, 불순물 도핑에 의해 p형 및 n형 전도의 제어가 용이해서 고온용 전자부품 소재로 활용이 가능한 재료이다. 특히 N_2 분위기, $2000^\circ C$ 에서 β -SiC 분말로부터 제조한 다공질 n형 SiC 반도체의 경우, $800\sim 1000^\circ C$ 에서의 도전율 값이 단결정 SiC와 비교해서 비슷하거나 오히려 높은 값을 나타내었으며, 반면에 열전도율은 치밀한 SiC 세라믹스와 비교해서 1/10~1/30 정도로 낮은 값을 나타내었다. 본 연구에서는 소결온도를 낮추기 위해 n형 β -SiC에 함침 시킨 polycarbosilane (PCS)의 열분해에 의한 반응소결 공정 ($1400\sim 1600^\circ C$)으로 다공질 소결체를 제작하였다. 함침 및 소결공정 (N_2 분위기, $1600^\circ C$, 3시간)을 반복함에 따라 상대밀도는 크게 증가하지 않았지만 Seebeck 계수 및 도전율은 크게 증가하였다. 본 연구에서의 열전변환 효율을 반영하는 power factor는 고온에서 상압소결 공정으로 제작한 다공질 SiC 반도체에 비해 1/100~1/10 정도 작게 나타났지만, 미세구조 및 캐리어 밀도를 정밀하게 제어하면, 본 연구에서의 반응소결 공정으로 제작한 SiC 반도체의 열전물성은 크게 향상될 것으로 판단된다.

Abstract Silicon carbide is considered to be a potentially useful material for high-temperature electronic devices, as its large energy band gap and the p-type and/or n-type conduction can be controlled by impurity doping. Particularly, electric conductivity of porous n-type SiC semiconductors fabricated from β -SiC powder at $2000^\circ C$ in N_2 atmosphere was comparable to or even larger than the reported values of SiC single crystals in the temperature region of $800^\circ C$ to $1000^\circ C$, while thermal conductivity was kept as low as 1/10 to 1/30 of that for a dense SiC ceramics. In this work, for the purpose of decreasing sintering temperature, it was attempted to fabricate porous reaction-sintered bodies at low temperatures ($1400\sim 1600^\circ C$) by thermal decomposition of polycarbosilane (PCS) impregnated in n-type β -SiC powder. The repetition of the impregnation and sintering process (N_2 atmosphere, $1600^\circ C$, 3h) resulted in only a slight increase in the relative density but in a great improvement in the Seebeck coefficient and electrical conductivity. However the power factor which reflects the thermoelectric conversion efficiency of the present work is 1 to 2 orders of magnitude lower than that of the porous SiC semiconductors fabricated by conventional sintering at high temperature, it can be stated that thermoelectric properties of SiC semiconductors fabricated by the present reaction-sintering process could be further improved by precise control of microstructure and carrier density.

Keywords : Impregnation, Polycarbosilane, Reaction Sintering, SiC Semiconductor, Thermoelectric Properties

1. 서론

열전발전은 p형과 n형 반도체를 직렬로 접속시켜서, 한쪽을 가열 또 다른 쪽을 냉각시키면 양자의 열기전력

이 가산되어 나타나서, 부하에 연결함으로써 전류를 얻는 것으로, 이를테면 열전지가 형성되는 것이다. 실제 열전발전 응용시 p-n-p-n...의 직렬회로를 다수 조합하여서 대전력을 얻게 된다.

본 논문은 인천대학교 2016년도 교내학술연구지원사업에 의해 수행되었음.

*Corresponding Author : Chul-Hoon Pai(Incheon National Univ.)

Tel: +82-10-5236-6541 email: paichlab@inu.ac.kr

Received December 11, 2018

Revised January 28, 2019

Accepted March 8, 2019

Published March 31, 2019

열발전소자에 관한 최대출력 P_{max} , 최대변환효율 η_{max} 등에는, $Z=\alpha^2/k$ 가 포함되어 있고, Z 가 클수록 이 값들은 모두 크게 되며, 열발전소자의 성능의 우수함을 나타낸다[1]. σ 와 κ 에는 재료 형상에 대한 요소들이 포함되어 있으므로 Z 를 열발전소자의 성능지수 (Figure of Merit) 이라고 부른다. Z 의 변수 σ , α 및 κ 는 열발전소자가 저온 접합부 온도 (T_c)와 고온 접합부 온도 (T_h)의 영역에서 동작하고 있을 때의 도전율, 평균 열전능 (average Seebeck coefficient) 및 열전도도이므로, Z 도 이 온도영역에서의 평균값이다. 따라서 열기관에서 공통적으로 발견되는 현상으로 열발전소자의 최대변환효율을 향상시키기 위해서는 접합부 온도차 ΔT_j 를 크게 하여야 한다. Wiedemann-Franz-Lorenz 법칙에 의하면 금속의 경우 열전도율과 도전율의 비가 일정하므로 높은 성능지수를 얻는 것은 불가능하다[2]. 반면 반도체의 경우 도전율에 비해 열전도율이 상대적으로 높아지게 되므로 증원소화합물, 격자의 고용효과 및 비정질화에 의한 무질서도를 부여할 필요가 있다. 이론적으로 보면 이 세 가지 변수는 캐리어농도에 따른 함수이므로 성능지수의 최대값은 반도체 물질에서 나타나게 된다. 따라서 재료공학측면에서는 Seebeck계수와 도전율이 큰 재료를 선택하여 미세구조 및 결정구조제어에 의해 열전도율을 낮추고자하는 방법이 이용되고 있다.

일반적으로 열전변환재료들은 성능지수의 최대값이 지시하는 온도에 따라, 저온용 (실온~100℃), 중온용 (200~600℃), 고온용(700℃ 이상) 등의 3가지로 분류할 수 있다[3-4]. Bi_2Te_3 , PbTe 등과 이들의 고용체 화합물 반도체들이 열전냉각재료 및 발전재료로 상업적으로 적용되고 있으나 위 재료들은 1000℃ 이상의 고온에서 쉽게 산화되고 분해되며 또는 용해되는 등 고온에서 적용이 부적합한 단점이 있다.

이에 반해 본 연구에서의 출발원료인 SiC 세라믹 반도체는 높은 내열성 및 내부식성을 갖고 있기 때문에 고온용 열전에너지 변환재료로서 효과적인 이용이 가능하다. β -SiC 분말로 제조한 다공질 n형 SiC의 경우, 발표된 도전율 값이 단결정과 비교해서 비슷하거나 오히려 높은 값을 나타내었으며, 열전도율도 구조재료로 시판되고 있는 치밀한 SiC 세라믹스와 비교시 1/30~1/10 정도로 낮은 값을 나타내었다[5]. 그러나 SiC 열전반도체 소자를 제작하기 위해서는 2000℃ 정도의 고온 분위기가 필요하다는 제한도 있다.

SiC 열전반도체의 열전도율을 저감시키는 방안으로 기상합성법으로 제조한 중공상 (hollow phase) SiC 분말에 polycarbosilane (이하 PCS)를 첨가해서 반응소결로 제작한 다공질 SiC 반도체의 열전특성에 관한 보고가 있지만[6], 합성 효율이 낮은 기상합성이라는 제조 환경적 제한이 있기 때문에, 본 연구에서는 1750℃, N_2 분위기에서 3시간 열처리한 n형 β -SiC 분말에 PCS를 첨가해서 1400~1600℃에서 반응소결로 제작한 SiC 소결체의 열전물성을 측정하고, 이전에 보고된 상압소결법으로 제작한 n형 β -SiC 소결체의 물성과 비교 분석 및 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료 준비 및 분석

β -SiC (Central Glass Co., 평균입경 0.4 μm) 분말을 N_2 분위기, 1750℃에서 3시간 열처리한 n형 β -SiC 분말에 PCS (Nippon Carbon Co.)를 여러 가지 중량비 (1:1~10:1)로 첨가 혼합하였다. 이때 용매로 PCS의 용해도가 사염화탄소 및 벤젠 보다 큰 n-헥산 (비등점 78.74℃)을 사용해서 열교반기에서 혼합하였다. 건조시킨 혼합물 가법계 분쇄 후 정수압 성형 (성형압력 30 kgf/cm^2) 하였다. 성형체를 N_2 분위기, 1600℃에서 소결시킨 후 막대형으로 절단 가공해서 열전물성 측정용 시료를 제작하였다. 제작한 각종 시편의 상대밀도를 측정하였고, TG-DTA로 열분석을, X선 회절분석 (XRD)으로 상분석을, 주사현미경 (SEM)으로 미세조직 관찰을 행하였다.

2.2 열전변환 물성측정

열전변환물성을 측정하기 위해서 막대형 소결시료에 다이아몬드 절단기로 4개의 홈을 만들고, 2개의 Pt-Pt·13%Rh 열전대의 끝 부분을 각각 시편의 양끝에 만든 구멍에 넣고, 홈을 감고 있는 백금선과 백금페이스트로 고정시켰다. Ar 분위기, 550~1050℃에서 동일한 시편에 대하여 도전율과 Seebeck 계수를 측정하였다.

도전율은 직류 4단자법으로 측정하였다. 두 열전대 중의 백금선을 통하여 일정한 전류를 공급하고, 안쪽의 백금선을 사용하여 기전력을 측정하였다. 오믹성의 확인을 위하여, 전류의 방향을 정방향과 역방향으로 변화시켜 얻은 기전력의 평균치로부터 도전율을 산출하였다.

열기전력을 측정하기 위하여 시편의 한쪽 끝 부근에 설치한 알루미늄 보호관 속에 냉각 공기를 흘려 시편 내에 온도구배를 발생시켰다. 양 끝 사이의 온도차는 공기량을 변화시켜 2~10K가 되도록 조절하였다. 온도차 (ΔT)와 열기전력 (ΔV)의 관계가 모든 경우에서도 직선적이었으며, 직선의 기울기 ($\Delta V/\Delta T$)로부터 Seebeck 계수를 구하였다. Fig. 1에 측정에 사용된 장치의 모식도를 나타내었다.

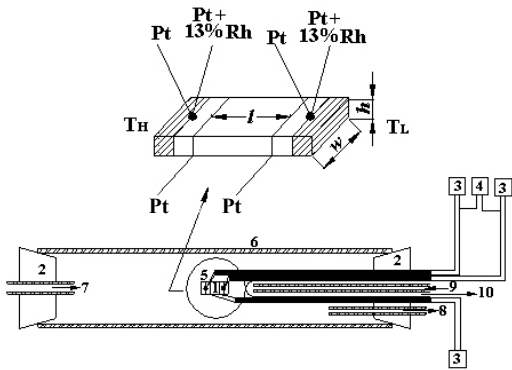


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for electrical conductivity and the Seebeck coefficient measurements.

1.Specimen, 2.Silicon rubber, 3.Voltmeter, 4.DC current source, 5.Thermocouple, 6.Alumina tube, 7.Gas inlet, 8.Gas outlet, 9.Air inlet, and 10.Air outlet.

3. 결과 및 고찰

3.1 PCS의 열분해

PCS를 N_2 분위기, 1200~1600 $^{\circ}C$ 에서 열분해 시킨 시료의 XRD 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 1200 $^{\circ}C$ 에서 열분해 시킨 시료의 경우, β -SiC의 XRD 상대강도 100인 (111)면의 회절선 ($2\theta = 35.6^{\circ}$)의 폭이 넓은 것으로부터 β -SiC로의 결정화가 시작되고 있음을 알 수 있고, β -SiC 외에 Si, C, H 및 O로 구성된 비정질 물질도 소량 공존하는 것으로 판단되며, PCS의 TG-DTA 분석으로부터 1100~1200 $^{\circ}C$ 에서 탈수소반응에 의해 유기물로부터 무기물로 전환됨을 확인할 수 있었다. 또한 열분해 온도가 높아질수록 β -SiC 회절선이 조금씩 예리해지며 강도가 증가하는 것으로부터 열분해에 의해 생성된 β -SiC의 결정성이 높아지는 것을 알 수 있다.

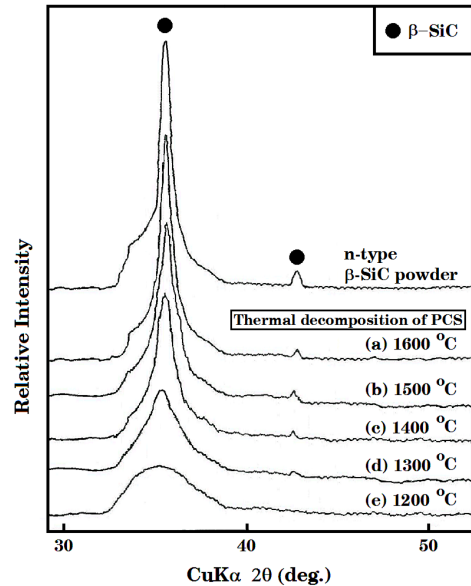


Fig. 2. XRD patterns of n-type β -SiC powder and products obtained by pyrolyzing PCS at various temperatures for 3h under N_2 .

3.2 반응소결

n형 β -SiC 분말에 PCS를 1:1, 3:1, 5:1 및 10:1 중량 비로 혼합한 분말의 정수압 성형체를 반응소결과 동시에 질소소결에 의해 열분해 β -SiC 및 n형 β -SiC의 캐리어 농도 증가 효과를 위해서 N_2 분위기, 1400~1600 $^{\circ}C$ 에서 소결시켰다. 각각의 소결체를 열전물성 측정용 막대시료로 절단하는 과정에서 1400 $^{\circ}C$ 와 1500 $^{\circ}C$ 소결시편은 기계적 강도 부족으로 측정용 시편으로는 부적합하였다. 또한 n형 β -SiC 분말과 PCS의 혼합비도 기계적 강도에 상당한 영향을 미쳐서, 그중 상대적으로 가장 강한 기계적 강도를 나타낸 혼합비 5:1의 시편 (시편 S)을 열전물성 측정용으로 선택하였다. 그러나 주사현미경으로 시편 S의 연마 표면을 관찰한 결과 (Fig. 3(a)), 상당히 큰 균열들이 존재하였다. 이러한 균열은 PCS의 열분해시 발생한 기체상들의 배기에 의해 생성된 것으로 판단된다. 시편 S의 균열 주위를 확대 관찰한 결과를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 따라서 생성된 균열을 제거하기 위해서 시편 S를 n-헥산으로 용해시킨 PCS에 함침처리한 후, 앞서 설명한 조건과 동일하게 N_2 분위기, 1600 $^{\circ}C$ 에서 재소결시켰다 (시편 S1). 이 과정을 2회 반복 실시하여 시편 S2를 제작하였다. 함침처리에 의해 상대밀도가 S 40.3%, S1 44.2%, S2 49.5%로 점차 증가하는 경향을 나타내었다.

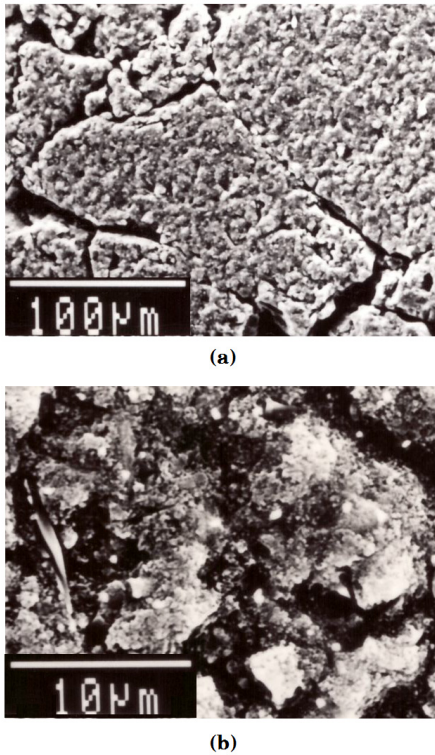


Fig. 3. SEM micrographs of the polished surface of specimen S. (a) low-magnification, (b) high-magnification

3.3 열전변환물성

Fig. 4에 Seebeck 계수의 온도의존성을 나타내었다. Seebeck 계수가 음의 값을 나타내는 것으로부터 n형을 확인 할 수 있으며, 함침 및 소결공정의 반복 시행에 의해 절대값이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 온도구배에서 전자확산에 의해 기전력이 발생한다는 반도체 이론만으로는 설명할 수가 없고, 이전 보고에서 설명한 바와 같이, phonon-drag 효과 (입계, 적층결함면, 전위 등의 경계에서 산란되는 포논에 의한 캐리어의 드래그현상)으로 설명될 수 있다[7]. 즉 함침 후 재소결 과정에서 입자 및 결정 성장과 함께 적층결함밀도가 감소하여[8], 포논의 평균자유행정의 증가에 의해 Seebeck 계수가 증가한 것으로 판단된다. 주사현미경으로 시편 S1과 S2의 파단면을 관찰한 결과 (Fig. 5), 반복 재소결 공정에 의해 S2의 입자크기가 S1 보다 다소 성장한 것을 볼 수 있다. 이전 보고된 n형 SiC의 Seebeck 계수값 (Fig. 4에서 실선으로 나타낸 N₂ 분위기, 2000℃에서 3시간 열처리한 시편의 Seebeck 계수의 온도의존성[5])과 비교하면, 본

연구에서의 Seebeck 계수값이 작은 것을 알 수 있다. 이는 낮은 열처리 온도에 의한 입자 및 결정 성장의 부족에 기인하는 것으로 판단된다.

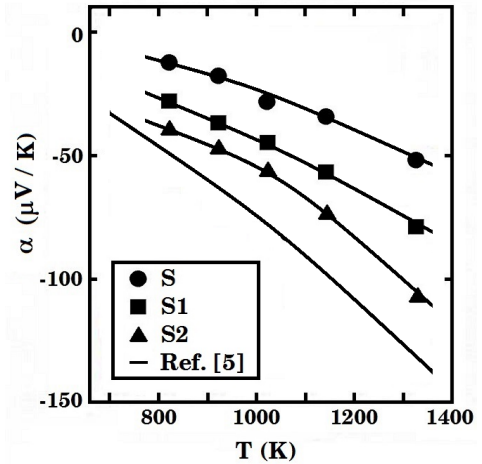


Fig. 4. Temperature dependence of the Seebeck coefficient.

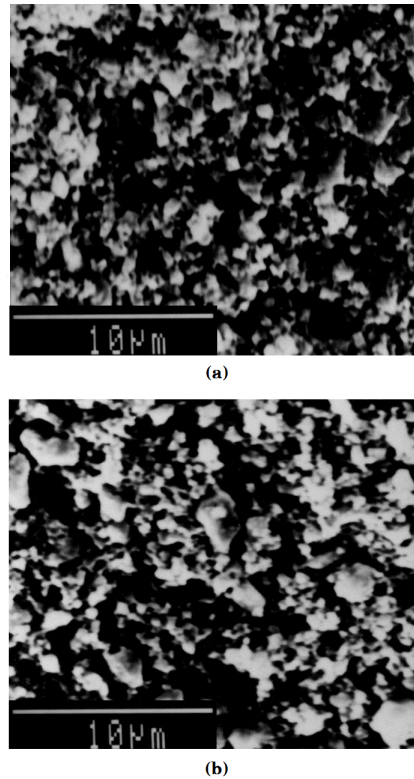


Fig. 5. SEM micrographs of the fracture surface of specimens. (a) specimen S1, (b) specimen S2

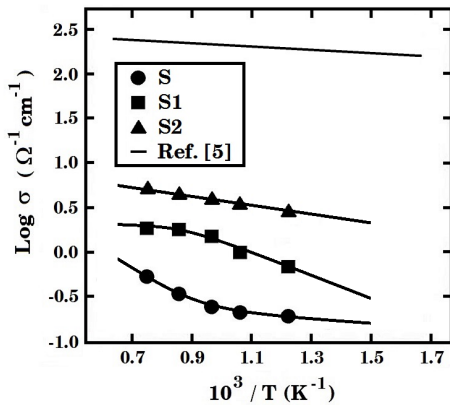


Fig. 6. Temperature dependence of electrical conductivity.

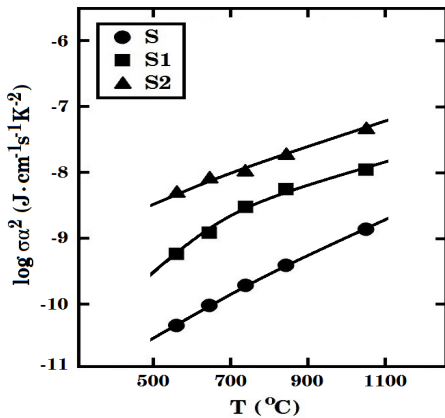


Fig. 7. Temperature dependence of the power factor.

Fig. 6에 도전율의 온도의존성을 나타내었다. 모든 시편에서 온도 상승과 함께 도전율이 증가하는 전형적인 반도체적 성질을 나타내었고, 함침 및 소결공정의 반복 시행에 의해 도전율이 증가하였다. 이는 상대밀도 증가에 따른 기공률 감소의 영향과 N_2 분위기에서의 재소결 과정에서 질소 고용에 따른 캐리어 농도의 증가와 미세 구조의 영향에 의한 것으로 판단된다. 이전 보고된 n형 SiC의 도전율 (Fig. 6에서 실선으로 나타낸 N_2 분위기, 2000°C에서 3시간 열처리한 시편의 도전율의 온도의존성[5])과 비교하면, 본 연구에서의 도전율이 작은 것을 알 수 있다. 이는 낮은 열처리 온도에 의한 질소고용량과 상대밀도 감소에 의한 입자간 연결 상태의 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

다결정 반도체의 전기전도기구는 다결정 실리콘 [9-13]에 대해서 많은 보고가 있는데, 주로 계면의 양측

에 Schottky 장벽이 존재하는 에너지밴드 모델로 검토되고 있다. 즉, 입계에 전하가 축적되기 때문에 입계 양측에 공간전하층이 형성되고, 그 공간전하층에 의해 Schottky 장벽이 형성된다고 고찰하고 있다. 따라서 본 연구에서의 SiC 소결체에 흐르는 전류는 크게 나누어서 입계를 통해서 흐르는 전류와 입내를 가로질러 흐르는 전류를 생각할 수 있다. 반응소결 과정에서 PCS의 불균일적 분포 및 불완전한 분해에 의해 정비성 β -SiC 외에 Si-rich 및 C-rich 등의 부정비성 β -SiC, 질소고용 Si, C 등이 입계에 존재할 것으로 생각되며, 이러한 상들이 입계에 국제준위를 형성하고, 한편 입내에는 격자결함[8] 및 고농도의 질소 불순물이 존재하게 되어 밴드갭내에 고농도의 국제준위가 존재할 것으로 판단된다. 따라서 입계상의 불순물농도도 도전율에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Seebeck 계수와 도전율로부터 계산한 power factor 값 (α^2)을 Fig. 7에 나타내었다. 함침 및 소결공정의 반복에 의해 power factor의 증가를 확인할 수 있다. 본 연구에서의 Seebeck 계수와 도전율이 고온 상압소결 시편과 비교해서 전반적으로 낮게 나타났지만, 출발시료인 n형 β -SiC 분말의 캐리어농도 증진 및 미세화, PCS와의 혼합분말의 정수압 성형시 압력 증진 등을 통해 열전변환 물성을 개선할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 고온용 열전반도체로서 기대되는 n형 SiC 반도체의 제작온도를 2000°C 고온에서 보다 저온으로 낮추기 위해서, n형 β -SiC 분말에 PCS를 첨가해서 N_2 분위기, 1600°C에서 반응소결법으로 제작하고, 소결체의 열전특성에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) PCS의 N_2 분위기에서의 열분해는 1200°C 부근부터 탈수소반응에 의해 유기물로부터 무기물로 전환되었고, 열분해 온도 상승과 함께 생성된 β -SiC의 결정성이 향상되었다.
- (2) 반응소결체에는 PCS의 열분해시 발생한 기체상들의 배기에 의해 큰 균열이 생성되었으나 함침을 통해 효과적인 제거가 가능하였다.
- (3) 함침 및 재소결 공정을 반복할수록 입자 및 결정

성장에 의해 Seebeck 계수가 증가하였고, 질소고 용 증가에 의해 도전율이 향상되었다.

References

- [1] Y. Suga(Ed.), *Thermoelectric Semiconductors*, p. 295-355, MakiShyoten, 1966.
- [2] D. M. Rowe and C. M. Bjandari, *Modern Thermoelectrics*, p. 35-48, Holt, Rinehart and Winston Ltd., 1983.
- [3] I. B. Cadoff and E. Miller, *Thermoelectric Materials and Devices*, p. 178-183, Chapman and Hall Ltd., 1960.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1063/1.3057558>
- [4] K. Uemura and I. Nishida, *Thermoelectric Semiconductors and Their Applications*, p. 1-11, Nikkan Kogyo Shinbun, 1988.
- [5] K. Koumoto, C. H. Pai, S. Takeda, and H. Yanagida, "Microstructure-controlled Porous SiC Ceramics for High-temperature Thermoelectric Energy Conversion", *Proc. of the 8th Inter. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion* (Nancy), pp. 107-112, 1989.
- [6] C. H. Pai, Y. Sasaki, K. Koumoto, and H. Yanagida, "Reaction Sintering of Polycarbosilane-Impregnated Compact of Silicon Carbide Hollow Particles and the Resultant Thermoelectric Properties", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[11], pp. 2922-2924, 1991.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06864.x>
- [7] J. E. Parrott, "Some Contributions to the Theory of Electrical Conductivity, Thermal Conductivity, and Thermoelectric Power in Semiconductors", *Proc. Phys. Soc.*, pp. 590-607, 1957.
- [8] W. S. SEO, C. H. Pai, K. Koumoto, and H. Yanagida, "Microstructure Development and Stacking Fault Annihilation in β -SiC Powder Compact", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99[6], pp. 443-447, 1991.
DOI: <https://dx.doi.org/10.2109/jcersj.99.443>
- [9] J. Y. W. Seto, "The Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films," *J. Appl. Phys.*, 46[12], pp. 5247-5254, 1975.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1063/1.321593>
- [10] C. H. Seager and T. G. Castner, "Zero-bias Resistance of Grain Boundaries in Neutron-transmutation-doped Polycrystalline," *J. Appl. Phys.*, 49[7], pp. 3879-3889, 1978.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1063/1.325394>
- [11] M. L. Tarng, "Carrier Transport in Oxygen-rich Polycrystalline Silicon Films," *J. Appl. Phys.*, 49[7], pp. 4069-4076, 1978.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1063/1.325367>
- [12] G. Baccarani, B. Ricco, and G. Spadini, "Transport Properties of Polycrystalline Silicon Films," *J. Appl. Phys.*, 49[11], pp. 5565-5570, 1978.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1063/1.324477>
- [13] J. Y. M. Lee and I. C. Cheng, "Electrical Properties of Lightly Doped Polycrystalline Silicon," *J. Appl. Phys.*, 53[1], pp. 490-495, 1980.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1063/1.329952>

배 철훈(Chul-Hoon Pai)

[정회원]



- 1986년 2월 : 연세대학교 대학원 세라믹공학과 (공학석사)
- 1990년 3월 : 동경대학교 대학원 응용화학과 (공학박사)
- 1992년 3월 ~ 1994년 9월 : 생산 기술연구원 조교수
- 1994년 9월 ~ 현재 : 인천대학교 나노바이오공학과 교수

<관심분야>

전자세라믹재료, 에너지변환재료, 센서재료