마이크로 열전 냉각소자의 공정과 물성측정 및 해석

한승우, 김동호, 이공훈, 김정엽, 김욱중, 이학주 | 한국기계연구원

1.서 론

열전에너지 변환은 열을 전력으로 직접 변환시키거나, 이와는 역으로 직류의 통전에 의해 냉각 혹은 가열하는 고체상태의 에너지 변환이다. 따라서 에너지 변환부에는 기존의 화력발전이나 냉, 난방기와 같은 기계적 구동요소 가 없으므로 소음, 진동이 없는 발전 혹은 냉각, 가열이 가능하다^[11]. 지금까지 열전 소자를 적용한 제품으로는 자동 차 실내의 보조원을 이용하는 냉각 피닉스상자, 화장품 냉장고, 체온을 이용한 전기발전으로 구동되는 손목시계, 우주 왕복기나 심해탐사기의 전력공급을 위해 일부 적용되고 있다^[2-4]. 마이크로프로세서를 비롯한 고집적회로의 처리속도가 비약적으로 향상되고 선폭과 같은 특성치(feature scale)가 감소함에 따라 첨단전자제품의 발열량이 커지고 이를 효율적으로 제거하는 기술이 요구되고 있다. 그러나 기존의 벌크제조기법으로 만들어지는 열전 냉각 소자는 고집적회로에 적용하기 어려우며, 열전냉각효율이 떨어지는 문제점을 가짐에 따라 열전냉각소자의 박막 화에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

본 연구에서는 열전 박막을 이용한 마이크로 열전 냉각소자(device)를 개발하기 위하여 필요한 공정기술, 물성 측정 기술, 해석기술을 개발하였다. 이 기술들은 열전냉각 소자를 설계하고, 성능을 예측하는데 필요로 하며, 나아 가 열전 냉각소자의 신뢰성을 평가하는 기반이 된다.

2.공 정

2.1 열전 박막 공정

열전소자에 사용되는 재료로는 열전도도가 낮고 전기전도도가 높은 반도체 재료가 주로 사용되는데, Bi2Te3는 비교적 좁은 밴드갭(약 0.2 eV)을 지닌 측상 구조의 물질로 상온에서 가장 우수한 열전 특성을 지닌 재료로 알려 져 있다^[5].

증착원으로 2인치 크기의 순도 99.999% Bi 타겟과 Te 타겟을 사용하고 고순도 아르곤 가스를 방전기체로 사용 하였다. 기판으로는 열적 전기적 차단을 위하여 300 nm두께의 산화막을 표면에 성장시킨 실리콘(100) 웨이퍼를 사용하였다. 증착 시 기판과 타겟 간의 거리는 50 mm로 유지하고, 균일한 증착을 위해 기판을 약 100 rpm의 속도 로 회전시켰다. 증착 쳄버의 기본 진공도(base pressure)는 1.5×10^{-6} torr 이하로 유지하고, 증착 시 작업 진공도 (working pressure)는 0.6×10^{-3} torr 로 유지하며, 진공도의 측정은 Ion gauge(IG)와 Baratron gauge(MKS, range: 0.1 torr)를 이용하였다. Bi2Te3의 조성을 지닌 박막을 제조하기 위하여, Bi 타겟의 RF 파워를 20 W로 고정 한 상태에서 Te 타겟의 RF 파워를 바꿔가면서 시편을 제조하고 그 조성을 EDS분석을 통해 측정하였다. 그림 1에 나타낸 바와 같이 상온에서 증착한 시편은 Te의 파워가 약 43 W일 때 원하는 조성비(Bi:Te=2:3)를 지니는 것으 로 확인되었다.



그림 1. Te의 RF power에 대한 Te의 농도

2.2. 열전 냉각 소자 공정

마이크로 열전 냉각 소자은 그림 2와 같이 MEMS기술을 이용하여 제작한다. 공정은 크게 방열부(Hot Connector), P-type 소자, N-type 소자, 냉각부(Cold Connector)의 4가지로 구분된다. 그림 2는 미시간대학⁽⁶⁾ 에서 진행된 공정을 참고하여 설계된 각 공정을 보여준다. 전체 공정은 14가지로 구성되며, 마스크는 5가지가 필 요하게 된다. 방열부 공정에서는 절연을 위하여 Si 웨이퍼위에 산화 공정에 의해 SiO₂ 을 형성시킨다. P와 N-type 공정에서는 열전 재료(Bi-Te, Sb-Te)의 etchant가 없기에 lift-off공정을 이용하여 엣칭을 수행한다. 전체 공정 은 다음과 같은 14가지 절차로 구성된다.

1) 산화에 의해 SiO₂ 층 형성

- 2) Spin coating에 의해 PR 층 형성 및 Photo lithography에 의해 선택한 PR 제거
- 3) Evaporation 또는 Sputtering에 의해 Au, Pt 층 증착
- 4) Lift-off에 의해 PR 제거, hot connector 완성
- 5) Spin coating에 의해 PR 층 형성 및 Photo lithography에 의해 PR 제거
- 6) Evaporation 또는 Sputtering에 의해 P-type 층 증착
- 7) Etching에 의해 PR 제거
- 8) Spin coating에 의해 PR 층 형성 및 Photo lithography에 의해 PR 제거
- 9) Evaporation 또는 Sputtering에 의해 N-type 층 증착

특 집 : 나노 / 마이크로 시스템의 신뢰성 평가

- 10) Etching에 의해 PR 제거, P-type N-type 완성
- 11) Spin coating에 의해 PR 층 형성 및 Photo lithography에 의해 PR 제거
- 12) Sputtering에 의해 Au 층 증착 후 Spin coating에 의해 PR 층 형성 및 Photo lithography에 의해 선택한 PR 제거
- 13) Evaporation 또는 Sputtering 의해 Au 층 증착
- 14) Lift-off에 의해 PR 제거, cold connector 완성



그림 2. 마이크로 열전 냉각소자의 공정

3. 열전 박막의 물성 평가

3.1 표면 및 결정구조 특성

상온에서 결정된 값으로 타겟 파워(Bi 20W; Te 43W)를 고정하고 여러 가지 기판온도에서 약 10분간 증착한 시편(두께 ~ 400nm)의 특성을 조사하였다. 박막의 표면형상을 관찰하기 위하여 전계방출 주사전자현미경 (FESEM, JEOL, JSM-6700F)을 이용하고, 박막의 구조분석을 위해 X선 회절 분석기(X' pert PRO APD)를 이용 하였다.

전자현미경으로 관찰한 박막의 표면형상을 그림 3에 나타냈다. 기판의 가열 없이 상온에서 증착한 시편은 표면 이 매우 평탄하며 결정성이 없는 비정질(amorphous) 상으로 박막이 형성되며, 기판을 가열하여 증착온도를 상승 시키면 다결정 박막이 형성되는 것을 볼 수 있다. 기판온도를 165℃로 유지하여 증착을 수행한 박막 시편의 표면 을 보면, 약 100~200 nm 크기의 그레인이 관찰된다. 증착온도를 상승시킬수록 표면에 도달한 atom들의 확산과 작은 그레인들의 이동이 용이해져서 그레인의 합체(coalescence)와 결정성의 향상이 나타난다. 260℃ 증착시편 의 SEM 사진을 보면 그레인 경계(grain boundary)와 결정립(crystallite) 사이의 공극(void)이 뚜렷이 확인된다. 증착온도를 보다 더 상승시켜 290℃이상이 되면 육방정계(hexagonal) 구조를 지닌 1µm이상의 결정립이 박막 표

박막의 결정구조와 결정성을 확인하기 위해 수행한 X선 회절 분석 결과를 그림 4에 나타내었다. Bi₂Te₃의 ASTM 분말회절 패턴^[7]과 비교해보면, 260℃이하에서 증착한 시편은 rhombohedral 구조를 가진 Bi₂Te₃ 결정으 로 이루어져 있고 (015)결정면 방향으로 주로 배향되어 있음을 확인할 수 있다. 그러나 290℃이상에서 증착한 시

면에 존재한다.





(d) 260°C

MM 9日 50W X0000 100mm WD 80m (e) 290℃ 그림 3. Bi2Te3 박막의 FESEM 사진



(a) RT

(b) 165℃

(c) 225℃



편의 회절 패턴을 보면 피크의 위치와 강도가 많은 차이를 나타낸다. Bi₂Te₃의 자료와 BiTe의 ASTM 자료[®]를 비 교해보면, 비록 주된 특성 피크의 위치가 약 20 ≃ 27.5° 겹치지만 몇 군데 회절각(18°,38°,45°부근)에서 차이가 있음을 알 수 있다. 이와 같은 비교를 통해, 290℃이상의 고온에서 성장된 다결정 박막시편은 hexagonal 구조의 BiTe결정이 많이 포함되어 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

3.2 전기 및 열전 물성

박막의 캐리어 농도 및 이동도, 전기저항은 van der Pauw법을 이용한 홀 계수 측정법을 통해 얻었다. 박막의 열 전 특성은 온도구배방법(temperature gradient method)을 이용한 Seebeck계수를 측정하여 평가하였다.

증착온도에 따라 박막의 구조적 특성이 변하고, 그에 따라 전기적 특성 또한 변하게 된다. 홀 계수 측정법을 이 용하여 얻어진 Bi−Te 박막의 캐리어 농도, 이동도, 전기저항을 그림 5에 나타냈다. 기판온도가 증가할수록, 다결 정 박막내의 결함(defect)이 감소하기 때문에 캐리어 농도는 줄어드는 반면, 그레인의 성장에 따라 전하의 이동도 는 증가한다. 225℃에서 증착된 박막이 최대의 이동도 값(45cm²/V·s)을 지닌 것으로 확인되었다. 캐리어 농도 는 같은 온도에서 최소값(1.3×10²⁰ /cm³)을 가졌으며, 보다 높은 증착온도에서는 캐리어 농도가 다시 증가하고 이동도가 감소하였다. 290℃에서 보이는 캐리어 농도의 급격한 증가는 Te함량의 부족으로 발생하는 point defect 때문으로 판단되며 이에 따라 이동도의 감소가 나타난다. 증착온도에 증가할수록 박막의 전기저항은 점차 감소하 는데, 290℃이상에서 매우 낮은 전기저항을 보였다. 열전 효과에 대한 성능지수는 Z=S²σ /κ (여기서, S는 Seebeck계수, σ 와 κ 는 전기전도도와 열전도도를 나타낸다)로 표현되는데, 전기저항이 작을수록 열전 에너지변 환 효율 측면에서 유리하다.



그림 5. Bi2Te3 박막의 전기적 특성

상온에서 시편의 양단에 1℃이하의 작은 온도 차이를 주고 그에 따라 발생하는 전압차를 측정하여 그 기울기 (⊿V/⊿T)로부터 Seebeck계수(S)를 결정하였다. 증착온도에 따른 Seebeck계수와 열전성능인자(power factor=S²σ)의 변화를 그림 6에 나타냈다. 모든 시편에서 Seebeck계수는 음의 값을 보였으며, 이는 제조된 Bi-Te 박막이 N-type의 열전재료라는 사실을 말해준다. Seebeck계수의 절대값은 약 225℃에서 최대값 55µ V/K를 가지는데, 이 값은 상업적으로 이용되는 벌크상태의 Bi2Te3 단결정이 가지는 Seebeck계수 값의 약 1/4정도이다. 열전성능인자 역시 증착온도 225℃에서 최대값(3×10⁻⁴ W/K²m)을 가진다. 그보다 높은 온도에서는 전기저항을 비록 작지만 Te함량 감소로 인한 조성변화로 그 열전특성이 급격히 저하됨을 알 수 있다.



그림 6. Bi2Te3 박막의 열전특성

3.3 기계적 물성

두 가지 공정 조건으로 제조된 Bi2Te3 박막과 상용화된 열전소자에 사용되고 있는 Bi-Te 벌크 소재에 대해 나 노인덴테이션 시험을 수행하였다. 벌크 소재에 대해서는 표면 조도를 확보하기 위하여 소재를 채취하여 몰딩한 후 경면 가공을 하여 시험편을 준비하였다. 시험은 XP 방법으로 압입 깊이를 1um까지 수행하였다. 열전 박막 소재에 대하여는 두께가 얇은 박막일 경우 주로 사용하는 DCM(Dynamic Contact Modulus) 방법으로 약 500nm 까지 압 입하여 시험하였다.



그림 7. Bi2Te3 박막의 기계적 특성

표 1. 열전재료의 나노인덴테이션 결과

재 료		공정조건	탄성계수 (Gpa)	경도 (Gpa)	
박막	Bi ₂ Te ₃	100°C, 10min.	52.31	1.46	
	Bi ₂ Te ₃	25℃, 10min.	57.50	2.77	
벌크	Bi-Te	-	41.80	1.26	

그림 7은 열전 박막소재의 압입깊이에 대한 탄성계수와 경도이다. 열전 박막의 두께는 약 400nm 로 예상되므 로 약 50nm 이상의 압입깊이에 대한 물성은 Substrate의 영향을 받고 있다고 판단된다.

표 1은 나노인덴테이션 시험 결과이다. 박막과 벌크 소재의 물성을 비교해 보면 탄성계수의 경우 크게는 박막 소재가 약 37% 정도 큰 값을 가지며, 경도의 경우 약 220% 더 큰 값을 갖는다. 따라서 열전소자의 신뢰성 평가나 유한요소 해석 시에 벌크소재의 물성을 사용하게 되면 오차가 발생하게 됨을 알 수 있다.

공정조건에 따른 열전 박막의 물성 변화를 살펴보면 상온보다 100℃ 의 고온에서 제조된 박막이 탄성계수와 경 도가 감소함을 볼 수 있다.

따라서 성능 면에서는 증착온도가 고온일 때 전기저항이 감소하여 열전 특성이 향상되지만, 신뢰성이나 강도 면에서는 기계적 특성이 감소하므로 높은 성능과 신뢰성이 확보된 열전소자를 개발하기 위해서는 열전 박막의 제조시 열전특성과 기계적 특성의 양면을 고려하여 공정조건을 결정하여야 하다.

4. 열전 냉각소자 해석

열전 냉각소자의 성능을 파악하기 위하여 3차원 수치해석을 수행하였다. 열전재료로는 현재까지 Tellurium 화 합물이 상온 근처에서 가장 높은 냉각 성능을 가지는 것으로 알려져 있는 Bi2Te3와 Sb2Te3를 각각 N 과 P-type 열전재료로 선정하였다. 고려된 열전소자는 5 ~ 20 mm의 두께이고, 열전소자의 두께는 에너지 전달에 영향을 미 친다. 본 연구에서는 온도차, 전류, 열전소자의 두께들이 마이크로 열전 냉각기의 성능에 미치는 영향을 조사하였 다.

해석 모델은 그림 8에 보인 바와 같이 두 개의 실리콘 기판과 두 기판 사이에 위치한 6 개의 열전소자로 구성된 다. 해석은 기판과 연결판, 그리고 열전소자에 대하여 서로 다른 지배방정식을 사용한다. 열전 특성을 가지지 않는 소재에서는 자유전자의 전도에 의한 열전달이 이루어지고, 열전소자에서는 금속과 열전소자 계면에서 전자와 양 자의 경계 저항에 기인하여 전자와 양자(phonon)의 전도에 대한 열적인 비평형이 존재한다^[8]. Joule 가열과 펠티 어 냉각/가열과 같은 에너지 변환 기구가 열적인 비평형에 관련된다^[6].



그림 8. 마이크로 열전 냉각 소자 해석 모델

열전소자에 대한 해석모델은 da Silva와 Kaviany⁽⁹⁾의 1차원 해석모델을 3차원 환경으로 확장하여 사용하였다. 지배방정식들은 전기장 또는 온도장에서 전자와 양자의 운동 이론으로부터 얻을 수 있고 전자와 양자에 대하여 연 립된 Boltzmann 방정식들에 의하여 표현된다^(6,9).

$$-\nabla \cdot (\kappa_p \nabla T_p) = P(T_e - T_p) \tag{1}$$

$$-\nabla \cdot (\kappa_e \nabla T_e) = \rho_e j_e^2 - P(T_e - T_p)$$
⁽²⁾

여기에서 kp와 ke는 양자과 전자의 열전도율, Tp와 Te는 양자와 전자의 온도, ρ_e 는 전기비저항, je는 전류밀도, 는 전자/정공과 양자 사이의 상호작용의 강도를 나타낸다.

해석 모델에서는 열전소자와 계면 사이의 전기적, 열적 접촉저항을 고려하였으며, 이를 제외한 열전소자의 모든 경계에는 단열조건을 적용하였다.

실리콘 기판과 금속 연결판에서 열전달은 Fourier 법칙을 이용한 일반적인 열전달 방정식을 사용하였으며, 경 계조건으로서 냉각부 윗면, 방열부의 아래면, 그리고 열전소자와의 계면을 제외한 모든 경계면에는 단열조건을 적 용하였다. 열전소자와 관련된 열물성치들은 da Silva와 Kaviany의 연구 결과를 참조하여 사용하였다⁽⁹⁾.

마이크로 열전 냉각소자의 성능을 파악하기 위하여 냉각부의 온도를 25℃로 고정하고, 방열부의 온도를 45℃ 에서 125℃로 변화시키면서 해석을 수행하였다. 이에 따라 냉각부와 방열부의 온도차는 20℃에서 100℃까지 변한다. 그림 9는 냉각부의 냉각열량이 전류의 증가에 따라 증가하나 특정 전류에서 최대 값이 나타나고 그 후에는 감소하는 것을 보여준다. 그리고 냉각열량은 방열부의 온도가 증가함에 따라 감소한다. *Lte* = 20 mm일 때, 최대 냉각열량은 *Je*=13 A에서 나타나고 이는 방열부의 온도에 무관한 경향을 보인다. 또한 최대 냉각열량은 방열부의 온도가 20℃씩 증가할 때 약 0.35 W 씩 감소한다.



12 14 16

4 6 8 10 12 14 Current (A) 그림 11. 최대 COP 변화

0.5

기계와재료 / 17권 4호 **_ 81**

그림 10은 전류에 따른 열전냉각기의 COP의 변화를 보여준다. 냉각열량과 비교할 때 COP는 상대적으로 작은 전류에서 최대 값을 보인다. 최대 COP는 열전냉각기의 온도차에 따라 2.9에서 0.33까지 변하고 최대 값이 나타나 는 전류는 1.4 A에서 6.0 A로 온도차의 증가에 따라 증가한다. 최대 COP는 방열부의 온도가 상대적으로 낮을 때 방열부의 온도 증가에 따라 빠르게 감소한다. 최대 COP가 나타나는 전류에서 방열부의 온도에 따라 냉각열량은 0.5 W에서 1.2 W로 변하고 이 값들은 그림 10에 보인 최대 냉각열량보다는 작다. 하지만 열전냉각기의 에너지효 율을 높이기 위해서 냉각기는 최대 냉각열량보다는 최대 COP를 얻을 수 있는 조건에서 작동되어야 한다. 최대 COP를 얻을 수 있는 전류에서의 냉각열량은 그림 10에 기호로 표시되어 있다.

그림 11에 서로 다른 두께의 열전소자를 가지는 열전 냉각소자에 대한 COP들을 비교하여 나타내었다. ⊿T = 20 K일 때, *L*_{te}=20, 15, 10, 5 mm에 대하여 최대 COP는 전류가 1.8, 2.6, 4.8 A일 때 각각 2.9, 2.6, 2.2, 1.5 이고, 열전소자의 두께 감소에 따라 COP가 감소하는 것을 알 수 있다.

그림 12에서는 방열부 온도가 12℃, 냉각부 온도가 27℃, 전류가 8A 일 때 마이크로 열전 냉각 소자의 온도분 포, 변위분포 및 응력분포를 나타낸다. 최대응력에 대해서는 전류가 4, 8, 12, 16, 20 A 일 때의 결과를 표 2에 보 여준다. 전류가 커질수록 최대응력도 커짐을 볼 수 있다. 최대응력은 Cu 연결부에서 발생하며, N-type (Bi2Te3) 이 P-type(Sb2Te3)에 비해 더 큰 최대응력이 발생한다.



(a) 온도분포

(b) 변위분포 그림 12. 다중 물리 해석결과

(c) 응력분포

Ŧ	2.	최	다	응력
---	----	---	---	----

온 도(12 ~ 27					
전 류		4A	8A	12A	16A	20A
최대응력(GPa)	Cu	1.66	1.71	1.78	1.87	1.99
	Bi ₂ Te ₃	1.38	1.42	1.47	1.55	1.64
	Sb ₂ Te ₃	0.78	0.80	0.83	0.88	0.93

5. 맺는말

많은 MEMS 및 NEMS의 개발에 있어서 공정 위주의 연구들이 진행되고 있으며, 물성측정이나 해석을 기반으로 하는 개발 절차가 미흡한 실정이다. 뿐만 아니라 MEMS 상용화의 걸림돌이 되고 있는 신뢰성의 확보는 이러한

마이크로 스케일의 측정 및 다중물리해석 기술을 바탕으로 가능하게 된다.

본 연구에서 개발된 열전 박막에 대한 여러 가지 물성(결정성, 전기, 열전, 기계) 측정결과는 열전 냉각소자의 해 석, 공정 조건 결정 및 신뢰성 평가의 자료가 되며, 다중물리 해석결과는 열전 냉각소자의 설계 및 성능 예측에 기 여하고 신뢰성 평가에 기반이 된다. 따라서 이러한 물성 측정 및 해석기술을 바탕으로 열전 냉각소자를 설계, 제작 할 때 높은 성능과 신뢰성을 확보한 열전 냉각소자를 개발할 수 있을 것으로 기대된다.

🖈 참고 문헌

- G. G. Lee, B. C. Woo, H. W. Lee ,1999, "Thermoelectric Semiconductor Materials and Power Generation Technology," Machinery and Materials, Vol. 60, p31
- [2] C. B. Vining, 2001, "Semiconductors are cool," Nature, Vol. 413, p577
- [3] A. Majumdar, 2004, "Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures," Science, Vol. 303, p777
- [4] B. C. Sales, "Smaller is cool," 2001, Science, Vol. 295, p1248
- [5] H. Scherrer, S. Scherrer, CRC Handbook of Thermoelectrics, D. M. Rowe (Ed.),
- [6] da Silva, L. W., Kaviany, M., and Asheghi, M., 2004, "Measured Performance of a Micro Thermoelectric Cooler," Proc. of ASME HT-FED 2004, Paper No. HT-FED2004-56412..CRC Press, New York (1995) 211.
- [7] Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS) diffraction data card 863 set 15 for BizTe3 published by American Society of Testing and Materials (ASTM).
- [8] Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS) diffraction data card 667 set 44 for BiTe published by American Society of Testing and Materials (ASTM).
- [9] da Silva, L. W. and Kaviany, M., 2004, "Micro-thermoelectric Cooler: Interfacial Effects on Thermal and Electrical Transport," International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 47, pp. 2417–2435.



한 승 우

· 한국기계연구원 나노공정장비연구센터 선임연구원 · 관심분야 : 마이크로/나노 구조물 해석, 물성 측정 및 평가 · E-mail : swhan@kimm.re.kr



김 동 호

· 한국기계연구원 표면기술연구센터 선임연구원 · 관심분야 : 열전박막공정 및 제조 · E-mail : dhkim2@kmail.kimm.re.kr



이 공 훈

· 한국기계연구원 에너지기계연구센터 선임연구원 · 관심분야 : 마이크로 열전 냉각소자 해석

·E-mail : konghoon@kimm.re.kr



김 정 엽

· 한국기계연구원 나노공정장비연구센터 선임연구원 · 관심분야 : MEMS설계 및 공정 · E-mail : jykim@kimm.re.kr



김 욱 중

· 한국기계연구원 에너지기계연구센터 선임연구원 · 관심분야 : 마이크로 열전 냉각소자 · E-mail : ojkim@kimm.re.kr



이 학 주

· 한국기계연구원 나노공정장비연구센터 책임연구원

- ·관심분야 : 마이크로/나노 구조물 설계, 측정 및 평가
- ·E-mail : hjlee@kimm.re.kr