

## 실리콘 열전소자 기술의 연구 동향

Review of the Recent Research Topics on Silicon Thermoelectric Devices

장문규 (M.G. Jang) 3D 플렉서블소자패키지연구실 실장

이진호 (J.H. Lee) IT 부품산업기술연구부 부장

열전소자는 태양에너지를 이용한 발전뿐만 아니라, 체열, 차량 폐열 및 지열 등의 다양한 폐열을 이용한 발전 등으로 매우 다양하게 활용되고 있다. 하지만 상온부근에서 널리 사용되는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 재료 희귀성으로 인하여 산업화 기술로써의 활용에 어려운 측면이 있다. 이러한 이유로, 최근에는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 를 대체할 수 있는 새로운 열전재료를 전세계적으로 활발히 연구하고 있다. 본고에서는 최근 들어 나노기술 접목으로 새로이 주목받고 있는 열전소자의 동작 원리에 대한 간략한 소개와 특히, 실리콘을 이용한 나노기술의 접목을 통한 열전소자의 최근 연구 동향에 대하여 살펴보고자 한다.

2013  
Electronics and  
Telecommunications  
Trends

미래 부품소재기술 특집

- I. 서론
- II. Seebeck 계수 및 ZT
- III. 연구 동향
- IV. 결론

## I. 서론

본고는 최근 들어 나노기술의 접목을 통한 비약적인 성능 향상 예측으로 주목 받고 있는 열전소자에 대한 간략한 소개와 이 분야의 최근 연구 동향에 대하여 본 동향분석지에서 소개하도록 하겠다. 열전효과는 온도차이를 이용하여 열에너지를 전기에너지로 변환하거나 이와 반대로 전기에너지를 이용하여 온도차이를 유발하는 현상을 이르는 용어이다[1][2]. 이와 관련하여 열에너지를 전기에너지로 변환하는 효율에 관련된 중요한 무차원 지수인 ZT는 주로 물질의 전기적, 열적 특성에 의하여 결정된다. 이에 관하여서는 다음 장에서 상세히 설명하도록 하겠다. 한편, 현재까지 산업에서 널리 사용되는 열전재료는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 이며, 이 물질의 열전지수는 상온 300K에서 약 0.9 ~ 1.0 사이의 값을 가진다[3]~[9]. 이 값은 약 40년 동안 열전지수의 상한선을 나타내는 값으로 여겨져 왔다. 그러나, 최근의 회생에너지 기술에 대한 관심이 증대됨에 따라  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 를 이용한 다양한 응용 제품들이 개발 및 수요가 증가하고 있지만,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 는 매장량의 한계 및 재료의 유해성으로 인하여 공급에 많은 제약을 가지고 있다. 따라서 열전재료적인 측면에서는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 를 대체할 새로운 우수한 물질 개발이 가장 시급한 상황이다[3].

한편, 실리콘은 지구상에서 가장 풍부한 물질 중 하나이며, 반도체 공정을 이용한 가공 기술이 잘 발달되어 있어, 저비용 대량생산이 가능한 물질이다. 하지만, 실리콘은 열전달 특성이 매우 좋은 물질이며, 낮은 열전도를 필요로 하는 열전재료의 특성과는 다소 거리가 있다. 벌크 실리콘(bulk silicon)의 경우 열전도도는 상온에서 ~150 W/m·K에 달하며, 높은 열전도도 특성으로 인하여 열전지수 ZT는 0.01정도로 매우 낮은 값을 가진다 [4~5]. 이러한 이유로 현재까지 실리콘은 열전재료로서는 적절하지 못한 물질로 여겨져 왔다. 그러나 최근 들어서 나노기술의 발달과 함께 실리콘을 나노선 혹은 나

노 구조를 이용한 2차원 구조로 형성하면 열전도도가 급격히 감소하여,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와 비슷한 수준의 열전특성을 가질 수 있다는 결과가 여러 연구그룹에 의하여 발표되었다[4]~[6]. 열전소자 분야에서 나노기술의 필요성을 이론적으로 예측한 사람은 Hicks와 Dresselhaus이었다. 그들은 널리 사용되는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  열전재료를 벌크 구조에서 두께가 얇은 박막형 구조 및 나노선 구조로 제작하게 되면 열전지수가 지수함수적으로 증가하게 됨을 예측하였다[10][11]. 이후에 많은 그룹에 의하여 이러한 예측을 실험적으로 검증하였으며, 이 결과를 바탕으로 최근 들어서 활발히 연구되고 있는 분야가 되었다[4]~[9], [12]~[14].

실리콘을 이용하여 열전소자를 제작하게 되면 아래와 같은 많은 이점이 존재하게 된다. 첫째는 앞서 설명하였듯이 재료의 풍부함 및 제조기술의 발달로 인하여 저비용 대량생산의 구조가 가능하다는 점이다. 두 번째로는 열전소자를 구현하기 위하여서는 전자가 도핑된 n-type 물질과 홀이 도핑된 p-type 물질이 필요한데, 실리콘은 도핑 공정이 매우 잘 발달되어 있어서 제조하기가 매우 쉽다는 장점이 있다. 또한, 실리콘은 인체에 무해한 물질로서 열전소자를 이용한 다양한 분야의 응용이 제약 없이 가능하다는 장점도 가지고 있다.

## II. Seebeck 계수 및 ZT

열전효과는 1950년대에 들어서면서 반도체 재료의 발견과 함께 산업에 널리 적용되는 기술로 발전되어왔다. 열전효과에 대한 보다 자세한 기초적인 내용은 전자통신동향분석 제23권 제1호를 참조하기 바란다.

열전효과에 대한 정량적인 특성을 논하기 위해서는 가장 기초적인 물리량인 Seebeck 계수와 ZT에 대하여 정의하여야 한다.

Seebeck 계수는 아래와 같이 기술된다[1][5].

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

여기서 Seebeck 계수  $\alpha$ 는 단위 온도차에서 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 계수의 값이 클수록 당연히 열전효과에 의하여 발생하는 기전력이 커지므로 좋은 열전소재가 된다. 한편, 열전소자의 분야에서는 각 물질의 열전소자의 특성을 가늠하는 지표(Figure of Merit)로 ZT값을 사용한다. 온도차이가 있는 경우, 저온부의 온도가  $T_L$ 이고 고온부의 온도가  $T_H$ 이며, 열전효과를 위하여 사용되는 물질의 열전도도가  $\kappa$ , 전기전도도가  $\sigma$ 라면 ZT는 다음과 같이 표현된다[1][5].

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1)$$

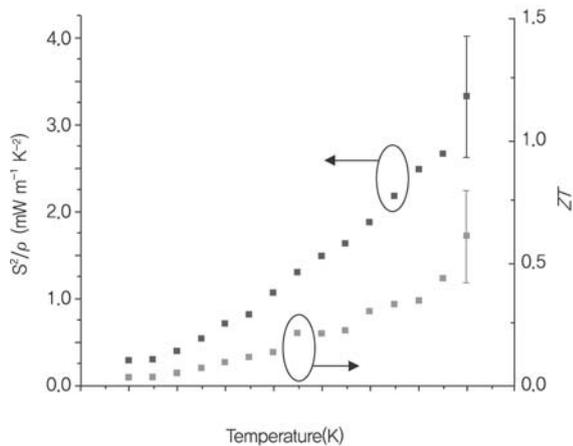
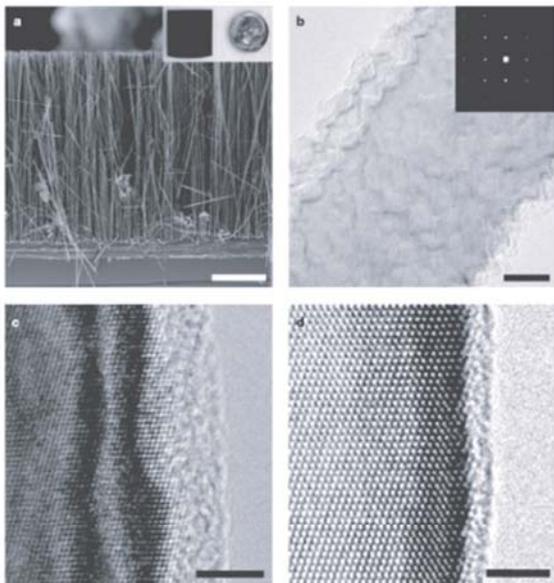
여기서 T는 고온부와 저온부의 평균 온도 즉,  $T = (T_H + T_L)/2$  이다. 위의 수식에서 ZT는 Seebeck coefficient의 제곱에 비례하는 값이므로, 높은 열전효과를 위하여서는 당연히 ZT의 값이 클수록 좋은 것임을 알 수 있다. 높은 ZT를 위해서는 전기전도도가 높으면서 열전도도는 좋지 못한 물질이 이상적인 경우이다. 일반적으로 널리 사용되는 반도체 재료인 실리콘의 경우에는 앞서서도 설명하였듯이 열전도도가  $150\text{W/m} \cdot \text{K}$ 에 달하며, 이로 인하여 상온에서의 ZT는 0.01에 불과하다. 한편, 널리 사용되는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 인 경우에는 ZT가 상온에서 1에 근접한다. 실리콘이 널리 사용되는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와 비교될만한 ZT의 값을 가지기 위하여서는 열전도도가 약 1/100배 정도 감소하여야 함을 위의 식 (2)에서 쉽게 유추하여 볼 수 있다. 이상적인 열전소재로써는 높은 전기전도도와 낮은 열전도도를 가지는 물질 즉 PEGC (Phonon-Glass/Electron-Crystal)의 특성을 가지는 물질이라 할 수 있다. 그러나 잘 알려진 바와 같이 전하의 농도가 높은 금속 및 반도체의 경우에는 전기전도도와

열전도도는 비례관계에 있다. 이는 열전도도가 격자의 진동에 의한 영향보다 자유전하에 의한 영향이 지배적으로 높기 때문이다.

이상에서는 열전소자에 대한 최근의 연구동향을 살펴 보기 이전에 이에 대한 이해를 위하여 요약한 열전소자의 간략한 이론적인 내용을 요약하였다. 본 고에서는 실리콘을 이용한 열전재료 및 소자에 관한 연구를 주로 다루기 때문에 이론적인 배경에 대한 설명은 최소한으로 하였다. 다음 장에서는 본 장에서 다룬 내용을 기초로 하여 현재의 연구현황에 대하여 살펴보고자 하겠다.

### III. 연구 동향

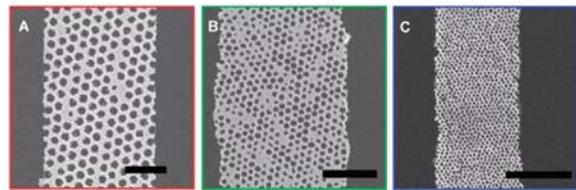
앞서에서도 설명하였듯이 열전소재 및 소자분야에서의 나노기술에 대한 연구는 1993년 미국 MIT대학의 Dresselhaus는 열전소재를 양자점 및 초격자 구조의 저차원 나노구조로 제조함으로써 열전 성능의 향상을 이룰 수 있다는 것을 이론적으로 제시함으로써 시작 되었다[11][12]. 이러한 이론은 최근의 나노과학기술의 발전과 더불어 많은 관련 과학자의 주목을 받게 되었으며, 현재 열전 소재의 개발에 관한 많은 연구는 나노 기술과 관련된 내용이 주류를 이루고 있다. 아래의 (그림 1)은 미국 Berkeley대학의 Peidong Yang 교수 그룹에서 2008년 Nature지에 보고한 단결정 실리콘 나노선에서의 열전 특성이다[4]. (그림 1)에서 나노선의 열전도도는 bulk의 경우와 대비하여 약 1/100정도의 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 James Heath 교수 그룹에서도 Peidong Yang 교수 그룹과 동시에 실리콘 나노선을 이용한 열전소자의 특성을 보고 하였다[5]. Heath교수 그룹에서도 실리콘 나노선의 열전도도는 나노선의 단면이 줄어들수록 급격히 감소하는 결과를 얻었으며, 특히 10nm의 나



(그림 1) 실리콘 나노선에서의 열전소자 특성

노선의 경우에는 bulk 실리콘 대비 최대 1/200까지 감소시킬 수 있음을 보고하였다. ZT의 경우에는 200K에서 20nm의 나노선의 경우 최대 1.0에 해당하는 결과를 얻었다. 아래의 (그림 1)의 결과를 보면, 기존의 bulk 실리콘의 경우는 ZT가 0.01이하의 낮은 값을 가지므로 인하여 열전소자로서의 응용성이 없는 것으로 인식된 것에 반하여 나노선 형태의 열전소자로서는 충분히 실용성이 있는 소재임을 알 수 있다.

최근에 들어서는 실리콘 나노선뿐만 아니라, 2차원 실리콘 구조에 포논이 산란할 수 있는 특수한 구조를 반

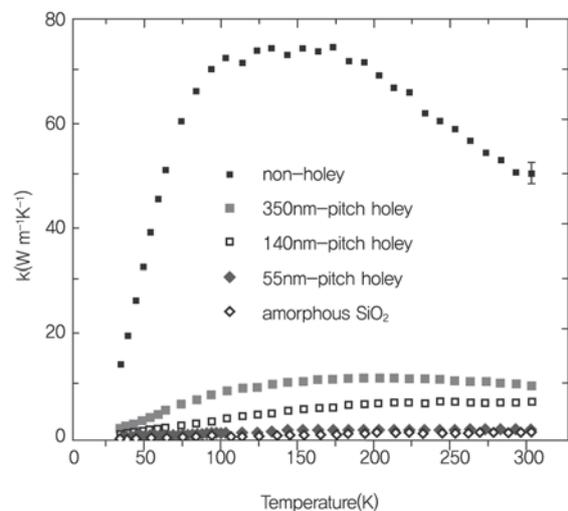


(그림 2) Holey 실리콘의 SEM 사진

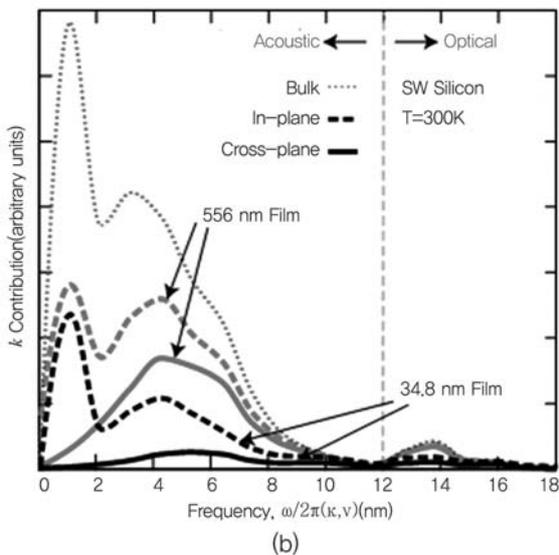
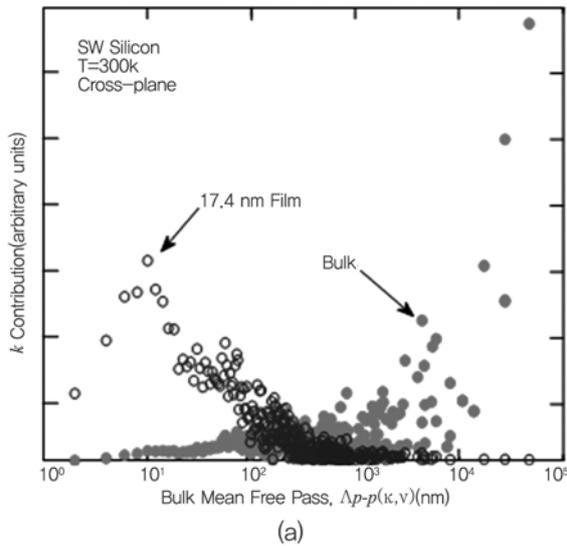
복적으로 만듦으로써 효과적으로 열전도도를 감소시키고, 이에 따라 우수한 ZT특성을 보고하는 연구들도 수행되고 있다[6]. 아래의 (그림 2)는 두께 100nm 실리콘 SOI(Silicon on Insulator) 박막에 350, 140 및 55nm의 pitch를 가지는 다양한 hole을 형성한 holey 실리콘 박막의 SEM 이미지이다. 실리콘 박막에 형성된 hole의 pitch는 포논의 평균자유행로 (mean free path)에 따라서 최적화되어야 하는 변수이다.

아래의 (그림 3)은 holey silicon박막에서 측정된 열전도도를 나타내며, pitch가 55nm인 경우 최소의 값을 가지며, 이는 amorphous SiO<sub>2</sub>와 근접한 값을 가짐을 알 수 있다. 즉, 이 경우에 포논은 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



(그림 3) Holey 실리콘의 pitch에 따른 열전도도

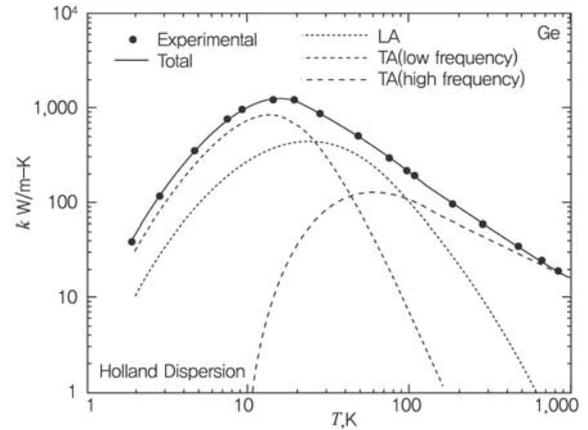


(그림 4) 실리콘 두께에 따른 자유경로(a) 및 주파수별 열전도도 기여도(b)

나노구조에서의 열전특성을 보다 향상시키기 위한 최근의 연구동향에 대하여 집중적으로 살펴보도록 하겠다.

(그림 4)는 실리콘의 두께에 따른 포논의 자유경로 (mean free path) 및 실리콘의 두께에 따른 주파수별 열전도도의 기여도를 이론적으로 계산한 그림이다[15].

위의 (그림 4)에서 벌크의 경우에는 최대치를 가지는 값은 약 10,000 nm로 매우 크다. 이와 비교하여 실리콘

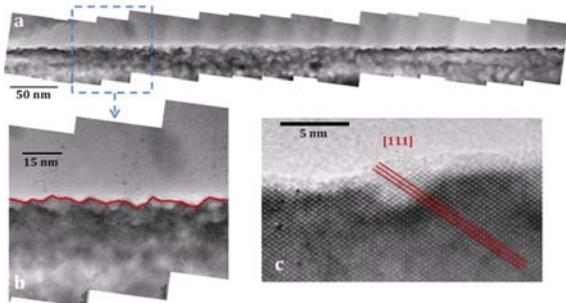


(그림 5) Ge의 경우 온도에 따른 열전도도의 성분 별 분석

의 두께가 17.4nm로 줄어들게 되면 10 nm로 급격하게 줄어들음을 알 수 있다. 또한 위의 그림에서 두께가 줄어들수록 전 주파수대에서 열전도도의 기여도가 급격하게 줄어든다. 그러나, 상대적으로 저주파수대역의 포논의 기여도가 크며, 이는 acoustic 포논에 의하여 발생된다. 즉, 나노구조에서의 열전도 현상은 주로 탄성파로 기술되는 acoustic 포논에 의하여 일어난다. 따라서, 나노구조의 실리콘에서 추가적인 열전도도 감소를 위하여서는 acoustic 포논의 생성 및 전도 현상을 억제할 수 있는 방향으로 연구를 수행하여야 함을 알 수 있다.

여기서 한발 더 나아가서, 나노구조의 실리콘에서 acoustic 포논의 transverse 모드와 longitudinal 모두 중 어떤 성분이 열전도 현상에 더 큰 영향을 미칠까? 아래의 (그림 5)는 이에 대한 분석을 위하여, Ge의 경우에 대한 연구 결과를 나타내고 있다. 이 경우 실리콘이 아닌 Ge의 경우이지만, 동일한 격자구조를 가지는 반도체이므로 유사한 경향을 가질 것으로 유추된다[16].

(그림 5)에서 LA 및 TA는 각각 longitudinal acoustic 모드 및 transverse acoustic 모드를 나타낸다. 위의 그림에서 명확히 알 수 있듯이, 약 30 K이하의 저온에서는 저주파수를 가지는 TA에 의한 영향이 크며, 상온영역 부근인 300 K 영역에서는 LA의 영향이 큼을 알 수



(그림 6) MAC 기법을 이용하여 형성된 실리콘 나노선의 TEM(Transmission Electron Microscopy) 사진

있다. 그러나, 나노선의 구조가 되면 구조의 특성상 TA 모드의 생성이 어려워지게 되며 주요 열전도의 원인은 LA에 의한 것으로 알려져 있다.

나노구조에서의 열전도도 감소를 위한 또 다른 중요한 인자는 표면 거칠기 효과이다. 아래의 (그림 6)은 표면 거칠기 효과에 대한 연구를 위하여 실리콘 나노선을 MAC(Metal-Assisted-Chemical) etching 기법을 이용하여 거칠기를 구현한 사진이다[17]. MAC 기법을 이용하여 직경이 약 100nm인 실리콘 나노선에서 유도된 표면 거칠기는 rms값으로 약 1.1nm 정도였으며, correlation length 약 5.6nm 정도이다.

일반적으로 표면 거칠기가 유도되지 않은 경우 직경이 약 100nm정도인 경우 실리콘 나노선의 열전도도는 상온에서 약 50W/mK의 값을 가진다. 하지만, 위의 (그림 6)과 같은 표면 거칠기가 형성된 실리콘 나노선의 경우 상온에서의 열전도도는 10W/Mk 정도로 감소한다. 따라서 적절히 유도된 표면 거칠기는 acoustic 포논의 산란을 유발하여 열전도도의 감소를 얻을 수 있다.

이상의 내용을 간략히 요약하면 주로 열전도도는 저주파수 특성을 가지는 acoustic 포논의 영향을 받으며 포논의 mean free path는 벌크에 비교하여 약 1/100 정도 감소된다 또한, 표면 거칠기효과를 통하여 추가적으로 포논의 전파를 억제할 수 있다.

이상으로 살펴본 내용들은 향후 열전재료 및 소자 관

련 연구를 진행하는데 중요한 연구 동향 및 결과로서 활용될 것으로 기대된다.

#### IV. 결론

이상에서, 최근 들어 나노기술의 접목으로 새로이 주목 받고 있는 열전소자의 동작 원리에 대한 간략한 소개와 실리콘을 이용한 열전소재의 최근 연구에 대하여 살펴 보았다. 열전소자는 태양에너지를 이용한 발전뿐만 아니라, 체열, 차량의 폐열 및 지열 등, 열원이 있는 경우에 적용이 가능한 미래 지향적인 분야이다. 그러나 아직까지 나노기술을 기반으로 한 고효율의 열전소자는 기초 연구수준에서 그 가능성만 선행 연구를 통하여 입증된 상태이다. 특히 bulk 실리콘에서는 열전특성이 거의 미미한 것으로 여겨져 왔던 실리콘을 나노 구조를 활용하면, 현재 상용화된 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>에 비교할 수 있는 열전특성을 보임에 따라서 이 분야의 급속한 발전이 예측된다. 특히, 반도체 설비 및 공정 기술이 세계적인 수준으로 발달된 우리나라의 경우에는 열전소자 연구를 위한 매우 우수한 여건을 가지고 있다고 할 수 있다. 실리콘을 기반으로 한 저비용, 고효율의 열전소자를 성공적으로 개발하게 된다면, 열전소자분야에서의 기술의 원천성 확보 및 초기 시장 점유에 매우 유리한 입지를 점할 수 있으리라 예상된다.

**용어해설**

**열전효과(Thermoelectric effect)** 온도차이가 존재하는 경우 전기가 발생하는 현상이나 전압을 인가한 경우 온도차이가 발생하는 현상을 통합하여 이르는 말

**지벡 효과(Seebeck effect)** 서로 다른 금속 접합부의 온도 차이에 의해 기전력이 발생하는 현상

#### 약어 정리

MAC	Metal-Assisted-Chemical
PGEC	Phonon-Glass/Electron-Crystal

SOI Silicon on Insulator  
TEM Transmission Electron Microscopy

## 참 고 문 헌

- [1] MacDonald, D. K. C. *Thermoelectricity: An Introduction to the Principles* (Wiley, New York, 1962).
- [2] Mahan, G., Sales, B. & Sharp, J. "Thermoelectric materials: New approaches to an old problem," *Phys. Today* Vol. 50, 1997, p.42.
- [3] Terry M. Tritt, Harald Bottner and Lidong Chen, "Thermoelectrics: Direct Solar Thermal Energy Conversion," *MRS BULLETIN*, Vol.33, 2008, p.366.
- [4] Allon I. Gochbaum, Renkun Chen, Raul Diaz Delgado, Wenjie Liang, Erik C. Garnett, Mark Najarian, Arun Majumdar and Peidong Yang, "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires," *Nature*, Vol.451, 2008, p.163.
- [5] Akram I. Boukai, Yuri Bunimovich, Jamil Tahir-Kheli, Jen-Kan Yu, William A. Goddard III and James R. Heath, "Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials," *Nature*, Vol.168, 2008, p. 168.
- [6] J. Tang, G. Wnag, D.H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russel, and P. Yang, "Holey Silicon as an Efficient Thermoelectric Material," *Nano Letters*, Vol. 10, 2010, p. 4279.
- [7] G.S. Nolas, J. Sharp and H.J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag Berlin, Germany, 2001, p.1.
- [8] Terry M. Tritt and M.A. Subramanian, "Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View," *MRS BULLETIN*, Vol.31, 2006, p.188.
- [9] G. Jeffery Snyder and Eric S. Toberer, "Complex Thermoelectric Materials," *Nature Materials*, Vol.7 2008, p.105.
- [10] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Physical Review B*, Vol.47, 1993, p.12727.
- [11] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor," *Physical Review B*, Vol.47, 1993, p.16631.
- [12] Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts and Brooks O'Quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit," *Nature*, Vol.413, 2001, p.597.
- [13] M. Asheghi, Y. K. Leung, S. S. Wong and K. E. Goodson, "Phonon-boundary scattering in thin silicon layers," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71, 1997, p. 1798.
- [14] Deyu Li, Yiyang Wu, Rong Fan, Peidong Yang and Arun Majumdar, "Thermal conductivity of Si/SiGe superlattice nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, Vol.83, 2003, p.3186.
- [15] D. P. Sellan, J. E. Turney, A. J. H. McGaughey, and, C. H. Amon "Cross-plane phonon transport in thin films," *J. Appl. Phys.*, Vol.108, 2010, p.113524.
- [16] J. D. Chung, A. J. H. McGaughey, and M. Kaviani, "Role of Phonon Dispersion in Lattice Thermal Conductivity Modeling," *J. Phys.: D*, Vol.126, 2004, p.376.
- [17] M. G. Ghossein, K. V. Valavala, M. Seong, B. Azeredo, K. Hsu, J. S. Sadhu, P. K. Singh, and S. Sinha, "Spectral Phonon Scattering from Sub-10 nm Surface Roughness Wavelengths in Metal-Assisted Chemically Etched Si Nanowires," *Nano Lett.*, Vol.13, 2013, p.1564.