

## (Bi, Sb)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub>계 박막의 열전 특성 및 온도 센서로의 응용

한승욱 · 김일호 · 이동희

연세대학교 금속공학과  
(1996년 10월 22일 접수)

### Thermoelectric properties of (Bi, Sb)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub>-based thin films and their applicability to temperature sensors

Seung-Wook Han, Il-Ho Kim and Dong-Hi Lee

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

(Received October 22, 1996)

**요 약** - 순간 증착법으로 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> (p형)와 Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.4</sub>Se<sub>0.6</sub> (n형) 박막을 제조하여 두께와 어닐링 조건에 따른 Seebeck 계수, 전기전도도, carrier 농도 및 이동도, 열전도도, 성능지수의 변화 등 열-전기적 특성을 조사하였다. 473 K에서, 1시간 진공 열처리한 결과 p형과 n형의 성능지수는 각각  $1.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  및  $0.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 으로 향상되었으며 두께에 크게 의존하지 않았다. 이런 성질을 갖는 열전 박막을 소자화한 박막 온도 센서를 유리 및 Teflon 기판 위에 제조하였으며, 이들의 온도 변화에 대한 열기전력, 민감도 및 시간 상수 등 센서 특성을 측정하였다. p 및 n형의 leg 폭 1 mm × 길이 16 mm인 박막 온도 센서의 경우, Teflon 기판일 때 좋은 성능을 나타내었으며, 민감도는 2.91 V/W, 시간 상수는 28.2초이었다.

**Abstract** - P-type (Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>) and n-type (Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.4</sub>Se<sub>0.6</sub>) thermoelectric thin films were deposited on glass and Teflon substrates by the flash evaporation technique. The changes in thermoelectric properties, such as Seebeck coefficient, electrical conductivity, carrier concentration, carrier mobility, thermal conductivity, and figure of merit, were investigated as a function of film thickness and annealing condition. Figures of merit of the thin films annealed at 473 K for 1 hour were improved to be  $1.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  for p-type and  $0.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  for n-type, and they were almost independent of film thickness. Temperature sensors were fabricated from the thin films having the above mentioned properties. And thermo-emf, sensitivity, and time constant of the sensors were measured to evaluate their characteristics for temperature sensors. Thin film sensors deposited on Teflon substrates showed better performance than those on glass substrates, and their sensitivity and time constant were 2.91 V/W and 28.2 sec respectively for the sensor of leg width 1 mm × length 16 mm.

## 1. 서 론

온도 센서 중에서 Seebeck 효과를 이용한 열전 재료는 신호 처리가 용이한 전압(voltage)을 직접 출력하므로 장치의 단순성, 경제성 및 주변 전자 기기와의 호환성에서 그 응용 범위가 타에 비하여 대단히 넓다[1]. 특히 열전 성능이 높은 반도체 열전 재료를 박막화할 경우 소형화와 함께 원하는 모양(pattern)으로 만들 수 있고, 또 p/n 접합을 다중화할 경우 적은 온도차에 대해 높은 열기전력을 얻을 수 있다[2]. 이 외에, 기존의 bulk 재료

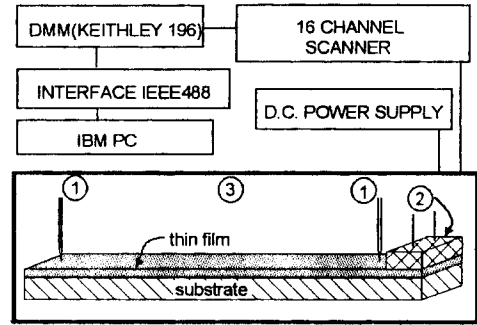
를 이용한 소자에 비해 열용량이 적기 때문에 미세한 온도 변화에 대해 빠른 응답을 기대할 수 있다는 장점이 있으며[3], 반도체 집적 소자들이 밀집 조립된 전자 기기에서와 같이, 열의 발산 또는 적정 온도 유지가 문제 시되는 곳에 자체 온도의 감지 및 제어회로로서 박막 열전 소자를 이용하는 것이 가능하다[2]. 이러한 기대에서, 상온용 열전 재료 중 가장 높은 열전 성능을 갖고 있는 (Bi, Sb)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub>계의 열전 박막을 이용하여 미소 부위의 냉각(가열) 소자로 응용하기 위한 연구가 다양하게 진행되어 왔다[4-7].

본 연구는  $(\text{Bi, Sb})_2(\text{Te, Se})_3$  열전 재료를 박막화하고 이를 온도 센서로 응용하려는 시도의 초기 연구로서,  $(\text{Bi, Sb})_2(\text{Te, Se})_3$ 계 열전 박막을 순간 증착법으로 제조하고 박막의 두께 변화와 열처리 조건에 따른 상온 부근에서의 열전 특성을 조사하였으며, 이를 적절한 모양의 박막 소자로 만들어 온도 센서로서의 특성, 즉 민감성, 시간 상수(time constant)를 여러 가지 방법으로 조사 분석하였다. 이때 박막화에 필수인 기판(substrate)은 열용량과 열전도에 영향을 미치므로 기판 재료의 선택과 기판의 두께와 크기를 고려하였으며, 박막 소자의 두께, p 및 n형의 leg 폭, 고 저온부의 온도차 등이 성능에 미치는 영향에 대해서도 함께 조사하였다.

## 2. 실험 방법

열전 특성의 측정을 위한 박막 시편은 이미 발표한 방법[8]으로, p형 ( $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ) 및 n형 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ ) 조성의 재료를 두께 1, 2, 3, 4  $\mu\text{m}$ 로 달리하여 유리(Corning glass #2865, 두께 150  $\mu\text{m}$ , 크기  $18 \times 18 \text{ mm}^2$ ) 기판 위에 만들었다. 이들 박막의 열전 특성 향상을 위해, 373 K 또는 473 K에서 1시간 동안 진공( $\approx 10^{-6}$  torr) 열처리를 하였으며, 열처리 전후의 Seebeck 계수, 전기 전도도, 열전도도, 성능지수, carrier의 농도 및 이동도를 측정·비교하였다. alpha-step을 이용하여 박막의 두께와 표면 조도를 측정하였고, X-선 회절 분석을 통하여 박막 내의 존재상과 결정 방위를 조사하였으며, 표면 형상을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경을 이용하였다.

Seebeck 계수( $\alpha$ )는 일정 온도 구배법[8]으로, 전기 전도도( $\sigma$ )는 4단자법으로 측정하였고, carrier의 농도( $n_c$ ) 및 이동도( $\mu_H$ )는 Van der Pauw 법[9]에 의한 Hall 계수 측정(5 kG, 3.5 mA)으로부터 구하였다. Fig. 1은 박막 시편의 열전도도( $\kappa$ )를 측정하기 위한 장치의 개략도로서, 위의 유리 기판(크기  $15 \times 1 \text{ mm}^2$ )에 증착된 시편(두께 1, 2, 3, 4  $\mu\text{m}$ )의 고 저온부 사이(10 mm)의 열흐름이 정상 상태에 근사하도록 하였으며, 고온부에 접촉된 미소 히터로부터 공급되는 일정량의 열량(5.41 mW)에 의해 야기되는 저온과 고온부의 온도차를 미세 열전대(K형,  $\phi=0.3 \text{ mm}$ )로 측정하였다. 이때 주위의 대류 효과를 최소화하기 위해 모든 측정이 진공( $\approx 10^{-3}$  torr)분위기에서 이루어지도록 하였으며, 이렇게 얻은 온도차와 열량을 1차원 정상 상태 열전달 방정식에 대입하여 박막 시편의 대략적인 열전도도를 구하였다. 그러나 이 값은 박막



① K-type T/C ② micro heater ③ vacuum chamber

Fig. 1. Arrangement for thermal conductivity measurement of thin films.

및 박막을 유지하고 있는 기판의 열전도 효과가 가산된 값이므로 측정된 열전도도는 박막 및 기판을 통한 열의 병렬적 전도에 의한 합으로 가정하여 아래의 복합률에 의한 식으로부터 구하였다.

$$\kappa_m A = \kappa_s A_s + \kappa_f A_f$$

(여기서  $\kappa_m$ 과  $A$ 는 시편 전체의 측정 열전도도 및 총 단면적,  $\kappa_s$ 과  $A_s$ 는 기판의 열전도도 및 단면적,  $\kappa_f$ 과  $A_f$ 는 박막의 열전도도 및 단면적임. 그리고  $\kappa_s=1.18 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 를 대입하였음[10].)

본 실험의 박막 재료의 성능지수 ( $Z=\alpha^2\sigma/\kappa$ )는 이와 같이 측정과 계산으로 구한  $\alpha$ ,  $\sigma$  및  $\kappa$ 를 대입하여 얻었다.

한편 온도 센서용 박막 소자(반도체 열전대)는 두 가지 기판 즉, 유리(Corning glass #2935, 두께 150  $\mu\text{m}$ , 크기  $22 \times 40 \text{ mm}^2$ )와 Teflon(두께 70  $\mu\text{m}$ , 크기  $22 \times 9 \text{ mm}^2$ ) 기판 위에 박막화하였으며, 증착시 pattern 마스크(스테인레스강 박판, 두께 0.1 mm)를 사용하여 직경 약 2 mm인 하나의 p/n 접점부를 갖게 하였다(Fig. 2참조). 이때 박막의 두께(2  $\mu\text{m}$ )와 p 및 n형 leg의 길이(16 mm)를 일정히 하고 각 leg의 폭을 1, 2, 및 3 mm 세 가지로 변화시켜 이에 따른 센서 특성의 변화를 조사하였다. Teflon 기판의 열전도도( $0.26 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ )[11]는 유리의 열전도도( $1.18 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ )보다 약 1/5 정도 작다. 그리고 본 실험에서 사용된 Teflon 기판의 경우 크기가  $22 \times 9 \times 0.07 \text{ mm}^3$ , 질량이 0.0042 g으로 열용량이  $4.20 \times 10^{-3} \text{ J/K}$ 인데 비해, 유리기판은 크기가  $22 \times 9 \times 0.15 \text{ mm}^3$ , 질량이 0.0534 g이어서 열용량이  $4.03 \times 10^{-2} \text{ J/K}$ 로서 Teflon 기판의 경우가 대략 1/10 정도 열용량이 작을 뿐 아니라

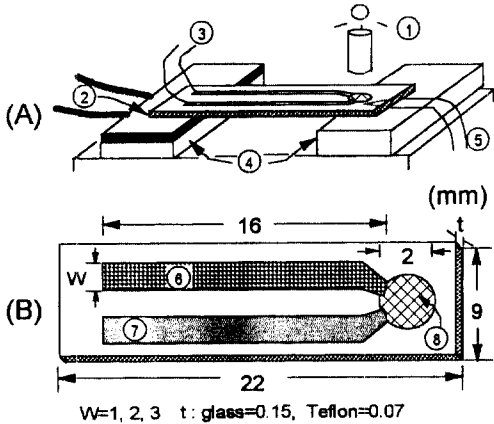


Fig. 2. Main part of sensor property measuring apparatus for thin film temperature sensors(A), and dimension of a sensor(B).

- ① light (heat)source with beam guide tube/shutter
- ② copper cooling plate (cold water circulation)
- ③ to A/D Converter      ④ Teflon insulating block
- ⑤ K-type T/C            ⑥ p-type leg
- ⑦ n-type leg             ⑧ p/n junction

W=1, 2, 3 t: glass=0.15, Teflon=0.07

유연성이 있으므로 특정 형태의 센서 제작에 유용할 것이라는 기대에서 시도하였다. 성능 향상에 필수적인 후속 열처리[2,4]와, 장시간 사용시 소자의 접점부에서 p와 n 성분간의 상호 확산으로 인한 성능 저하를 막기 위하여, 얇은 알루미늄박막(두께 0.3 μm)층을 확산 장벽으로 접점부의 두 성분 사이에 증착(삽입)하였다[12].

Fig. 2는 센서의 특성(열기전력의 변화, 시간 상수, 민감도 등)을 측정하기 위한 장치의 개략도이다. 냉각수 선회로 0°C를 유지하고 있는 구리 기판에 센서의 저온부를 접촉시키고, 반대편의 p/n 접점에 원하는 열량을 순간적 또는 일정 시간 동안 가할 수 있도록 반사경을 갖춘 광원(할로겐 전구)에 beam guide와 shutter를 설치하였다. 빛(열)조사에 의해 온도 센서의 고 저온부 간에 생기는 열기전력의 크기 및 시간에 따른 상승률(또는 하강률)의 변화를 조사 시점을 기준으로 하여 측정 기록하였다. 이를 위해 A/D 변환기와 PC를 이용하였으며, p/n 접점의 아래쪽에 미세 열전대(K형 φ=0.3 mm)를 밀착시켜 고온부의 온도를 따로 측정할 수 있도록 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 박막의 열전 특성

Fig. 3은 두께 4 μm의 박막 시편의 표면 조도를 측정

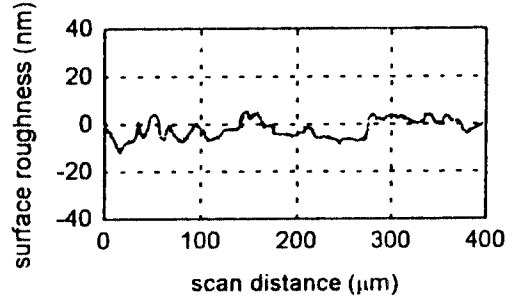


Fig. 3. Surface roughness profile of thermoelectric thin film measured by α-step (film thickness: 4 μm).

한 결과로서, 본 실험에서 사용한 모든 박막은 p 및 n형 공히 두께에 상관없이 평균 표면 조도(R<sub>a</sub>)가 5~10 nm로 매우 작았으며 평활한 표면을 가졌다. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>계 박막 내에서 carrier의 평균 자유 행로가 315 nm(p형)와 512 nm(n형)로 알려져 있음을 감안할 때[12], 본 실험의 모든 박막 시편(최저 두께 1 μm임)에 대해 내부의 산란 효과에 비해 carrier의 표면 산란을 무시하여도 좋을 것으로 생각된다.

모든 두께의 박막에 대하여, 기 발표한 경우와 같이, 1시간 동안 373 K 또한 473 K에서 진공 열처리를 행하였다[12]. 열처리 전후의 열전 특성을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 두께가 증가하고, 열처리 온도가 높을수록 Seebeck 계수가 증가하는 경향을 보였으며, 473 K에서 열처리한 두께 4 μm의 p 및 n형 박막의 경우, 각각 α는 186 μV/K와 -152 μV/K이었다(Fig. 4(a)). 한편 열처리에 의해 carrier의 농도는 Seebeck 계수와는 상반되게 감소하였다(Fig. 4(b)). 이는 (Bi, Sb)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub>계 열전 재료 내에 존재하는 antisite 결함이 열처리 온도가 높을수록, 또 박막이 두터울수록 감소하는 현상[13]에 기인한 것으로 생각된다. 즉, 열처리 온도가 높을수록 p형 내부의 Bi<sub>Te</sub><sup>-</sup> 또는 Sb<sub>Te</sub><sup>-</sup> 결함과, n형의 Te<sub>Bi</sub><sup>+</sup> 결함을 유발하는 Bi, Sb, Te 원자들이 열적 활성화에 의해 자신의 본래 위치 (Bi<sub>Bi</sub>, Sb<sub>Sb</sub>, Te<sub>Te</sub>)로 돌아가려는 경향이 커져서 결국 전하 보상(charge compensation)을 위해 carrier의 농도가 감소하기 때문이다[3,4]. 또한 동일 열처리 온도에 대해 두께 증가에 따라 carrier의 농도가 감소하는 이유는, as-deposited 시편의 두께와 농도의 관계로부터 짐작할 수 있듯이, 박막 제조시 증착 시간이 길어질수록(두께가 두터울수록) 원자의 이동 확률이 상대적으로 높아져 위에 설명한 antisite의 감소 효과가 그만큼 더 오래 지속되기 때문이다. 473 K에서 열처리한 4 μm 박막의 경우, p

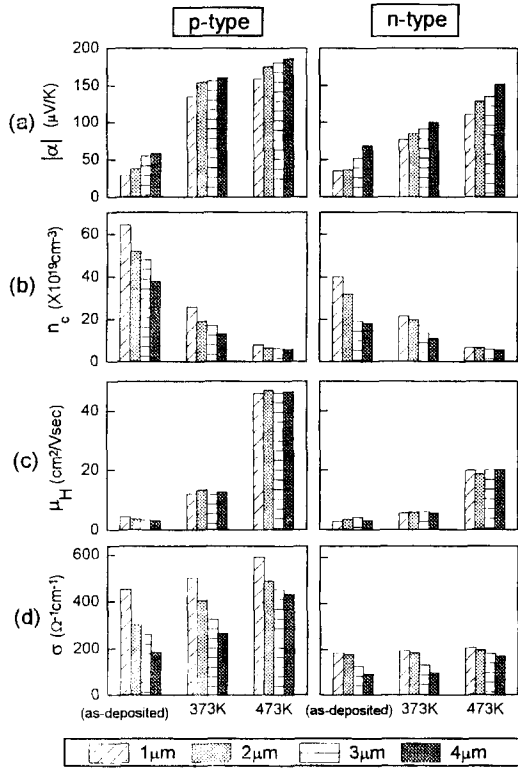


Fig. 4. Variation of thermoelectric property of thin film with annealing temperature and film thickness (annealed at a given temperature for 1hr).

- (a) Seebeck
- (b) carrier concentration
- (c) carrier mobility
- (d) electrical conductivity

및 n형 박막의 carrier 농도는 각각  $5.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $5.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  으로서 열처리 전에 비하여 15~30% 가량 감소하였다. 농도와는 대조적으로 carrier의 이동도는 두께 변화에 대해 별로 영향을 받지 않았으나 열처리 온도 상승에 따라 크게 증가하였다(Fig. 4(c)). 이는 열처리에 의해 박막 내의 결정립이 성장함으로써 내부 산란 효과가 그만큼 감소하였기 때문으로 생각된다. 열처리 후의 XRD 회절도(Fig. 5)에서 각 회절 peak의 적분 강도 증가와 반가폭이 감소한 사실과, 열처리 전후의 표면 관찰(사진 1) 결과로부터 결정립 성장을 확인할 수 있었다. 따라서 동일 열처리 온도에서 박막의 두께 증가에 따라 전기전도도가 감소하는 것은, carrier의 이동도(거의 일정함) 보다는 carrier의 농도 감소에 크게 의존함을 알 수 있다. 반면에 일정 두께의 박막에 있어서 열처리 온도 상승에 따라 전기전도도가 좋아지는 것은 carrier의 농도 감소 효과보다 결정립 성장에 의한 carrier의 이동

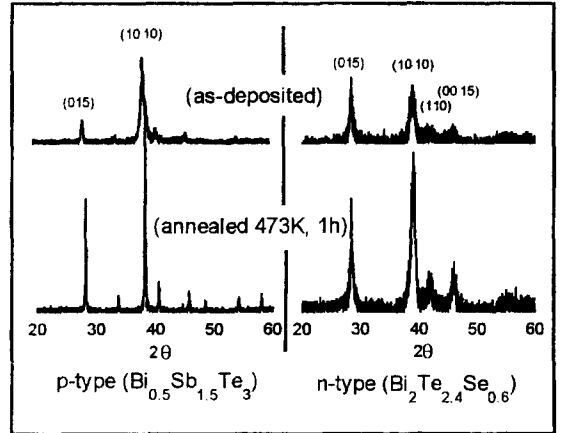


Fig. 5. Typical X-ray diffraction patterns of thermoelectric thin films.

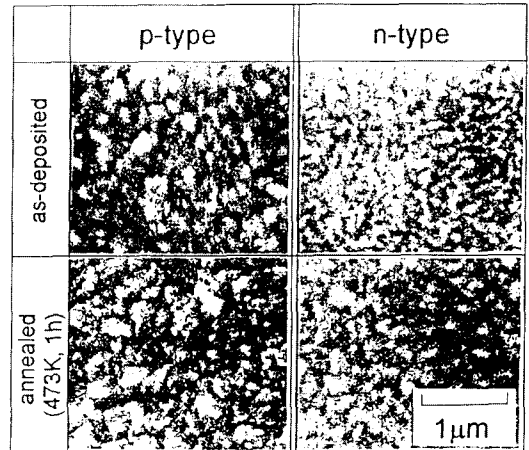
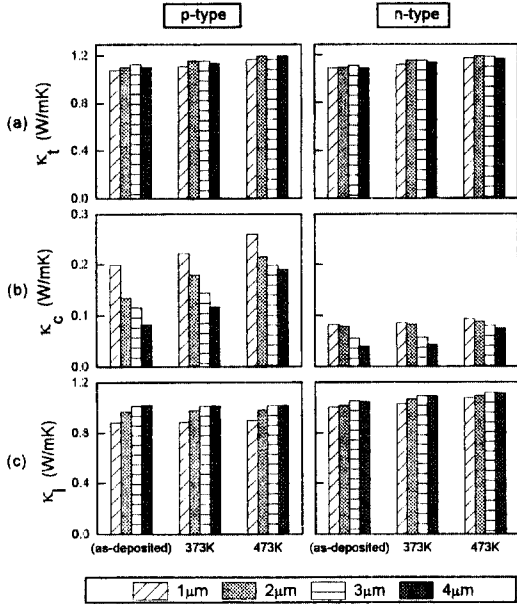


Photo. 1. SEM photographs of thermoelectric thin films.

도 상승이 더 크게 영향을 미쳤기 때문으로 생각된다(Fig. 4(d)).

Fig. 6은 Fig. 1의 장치를 사용하여 측정된 박막의 열전도도를 박막 두께와 열처리 온도에 따라 그 변화를 나타낸 것으로, carrier에 의한 효과와 phonon의 기여를 구분하고자, carrier만의 열전도, 즉 금속적 성질을 가정하여 Wiedemann-Franz 법칙[15]에 전기전도도를 대입하여 구한 열전도도( $\kappa_c$ )와, 측정 열전도도( $\kappa$ )에서 이  $\kappa_c$  값을 뺀 격자 진동에 의한 열전도도( $\kappa_l$ )로 나누어 함께 나타내었다. Fig. 6(b)에서 알 수 있듯이,  $\kappa_c$ 는  $\kappa$ 의 10% 미만이어서 대부분의 반도체에서와 같이 본 실험의 박막 시편에서도 격자에 의한 효과가 열전도도에 지배적



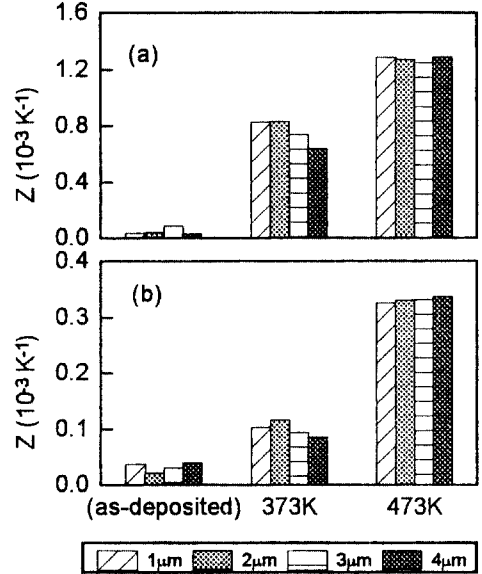
**Fig. 6.** Variation of thermal conductivity of thin film with annealing temperature and film thickness (annealed at a given temperature for 1hr).  
 (a) total thermal conductivity  
 (b) carrier thermal conductivity  
 (c) lattice thermal conductivity

임을 알 수 있었다. p 및 n형 공히, 두께 증가와 열처리 온도 상승에 따라  $\kappa_i$ 가 증가하는 경향을 보였다. 이는 진술한 결정립 성장에 의한 산란 감소에 기인하는 것으로 판단된다.  $\kappa_c$ 는 473 K에서 열처리한 4  $\mu\text{m}$  두께의 시편에서 p형 1.20 W/m·K, n형의 경우 1.17 W/m·K를 나타내었다.

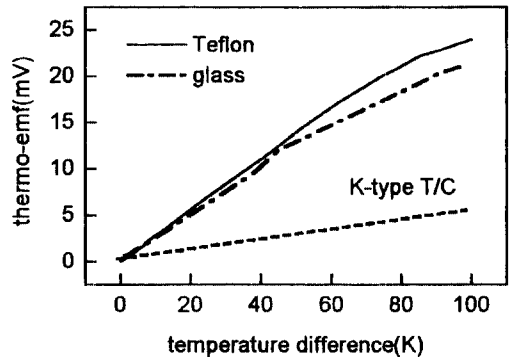
Fig. 7에 보인 성능지수(Z)의 두께 및 열처리에 따른 변화는 박막의 두께에 대해서 큰 차이를 나타내지 아니 하였으나, 열처리에 의해 그 값이 현격히 증가하여 p형은  $1.3 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ , n형은  $0.3 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ 로 나타났다. 이는 같은 조성의 단결정 재료의 p형;  $2.5 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ , n형;  $2.3 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ 에 비해 낮은 값이긴 하나, K형 금속 열전대의  $\alpha$ ,  $\sigma$ , 및  $\kappa$ 로부터 계산한 값(Chromel  $\approx 1.53 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ , Alumel  $\approx 1.73 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ )에 비해 매우 큰 값이다.

### 3.2 박막 온도 센서 특성

Fig. 8은, 앞에서 설명한 바와 같이(Fig. 2참조), 두 가지 기판 위에 증착한 온도 센서의 저온부를 298 K로 일정하게 유지하고 고온부에 열을 공급하여 생긴 온도차



**Fig. 7.** Variation of figure of merit of thin film with annealing temperature and film thickness (annealed at a given temperature for 1hr).  
 (a) p-type (b) n-type.



**Fig. 8.** Variation of thermo-emf of thin film temperature sensor as a function of temperature difference ( $T_{\text{ref}}=298 \text{ K}$ ).

에 의해 유발되는 열기전력을 측정할 것이다. 비교를 위해 K형 열전대의 열기전력을 점선으로 나타내었다. 유리 및 Teflon 기판에 증착한 온도 센서의 열기전력은 비교적 직선성을 보였다. 그러나 유리기판의 경우 Teflon에 비해 직선성이 약간 낮았다. 또한 두 가지 경우 공히  $\Delta T$ 가 점차 증가함에 따라 열기전력이 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 우선 기판 및 박막을 통한 전도나 표면으로부터의 복사 등에 의한 열손실 효과가 고온부의 온도상승과 함께 증가된다는 점, 그리고

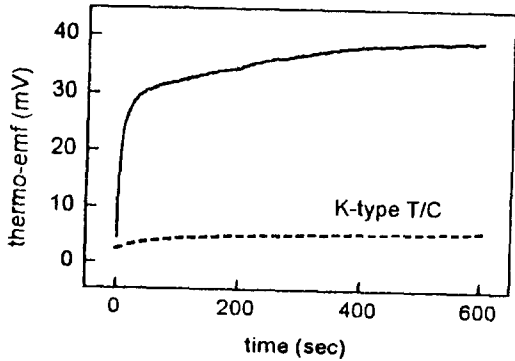


Fig. 9. Variation of thermo-emf of thin film temperature sensor with heat supply time (sensor fabricated on Teflon substrate).

유리기판의 경우가 Teflon보다 열전도도 및 열용량이 큰 것에 기인하는 것으로 사료된다. 비록 직선성에 약간 벗어나기 하였으나 두 가지 기판의 모든 시편에서 상용 열전대에 비해 매우 큰 열기전력을 얻을 수 있었다. 일반 열전대에서의와 같이, 열기전력 값으로부터 온도를 구할 수 있는 온도 점근식을,  $\Delta T$ 와 열기전력간에 직선성을 보인 Teflon 기판의 온도 센서에 대해 298 K~398 K의 온도 범위에서 구해 본 결과, 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$T(K) = \sum_{i=0}^5 C_i E^i + 273$$

여기서  $C_0=25.0426$ ,  $C_1=3.7107$ ,  $C_2=-8.991 \times 10^{-2}$ ,  $C_3=1.597 \times 10^{-2}$ ,  $C_4=-1.060 \times 10^{-3}$ ,  $C_5=2.4234 \times 10^{-5}$ 이고 E는 알고자 하는 온도에서의 열기전력이다. (단, 기준 저온부를 298 K로 하였을 경우임)

Fig. 9는 센서 특성 중의 하나인 응답 속도를 알아보기 위해 Teflon 기판 온도 센서의 고온부에 일정한 열량을 계속 공급(또는 평형 상태 유지 후 열공급을 shutter로 순간적으로 차단시 반대경향)하였을 때, 시간에 따른 열기전력의 변화를 나타낸 것이며, 참고로 K형 열전대의 열기전력의 변화도 함께 나타내었다. 기존의 열전대와 마찬가지로 주어진 일정한 열량에 대해 열기전력은 처음에는 직선적으로 매우 빠르게 증가하다가 어떤 포화치에 이르는 경향을 나타내었다. Lieneweg[16]이 제안한 응답 속도의 비( $t_{0.9}/t_{0.5}$ )를 본 실험에 적용해 본 결과,  $t_{0.9}/t_{0.5} \approx 32.7$ 을 나타내었다(여기서  $t_{0.9}$  및  $t_{0.5}$ 는 각각 센서의 출력이 포화량의 90%와 50%에 도달하는데 걸리는 시간). 위의 연구자에 따르면 이 비의 값이 3.32보

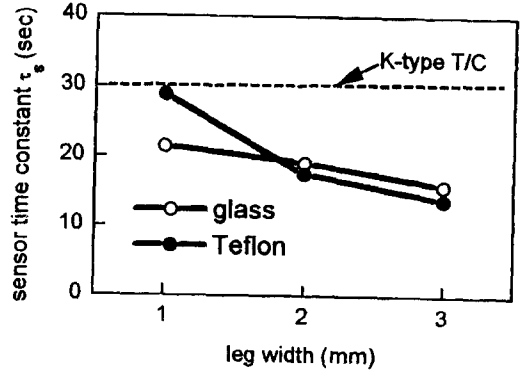


Fig. 10. Variation of time constant of thin film temperature sensor with width of p/n legs.

다 큰 경우 표면을 통해 온도를 감지하는 센서로 분류된다. 따라서 본 실험의 온도 센서는, 미소 박막형이어서 이미 예상되었던 바와 같이, 표면 감지용으로 사용 가능함을 알 수 있다. 이러한 반응을 나타내는 온도 센서에 대해 열기전력( $q_0$ )과 시간( $t$ ), 그리고 공급열량( $q$ )과의 관계를  $q_0 = K q (1 - e^{-t/\tau_s})$ 로 표시할 수 있고, 여기서 시간상수  $\tau_s = t$  되는 시간, 즉 포화 열기전력의 약 63.2%에 해당되는 값에 도달하는 시간을 온도 센서의 시간 상수( $\tau_s$ )로 정의한다[17]. 센서의 시간 상수가 작을수록(응답 속도가 빠름을 뜻함) Fig. 9의 초기 직선부 기울기와 같이, 열기전력은 열량 공급 시간에 대해 매우 급속히 증가하여 거의 포화치에 이르게 된다. 따라서 초기 직선부로부터  $\tau_s$ 를 구할 수 있다. Teflon과 유리 기판의 온도 센서에서 p 및 n형의 leg 폭을 1, 2, 3 mm로 달리하였을 때의  $\tau_s$ 를 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. 온도 센서의 p 및 n형 leg 폭이 1 mm에서 3 mm으로 증가함에 따라 두 기판 공히  $\tau_s$ 가 점차 감소하였다.  $\tau_s \approx \rho C V / (U A)$ 로 나타낼 수 있으므로[17] 본 실험의 박막 온도 센서는 기존의 K형 열전대에 비해 V/A가 훨씬 작기 때문에 보다 빠른 응답을 예상할 수 있다. (여기서  $\rho$ : 온도 센서의 밀도, C: 비열, U: 온도 센서의 접점부를 통해 흐르는 전체 열전달 계수, V: 접점의 부피, A: 접점부의 면적) Fig. 10에서 보듯이 동일한 조건에서 측정된 미세 열전대(K형  $\phi=0.3$  mm)의  $\tau_s$ 는 약 29초로서, 박막 온도 센서(기판 포함)의 그것보다 매우 크다. 즉 leg 폭이 1 mm와 3 mm일 경우, 유리 기판 센서에서 각각 21.4와 15.8초, 그리고 Teflon 기판에서 28.2와 13.7초를 기록함으로써 K형 열전대에 비해 대략 1/2의 시간 상수값을 보였다.

온도 센서의 또 다른 특성인 민감도는 공급된 단위 열

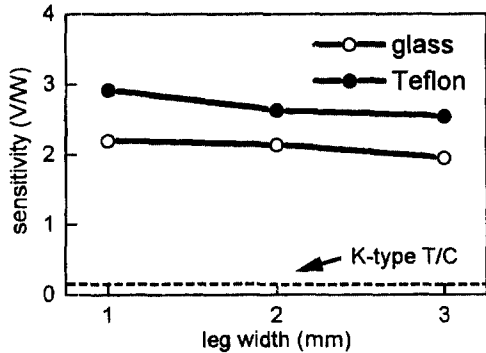


Fig. 11. Variation of sensitivity of thin film temperature sensor with leg width and substrate used.

량당 발생하는 열기전력으로 정의된다[18]. Fig. 11은 저온부를 273 K로 하고, 고온부에 일정 열량을 단위 시간 동안 가해줄 때 발생하는 열기전력으로부터 구한 민감도를, 두 가지 기판의 시편에 대해 leg의 폭을 함수로 나타낸 것이다. 박막 온도 센서의 민감도는 Seebeck 계수가 K형 열전대에 비해 훨씬 크다는 사실에서도 예상할 수 있듯이, K형 열전대의 민감도(약 0.25 V/W)의 8배 이상 큰 값인 2.2 V/W를 나타내었으며, Teflon 기판의 경우가 유리 기판보다 민감도가 더 큰 것은 전술한 바와 같이 Teflon의 열전도도와 열용량이 유리에 비해 작기 때문이다. 또 같은 조건하에서 leg의 폭이 좁을수록 민감도가 큰 경향을 보인 것은, 이전의 연구[12]에서 밝혀진대로 기전력은 재료의 양(크기)에 관계없다는 사실과, leg의 폭이 좁을수록 기판과의 접촉면이 작아 그만큼 기판으로의 열전달(손실)이 적기 때문으로 생각된다.

그러나 leg 폭이 좁을수록 민감도는 증가하지만, 반면에 시간 상수가 커지는 경향을 나타내므로 원하는 민감도와 시간 상수를 갖는 온도 센서를 만들기 위해서는 일정 두께의 박막에서 leg의 폭을 적절히 조절할 필요가 있다. 또한 실용화를 위해 성능의 시효성, 즉 장기간 사용에 따른 성능 변화 여부에 대한 연구가 후속되어야 한다.

#### 4. 결 론

순간 증착법에 의해 (Bi, Sb)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub>계 열전 박막을 제조한 후, 두께와 열처리 조건의 변화가 열전 특성에 미치는 영향과, 이와 같은 열전 특성을 갖는 박막의 온도 센서를 만들어 센서특성을 조사 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 동일한 열처리에 있어서 열전 박막의 두께가 1  $\mu\text{m}$ 에서 4  $\mu\text{m}$ 로 증가함에 따라 carrier의 농도가 감소함으로써 결국 Seebeck 계수는 증가하는 효과로 나타나 473 K에서 1시간 열처리하였을 경우 p형은 156  $\mu\text{V/K}$ 에서 186  $\mu\text{V/K}$ , n형은 -111  $\mu\text{V/K}$ 에서 -152  $\mu\text{V/K}$ 로 증가하였으며, 반면 전기전도도는 588  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 에서 432  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 210  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 에서 170  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 감소하였다. 그러나 열전도도는 두께 변화에 대해 큰 변화를 보이지 않아, 성능지수(Z)는 두께 변화에 대해 큰 변화를 보이지 않고 거의 일정한 값을 나타냈다.

(2) 일정 두께의 박막에 대해, 열처리는 carrier의 농도를 감소시키는 반면, 결정립 성장을 촉진하여 carrier의 이동도를 큰 폭으로 증가시켰다. 따라서 열처리 온도의 상승에 의해 전기전도도와 Seebeck 계수가 증가하였다. 열전도도는 주로 격자 진동에 의한 것으로 분석되었으며, 열처리 온도의 상승과 더불어 증가하였다. 그러나 전기전도도와 Seebeck 계수의 증가율보다 낮은 성능지수는 열처리 온도 상승으로 향상되는 결과를 가져왔다. 473 K에서 1시간 열처리하였을 경우 두께 4  $\mu\text{m}$ 인 박막의 성능지수는 p형의 경우  $1.3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ , n형의 경우  $0.3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 이었다.

(3) 박막 온도 센서 leg 폭이 넓어질수록 기판과의 접촉면 증가와 이를 통한 열손실로 인해 시간 상수와 민감도가 감소하는 경향을 나타내었다. leg의 폭이 3 mm 일 때 유리과 Teflon 기판에 대해 시간 상수 각각 15.8초, 13.7초, 민감도는 각각 1.95 V/W, 2.54 V/W였으며, 이는 같은 조건의 K형 열전대의 시간 상수(28.2초)와 민감도(0.25 V/W)에 비해 매우 좋은 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 96년도 교육부 학술연구조성비(반도체분야: ISIC96-E-4032)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. J. Scholz and T. Ricolfi, *Sensors; A Comprehensive Survey Volume 4. Thermal Sensors* (VCH, Weinheim, 1990) chap. 4.
2. Il-Ho Kim and Dong-Hi Lee, *Proc. 12th ICT* 328 (1993).
3. P. Hauptmann, *Sensors; Principles and Applications*

- (Prentice Hall, 1991) chap. 5.
4. Y. A. Boikov et al., Proc. **8th ICTEC**, 18 (1989).
  5. J. George and B. Pradeep, *Solid State Comm.* **56**, 117 (1985).
  6. D. K. Benson and C. E. Tracy, Proc. **4th ICTEC0**, 11 (1982).
  7. E. Charles et al., *J. Mat. Sci. Lett.* **7**, 575 (1988).
  8. 김일호, 이동희, 한국진공학회지 **3(3)**, 309 (1994).
  9. 이상엽, "열전 Cu/Constantan 박막의 열전현상 및 전자기동특성에 관한 연구", 연세대학교 박사학위논문 (1990).
  10. R. C. Weast et al., *CRC Handbook of Chemistry and Physics 68th ed.*, (CRC Press, 1987) E-6.
  11. 研究用基礎材料カタログ No. 25, (株式會社ニラコ, 1994) p. 322.
  12. 김일호, "(Bi, Sb)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub>계 열전소자의 박막화 및 작동특성에 관한 연구", 연세대학교 박사학위논문 (1996).
  13. S. N. Chizhevskaya et al., *Inorganic Materials*, **31**, 1083 (1995).
  14. 장경욱, "Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>계 열전반도체의 열전 특성의 향상에 관한 연구", 연세대학교 박사학위논문 (1994).
  15. 장경욱, 이동희, 대한금속학회지 **32(5)**, 609 (1994).
  16. L. Michalski et al., *Temperature Measurement* (Wiley, 1991) chap. 9.
  17. E. O. Doebelin, *Measurement systems; Application and design* (McGraw Hill, 1990) chap. 3.
  18. A. S. Morris, *Principles of Measurement and Instrumentation* (Prentice Hall, 1993) chap. 2.