회전형 원자층 증착기의 회전 속도에 따른 SnSe 분말 상 ZnO 박막 증착

정명준 $^{a} \cdot 윤예준^{a} \cdot 변종민^{a,b} \cdot 최병준^{a,b,*}$

"서울과학기술대학교 신소재공학과, ⁶서울과학기술대학교 분말기술연구소

Rotation Speed Dependence of ZnO Coating Layer on SnSe powders by Rotary Atomic Layer Deposition Reactor

Myeong Jun Jung^a, Ye Jun Yun^a, Jongmin Byun^{a,b} and Byung Joon Choi^{a,b,*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

^bThe Institute of Powder Technology, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea (Received June 14, 2021; Revised June 25, 2021; Accepted June 25, 2021)

Abstract The SnSe single crystal shows an outstanding figure of merit (*ZT*) of 2.6 at 973 K; thus, it is considered to be a promising thermoelectric material. However, the mass production of SnSe single crystals is difficult, and their mechanical properties are poor. Alternatively, we can use polycrystalline SnSe powder, which has better mechanical properties. In this study, surface modification by atomic layer deposition (ALD) is chosen to increase the *ZT* value of SnSe polycrystalline powder. SnSe powder is ground by a ball mill. An ALD coating process using a rotary-type reactor is adopted. ZnO thin films are grown by 100 ALD cycles using diethylzinc and H₂O as precursors at 100°C. ALD is performed at rotation speeds of 30, 40, 50, and 60 rpm to examine the effects of rotation speed on the thin film characteristics. The physical and chemical properties of ALD-coated SnSe powders are characterized by scanning and tunneling electron microscopy combined with energy-dispersive spectroscopy. The results reveal that a smooth oxygenrich ZnO layer is grown on SnSe at a rotation speed of 30 rpm. This result can be applied for the uniform coating of a ZnO layer on various powder materials.

Keywords: Thermoelectric materials, Atomic layer deposition, Rotary reactor, SnSe powder, ZnO layer

1. 서 론

화석 연료 기반의 전통적인 에너지원으로 인한 탄소 배 출과 그에 따른 기후 변화 및 환경 오염 문제가 수면 위 로 떠오르면서 화석 연료를 대체하기 위한 다양한 방법들 이 연구되어 왔다. 그 중 열전 재료는 버려지는 에너지를 재활용하는 에너지 하베스팅(energy harvesting)의 일종으 로, 주변에서 발생하는 열에 의한 온도 차이를 전기 에너 지로 변환하는 재료이다. 최근 들어 재료의 구조-성질에 대한 이해와 나노 구조화를 통한 열전 성능의 향상으로 인해, 열전 성능 지수(figure-of-merit, ZT)의 비약적인 향 상이 있어 왔다[1-5]. 주로 텔루라이드(telluride) 계열의 칼 코게나이드(chalcogenide) 물질이 열전 소재로 쓰이는 가 운데, 최근 연구되고 있는 SnSe는 중온 영역에서 뛰어난 열전 특성을 가지는 재료로, 단결정의 특정 방향에서 ZT = 2.6이라는 높은 열전 성능을 보여준다[6]. 하지만 실 제 열전 소자로 사용하기에는 고성능의 조건이 매우 제한 적이고 단결정의 기계적 물성이 부족하다. 따라서, 단결정

- 정명준·윤예준: 학생, 변종민·최병준: 교수

^{*}Corresponding Author: Byung Joon Choi, TEL: +82-2-970-6641, FAX: +82-2-973-6667, E-mail: bjchoi@seoultech.ac.kr

에 비하면 열전 성능이 뒤떨어지지만 기계적 물성이 뛰어 난 다결정 SnSe의 특성을 개선하여 열전 소자로 사용하고 자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[7].

열전 소재의 성능을 향상하고자 하는 방법으로 포논 (phonon) 산란을 위한 이종 원소의 도핑, 나노 구조체의 도입을 통한 입계(grain boundary) 증가 등이 보고된 바 있 다[1]. 그 중 한 가지는 분말 형태의 재료에 박막 증착을 통한 표면 특성 개선 및 입계의 포논 산란자 역할로 인한 열전 성능의 향상이다[8, 9]. 특히 원자층 증착법(atomic layer deposition; ALD)은 옹스트롱(Å) 단위로 박막의 두 께를 조절할 수 있고, 표면이 불균일한 분말에도 같은 두 께의 균일한 박막의 증착이 가능하다[10]. 최근에는 이러 한 분말의 ALD 코팅 공정 중 분말의 뭉침을 방지하기 위 해 분말의 교반이 가능한 가스 유동화(gas fluidization) 방 식 또는 회전 반응기(rotary reactor) 방식의 ALD를 사용 하고 있다[11, 12].

본 연구에서는 SnSe 분말에 균일하게 ZnO 박막을 코팅 하기 위해 회전 반응기 방식의ALD를 사용하였다. 특히, 회전 반응기의 회전 속도는 분말의 교반과 박막의 증착에 영향을 끼칠 수 있다. 따라서, ALD 코팅 공정 중 회전 반 응기의 회전 속도를 조절하여 코팅된 분말이 회전 속도에 따라 어떠한 물리적, 화학적 특성 차이를 가지는지를 관찰 하였다. 그 결과, 회전 속도가 비교적 낮은 분당 30 회 (rotation per min, rpm)일 때 가장 균일한 ZnO 박막이 얻 어 졌으나, ZnO 조성에서는 Zn/O가 약 0.4로 산소가 비교 적 높게 검출되어 분말 간 흡착되는 수분의 영향이 있는 것으로 나타났다.

2. 실험 방법

SnSe 분말은 Sn 분말(RND Korea, 99.9%, ~400 mesh)과 Se 분말(Alfa Aesar, 99.9%, ~200 mesh)을 원자비가 1:1이 되도록 칭량하여 기계적 합금화를 통해 제작되었다. 이 때, 기계적 합금화는 유성 밀(planetary mill, Retch GmbH, PM400)을 사용하여 250 rpm으로 50시간 볼 밀링으로 진 행되었다. 5 mm 지름의 스테인리스 볼을 사용하여 분말과 볼의 비율 10:1로 볼 밀링 공정을 진행했다[13]. 볼 밀링 결과 수 μm 크기의 분말을 얻을 수 있었다. 이렇게 얻어



Fig. 1. (a) schematics of rotary-type ALD, (b) ZnO ALD pulse sequence, (d) schematics of powders coated by ALD process.

진 분말은 증착 공정 전 75 μm 체를 통해 걸러 응집을 최 소화하였다.

준비된 SnSe 분말은 박막 코팅 공정 중 지속적인 교반 을 위해 회전 반응기 방식의 ALD(Atomic Shell, CN1, Korea)를 통해 증착되었다. 회전 반응기 방식의 ALD 모 식도는 Fig. 1 (a)에 나타냈다. 이 ALD는 직류 모터를 통 해 10 - 60 rpm의 회전 속도로 회전 교반이 가능하다. 분 말을 코팅할 박막으로는 SnSe와 마찬가지로 열전 특성을 가지면서 녹는점의 온도가 높고 기계적 물성 또한 우수한 ZnO를 사용하였다[8, 9, 14]. Fig. 1 (b)에는 본 연구에서 사용한 ALD 사이클을 모식도로 나타냈다. ZnO의 전구체 로는 diethylzinc(DEZ)와 H₂O를 사용하였다[15]. ZnO ALD는 100°C에서 진행되었고, 0.5초 DEZ 주입 - 15초 N₂ 퍼지 - 0.5초 H₂O 주입 - 15초 N₂ 퍼지의 순서를 한 사 이클로 하여 100 사이클 증착하였다. 여기서 ALD 증착 조건은 평판 실리콘 기판 상에서 얻은 조건을 이용했고, 분말 상의 넓은 표면적 조건을 고려해 DEZ와 H₂O 주입 시간을 각각 0.2초에서 0.5초로 증가시켰다. 또한, 증착기 의 회전 속도에 따른 코팅막의 차이를 알아보기 위해 30, 40, 50, 60 rpm의 네 가지 회전 속도로 증착을 진행하였다. Fig. 1(c)에는 SnSe 분말 상에 ALD 사이클을 통해 ZnO 박막이 증착되는 예상 모식도를 나타냈다.

ZnO 박막이 증착된 SnSe 분말의 형상과 조성을 확인하 기 위해서 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)과 에너지 분산형 분광법(energy dispersive spectroscopy; EDS)을 사용했다. 또한 분말 위에 코팅된 ZnO 박



Fig. 2. SEM images of ALD-ZnO on SnSe powders by (a) 30 rpm, (b) 40 rpm, (c) 50 rpm, (d) 60 rpm (e) EDS spectrum of ALD-coated powders.

막의 정확한 두께와 균일성을 파악하기 위해서 투과전자 현미경(transmission electron microscope, JEM-2100F, JEOL; TEM)과 에너지 분산형 분광법을 통한 원소별 라인 프로 파일(line profile)을 분석했다.

3. 결과 및 고찰

ZnO 박막이 증착된 SnSe 분말의 미세구조와 표면 형질 은 SEM 사진을 통해 확인할 수 있다. Fig. 2 (a) - (d)는 각각 30, 40, 50, 60 rpm의 회전 속도에서 ZnO 박막을 100 사이클 증착 시킨 분말의 SEM 사진이다. SEM 사진 상으 로 확인할 수 있듯이, 회전 속도에 따른 표면 형질의 차이 는 관찰할 수 없었다. 이는 회전 속도로 인한 분말의 응집 정도는 차이가 크게 없다는 것을 의미한다. 또한, Fig. 2 (e)와 같은 EDS 스펙트럼을 통해 각 회전 속도에서 코팅 된 분말에서 모두 Zn, O 피크가 Sn, Se 분말 성분과 함께 나타나는 것을 확인했다.

이러한 SEM-EDS 분석 결과를 통해서 박막이 코팅된 분말의 화학적 조성을 분석했다. Fig. 3 (a)에는 ZnO가 코 팅된 SnSe 분말의 화학적 조성을 나타냈다. 30 rpm 조건 에서 ZnO 코팅된 분말에서는 산소 비율이 약 28%로 비 교적 높았고, 40, 50 rpm 조건의 분말에서는 유사하게 약 24%와 23%로 약간 감소했다. 특히 60 rpm 조건의 분말에 서 ZnO 분율이 크게 감소했고, 산소의 비율 역시 15%로 크게 감소했다. Fig. 3 (b)와 같이 Zn와 O의 조성비(Zn/O ratio)로 나타내 본 결과 30 rpm 조건에서 0.41, 40 rpm 조 건에서 0.43, 50 rpm 조건에서는 0.59, 60 rpm 조건에서는 0.56의 조성비를 나타냈다. 즉 모든 조건에서 Zn/O 조성비 가 화학양론적 조성비 값인 1에 비해 낮게 나타냈다. 본 연구와 같은 DEZ와 H₂O를 사용하여 ALD로 성장시킨 ZnO 박막은 보통 Zn/O의 조성비가 1:1에 가까운 것으로 보고되었다[16]. 따라서 본 연구 결과와 같이 모든 조건에 서 Zn/O가 1보다 낮은 것은 SnSe 분말의 표면 산화와 함 께 수분의 영향에 따른 것으로 해석된다. 특히, 전구체로 사용한 물의 경우 분말 사이에 흡착되어 분말의 뭉침이 발생하는 원인이 되고, 또한 화학 기상 증착 반응(chemical vapor deposition reaction)을 통해 원치 않는 중간 상이 형 성될 수 있다[17]. 회전 속도가 높은 조건에서 보다 화학 양론에 가까운 박막이 코팅된 결과로부터, 분말의 교반이 수분 흡착과 그에 따른 CVD 반응을 막았다고 볼 수 있다. 하지만, 분말의 특성 상 넓은 비표면적으로 인해 높은 반 응성을 가지기 때문에 분말의 제작, 보관, 공정 과정 중 산 화물을 형성할 가능성이 높아 코팅 막의 화학적 특성은 X-선 분광법과 같은 추가적인 분석이 필요하다.

분말에 코팅된 ZnO 박막의 두께 균일성과 형상을 확인



Fig. 3. (a) Comparison of elemental composition of ALDcoated powders. (b) Zn/O ratio as a function of rpm.

하기 위해 분말의 TEM 분석을 진행하였다. Fig. 4 (a) -(d)는 각각의 rpm 조건에서 ZnO가 100 사이클 증착된 SnSe 분말의 단면을 TEM으로 촬영한 사진이다. 모든 분 말에서 약 12 - 13 nm 두께의 박막이 코팅된 것을 확인할 수 있었다. SEM-EDS 분석을 통해서 반응기의 회전 속도 에 따라 Zn/O 화학적 조성비는 변하는데 반해, 박막의 물 리적 두께는 거의 동일했다. 또한 불균일한 분말의 표면을 따라 박막이 고르게 증착된 것을 관찰할 수 있다.

박막의 깊이 방향의 조성 균일성 알아보고자 TEM-EDS 라인 프로파일(line profile) 분석을 추가로 진행하였다. Fig. 5 (a) - (d)에 30, 40, 50, 60 rpm에서 코팅 된 SnSe 분 말의 TEM 사진과 EDS 결과를 나타냈다. TEM 사진과 EDS 라인 프로파일에서 확인할 수 있듯이, 모든 분말의 박막 부분에서 Zn와 O 피크를 확인할 수 있었다. 특히 Fig. 5 (a)의 30 rpm 조건에서 코팅된 분말에서는 다른 분 말들에 비해 명확한 경계를 확인할 수 있었다. 40, 50, 60 rpm 조건의 코팅 분말의 경우에는 분말 부분까지 넓게 분 포하고 있는 Zn 라인 프로파일을 관찰할 수 있다.

이상의 분석을 통해 SnSe 분말 상의 ZnO 박막의 분포, 조성과 균일성을 관찰하고 회전 속도에 따른 차이를 확인 할 수 있었다. 회전 속도가 증가함에 따라 조성비는 ZnO 에 가까워지지만, 60 rpm 조건에서 코팅된 ZnO 박막의



Fig. 4. TEM images of ALD-ZnO on SnSe powders by (a) 30 rpm, (b) 40 rpm, (c) 50 rpm, (d) 60 rpm.



Fig. 5. Elemental line profiles of ALD-ZnO on SnSe powders at (a) 30 rpm, (b) 40 rpm, (c) 50 rpm, (d) 60 rpm.

Zn 조성은 다른 조건에 비해 확연히 낮은 것을 확인하였 다. TEM 사진 상의 박막 두께는 약 12 - 13 nm로 모든 조 건에서 일정한 것을 확인할 수 있었다. 60 rpm 조건에서는 Zn, O의 양이 전체적으로 적었음에도 불구하고 비슷한 두 께의 박막을 관찰할 수 있었기 때문에 비교적 낮은 밀도 의 박막이 형성된 것으로 생각된다. TEM-EDS 원소별 라 인 프로파일을 통해서는 30 rpm 조건이 다른 조건들에 비 해서 명확한 경계를 가진 ZnO 코팅 박막을 형성했음을 확 인했다. 40, 50, 60 rpm 조건에서 증착한 분말의 경우에는 Zn와 O의 피크가 뚜렷하지 않았고 50, 60 rpm의 경우에는 Zn 피크가 분말 영역까지 침투하는 모습도 보여주고 있다. 따라서, 30 rpm 조건에서 증착한 박막이 밀도가 높고 박막 의 경계가 뚜렷하게 나타나는 가장 좋은 박막이라고 판단 하였다.

회전 속도에 따른 증착의 차이는 회전에 의한 원심력의 발생으로 공정 중 교반 정도에 차이가 발생하기 때문으로 생각된다. 회전에 의해 발생하는 상대원심력 RCF (revolution centrifugal force) = $rpm(rotation per minute) \times 1.118$ × r(radius) 식으로 표현할 수 있다[12]. 이 실험에 사용한 회전 반응기의 지름은 5.6 cm이므로 r에 대입하면 30 rpm 에서 약 0.028 g-force, 40 rpm에서 약 0.05 g-force, 50 rpm 에서 약 0.07 g-force, 60 rpm에서 약 0.1 g-force의 상대원 심력을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이 때 아래 방향으로 작용하는 힘인 중력은 1 g-force이므로 1 g-force보다 원심 력이 작아야 회전 반응기 내의 날에 의해 이동하는 분말 이 떨어지며 교반될 수 있다. 실험에서 사용한 지름 5.6 cm 의 반응기의 경우에는 30 - 60 rpm에서 모두 이를 만족하 지만, 상대원심력의 크기가 회전 속도에 따라 크게는 약 4 배 정도 차이가 나기 때문에 분말의 교반 정도가 영향을 받을 수 있을 것으로 예상된다. 또한, 공정 중 100 SCCM (standard cubic centimeter per minute)의 N2 퍼지 가스가 반응기 내로 주입되고 있기 때문에, 이 캐리어 가스에 의 한 분말 유동화가 반응기 내 교반에 영향을 미쳐 상대 원 심력이 높은 50, 60 rpm 조건에서는 상대적으로 불균일한 교반이 이루어 진 것으로 추측했다. 짧은 전구체 주입 시 간 내에 분말에 증착이 되기 위해서는 이러한 교반이 잘 이루어져야 하지만 빠른 회전수에서는 전구체 주입 시간 이 교반 시간에 비해 짧을 것으로 생각된다. 이외에도 ALD 코팅 공정 후 분말이 벽에 부착되어 있는 점, 증착 전과 후의 분말의 입도 분포가 변화된 점 등으로 보아 회 전 속도에 따른 입자가 받는 충격이 증착 결과에 영향을 미칠 수 있다고 볼 수 있으나, 이러한 현상들에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

4.결 론

본 연구에서는 분말 소재의 ALD 공정에서 교반이 미치 는 영향과 반응기의 회전 속도에 따른 박막 증착의 차이 를 알아보기 위해 회전 반응기 타입의 ALD를 사용하여 30 - 60 rpm의 속도로 회전시키면서 SnSe 분말에 ZnO 박 막을 100 사이클씩 증착하였다. SEM 사진을 통해 관찰한 분말의 형상은 회전 속도에 따른 큰 차이를 발견할 수 없 었다. 이를 통해 회전 반응기의 사용에 따른 분말의 응집 방지는 30 - 60 rpm의 회전 속도 내에서는 크게 영향을 받지 않고 교반이 이루어진 것으로 파악되었다. 하지만, 박막이 증착된 분말을 SEM-EDS와 TEM-EDS를 통해 관 찰한 결과 코팅된 ZnO 박막의 조성과 균일도에서 차이가 나타났다. 회전 속도가 증가할수록 Zn/O 조성비가 화학적 양론비인 1에 가까워졌으나, 60 rpm 조건에서는 ZnO의 상대량과 밀도가 감소했다. TEM-EDS의 원소별 라인 프 로파일을 통해 분석한 결과는 30 rpm에서 코팅한 분말이 가장 균일한 ZnO막을 형성한 것을 확인했다. 이 결과를 통해 회전식 반응기를 이용한 분말의 ALD 공정 과정에서 회전을 통한 교반의 영향과 그 속도에 의한 코팅 박막의 미세한 차이를 확인할 수 있었다. 이 결과는 향후 분말의 코팅 공정 조건을 결정하는 단서가 될 것으로 기대한다.

감사의 글

이 연구는 SeoulTech 미래핵심선도 프로젝트 지원사업 으로 수행되었습니다.

References

- X. L. Shi, J. Zou and Z. G. Chen: Chem.Rev., **120** (2020) 7399.
- [2] N. Ma, Y. Y. Li, L. Chen and L. M. Wu: J. Am. Chem. Soc., 142 (2020) 5293.
- [3] Y. Zhang, S. Li, F. Liu, C. Zhang, L. Hu, W. Ao, Y. Li, J. Li, H. Xie, Y. Xiao and F. Pan: J. Mater. Chem. A, 7 (2019) 26053.
- [4] Y. Jin, J. Hwang, M. K. Han, W. Shon, J. S. Rhyee and S. J. Kim: ACS Appl. Mater. Interfaces, 12 (2020) 36589.
- [5] M. J. Lee, J. H. Ahn, J. H. Sung, H. Heo, S. G. Jeon, W. Lee, J. Y. Song, K. H. Hong, B. Choi, S. H. Lee and M. H. Jo: Nat. Commun., 7 (2016) 12011.
- [6] L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis: Nature, 508 (2014) 373.
- [7] Z. G. Chen, X. Shi, L. D. Zhao and J. Zou: Prog. Mater Sci., 97 (2018) 283.
- [8] S. Li, Y. Liu, F. Liu, D. He, J. He, J. Luo, Y. Xiao and F.

Pan: Nano Energy, 49 (2018) 257.

- [9] K. C. Kim, S. S. Lim, S. H. Lee, J. Hong, D. Y. Cho, A. Y. Mohamed, C. M. Koo, S. H. Baek, J. S. Kim and S. K. Kim: ACS Nano, **13** (2019) 7146.
- [10] S. M. George: Chem. Rev., 110 (2010) 111.
- [11] D. M. King, J. A. Spencer II, X. Liang, L. F. Hakim, A. W. Weimer: Surf. Coat. Technol., 201 (2007) 9163.
- [12] J. A. McCormick, B. L. Cloutier and A. W. Weimer: J. Vac. Sci. Technol., A, 25 (2007) 67.
- [13] J. Byun, H. An, J. Hong, D. W. Chun and J. Moon: Appl.

Surf. Sci., 544 (2021) 148834.

- [14] K. P. Ong, D. J. Singh and P. Wu: Phys. Rev. B, 83 (2011) 115110.
- [15] S. K. Kim, C. S. Hwang, S. H. K. Park and S. J. Yun: Thin Solid Films, 478 (2005) 103.
- [16] Y. Wang, K.-M. Kang, M. Kim and H.-H. Park: Thin Solid Films, 660 (2018) 852.
- [17] D. M. King, X. Liang, P. Li and A. W. Weimer: Thin Solid Films, **516** (2008) 8517.