KRISS/TR--2022-017

나노 및 박막 소재의 면방향 열전도도 측정가이드

Measurement guide for measuring in-plane thermal conductivity of nano and thin-film materials

2022. 11. 4.

한 국 표 준 과 학 연 구 원

이 측정가이드는 측정·시험 절차가 없는 신제품(기술)에 대한 신뢰성 제고를 위해 개발되었습니다. 현재까지의 축적된 경험과 과학적 사실에 근거해 해당분야 전문가에 의해 작성되었고 새로운 과학적 타당성이 확인될 경우 언제든지 개정될 수 있습니다. 또한, 이 측정가이드에 기술된 내용은 권고사항으로 법적인 구속력을 갖지 않습니다. 제시된 방법은 최신의 규정과 과학적 근거를 바탕으로 기술한 것으로 추후 관련 규정 개정 및 과학의 발전으로 수정 될 수 있습니다.

이 측정가이드에 대한 의견이나 문의사항이 있을 경우 한국표준과학연구원 중소기업협력그룹으로 연락주시기 바랍니다.

전화번호: (042)868-5411

측정가이드 제·개정 이력

개정 번호	일 시	개정사유	작 성 자	
			소 속	성 명
0	2022.11.04	최초 제정	한 국 표 준 과 학 연 구 원	신호선
최종 제·개정 심의위원			한 국 표 준 과 학 연 구 원 한 국 표 준 과 학 연 구 원 울 산 과 학 기 술 원 한 국 과 학 기 술 원	권기창 박선화 손재성 전석우

※ 심의위원 명단은 ‘가나다’ 순서임.

목　　차

1. 요약문 ····· 1

2. 적용 범위 ····· 2

3. 인용규격 및 참고문헌 ····· 3

4. 용어의 정의 ····· 3

5. 시험내용 ····· 5

6. 사용 장비 및 성능 ····· 5

7. 시험준비 및 절차 ····· 6

8. 측정분석 방법 및 불확도 ····· 12

나노 및 박막 소재의 면방향 열전도도 측정가이드

Measurement guide for measuring in-plane thermal conductivity of nano and thin-film materials

1. 요약문

1.1 서문

이 가이드는 나노소재 및 박막 소재의 면방향(길이 방향) 열전도도 측정방법을 기술한 가이드이다. 소재마다 다른 다양한 물성들 중에서 열전달과 관련한 특성은 전통적인 열전달 관련한 응용분야 뿐만아니라 소형화와 고집적화 된 현대 반도체 및 소자 기술에서 반드시 필요한 물성이 되고 있다. 전자 소자의 지속적인 소형화 요구와 고성능화를 위한 집적도 향상 관점에서 열관리는 더욱 중요한 이슈가 되어가고 있다. 특히 신소재 개발을 위한 탐색단계와 방열을 위한 계면 물질 선정에는 소재의 열전달 특성에 대한 이해가 필수적이다.

대표적인 열전도 측정기술은 크게 비접촉 방식과 접촉 방식으로 나눌 수 있는데, 접촉식의 경우 실제 흐르는 열을 측정하는 형태로 직관적이며 정확한 결과를 기대할 수 있으나 정확한 측정을 위한 환경 구성이 어려우며, 비접촉 방식은 다양한 소재에 비교적 쉽게 적용할 수 있으나 사용하는 측정모델의 신뢰성이 낮은 단점이 있다. 접촉식 측정은 다시 두 가지로 나눌 수 있는데, 하나는 열적으로 정상상태(steady-state) 하에서 열전도를 측정하는 방법이 있고, 다른 하나로 비정상상태(non-steady stae) 또는 변화(transient) 중에 측정하는 방식이 있다. 정상상태 열전도의 대표적인 예로서는 열전도 측정의 primary method인 보호열판(GHP, guarded hot plate)법을 이용하는 측정과 레이저플래쉬장비(LFA, Laser flash apparatus)를 사용하는 방법이 대표적이다. 수학적으로 에너지보존을 따르는 열확산 방정식은 $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}+\frac{\dot{q}}{k}=\frac{1}{\alpha}\frac{\partial T}{\partial t}$ 이고, 여기서 $\alpha=\frac{k}{\rho C_p}$ [m^2/s] 는 열확산도이다. 만약 정상상태라면 위의 식은 간단하게 $\dot{q}_x=-k\nabla T$ 형태인 Fourier's law 가 되며, 특별히 한 방향으로 열이 흐르는 경우에는 $\dot{q}_x=-k\frac{dT}{dx}$ 로 간단해진다.

나노소재와 박막소재의 열전달 측정수요의 꾸준한 증가에도 불구하고 나노 및 박막 소재는 측정 과정에서 쉽게 손상될 수 있다. 또한 소재 물성 측정에 가장 널리 쓰이는 전기적 측정은 SiO_2와 같이 매우 우수한 전기적 부도체를 이용해 매우 잘 정의 된 조건에서 측정이 가능하나 열전도 측정의 경우 측정모델에 필요한 구조를 구현하는데 필요한 우수한 열적 절연체를 찾기 어렵다. 특히 매우 낮은 열전도도를 요구하는 차열재나

열전소재의 경우 일반적인 단열재에 준하는 열전도도를 갖기에 측정 난이도는 전기적 측정에 비교할 수 없을 정도로 높다. 또한 박막이나 특히 나노소재의 경우 측정을 위한 샘플 준비가 어렵고, 측정 대상의 매우 작은 열용량으로 인해 결과의 신뢰성이 극단적으로 낮거나 측정이 불가한 경우가 많아 현재까지도 측정·시험 절차의 부재와 측정서비스를 제공할 수 있는 기관이 거의 전무한 상태이다. 이에 본 측정가이드 제정을 통해 나노 소재 및 박막소재의 면방향 열전도도 측정기술에 대한 체계적인 이해와 구체적인 측정법에 대해 기술하고자 한다.

1.2 개요

본 측정가이드에서는 나노 및 박막 소재의 면방향(길이방향) 열전도도 측정을 위해 정상상태에서 접촉방식을 이용한 측정기술을 소개한다. 나노 및 박막 소재는 측정 과정에서 쉽게 손상될 수 있고, 특히 측정하는 소재의 크기와 열용량이 매우 작아 기존 측정 기술을 사용 시 측정분해능과 신뢰성이 심각하게 저하되는 문제가 있다. 이러한 문제를 최소화하기 위해 반도체 공정을 이용해 측정 대상인 샘플을 최대한 주변과 열적으로 단절되는 마이크로소자 구조를 만들고, 이어서 마이크로소자에 있는 히터를 이용하여 샘플 내부 온도구배를 측정하는 방식의 Fourier law를 이용한 열전도 측정법을 사용한다. 열전도도 측정은 히터 출력을 조절하며 샘플 내 생기는 온도구배를 전극의 저항변화로부터 읽어들이는 형태로 열전도 측정모델 $\dot{q}_x = -k\frac{dT}{dx}$ 을 사용한다. 측정하는 열전도도는 진공챔버 안에서 샘플 주변의 온도를 50 K에서 350 K 범위에서 측정이 가능하다.

2. 적용 범위

이 측정가이드는 나노소재 및 박막소재의 면방향(길이방향) 열전도도 측정시험에 적용한다. 측정 대상인 소재는 기판이 없는 free-standing 형태여야 하고 본 측정에 사용하는 마이크로소자에 올릴 수 있는 크기로 준비가 되어야 한다. 그에 따라 본 측정가이드에서는 측정샘플 준비를 위해 대상 소재를 마이크로소자에 옮기는 과정부터 다양한 온도에서 열전도를 측정하는 과정과 측정 데이터의 분석 및 열전도도 측정불확도에 대한 내용을 다룬다.

3. 인용규격 및 참고문헌

3.1 KS Q ISO/IEC Guide 98-3:2008, “측정 불확도 - 제3부: 측정 불확도 표현 지침 (GUM)”, 2017

3.2 KS A ISO/IEC Guide 99:2007, “국제 측정학 용어 - 기본 및 일반 개념과 관련 용어(VIM)”, 2018

3.3 Frank P. Incropera, David P. DeWitt, T. L. Bergman, Adrienne Lavine, “Principle of heat and mass transfer”, 7th edition, John Wiley & Sons, 2013.

3.4 한국표준과학연구원 시험절차서 T-04-016-2010, “보호열판법에 의한 단열재의 열전도도 시험절차”

3.5 한국표준과학연구원 시험절차서 T-04-020-2017, “차등법에 의한 열전 박막 두께방향 제백계수 시험 절차”

3.6 S.G. Jeon, H. Shin, Y.H. Jang, J. Ahn, J.Y. Song, “Thickness-dependent and anisotropic thermal conductivity of black phosphorus nanosheets”, Nanoscale, 10, 5985-5989 (2018)

4. 용어의 정의

4.1 열전달(heat transfer)

동일 물체 내부나 다른 물체 또는 계 사이의 온도 차이로 인하여 온도가 평형상태에 도달 할 때까지 이루어지는 열의 흐름으로 전도, 대류, 복사 3가지 형태로 나뉘어진다.

4.1.1 열전도(heat conduction)

정지 상태의 고체 물체 내부에 온도 차이에 의해서 발생하는 열의 흐름으로 열 전도의 양은 두 물체의 온도 차와 접촉된 단면적에 비례하고, 거리에 반비례한다.

4.1.2 대류(convection)

유체(액체나 기차)가 움직여 열이 전달되는 형태로 강제대류(forced convection)와 자연대류(natural convection)가 있다.

4.1.3 복사(radiation)

원자나 분자에서의 전자 배치의 변화로 인하여 전자기파 또는 광자의 형태로 물체로부터 방사되는 에너지로 전도, 대류와 달리 복사에 의한 에너지 전달은 중간 매개체가 필요하지 않다. 복사에 의한 에너지 전달은 가장 빠르고 진공 중에서도 약해지지 않는다.

4.3 저항온도계수 (Temperature coefficient of resistance, TCR)

소재의 저항이 온도에 따라 변하는 비율로서 일반적으로 금속의 경우 온도가 낮아질수록 저항이 감소한다. 온도에 따른 저항변화를 이용해 온도를 측정하는데 사용할 수 있다.

4.4 나노소재

소재의 최소한 한 방향으로의 크기가 나노미터 스케일(<100 nm)을 갖는 소재로 나노선(nanowire)은 길이방향으로는 마이크로미터 이상일 수 있으나 단면적을 이루는 두께 및 폭(또는 지름)이 나노미터 스케일인 소재이고, 나노리본은 단면적의 두께까 나노미터 스케일인 소재를 말한다.

4.5 열전달 용어

4.5.1 열유속(heat flux)

에너지가 전달되는 방향의 수직(perpendicular) 단위면적에 대해여 x방향으로 일어나는 열전달률이며, 이 방향의 온도구배에 비례한다.

4.5.2 열전도 (G :thermal conductance)

단위 온도차이(K) 당 단위시간(s)에 흐르는 에너지량으로 단위는 W/K 이다.

4.5.3 열전도도 (k : thermal conductivity)

단위 온도차이(K)에서 단위길이(m)에 단위시간(s) 동안 흐르는 에너지량으로 단위는 W/m·K 이다.

4.6. 측정온도

4.6.1 고온부 (hot side)

열전재료 혹은 모듈에 가해지는 온도에서 높은 쪽 부위의 온도

4.6.2 저온부 (cold side)

열전재료 혹은 모듈에 가해지는 온도에서 낮은 쪽 부위의 온도

4.6.3 정상상태(steady state)

측정환경 내 모든 온도가 시간에 따라 변하지 않는 상태

4.6.4 시편온도

정상상태에서 시편의 고온부 온도와 저온부 온도의 산술평균치.

4.7. 불확도 표현

4.7.1 측정불확도(measurement uncertainty)

측정량에 대한 측정값의 분산 특성을 나타내는 음이 아닌 파라미터이다.

4.7.2 포함인자(coverage factor, k)

특정 신뢰의 수준에서의 확장불확도를 얻기 위해 표준 불확도에 곱하는 값

4.7.3 상대측정불확도(relative measurement uncertainty)

측정 불확도의 상대 비율이다.

4.8. MTMP (Microfabricated Thermoelectric Measurement Platform)

열-전기 물성 측정을 위해 본 측정가이드에서 사용하는 반도체 공정을 이용해 제작한 마이크로소자

5. 시험내용

측정항목	측정범위	측정방법
5.1 열전도도	[0.5 W/m·K ~ 300 W/m·K]	온도 50 K ~ 350 K 범위에서 정상상태 열전도 조건을 이용해 재료의 열전도도를 [W/m·K] 단위로 측정함.

6. 사용 장비 및 성능

장비명	수량	최저 요구성능
6.1 DC current source(6220, Keithley)	1	전류 : ± (100fA - 100mA) 저항 :10nΩ to 200MΩ (requires 2182A)
6.2 Lock-in amplifier(5210, signal recovery)	3	Reference frequency range : 0.5 Hz to 120 kHz
6.3 고진공 펌프(PKR 251, Pfeiffer vaccum)	1	진공도 : 10-7torr
6.4 온도제어계(Lakeshore 335)	1	온도 제어 범위 : 300 mK to 1505 K
6.5 진공챔버(vacuum chamber)	1	온도 범위: 4 K ~ 475 K

7. 시험준비 및 절차

7.1 측정소자의 구성 및 제작

나노소재 및 박막의 정상상태 열전도도 측정을 위해 그림1과 같은 형태의 소자를 반도체 공정을 통해 제작하였다. 구조는 Si 웨이퍼 위에 low-stress SiN_x를 500 nm로 성장시킨 후 리소그래피 공정을 이용해 측정에 필요한 전극구조를 만든다. 전극소재는 Pt(80 nm)/Ti(20 nm)를 evaporator를 이용해 증착하며, 증착된 Pt는 측정범위인 50~350 K 구간에서 선형인 온도에 따른 저항변화를 보여 저항온도계로 사용할 수 있다. 이어서 suspended 구조를 만들기 위해 Si 웨이퍼 앞면과 뒷면을 dry etching으로 필요없는 부분을 제거하고 나면 최종적으로 그림1b와 같이 구조를 만들 수 있다. 일련의 제작 공정은 웨이퍼 단위로 이루어져 한 번에 400개 이상의 소자를 제작할 수 있다. 최종 제작된 소자는 소자 위쪽에 보이는 히터를 이용한 줄히팅(Joule heating)으로 샘플에 열을 흐르게 할 수 있다. 실험 중에는 히터가 있는 상부는 고온부(hot side)가 되고 히터가 없는 아래 쪽은 저온부(cold side)가 된다. 측정샘플을 기준으로 고온부와 저온부에 각 두 개의 전극이 샘플과 맞닿게 되는데 안쪽에 있는 Pt전극은 저항변화를 이용한 온도센서로 측정 부위의 저항(온도)를 정확하게 읽기 위해 4-point 형태로 제작된다. 샘플 중심을 기준으로 바깥쪽에 있는 전극은 샘플의 길이 방향으로 전기저항을 측정할 경우 4-point 측정을 할 수 있도록 제작되었다. 이렇게 제작한 소자는 열과 전기적 물성을 측정할 수 있고, 줄여서 MTMP(Microfabricated Thermoelectric Measurement Platform)로 부른다. 그림 1은 MTMP 소자의 캐드화일과 최종 제작 후의 사진이다. 측정에 사용하는 소자의 품질관리를 위해 소자 제작공정은 8인치 웨이퍼 단위의 공정으로 동일한 조건에서 400개 이상의 소자를 제작할 수 있다.

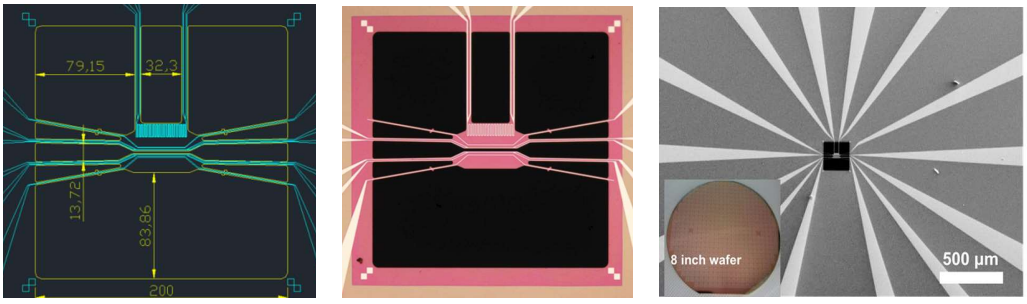


그림 1. (좌) MTMP 디자인과 (중)(우) 실제 제작한 소자 사진

7.2 측정샘플의 전사

MTMP 소자를 이용해 열전도도를 측정하기 위해서는 우선 샘플을 소자에 전사해야한다. 나노소재나 박막의 전사에는 다양한 방법이 사용될 수 있으나 비교적 샘플에 물리적 화학적 손상을 입히지 않고 빠른 작업이 가능한 방법으로 자체 제작한

micromanipulator를 이용한 방법을 사용한다. micromanipulator는 미세한 텅스텝 팁을 이용해 샘플을 전사하기 위한 장치로서 샘플을 집어 올리는데는 텅스텐 팁과 샘플 사이의 반데르발스 힘을 이용한다. 나노 및 박막 소재의 경우 질량이 매우 작아 상대적으로 약한 힘인 반데르발스 힘으로도 충분히 집어 올릴 수 있으며 또한 간단히 샘플을 측정소자에 접촉시킴으로써 텅스텝 팁으로부터 쉽게 샘플을 떼어내는 것이 가능한다. 일반적으로 반데르발스 힘은 두 물체 사이의 접촉 면적에 비례하므로 텅스텐 팁에 접촉하는 면적을 최소화하여 쉽게 샘플을 MTMP 위에 옮길 수 있도록 한다.

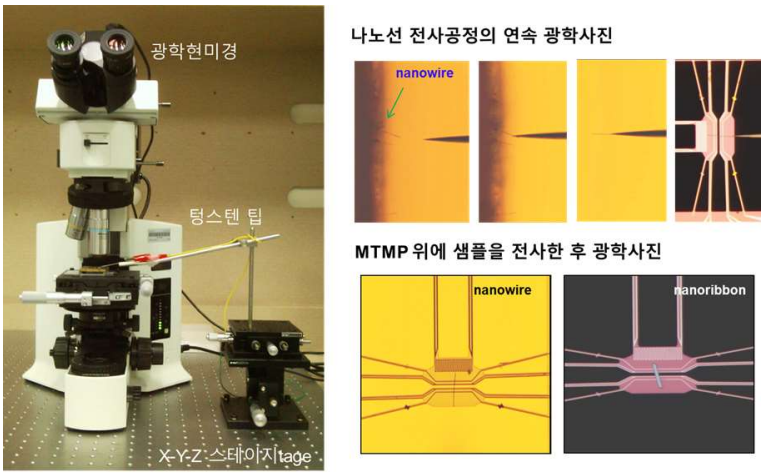


그림 2. micromanipulator를 이용한 나노선 및 나노리본 전사 사진

샘플을 올려 놓는 위치는 온도를 읽을 수 있는 고온부와 저온부 Pt 온도계 위에 접촉을 할 수 있고, 히터 위에 바로 접촉하지 않도록 주의한다. 필요한 경우 측정샘플과 MTMP 전극 사이에 접촉열저항을 줄일 수 있도록 적절한 물질을 증착할 수 있다. 예를 들어 집속이온빔(FIB) 또는 전자빔 리소그래피를 이용한 금속물질을 접촉면에 증착하여 접촉열저항을 줄인다. 그림 3은 웨이퍼 단위로 제작 후 다이싱(dicing)을 통한 개별 MTMP 소자 위에 micromanipulator를 이용해 샘플을 전사한 사진이다. 그림에서 보이는 것처럼 소재에 열을 가할 수 있는 나노히터와 물리적으로 분리되어 있는 고온부와 저온부 사이에 샘플을 올려 고온부에서의 열이 샘플을 통해 저온부로 흐를 수 있는 구조가 완성된다.

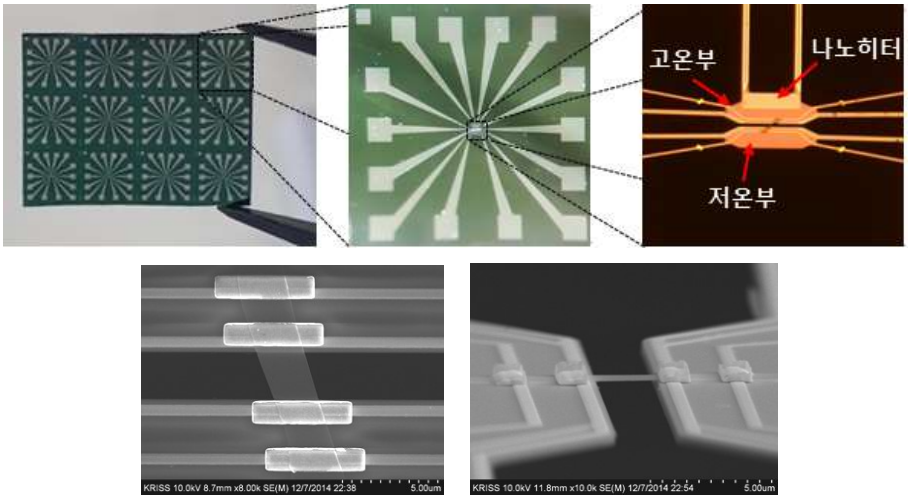


그림 3. 다이싱(dicing) 후 개별 MTMP소자 위에 전사한 샘플 사진

7.3 계측장비 연결 및 측정 준비

샘플 전사 이후 샘플과 측정소자 전극사이의 열접촉저항을 줄이기 위한 금속물질 증착이 끝나면 그림 4와 같이 실제 측정을 위해 측정소자를 측정시스템에 장착한다. MTMP 소자 위에는 나노히터 및 온도센서를 연결하기 위한 14개의 접촉패드가 있는데 와이어본더를 이용해 계측장비와 MTMP 소자 내 히터 및 온도센서를 Au wire로 연결한다. 측정샘플이 전사된 MTMP 소자는 계측장비와 연결 전에 그림 4에 보이는 인쇄회로기판(PCB, printed circuit board) 위에 실버페이스트(silver paste)를 이용해 고정한다. 이 과정에서 실버페이스트의 충분한 경화를 위해 상온에서 수 시간 기다리거나 빠른 경화를 위해 60 ℃에서 최소 30분 이상 용매를 증발시킨다. 충분히 경화가 된 것을 확인한 후 MTMP 소자가 올라가 있는 PCB를 측정 챔버에 장착한다. 측정시스템은 헬륨압축기를 이용한 냉각과 내부 열선을 이용한 가열로 측정온도를 제어하는 역할을 하게된다. 이후 진공 챔버를 닫고 복사효과를 줄이기 위한 radiation shield를 덮고 대류에 의한 열전달을 최소화하기 위해 터보펌프를 이용해 측정 중에 진공도를 1×10^{-5} torr 이하로 유지한다.

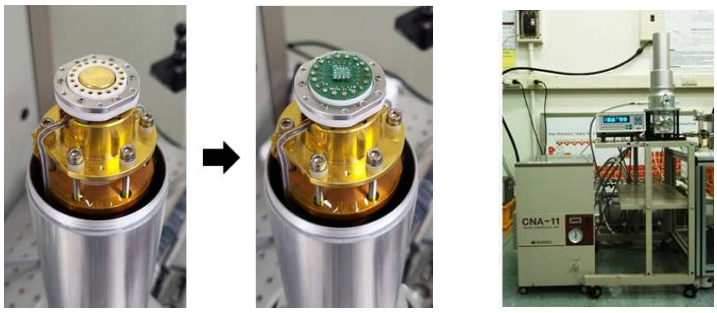
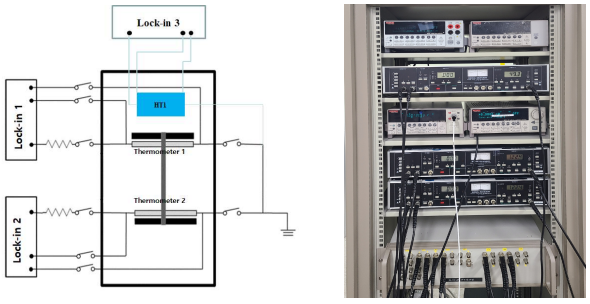


그림 4. 측정샘플을 전사한 MTMP소자와 측정시스템

7.4 열전도도 측정실험

측정하는 샘플의 열전도도는 정상상태 일차원 열전달 모델을 이용해 간단히 $\dot{q}_x = -k\frac{dT}{dx}$ 또는 열을 전달하는 샘플의 크기를 고려하기 전의 $Q = G\Delta T$로 나타낼 수 있다. 여기서 Q는 I^2R에 해당하는 샘플에 흐르는 단위시간(s) 당 열에너지(Joule)에 해당하며 watt 단위를 갖는다. 그리고 ΔT는 샘플의 고온부와 저온부의 온도차이($T_{고온부} - T_{저온부}$)이다. 측정샘플의 길이(L)과 단면적(A)을 이용해 위의 두 식에서부터 열전도도는 $k = G\frac{A}{L}\Delta T$로 변환할 수 있다. 그림 5는 열전도도 실험에 사용한 계측장비와 샘플과 연결을 나타내는 그림이다. 그림에서 보이는 것처럼 nanoheater에 적절한 전류를 인가하면 줄히팅에 의해 열이 발생하고, MTMP의 suspended 구조에 의해 나노히터에서 발생한 열은 상대적으로 열저항이 낮은 샘플을 통해 흐르게 된다. 고온부에서 저온부로 흐르는 열에 의해 샘플 내부는 고온부와 저온부가 생기게 되고 두 곳의 온도차이를 저항온도계를 통해 측정한다.



3 x lock-in amplifier
1 x current source

그림 5. 열전도도 측정을 위한 계측장비 및 연결도

구체적으로는 nanoheater에 Keithley 6220 DC current source를 사용하여 단계적으로 인가전류를 변화시키며 그에 따른 고온부와 저온부의 온도를 두 개의 lock-in amplifier를 이용해 측정한다. 샘플의 측정온도에 따라 이런 측정을 반복하여 온도에 따른 열전도도를 측정할 수 있다. 측정 자동화를 위해 랩뷰 기반의 측정프로그램을 그림 6과 같이 개발하였다.

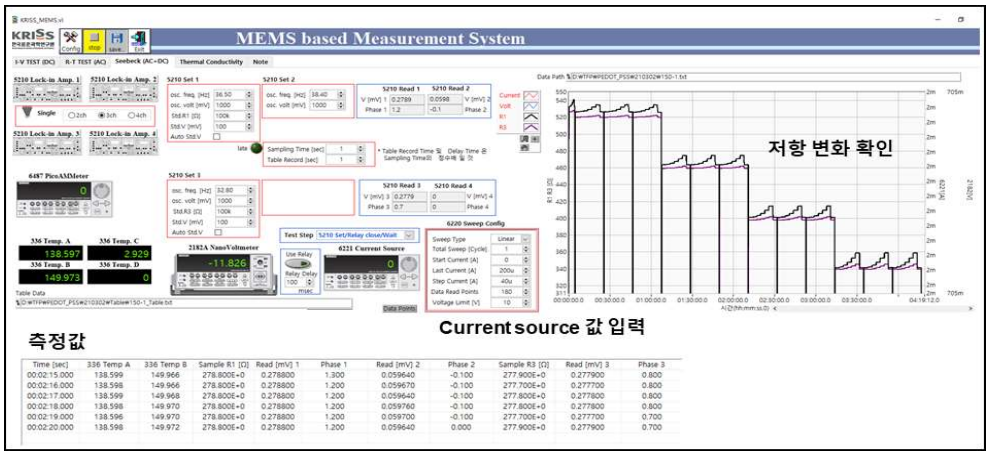


그림 6. 랩뷰 기반 열전도도 측정 프로그램

그림 7은 실제 측정을 위해 설정한 측정조건을 보여준다. 나노히터에 들어가는 전류는 0부터 200 μA까지 40 μA 간격으로 5 step의 측정을 하게 되고 총 180개의 데이터를 수집한다. 고온부와 저온부 온도 측정을 위해 두 개의 signal recovery社의 5210 lock-in amplifier를 사용하는데 각각에 대한 reference 주파수와 고온부와 저온부 온도센서의 저항측정을 위한 인가전류 10 μA를 흘리도록 설정되어 있다. 유사하게 나노히터의 저항측정을 위한 reference 주파수로 100 nA의 전류를 흘려 측정이 진행된다. 열전도도 측정이 온도에 따라 진행되므로 고온부와 저온부의 온도센서는 온도에 따른 저항변화 계수(TCR)를 이용해 실제 측정하는 전압측정을 온도로 변환한다. 그림 8은 고온부(sensor 1)와 저온부(sensor 2)에 대한 TCR 결과를 보여준다. 고온부와 저온부의 온도센서는 동일한 반도체 공정에 의해 제작되므로 TCR 결과는 거의 동일한 값을 보인다.

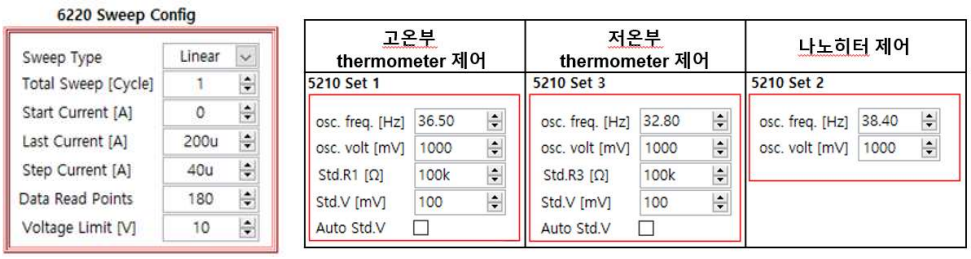


그림 7. 측정프로그램 설정 화면

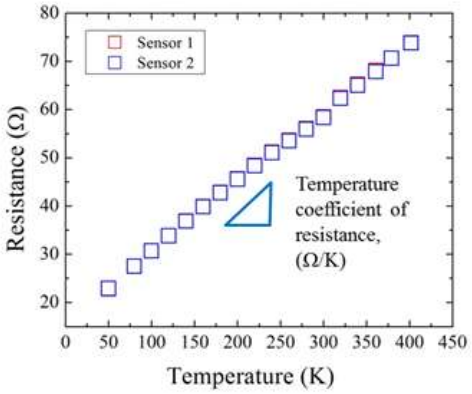
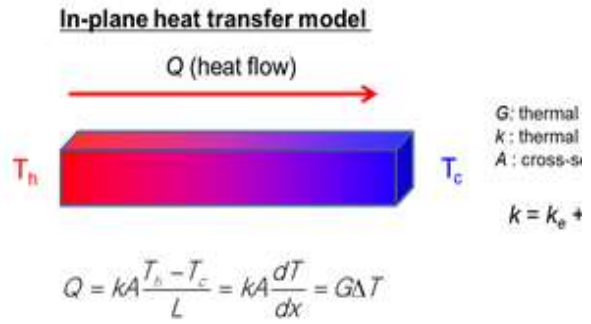


그림 8. MTMP 소자의 고온부(sensor 1)와 저온부(sensor 2)의 TCR 측정결과

8. 측정분석 방법 및 불확도

8.1 열전도도 계산

본 내용에서는 정상상태 열전달 모델을 이용한 구체적인 열전도도 측정에 대해 기술한다. 앞서 열전달식에서 정상상태 1차원 열전도를 가정할 경우 아래 그림과 같은 측정모델을 생각할 수 있다.



$$Q = G\Delta T$$

Q : heat dissipation [W, J/s]

G : thermal conductance [W/K]

ΔT : temperature difference [K]

그림 9. 1차원 정상상태 열전도도 측정모델

MTMP를 이용한 측정은 위와 같은 조건 외에도 몇 가지 가정을 전제로 한다. 우선 고온부와 저온부를 지지하는 SiN구조가 길고 좁은 구조로 인해 열저항이 충분히 높을 경우 고온부와 저온부의 온도는 위치별로 균일하고 측정샘플의 열저항이 SiN의 열저항보다 낮을 경우(샘플의 측정 길이가 상대적으로 짧으므로) 나노히터에서 발생한 열은 대부분 샘플을 통해 저온부로 전달된다. 그러나 실제로 고온부와 저온부는 주변과 완벽한 열적인 절연이 될 수 없고 SiN 구조에 의해 지지가 되고 있으므로 위와 같은 이상적인 조건은 현실에서 구현되기 어렵다. 그림 10의 MTMP 구조에 대한 열전달 시뮬레이션 결과를 보면 suspended구조에 의해 고온부의 온도는 비교적 균일하지만 SiN구조를 따라 온도구배가 나타난다. 따라서 보다 정확한 측정을 위해서 본 측정에서는 차등법(differential method)를 사용한다. 차등법이란 그림 10과 같이 샘플이 있는 상태에서 측정을 한 후, 동일한 측정조건에서 샘플을 제거한 후 다시 측정하고, 두 측정 사이의 차이를 샘플의 열전달 기여로 판단하는 방법이다. 측정샘플의 질량이 MTMP 소자에 비해 매우 작으므로 샘플의 유무에 따른 열전달 조건은 크게 변하지 않을 것이기에 두 측정 사이의 차이는 오로지 샘플에 의한 열전달 크기에 따라 결정된다고 할 수 있다.

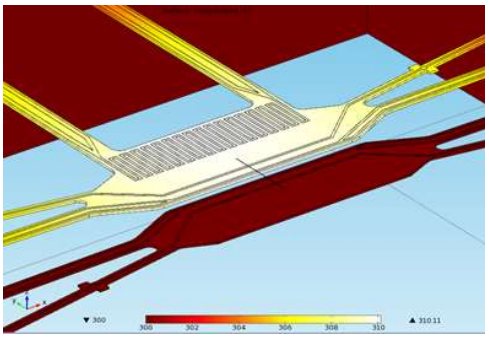


그림 10. MTMP 열전달 시뮬레이션 결과

차등법을 이용할 경우 실제 열전도도 계산은 다음과 같은 순서로 이뤄진다. 우선 샘플이 없을 경우와 샘플이 있을 경우를 나눠서 식을 다시 쓰면 아래와 같다.

$$Q_1 = G_1(T_{h,1} - T_0) \qquad (Eq.1)$$

Q_1 : 고온부 nanoheater의 발열 [J/s])
G_1 : MTMP 구조에 의한 열전도(thermal conductance) [W/K]
$T_{h,1}$: 고온부의 온도 [K]
T_0 : heat sink(또는 주변)의 온도 [K]

여기서 샘플이 없는 상태에서는 나노히터의 열이 저온부로 전달되지 않고 모두 주변으로 빠져나가므로 T_0는 저온부의 온도가 아니라 heat sink 또는 주변부 온도에 해당한다. 따라서 T_0를 구분하여 표기했으나 실제로는 heat sink의 온도와 T_{cold}의 온도는 같으므로 T_0~T_{cold}가 된다.

다음으로는 MTMP 고온부와 저온부가 샘플에 의해 연결되어 나노히터에서 발생한 열이 샘플을 통해 저온부로 전달되는 경우이다.

$$Q_2 = G_1(T_{h,2} - T_0) + G_{sample}(T_{h,2} - T_{c,2}) \qquad (Eq.2)$$

G_{sample} : 샘플의 thermal conductance [W/K]
$T_{h,2}$: 샘플이 있을 때 고온부 온도 [K]
$T_{c,2}$: 샘플이 있을 때 저온부 온도 [K]

이상 식 1과 2를 이용해 샘플이 있을 때와 없을 때의 측정결과로부터 다음의 식3과 같이

샘플의 G_{sample}을 계산할 수 있다.

$$G_{sample} = \frac{Q_2 - G_1(T_{h,2} - T_0)}{(T_{h,2} - T_{c,2})} \qquad (Eq.3)$$

이상의 차등법을 이용한 측정 시 중요한 것은 당연히 두 번의 측정은 동일한 MTMP 소자에 대한 결과여야 한다. Q_1과 Q_2는 nanoheater에 인가하는 전류와 자체 저항을 4접점 방식으로 측정해 계산한다. 그리고 실제 측정은 샘플이 있는 경우인 식2에 대한 측정을 먼저 하고 AFM이나 micromanipulator의 텅스텐 팁을 이용해 샘플을 끊은 후 식1에 대한 측정을 한다. 차등법을 이용한 식 3에 의해 샘플의 thermal conductance, G_{sample}이 결정되면 측정샘플의 길이와 단면적을 이용해 열전도도로 변환한다. 여기서 샘플의 길이와 단면적은 주로 주사전자현미경(scanning electron microscope)과 원자힘현미경(atomic force microscope)을 이용해 측정한다.

$$k_{sample} = G_{sample}\frac{L}{A} \qquad (Eq.4)$$

k_{sample} :샘플의 열전도도 [W/m·K]
A : 샘플의 단면적 [m^2]
L : 샘플의 길이 [m]

그림 11은 앞에 설명한 측정과정을 나타낸 그림과 실제 측정한 데이터를 보여준다. 식 1과 2에 해당하는 실험은 나노히터 인가 전류를 단계적으로 증가시키며 고온부와 저온부의 온도를 동시 측정하는 것으로, 샘플이 있을 때와 없을 때 결과를 보면 고온부(빨간색, hot side)의 저항(온도)는 전류 증가에 따라 가장 크게 변화한다. 고온부에서 저온부로 열을 전달하는 샘플이 있는 경우(파란색, cold side(w))에는 샘플을 따라 전달되는 열에 의해 저온부의 저항(온도)가 따라서 변하게 된다. 그러나 샘플이 없는 경우(끊어진 경우)에는 저항(온도)의 변화가 전혀 없는 것으로 측정된다(검은색, cold side(w/)).

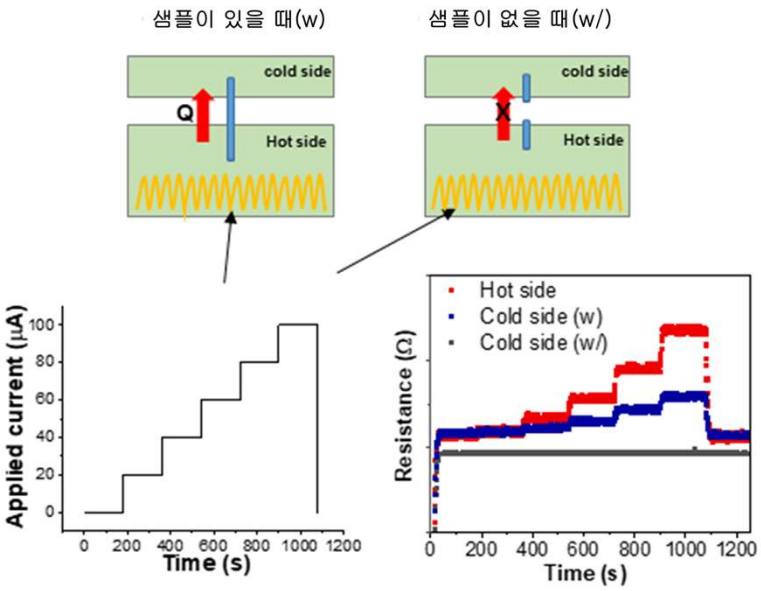


그림 11. 차등법을 이용한 열전도 측정 데이터

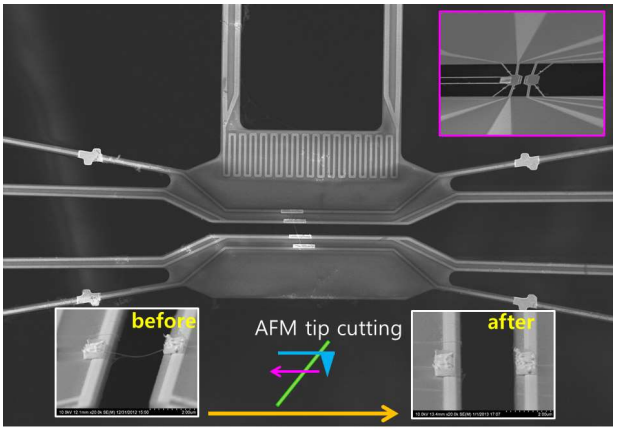
그림 11의 측정결과는 다시 각 측정온도에 따라 식2와 3에 의해 엑셀을 이용해 그림 12와 같이 정리한다. 그림 12에서는 좌측에 측정조건 메타데이터와 우측으로 나노히터 전류(I)와 고온부(R_{hot})와 저온부(R_{cold})의 저항변화 측정결과와 이를 TCR을 이용해 온도로 변환한 T_h와 T_c 및 ΔT로 정리한다. 개별 값들은 모두 100개의 데이터포인트의 평균값을 사용한다.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Sweep Type : Linear										
2	Total Sweep [Cycle] : 1					I	Rh	Rc	Th	Tc	dT
3	Start Current [A] : 0.000E+0					0	253.26	393.76	0.00	0.00	0.00
4	Last Current [A] : 100.000E-6					20	254.30	393.79	1.92	0.03	1.88
5	Step Current [A] : 20.000E-6					40	257.31	393.82	7.43	0.07	7.36
6	Delay Time [sec] : 300.000					60	257.97	393.86	8.64	0.11	8.53
7	Voltage Limit [V] : 10.000					80	262.94	393.93	17.75	0.20	17.55
8	Sampling Time [sec] : 1.000					100	264.76	393.97	21.09	0.25	20.84
9	Lock-in Amp : Single										
10	5210-1 Std.R [Ω] : 100.000E+3										
11	5210-1 Std.V [mV] : 100.000										
12	5210-1 Std.V Auto? : Auto										
13	5210-3 Std.R [Ω] : 100.000E+3										
14	5210-3 Std.V [mV] : 100.000										
15	5210-3 Std.V Auto? : Auto										
16											

그림 12. 측정데이터 예시

위와 같은 실험을 거쳐 최종적으로 샘플의 열전도도를 구하기 위한 식3에 해당하는 결과를 그림 13에 나타냈다. 그림 위쪽은 샘플에 의한 열전달 차이를 확인하기 위해 AFM을 이용한 샘플 제거 전후의 현미경사진이다. 아래쪽에는 세 개의 그래프는 각각 앞에서 언급한 식1, 2, 3에 해당한다. 우선 식1에 해당하는 그래프는 샘플이 없이 MTMP 소자만

측정한 경우로 그림 12에서는 붉은색(MTMP)에 해당하고, 식 2에 해당하는 샘플이 있는 소자의 경우는 파란색(MTMP+샘플) 그래프에 해당한다.



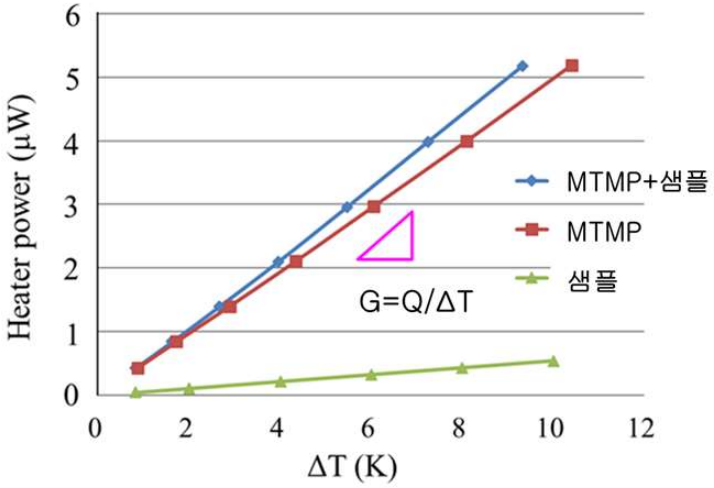


그림 13. 열전도(thermal conductance) 측정 결과

8.2 불확도

8.2.1 열전도도 시험의 표준불확도

MTMP를 이용한 샘플의 열전도도 측정 시 예상되는 측정불확도에 대해 논의한다. 여기서는 흑린(black phosphorus) 나노리본을 이용한 측정결과와 측정시스템을 구성하는 계측장비에 의한 불확도를 고려한다. 불확도 평가를 위한 측정모델은 아래와 같이 샘플의 열전도(thermal conductance, G), 단면적(cross-sectional area, A), 길이(length, L)로 구성되며 아래와 같이 나타낸다.

$$k = G(A/L) \qquad Eq.5$$

G : 열전도율 (thermal conductance) [W/K]

A: 샘플의 단면적 [m^2]

L: 샘플의 길이 [m]

식 5의 측정모델에 대한 합성표준불확도는 다음과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 $\frac{u(k_{sample})}{k_{sample}}$는 열전도도의 상대표준불확도이고, $u(G_{\text{sample}})$, $u(A_{\text{sample}})$, $u(L_{\text{sample}})$를 합성하여 상대합성표준불확도로 표현된다.

$$(\frac{u(k_{sample})}{k_{sample}})^2 = (\frac{u(G_{sample})}{G_{sample}})^2 + (\frac{u(A_{sample})}{A_{sample}})^2 + (\frac{u(L_{sample})}{L_{sample}})^2 \qquad Eq.6$$

앞의 식 3에 의해 열전도(thermal conductance)의 표준불확도 $u(G_{\text{sample}})$ 불확도는 다음과 같다.

$$G_{sample} = \frac{Q - G_1(T_h - T_0)}{T_h - T_c}$$

여기서 Q는 Joule heating에 의한 열에너지이고 [J/s], G_1은 MTMP의 열전도, T_{h}, T_{c}, T_0는 각각 고온부, 저온부, heat sink(또는 주변)의 온도이다. 불확도 전파법칙에 의해 G_{sample}의 합성불확도를 표시하면 다음과 같다.

$$u(G_{sample}) = \sqrt{(\frac{u(Q)}{Q})^2 + (\frac{u(G_1)}{G_1})^2 + (\frac{u(T_h - T_0)}{T_h - T_0})^2 + (\frac{u(T_h - T_c)}{T_h - T_c})^2} \quad Eq.7$$

1. 전류 소스 (6221)

Range (+5% over range)	Accuracy (1 Year) 23°C ±5°C ±(% rdg. + amps)	Programming Resolution	Temperature Coefficient/°C 0°–18°C & 28°–50°C
2 nA	0.4 % + 2 pA	100 fA	0.02 % + 200 fA
20 nA	0.3 % + 10 pA	1 pA	0.02 % + 200 fA
200 nA	0.3 % + 100 pA	10 pA	0.02 % + 2 pA
2 μA	0.1 % + 1 nA	100 pA	0.01 % + 20 pA
20 μA	0.05% + 10 nA	1 nA	0.005% + 200 pA
200 μA	0.05% + 100 nA	10 nA	0.005% + 2 nA
2 mA	0.05% + 1 μA	100 nA	0.005% + 20 nA
20 mA	0.05% + 10 μA	1 μA	0.005% + 200 nA
100 mA	0.1 % + 50 μA	10 μA	0.01 % + 2 μA

2. 전압계 (5210)

Signal Channel	
Voltage Input Modes	A only or Differential (A-B)
Full-scale Sensitivity	100 nV to 3 V in a 1-3-10 sequence and vernier adjustment
Max. Dynamic Reserve	> 130 dB
Impedance	100 MΩ // 25 pF
Maximum Safe Input	30 V pk-pk
Voltage Noise	5 nV/√Hz @ 1 khZ
C.M.R.R.	> 100 dB @ 1 kHz
Frequency Response	0.001 hz to 120 kHz
Gain Accuracy	1% typical in Flat mode, 2% typical in tracking Bandpass mode
Gain Stability	200 ppm/°C typical
Distortion	-90 dB THD (60 dB AC gain, 1 kHz)
Grounding	BNC shields can be grounded or floated via 1 kΩ to ground

3. Si-diode 온도계 (D670)

Calibrated Accuracy

	Typical sensor accuracy[2]
1.4 K	±12 mK
4.2 K	±12 mK
10 K	±12 mK
77 K	±22 mK
300 K	±32 mK
500 K	±50 mK

[2] *[(Calibration uncertainty)^2 + (reproducibility)^2]$^{0.5}$ for mo information see Appendices B, D, and E*

그림 14. 측정에 사용한 계측장비 사양

우선 실험에 사용한 전류와 전압의 상대표준불확도를 계산한다. 실제 실험에서 사용한 전류는 32 μA이고, 측정하는 전압은 0.226 mV라고 할 때 전압과 전류의 상대표준불확도는 계측

장비의 경우 전압은 매우 정밀한 측정이 가능하고 전류의 경우도 실제 사용하는 전류에 비해 매우 작아 실험에서 측정하는 저항의 상대표준불확도는 $\frac{u(R_i)}{R_i} = \sqrt{(\frac{u(V)}{V})^2 + (\frac{u(I)}{I})^2} \approx 2\%$ (V:전압, I:전류, R:저항)로 계산된다. 그리고 나노히터의 줄히팅에 대해서는 $\frac{u(Q)}{Q} = \sqrt{(2\frac{u(I)}{I})^2 + (\frac{u(R)}{R})^2} \approx 2\%$ 로 결정된다. G_1에 대한 불확도 역시 나노히터의 줄히팅과 고온부와 저온부의 온도차이에 대한 불확도 $u(Q)$와 $u(T_h - T_0)$를 합성해서 나타낼 수 있다. 여기서 T_h는 고온부의 온도로서 Pt 선의 TCR ($\equiv dR/dT_0 \sim \Delta R/\Delta T_0$) 로부터 구할 수 있으므로 그림 15의 온도에 따른 저항변화로부터 결정되는 온도 측정에 대한 불확도 u(T_h)는 다음과 같이 나타낼 수 있고,

$$\sqrt{MSE[1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \overline{x})^2}{S_{xx}}]}$$

MSE: Mean Square Error,

$S_{xx} = \sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2$, $\overline{x}$는 평균값

고온부가 350 K일 때, 상대불확도는 약 0.02 에 해당한다.

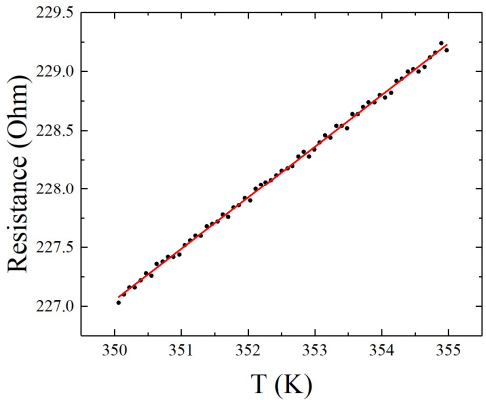


그림 15. TCR 결정을 위한 R vs. T 그래프

또한, $u(T_0)$의 경우 장비 스펙에 의한 불확도는 300 K에서 32 mK 이고, 350 K에서 ~50 mK수준의 온도제어계(Lakeshore 335)의 온도 변동을 고려하면, T_0 의 불확도는 다음과 같이 표현된다.

$u(T_0) = \sqrt{0.032^2 + 0.050^2}$ mK = 59 mK 또는 $\frac{u(T_0)}{T_0} = \frac{59\,mK}{350\,K} \approx 0.02\%$ at 350 K

결과적으로 각 성분에 대한 상대측정불확도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{u(T_h)}{T_h} = \sqrt{0.0002^2 + 0.0002^2 + 0.02^2} \approx 2\%, \quad \frac{u(T_h - T_0)}{T_h - T_0} = \sqrt{0.02^2 + 0.0002^2} \approx 2\%$$

$$\frac{u(G_1)}{G_1} = \sqrt{0.02^2 + 0.02^2} \approx 2.8\%$$

고온부와 저온부의 Pt 저항온도계는 동일한 규격으로 제작되었으므로 $u(T_h) = u(T_c)$ 이고,

따라서 $\frac{u(T_h - T_c)}{T_h - T_c} = \sqrt{2} \times 2\% = 2.8\%$ 가 된다. 최종적으로 샘플의 G_{NM}은 G_1과 G_{sample}의 차이로 구할 수 있으므로 그에 따른 합성측정불확도는

$$u(G_{NM}) = u^2(\frac{Q}{T_h - T_c}) + u^2(\frac{G_1(T_h - T_0)}{\Delta T_h - \Delta T_c}) \quad \text{또는}$$

$$\frac{u(G_{NM})}{G_{NM}} = \sqrt{[u(\frac{Q}{T_h - T_c})/(\frac{Q}{T_h - T_c})]^2 + [u(\frac{G_1(T_h - T_0)}{\Delta T_h - \Delta T_c})/(\frac{G_1(T_h - T_0)}{\Delta T_h - \Delta T_c})]^2} = 5.6\% \text{ 가 된다.}$$

마지막으로 G를 k로 변환하는 과정에서 샘플의 단면적과 길이가 필요하다. 샘플의 길이는 공간분해능이 <2 nm인 전자현미경을 이용하므로 실험에 쓰인 3 μm 길이의 나노소재의 상대불확도는 $u(L)/L \approx 0.1\%$ 이 된다. 샘플의 두께는 원자힘현미경을 이용해 측정하며, 두께방향 분해능 0.3 nm와 샘플의 두께 13 nm를 고려 시 $u(t)/t \sim 2\%$ 수준으로 결정된다.

위와 같은 결과로부터 측정샘플의 열전도도의 상대측정불확도는 불확도전파법칙에 따라

$$\frac{u(k_{sample})}{k_{sample}} = \sqrt{(\frac{u(G_{sample})}{G_{sample}})^2 + (\frac{u(A_{sample})}{A_{sample}})^2 + (\frac{u(L_{sample})}{L_{sample}})^2} = 5.9\% \text{ 로 결정되고, n >}$$

10일 때, 95 % 신뢰수준에 해당하는 포함인자(coverage factor) k=2.31을 곱하여 13.6 %로 불확도는 확장된다.

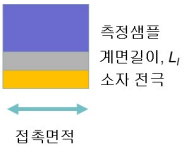
표 1. 열전도도 측정의 불확도 요소와 상대 기여도 (%)

$u(Q)/Q$		2.0	$u(T_h\text{-}T_c)$		2.8
$u(R)/R$	2.0		$u(T_h)$	2.0	
$u(I)/I$	0.050		$u(T_c)$	2.0	
$u(G_1)/G_1$		2.8	$u(T_h\text{-}T_o)$		2.0
$u(Q)/Q$	2.0		$u(T_h)$	2.0	
$u(T_h\text{-}T_0)$ $/(T_h\text{-}T_0)$	2.0		$u(T_o)$	0.020	
$u(A)/A$		0.10	$u(L)/L$		2.0

8.2.2 접촉열저항에 의한 불확도 예측

MTMP 소자를 이용한 열전도도 측정에 있어서 샘플과 측정소자 사이의 열접촉저항(고온부 및 저온부)이 나쁠 경우 열전도도 측정의 신뢰성이 낮아지게 된다. 매 측정마다 측정소자의 열접촉저항을 실험적으로 결정하는 것은 어렵기에 적절한 열전달 모델을 이용해 접촉열저항을 예측할 수 있다. 접촉열저항을 결국 측정샘플과 측정소자 위의 전극 사이의 접합이 완전하지 않고 산화물이나 다른 오염원으로 이상적인 열전도가 이뤄지지 않아 생기는 열저항으로 생각할 수 있다. 이러한 접촉열저항을 고려하기 위해서는 우선 측정샘플과 전극 사이에 있는 계면물질을 가정하고, 이러한 계면물질의 두께와 열전도도를 바꿔가며 접촉열저항의 변화를 예측할 수 있다. 접촉열저항 모델을 위해 일반적인 방열(heat dissipation)에 이용되는 rectangular fin 모델을 이용할 수 있고 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$R_c = \frac{1}{4}\frac{1}{\sqrt{hPkA_c}\tanh\sqrt{\frac{hP}{kA_c}}L_c} \qquad Eq.8$$



h: heat transfer coefficient
P: contact width
k: thermal conductivity
A_c: cross-sectional area
L_c: contacted area

식 8을 보면 계면물질에 따라 접촉열저항이 변하게 되며, 계면물질의 열전도도가 매우 낮고 계면길이가 매우 길면 접촉열저항은 최대가 된다. 반대로 계면물질의 열전도도가 매우 크고(또는 무한대) 계면길이가 매우 짧으면(계면물질이 없으면) 접촉열저항은 0으로 수렴한다. 편의를 위해 h 값은 계면열전도도, K_I와 계면 길이 L_I를 이용해 $h=K_I/L_I$로 가정한다. 실제 실험에서 사용한 13 nm 두께와 10 μm 폭을 갖는 샘플에 대해 P=5 μm, k=5 W/m·K, A_c=1.3x10^{-13} m^2 를 가정하면 열접촉저항 R_c는 대략 0.15 K/μW 값을 갖게 된다. 만약 샘플의 열저항이 2.01 K/μW이라면 대략 8%에 해당하는 값이다. 그림 17은 위의 조건으로 접촉열저항을 계산한 결과이다. 이러한 열접촉 저항은 집속이온빔이나 전자빔리소그래피를 이용해 최소화할 수 있다.

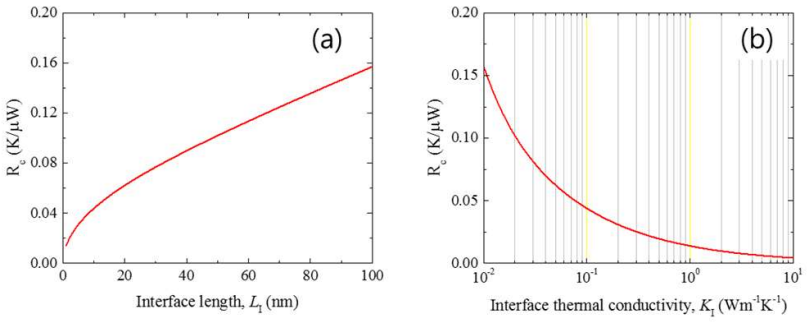


그림 16. 열접촉저항 예측결과. (a) 계면물질 길이(두께)에 따른 열저항 변화와 (b) 계면열전도도 변화에 따른 열저항 변화

주 의

1. 이 보고서는 한국표준과학연구원에서 시행한 주요사업의 연구 보고서입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 한국표준과학연구원에서 시행한 주요사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.