

탄소나노튜브의 열적 특성과 이를 이용한 전자패키지용 Thermal Interface Material 개발 동향

이정섭 · 전덕영

1. 서론

반도체 공정 기술의 비약적인 발전으로 전자 소자의 성능은 향상되고 크기는 소형화 되어감에 따라 소자에서 구동 시 발생하는 열을 효과적으로 제거해주는 것이 중요한 이슈가 되고 있다. 소자에서 발생하는 열은 소자의 성능에 악영향을 미칠 뿐 아니라 수명을 단축시키고 신뢰성을 저하시키는 문제를 낳는다. CPU 패키지의 경우에는 CPU에 국부적으로 발생하는 hot spot으로 인한 소자의 피해를 최소화하고 CPU 패키지와 연결된 냉각 부품들을 소형화할 필요가 있다.¹ 또한 최근 LCD용 backlight unit 및 일반 조명 분야에서 수요가 증가하고 있는 high-brightness light emitting diode (HB-LED)의 경우에는 소자에서 발생한 열에 의해 p/n junction이 damage를 받을 수 있으며, 소자를 덮고 있는 silicone encapsulation의 황색화 및 delamination 등의 문제가 야기될 수 있다.^{2,3} 소자 뿐만 아니라 Au wire나 solder bump와 같은 interconnect 부분에서도 지속적인 열에 의한 과도한 금속간 화합물 성장이나 electromigration의 가속화 등에 의한 피해가 발생할 우려가 크다. 따라서, 전자패키지에서의 효율적인 thermal management는 설계, 재료의 선택, 조립공정 등에서 항상 고려되어야 할 사항이다. 이 글에서는, 전자패키지 내에서의 thermal interface material(TIM)에 대한 개략적인 소개와 함께 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)의 열적 특성을 고찰하고, 탄소나노튜브를 이용한 TIM 관련 연구 사례에 대하여 정리해 보고자 한다.

2. Thermal Interface Materials(TIMs)

전자패키지에서 thermal management의 목적은 반도체 소자에서 발생한 열을 최종적으로 외부 환경으로 효과적으로 전달시켜 소자로부터 제거해내는 것이다. 일반적으로 이러한 열 제거는 (i) 소자 패키지 내에서의 열 전달, (ii) 패키지에서 heat sink로의 열 전달, (iii) heat sink 내에서의 열 전달, (iv) heat sink로부터 외부 환경으로의 열 전달 과 같은 네 단계를 거치게 된다. 이때 소자나 heat sink 내부에서의 열 전달은 물질의 열전도도에 좌우되지만 물리적 접촉면이 존재하는 경우에는 열 접촉 저항(thermal contact resistance)이 열 전달

의 속도를 제한하는 요인으로 작용하게 된다.⁴ 그림 1에 소자와 heat sink 사이의 접촉면의 미세구조에 대한 개략도를 나타내었다. 양쪽 면이 원자적으로 정합성을 가지며 접합하지 않는 한 실제로는 point contact을 형성하게 된다. 그림 1(a)에 표시된 바와 같이 접촉을 형성하지 못하는 air pocket은 단열 역할을 하게 되고, 전도에 의한 열의 전달 경로는 접촉점으로 제한되게 된다. 이것이 열 접촉 저항이 발생하는 요인인 것이다. Air pocket을 제거하기 위해 그림 1(b)와 같이 접합면 사이에 물질을 채워 넣게 되면 열 전달의 경로를 거시적 접촉면적 전체로 확장할 수 있으므로 열 접촉 저항을 줄이는 것이 가능하다. 이때 사이를 채우는 물질을 thermal interface material(TIM)이라 한다.^{5,6} 따라서 열 접촉 저항을 최소화하기 위해서는 TIM 자체가 높은 열전도도를 가져야 하고, 접촉면의 공간을 효율적으로 채우기 위해서 변형이 용이해야 한다. 현재까지 상용화되어 사용되고 있는 TIM들에는 grease, gel, phase change material, solder 등의 종류가 있으며, 최근에는 기존의 TIM 형태와 방식을 넘어 탄소나노튜브를 이용하기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다.



이정섭

2002 KAIST 재료공학과(학사)
2004 KAIST 신소재공학과(석사)
2004~ KAIST 신소재공학과, 박사과정
현재



전덕영

1976 서울대학교 해양학과(학사)
1979 KAIST 물리학과(석사)
1982 한국표준과학연구원, 연구원
1982~ Lehigh University 물리학과, 박사
1988
1988~ AT&T Bell Labs, Member of Technical Staff
1994 KAIST 재료공학과, 부교수
1994~ 2002 KAIST 신소재공학과, 정교수
2002~ 현재

Thermal Interface Materials in Electronic Packages Using Thermal Conducting Properties of Carbon Nanotubes

KAIST 신소재공학과 (Jung-Sub Lee and Duk Young Jeon, Department of Materials Science and Engineering, KAIST, 335, Gwahangno, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea) e-mail: dyj@kaist.ac.kr

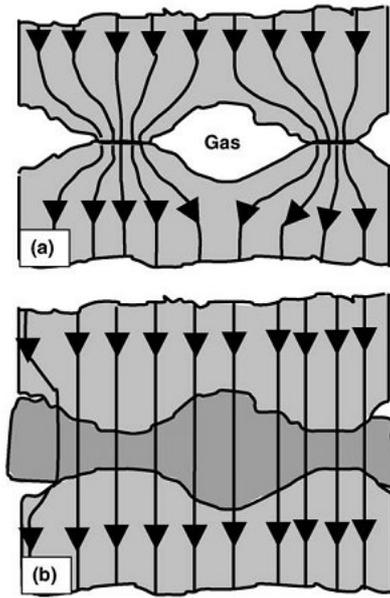


그림 1. TIM의 여부에 따른 두 고체면의 물리적 접촉면의 미세구조 개략도.⁴

3. 탄소나노튜브의 열적 특성

탄소나노튜브는 1991년 일본 NEC 연구소의 S. Iijima 박사에 의해 처음 발견된 이래 여러 가지 독특한 성질을 바탕으로 하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 탄소나노튜브는 탄소의 sp^2 혼성결합으로 이루어진 흑연판이 둥글게 말린 관 형태를 하고 있다. 이때 흑연판이 말리는 각도 및 구조에 따라서 금속 또는 반도체의 특성을 보인다. 또한 둥글게 말린 흑연판이 이루는 벽의 개수에 따라서 단일벽 탄소나노튜브(single-wall CNT, SWCNT)와 다중벽 탄소나노튜브(multiwalled CNT, MWCNT)로 구분될 수 있다. 따라서 탄소나노튜브는 그 종류에 따라 수십 nm~수 μm 범위의 길이와 1~30 nm 범위의 외경을 가지며 이러한 구조를 바탕으로 매우 높은 중형비를 가진다.⁷⁻⁹

탄소나노튜브는 독특한 구조적 특성과 강한 carbon-carbon 결합으로 인하여 일반적으로 관찰되지 않는 vibrational, optical, mechanical, thermal properties를 가진다. 그 중에서도 매우 높은 intrinsic thermal conductivity는 가장 매력적인 특징 중 하나이다. 탄소나노튜브 내에서의 열 전달은 lattice thermal conductivity에 의해 지배적으로 영향을 받는데 다음과 같은 식으로 표현이 가능하다.

$$k = \frac{C_v \cdot v \cdot \lambda}{3}$$

여기서 C_v 는 비열, v 는 sound speed 혹은 phonon group velocity, λ 는 phonon mean free path이다. 단일벽 탄소나노튜브의 경우에 축방향 longitudinal phonon velocity는 carbon의 강한 sp^2 결합에 의해 2×10^5 m/s까지 가능하다.^{10,11} 또한 단일벽 탄소나노튜브는 탄소 원자 1개의 두께로 주기적인 원자 배열을 가지기 때문에 phonon mean free path가 nanoscale confinement에 의해 제한받지 않는다. 따라서 탄소나노튜브의 열전도도는 매우 높을 것으로 예상되며, 이론적 시뮬레이션과 실험적 방법을 통해 검증되고 있다.

J. Che 등은 CNT의 열전도도를 계산하고 vacancy와 defect에

대한 의존성을 알아보기 위하여 equilibrium molecular dynamics 시뮬레이션을 사용하였다.¹² 단일벽 탄소나노튜브에 대해 400, 800, 1600, 3200 atom의 네 가지 system에 대해 조사하였는데, phonon mean free path가 정확한 결과를 얻기 위한 결정적 요소로 작용함을 밝혔다. 작은 시뮬레이션 시스템의 경우 계산된 열전도도는 기대치보다 작게 나왔는데 이는 phonon scattering의 과추정에 의함이었다. 시뮬레이션 시스템이 커짐에 따라 열전도도의 이론적 값은 축 방향으로 2980 W/mK에 근접해 감을 밝혀내었다. 이 연구에서는 또한 defect에 의한 영향도 검토되었는데, diamond의 경우보다 vacancy의 영향은 미비한 것으로 밝혀졌다. 이는 강한 공유 2중 결합이 phonon으로 하여금 vacancy를 지나치게 하는 추가적인 경로를 제공하기 때문이라고 발표하였다.

S. Berber 등은 molecular dynamics 시뮬레이션으로 부터 상온에서 고립된 상태의(10, 10) armchair 단일벽 탄소나노튜브의 열전도도를 계산하였는데 약 6600 W/mK 이라는 매우 큰 값을 얻었다.¹³ 이러한 값은 고립된 단일 흑연판이나 diamond의 이상적인 열전도도보다 높은 값으로서 phonon mean free path의 길이가 매우 큰 것에 기인한다. 또한 흑연과 다중벽 탄소나노튜브의 경우에서는 층간 결합으로 인해 phonon의 mean free path의 길이가 짧아진다는 결과도 발표하였다. 열전도도의 온도 의존성에 관한 고찰 결과 열전도도는 phonon mean free path와 비열의 곱에 비례하며 앞서 소개된 열전도도의 식과도 일치함을 알 수 있다. 저온 영역에서는 phonon mean free path가 거의 상수값을 가지기 때문에 열전도도의 온도 의존성은 비열에 의해 결정된다. 고온 영역에서는 비열이 거의 일정하기 때문에 Umklapp processes에 의한 phonon mean free path의 감소는 열전도도의 감소로 이어진다.

M. A. Osman 등은 carbon-carbon 결합에 대한 Tersoff-Brenner potential을 molecular dynamics 시뮬레이션에 도입하여 100~500 K의 온도 영역에서 단일벽 탄소나노튜브들의 열전도도를 계산하였다.¹⁴ 모든 경우에 있어서 열전도도는 고온 영역에서 감소하기 전에 피크를 나타내는 특징을 보였다. 탄소나노튜브의 직경이 증가할수록 피크 위치도 고온쪽으로 이동하였는데, CNT의 chirality와는 무관함을 관찰하였다. S. Maruyama도 역시 Tersoff-Brenner bond-order potential과 molecular dynamics 시뮬레이션을 이용하여 한정된 길이의 단일벽 탄소나노튜브에서의 열전도도를 조사하였다.¹⁵ 한 가닥의 단일벽 탄소나노튜브의 양 끝단의 온도는 phantom technique에 의해 조절되고 열전도도는 측정된 온도 gradient와 phantom molecule의 에너지로부터 계산되었다. 각각 다른 직경과 길이를 가지는 세 가지 단일벽 탄소나노튜브에 대해 열전도도 값을 계산하였는데, phonon mean free path의 길이가 대략 100 nm~1 μm 이고, 1 μm 보다 짧은 탄소나노튜브에서는 열 전도가 ballistic 거동을 보이기 때문이다. 또한 이와 같은 높은 heat flux 조건하에서는 quasi-one-dimensional 물질인 탄소나노튜브에서는 열 전도가 Fourier's law를 따르지 않는다. 작은 직경을 가지는 탄소나노튜브의 열전도도를 계산한 결과 탄소나노튜브의 길이가 증가함에도 일정 값으로 수렴하지 않았다. 또한 시뮬레이션으로 계산한 가장 작은 직경의 탄소나노튜브는 가장 큰 발산 특성을 보였으며 열전도도도 높게 계산되었다.

J. Hone 등은 강한 자기장 하에서 suspension의 filtration/deposition으로 정렬된 단일벽 탄소나노튜브 후막을 제조하였다.^{16,17}

전기 및 열전도 특성은 모두 정렬축에 대해 평행 및 수직인 방향에서 다른 양상을 나타내는 이방성 특성을 보였다. 상온에서 정렬축에 평행한 방향으로 독립된 단일벽 탄소나노튜브 rope와 같은 수준의 전기전도도와 200 W/mK 이상의 열전도도를 얻었다. 또한 J. Hone 등은 단일벽 탄소나노튜브 crystalline ropes의 열전도도를 350 K에서 8 K까지의 온도 범위에서 측정하였다.¹⁸ 온도가 감소함에 따라 열전도도도 감소하였고, 30 K 이하의 영역에서는 선형적인 관계를 나타내었다. 전기전도도 측정 실험과 비교해봤을 때 상온에서 독립된 단일벽 탄소나노튜브의 열전도도는 diamond나 in-plane 흑연 판의 값과 유사할 것으로 나타났으나, 모든 온도 영역에서 열전도는 phonon에 의해 지배적으로 영향을 받는 것으로 밝혀졌다. 30 K 이하에서의 선형적인 온도 의존성은 energy-independent phonon의 mean free path가 0.5~1.5 μm 의 범위를 가지는 것에 기인하기 때문으로 나타났다. 이들은 단일벽 탄소나노튜브의 열전도도가 1750~5800 W/mK의 범위값을 가질 것으로 추산하였다.

Millimeter-sized 탄소나노튜브 mat나 후막 등에 대한 열 특성 분석이 주를 이루는 가운데 한 가닥의 탄소나노튜브에 대한 열전도도 측정은 매우 어려운 문제였다. 그러나 P. Kim 등은 microfabricated suspended device를 이용하여 한 개의 다중벽 탄소나노튜브의 열전도도를 측정하였는데 상온에서 3000 W/mK의 높은 값을 나타내었다.¹⁹ 이는 탄소나노튜브로 이루어진 macroscopic mat sample을 이용한 이전 실험들의 추정치에 대해 10^2 배 정도의 수준이었다. Mean free path의 길이는 약 500 nm로 계산되었다. 열전도도는 온도가 증가함에 따라 증가하다가 320 K에서 피크를 형성하고 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 Umklapp phonon scattering에 기인한 것으로 분석되었다. 또한 M. Fujii 등은 suspended sample-attached T-type nanosensor를 이용하여 한 개의 다중벽 탄소나노튜브의 열전도도를 측정하였다.²⁰ 상온에서 한 개의 다중벽 탄소나노튜브의 열전도도는 직경이 감소함에 따라 증가하여 9.8 nm의 직경의 경우에는 2000 W/mK를 초과하는 결과를 얻었다. 16.1 nm의 직경을 가지는 CNT의 열전도도는 320 K 근처에서 점근선을 가지는 것으로 나타났다. 그 밖에 T. Y. Choi 등의 연구에서는 $3-\omega$ method를 이용하여 외경이 약 45 nm인 독립된 다중벽 탄소나노튜브의 열전도도를 측정하였는데 상온에서 약 650~830 W/mK의 범위를 가지는 것으로 나타났다.²¹

대부분의 연구들은 단일벽 혹은 다중벽 탄소나노튜브에 대하여 이상적이고 독립된 경우를 이론적으로 계산하거나 매우 정밀한 실험 방법을 통해 측정해 왔다. 그러나 실제로 탄소나노튜브가 bundle, rope, mat, array와 같은 형태로 존재할 때에는 유효 열전도도는 그렇게 높지 않다. W. Yi 등은 millimeter 길이의 정렬된 다중벽 탄소나노튜브에 대하여 $3-\omega$ method를 사용하여 열전도도를 측정하였는데 상온에서 약 20 W/mK였다. 이러한 낮은 열전도도는 CVD 방법으로 성장시키는 중 탄소나노튜브에 생성된 defect들에 의한 것으로 설명되었다.²² D. J. Yang 등은 다양한 길이를 가지는 다중벽 탄소나노튜브들로 이루어진 mat에 대하여 pulsed photo-thermal reflectance technique을 이용하여 측정을 실시하였는데 열전도도의 나노튜브 길이에 대한 의존성은 관찰되지 않았다. 상온에서 두께 10~50 μm 정도의 탄소나노튜브 필름의 평균 열전도도는 대략 15 W/mK를 나타내었다.²³ X. J. Hu 등은 $3-\omega$ method를 이용하여 Si wafer 위에 직접 수직 배향된 탄소나노튜브들의 유효 열전도도를 측정하였

는데 295~323 K의 온도 영역에서 다른 연구자들과는 달리 약간 높은 74~83 W/mK의 값을 얻은 바 있다.²⁴ 또한 벌크 상태에서의 탄소나노튜브의 열전도도를 측정하기 위하여 H. L. Zhang 등은 spark plasma sintering (SPS) 방법을 통해 탄소나노튜브 분말을 pellet으로 제조하고 laser flash method를 이용하여 열전도도를 측정하였다. Ni 촉매를 이용한 촉매분해법으로 합성한 다중벽 탄소나노튜브를 원료 물질로 사용한 이 연구에서 SPS를 통해 제작된 벌크 탄소나노튜브는 sintering 온도 조건에 따라 2.8~4.2 W/mK의 낮은 열전도도값을 나타내었다. Bulk sample의 경우에는 우선적으로 밀도가 열전도도를 결정짓는데 중요한 요소로 작용하며, 특히 벌크 탄소나노튜브의 경우에는 탄소나노튜브 간의 tube-tube interaction에 의해 열전도도의 심각한 저하 현상이 나타났다고 설명하였다.²⁵

4. 탄소나노튜브를 이용한 TIM 연구 사례

4.1 폴리머-탄소나노튜브 Composites

앞서 소개된 바와 같이 탄소나노튜브 자체의 우수한 열전도 특성으로 인하여 고효율 TIM 구현에 탄소나노튜브를 적용하려는 연구가 다양하게 진행되어 왔다. 가장 대표적이고 기본적으로 시도된 방법은 기존에 이미 사용되어왔던 폴리머 soft TIM에 탄소나노튜브를 filler로서 첨가하여 전체적인 열전도도의 향상을 꾀하는 방법이다. 폴리머 matrix의 종류에 따라 보고된 연구 결과들을 구분하여 정리하였다.

4.1.1 Epoxy Matrix

M. J. Biercuk 등은 epoxy내의 단일벽 탄소나노튜브 분산 첨가량을 변화시켜 가면서 열전도도 변화를 관찰하였다.²⁶ 유기용매인 dichloroethane 혹은 *N-N* dimethylformamide에 탄소나노튜브를 넣고 48시간 동안 초음파 처리하여 분산시켰다. 이후 epoxy resin을 탄소나노튜브/용매 혼합물에 용해시켜 emulsion 상태로 형성하였다. 진공 분위기를 이용하여 혼합물 내에 존재하는 기포를 제거하고 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 가열하여 유기용매를 완전히 증발시켰다. 경화제를 첨가하고 상온에서 2~4일 간 보관한 뒤, 후 열처리를 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 하여 최종적으로 **그림 2**와 같이 단일벽 탄소나노튜브 및 이들의 bundle이 random orientation을 가지며 분산되어 있는 시편을 완성하였다. 시편의 열전도도를 측정한 결과 정제처리 하지 않은 단일벽 탄소나노튜브를 1 wt% 첨가하였을 때 측정 온도 40 K에서 70%의 열전도도 향상을 나타냈고, 상온에서는 125%까지 증가함을 관찰하였다. 또한 전기전도도 측면에서는 탄소나노튜브 분율 0.1~0.2 wt% 범위 내에서 percolation threshold가 나타나는 결과를 얻

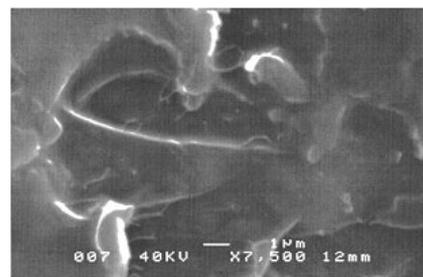


그림 2. 1 wt% 단일벽 탄소나노튜브-epoxy composite의 전자현미경 (scanning electron microscope) 이미지.²⁶

었다.

K. Zhang 등은 HB-LED package에서 TIM으로 사용하기 위한 epoxy의 열전도도를 향상시키기 위해 탄소나노튜브와 carbon black을 동시에 첨가하는 실험을 실시하였다.²⁷ Nitric acid 처리한 탄소나노튜브와 carbon black을 각각 2, 10 wt% 첨가하였을 때 열전도도에서 100%의 향상 효과를 얻었다. SEM 관찰 결과 epoxy와 탄소나노튜브, carbon black이 균일한 분산과 강한 결합을 형성하였음을 확인하였다. A. Yu 등은 단일벽 탄소나노튜브-epoxy composite을 구성함에 있어서 합성 직후의 단일벽 탄소나노튜브와 정제된 단일벽 탄소나노튜브를 각각 사용하고 그에 따른 열전도도 결과를 비교해보았다.²⁸ 정제된 탄소나노튜브가 열전도도 향상에는 더 큰 기여를 하는 반면, 합성 직후의 탄소나노튜브는 전기적 특성에서 우월한 특성을 나타내었다. 이는 합성 직후의 탄소나노튜브가 효율적인 percolation network을 구성하기 때문인 것으로 나타났다. 정제된 탄소나노튜브가 불순물을 함유하고 있는 경우보다 약 5배 가량 열전도도를 향상시키는 결과를 얻었는데, 이는 탄소나노튜브를 이용한 열적 특성 향상 관련 실험 시 탄소나노튜브의 순도 등의 품질이 중요한 요소로 작용함을 의미한다.

4.1.2 Silicone Matrix

C. H. Liu 등은 정제되지 않은 탄소나노튜브를 silicone elastomer 내에 분산시키고 이 시편에 대하여 ASTM (American Society of Testing Materials) D5470 방법을 이용하여 열전도도를 측정하였다.^{29,30} 탄소나노튜브 첨가량이 증가함에 따라 열전도도도 증가하는 경향을 나타내었으며, 3.8 wt% 탄소나노튜브 loading시 65%의 향상 결과를 얻었다. 또한 폴리머 matrix와 탄소나노튜브 사이의 계면 proximity를 개선하기 위해 chemical modification 처리한 탄소나노튜브를 polydimethylsiloxanerubber와 혼합하여 소폭의 열전도도 향상 효과도 얻었다.

X. Hu 등은 Ni particle이 채워진 silicone composite에 다중벽 탄소나노튜브를 첨가하여 유효 열전도도를 향상시켰다.³¹ 측정된 결과는 closed-form model으로 해석되었는데, percolation 이론을 배경으로 한 탄소나노튜브와 Ni particle사이의 interaction에서 그 원인을 찾아내었다. 그림 3에서와 같이 Ni particle들과 탄소나노튜브들은 2차원 상에서 무작위적인 분포를 지니는 원과 선으로 표현할 수 있다. 그림에서 Ni particle의 밀도는 상수 값으로 고정되어 있을 때 탄소나노튜브의 부피 분율이 특정 값보다 낮을 경우에는 장범위 탄소나노튜브-Ni connection(large scale CNT-Ni particle con-

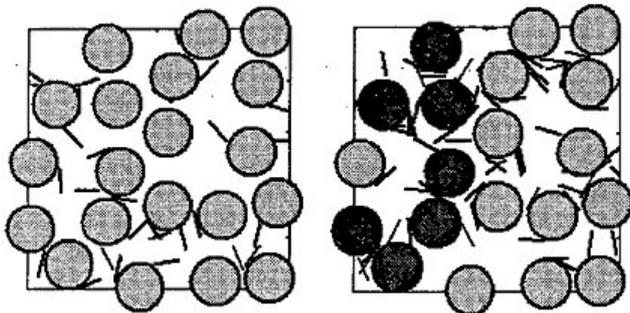


그림 3. 탄소나노튜브와 Ni particle간의 interaction을 보여주는 개략도. 왼쪽 그림에서는 탄소나노튜브의 밀도가 낮아 장 범위 연결이 발생하지 않는 반면, 오른쪽 그림에서는 percolation threshold를 넘어서 탄소나노튜브의 밀도로 인하여 장범위 연결이 발생한다(검정색 부분).³¹

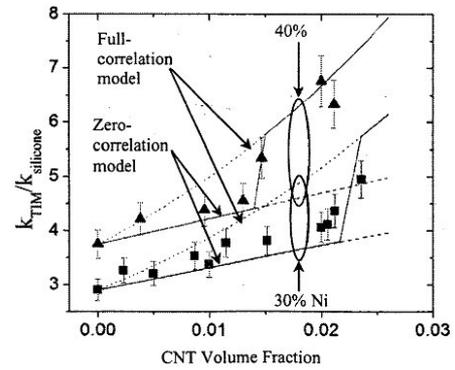


그림 4. Closed-form model을 이용한 이론적 예측값과 실험 측정값과의 비교.³¹

nection)이 발생하지 않는다. 탄소나노튜브의 첨가량이 증가함에 따라 유효 열전도도 역시 증가하는 경향을 나타내는데 이는 탄소나노튜브 자체의 높은 열전도도에 기인하지만 이러한 효과는 국부적으로 나타날 수 밖에 없다. 탄소나노튜브의 부피 분율이 percolation threshold를 넘어서게 되면 장범위 탄소나노튜브-Ni connection이 그림과 같이 형성되게 된다. 이러한 경우 열은 시편의 한쪽 끝에서 다른 쪽 끝까지 열전도 특성이 주위보다 우수한 connection path를 따라서 흐를 수 있으므로, 이러한 장범위 connection의 형성이 유효 열전도도의 향상에 중요한 역할을 담당한다. 이러한 모델을 바탕으로 하여 실험 결과와 이론 계산 결과를 비교해 보면 그림 4에 나타난 바와 같다. Zero-correlation model에서는 어떠한 matrix 내에서 서로 다른 종류의 filler가 열전도도에 미치는 영향은 독립적이라는 것을 가정한다. 즉, 이 경우 silicone matrix의 열전도도 향상은 각각 Ni particle에 의한 향상과 탄소나노튜브에 의한 향상의 선형 합과 같다. 반면, full-correlation model에서는 탄소나노튜브와 Ni particle이 밀접하게 연결되어 있어 silicone matrix 내에서 균일한 매질(uniform medium)을 형성한다. 그림에 나타난 것과 같이 실험 측정치와 위의 두 모델을 이용한 이론 계산치를 비교해본 결과 percolation threshold 이하의 탄소나노튜브 밀도에서는 zero-correlation model의 거동을 따르다가 percolation threshold 근처에서 급격한 증가 현상을 보이며 이후 full-correlation model의 거동을 따르는 것을 확인할 수 있다.

4.1.3 Poly(ethylene glycol) Matrix

Y. Xu 등은 단일벽 탄소나노튜브 0.6 vol.%, ethyl cellulose 2.5 vol.%, poly(ethylene glycol) dimethyl ether 2.9 vol.%가 첨가된 poly(ethylene glycol) (PEG) dispersion을 이용하여 thermal paste를 제조하였다.³² 제조된 thermal paste를 두 개의 Cu disk 사이에 도포하고 일정 압력과 온도 조건 하에서 열 접촉 전도도(thermal contact conductance, $Wm^{-2}K^{-1}$)를 측정하였다. Thermal paste 제조시 단일벽 탄소나노튜브만 제외한 나머지 첨가물을 모두 넣은 시료의 경우에는 $9.4 \times 10^4 Wm^{-2}K^{-1}$ 의 열 접촉 전도도 값을 얻은 반면, 단일벽 탄소나노튜브를 첨가한 이후에는 $20 \times 10^4 Wm^{-2}K^{-1}$ 의 열 접촉 전도도 값을 얻었다. 그러나 그림 5에 나타난 바와 같이 탄소나노튜브의 첨가량이 일정값을 넘어서면서부터는 열 접촉 전도도가 다시 감소하는 경향도 관찰하였다. 이러한 감소는 물질의 열적 특성이 아닌, thermal paste의 계면 적합성(conformality)이 감소하면서 Cu disk 사이의 미세한 공간을 채우는 효과가 줄어들어 따른 것으로 결론내려졌다.

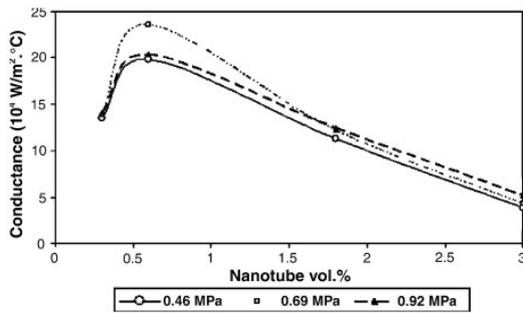


그림 5. 세 가지 압력 조건하에서 탄소나노튜브 부피분을 증가에 따른 thermal paste의 열 접촉 전도도 변화.³²

4.2 탄소나노튜브 직접 성장 방식

합성 이후 분말 상태의 탄소나노튜브를 혼합하는 방식과 달리 직접 기판 등에 탄소나노튜브를 성장시켜 이를 TIM으로 이용하려는 연구도 활발히 진행되어 오고 있다. X. Hu 등은 기판에 수직으로 성장시킨 탄소나노튜브의 열전도도를 3- ω method를 이용하여 측정하였다.³³ 측정결과 유효 열전도도는 온도가 295 K에서 323 K로 변하는 동안 74~83 W/mK의 값을 나타내었다. 이 결과는 thermal grease 및 PCM과 비교하여 one order 가량 높은 수준이다. 반면 탄소나노튜브와 접촉면 사이에서의 열 접촉 저항(thermal contact resistance, m^2KW^{-1})은 높게 나타나 단점으로 지적되었다.

그러나 이후 지속적인 연구를 통해 J. Xu 등은 plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 방법으로 Si wafer위에 직접 성장시킨 탄소나노튜브 array에 대해 ASTM D5470 방법으로 열 접촉 저항을 측정하였다.^{34,35} 시편에 가해지는 압력을 증가시키기에 따라 열 접촉 저항은 감소하였으며, 탄소나노튜브 array는 0.445 MPa의 압력하에서 최저 19.8 mm^2K/W 의 열 접촉 저항값을 나타내었다. 같은 연구 그룹의 B. A. Cola 등은 10 μm 의 두께를 가지는 Cu foil의 양면에 Ti/Al/Fe(30/10/3 nm)의 촉매 층을 증착하고 PECVD 방법을 이용하여 Cu foil의 양면에 탄소나노튜브 array를 약 50 μm 의 두께로 성장시켰다(그림 6). 탄소나노튜브 array가 양면에 증착된 Cu foil에 대해 앞서 소개된 ASTM D5470 방법을 이용하여 열 접촉 저항을 압력 변화에 따라 측정하였다. 그 결과, 보다 낮은 압력인 0.3 MPa 이하의 압력 조건에서 약 10 mm^2K/W 의 낮은 열 접촉 저항값을 얻을 수 있었다.³⁶ 이러한 효과적인 열 접촉 저항의 강하는 두 가지 원인에 의해 설명되었다. 압력이 가해짐에 따라 탄소나노튜브 array 자체에서 탄성 변형이 일어나고, Cu foil 자체도 탄성 영역을 넘어 소성 변형이 일어나 전체적인 접촉 면적을 증가시키게 된다. 이러한 접촉면적의 증가는 열 접촉저항의 저하로 이어지게 된다. 탄소나노튜브 array와 Cu foil의 변형은 압력 조건하에서 동시 다발적으로 발생하는 것으로 관찰되었다.

P. B. Amama 등은 amine-terminated fourth-generation poly (amidoamine) (PAMAM) dendrimer를 이용하여 탄소나노튜브 array를 성장시키는 방법을 발표한 바 있다.³⁷ Ethylene diamine core를 가지는 PAMAM dendrimer solution 20 mL와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 의 혼합물을 준비하고 Ti/SiO₂/Si 기판의 표면에 dip coating 방법으로 코팅하였다. PAMAM과 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 의 상대비를 조절하여 각각 1 : 6, 1 : 46으로 준비하고 열처리하여 dendrimer를 제거함과 동시에 Fe_2O_3 nanoparticle들을 형성시켰다. Fe_2O_3 nanoparticle들은 탄소나노튜브

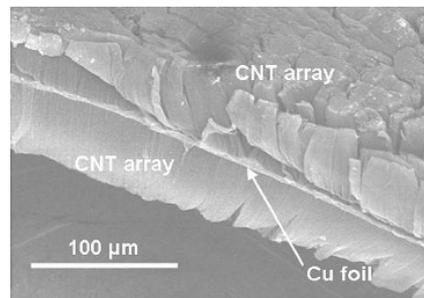


그림 6. 10 μm 두께의 Cu foil 양면에 합성된 탄소나노튜브 array에 대한 전자현미경 이미지. 탄소나노튜브 array의 두께는 약 50 μm , 밀도는 mm^2 당 약 10⁶개 정도로 측정되었다.³⁶

성장의 촉매 역할을 한다. 일반적으로 탄소나노튜브에 존재하는 defect의 정도를 분석하기 위해서 Raman 분석법을 사용한다. 1312 cm^{-1} 근처에서 관찰되는 D-band와 1600 cm^{-1} 근처에서 발견되는 G-band의 상대비 I_D/I_G 를 구하면 defect level을 정성적으로 비교가 가능하다.³⁸ 이 연구에서도 Raman 분석법을 사용하여 두 실험군에 대해 I_D/I_G 를 구하고 제조된 탄소나노튜브 array의 열 접촉 저항값의 경향과 비교해 보았다. 그 결과 I_D/I_G 값이 더 높은 시편의 경우에 열 접촉 저항값은 상대적으로 낮다는 특징을 발견할 수 있었다. 이러한 현상은 defect가 많은 lower-quality 탄소나노튜브들의 경우에 열 접촉 저항을 측정하는 압력이 가해지는 환경하에서 기계적인 변형이 더 용이한 것으로 설명될 수 있다. Defect에 의해 유도되는 Young's modulus의 감소는 탄소나노튜브 array의 용이한 변형을 가능케 하고 이는 곧 접촉 면적의 증가로 이어지게 되므로 거시적인 열 접촉 저항값은 감소하게 되는 것이다.

그밖에 K. Zhang 등은 HB-LED package에서 TIM으로 사용하기 위한 탄소나노튜브 array를 CVD로 합성하고 다른 TIM들과 ASTM D5470 방법을 이용하여 thermal resistance를 비교해보았다.³⁹ 탄소나노튜브 array TIM의 thermal resistance는 15 mm^2K/W 로 상용 silver epoxy의 20% 수준을 나타냈다. S. Shaikh 등은 Al과 graphite 사이의 열 접촉 저항을 실험적, 이론적으로 분석하였다.⁴⁰ Al과 graphite를 직접 접촉시키는 경우, 양면에 graphite coating을 한 경우, 얇은 탄소나노튜브 sheet을 TIM으로 삽입한 경우와 같이 세 경우에 대해 laser flash 방법으로 유효 열전도도를 측정하였다. 그 결과 CNT TIM의 경우가 가장 낮은 thermal contact resistance를 나타내었고, 이를 이론적 계산을 통해 검증하였다. 또한 Y. Xu 등은 Si wafer위에 직접 성장시킨 수직 배향 탄소나노튜브 array의 열전도도를 photothermal metrology를 사용하여 측정하였는데 0.12~0.16 cm^2K/W 의 범위를 가진다는 것을 발표한 바 있다.⁴¹

탄소나노튜브를 직접 성장시켜서 이를 TIM으로 이용하는 연구들은 주로 탄소나노튜브 array나 수직 배향 패턴 등을 이용해 왔다. 그러나 이러한 접근 방법들에는 탄소나노튜브들 사이의 미세한 공간이 발생한다는 문제점이 있다. 이러한 공간은 thermal insulator로서 작용하게 되므로 지양해야 한다. 이에 H. Huang 등은 CVD 법으로 정렬된 탄소나노튜브 array를 성장시키고 그림 7에 소개된 것과 같이 *in-situ* injection molding 방법을 사용하여 탄소나노튜브 array사이의 공간을 폴리머 matrix로 채운 필름에 대해 열전도도를 측정하였다. 동일한 폴리머 matrix 내에 탄소나노튜브를 방향성 없이 분산시킨 경우와 비교해봤을 때 0.56에서 1.21 W/mK로 약 120%

가량 열전도도가 향상되는 결과를 얻었다.⁴²

탄소나노튜브의 직접 성장 방식을 통한 TIM 연구들은 대부분 열이 전달되는 두 고체면 사이의 interface에 적용되는 경우를 고려하였는데, 탄소나노튜브 array 자체를 방열 역할을 하도록 응용한 사례도 보고된 바 있다. K. Kordás 등은 CVD 법으로 약 1.2 mm 길이의 정렬된 다중벽 탄소나노튜브를 합성하고 Nd : YVO4 pulsed laser를 사용하여 microfin 형태로 패틴을 형성하였다.⁴³ 그림 8에 표시된 순서에 따라 Si wafer에 플립칩 분당된 thermometer chip의 후면에 솔더를 사용하여 microfin 다중벽 탄소나노튜브 array를 직접 접합하여 chip의 열을 제거하고자 하였다. 이 경우에는 일반적인 TIM의 개념보다는 탄소나노튜브를 heat dissipater로 사용하고자 하는 시도였는데, microfin이 부착되지 않은 bare chip을 가열할 때 보다 chip의 온도 증가폭이 감소하는 결과를 얻었으며, 이를 응용하면 가볍고, 기계적으로 안정하며, 소형화가 가능한 heat dissipater로의 적

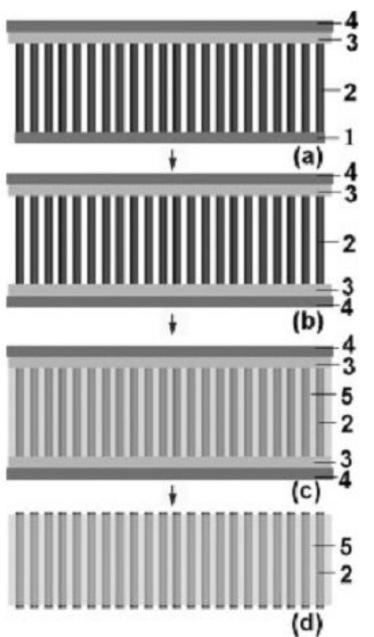


그림 7. *In-situ* injection molding의 순서도.⁴² (1) Si 기판, (2) 탄소나노튜브 array, (3) pressure sensitive 접착층, (4) polyester film, (5) 폴리머 matrix.

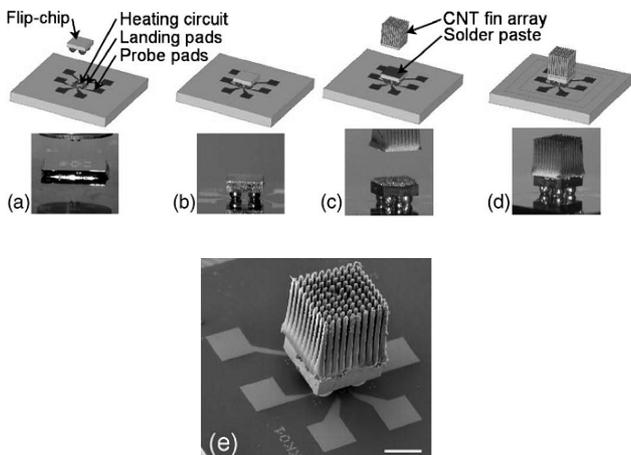


그림 8. 탄소나노튜브 microfin이 부착된 플립칩 제작 과정.⁴³

용이 가능하다는 결과를 보고하였다.

4.3 금속-탄소나노튜브 Composites

금속-탄소나노튜브 composite 재료를 합성하거나 탄소나노튜브 표면에 금속을 코팅하는 방식을 통한 금속 기지의 열전도도 향상 및 열 접촉 저항의 감소 결과도 보고되어 왔다. S. Arai 등은 electrodeposition 방법을 사용하여 Ni-다중벽 탄소나노튜브 composite film을 제조하였다.⁴⁴ Catalyst-assisted CVD 법으로 합성한 다중벽 탄소나노튜브를 Ni plating bath에 분산시키기 위해 polyacrylic acid를 첨가하였다. Plating 결과 그림 9와 같이 균일한 분산도를 가지며 void가 생성되지 않은 미세구조를 가지는 Ni-다중벽 탄소나노튜브 composite 필름을 형성하는데 성공하였다. 이 재료에 대하여 laser flash 방법으로 필름의 열전도도를 측정하였는데 109 W/mK의 값을 나타내었다. 이는 다중벽 탄소나노튜브를 첨가하지 않고 동일한 실험 방법을 통해 제작한 Ni 필름만의 열전도도 60 W/mK와 비교해볼 때 두 배 가까이 향상된 결과이다.

Q. Ngo 등은 탄소나노튜브 필름과 탄소나노튜브-Cu composite 필름에 대한 열 접촉 저항 비교 실험을 수행하였다. Cu는 탄소나노튜브 필름 성장후 전기도금방법을 통해 탄소나노튜브 필름의 top 표면 쪽에 deposition 되었다. 결과적으로 탄소나노튜브-Cu composite 필름이 Cu를 deposition하지 않은 경우에 비해 낮은 열 접촉 저항을 가지는 현상을 보였다.⁴⁵ Y. Wu 등은 polydimethylsiloxanerubber에 삽입시킨 탄소나노튜브 array 끝에 1 μm 두께의 Al layer를 증발 증착하여 이를 heat current collector로 사용하였다. Al layer 증착을 하지 않은 경우에 비해 최대 50%의 열 접촉 저항 감소 결과를 얻었다.⁴⁶

이와 관련하여 본 연구실에서는 Sn-다중벽 탄소나노튜브 composite을 이용한 TIM 개발에 관한 연구를 진행하고 있다. Sn은 무연 솔더계의 대표적인 기지 금속 재료로서 낮은 용점을 가지므로 Ni나 Cu 보다 패키지에 적용하기가 용이하다는 장점을 가진다. 다중벽 탄소나노튜브를 산 용액 처리하여 표면에 작용기를 형성시켜 이를 Sn 이온과의 반응 site로 이용한다. SnCl₂ 용액내에 탄소나노튜브를 분산시키고 환원제로서 NaBH₄를 가해주면 분말 침전물을 얻을 수 있다. 분석 결과 다중벽 탄소나노튜브 표면에는 Sn이 2~3 nm 정도의 크기를 가지는 SnO₂ nanoparticle로 decoration 되며, 잉여 Sn 이온들이 pure Sn particle로 석출되는 현상을 확인하였다. 이 분말 상태의 시료를 flux와 혼합하여 페이스트 상태로 만들고 Cu 표면에 도포한 후 간단한 reflow 처리를 거친 결과 Sn-다중벽 탄소나노튜브 composite layer가 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 탄소나노튜브 표면의 SnO₂ nanoparticle들이 용융 Sn과 결합하여 탄소나노튜브의 분리 현상을 억제한 것으로 보이며, 현재 공정을 최적화 하고 열전도 특성을 평가하기 위한 추가적인 실험이 진행 중에 있다.

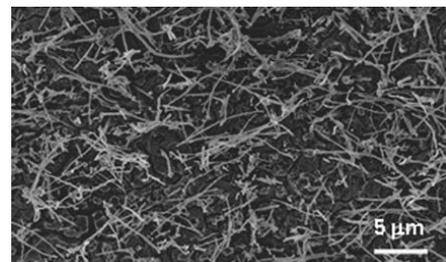


그림 9. Ni-다중벽 탄소나노튜브 (0.7 mass %) composite film의 단면 전자현미경 이미지.⁴⁴

5. 결론

최근 디지털 멀티미디어 제품들은 크기와 무게를 가능한 줄이면서 하나의 제품에 다양한 기능을 담는 추세로 급격하게 발전해 나가고 있다. 따라서 이러한 제품들의 핵심 반도체 부품들은 패키징 기술을 바탕으로 더욱 한정된 공간에 실장되어야 하며 성능과 수명을 동시에 확보해야 한다. 결국 부품들에서 발생하는 열을 얼마나 효과적으로 제거해 주느냐가 위의 요구 조건들을 만족시킬 수 있는 중요한 요인이 된다. 그에 따라 전자패키지 내의 thermal management, 구체적으로는 thermal interface에 대한 최적의 솔루션을 찾는 것이 필수적이라 하겠다.

탄소나노튜브는 우수한 열전도 특성으로 인하여 이미 많은 연구 그룹들에 의해 TIM으로 적용되기 위한 시도들이 있어왔다. 그러나 앞서 소개된 여러 시도들을 통해 그 가능성들을 확인하는 정도에 머무르고 있으며, 기대할만한 수준으로 개발되어 상용화된 탄소나노튜브 TIM은 거의 없는 실정이다. Soft TIM과의 혼합 방식에서는 탄소나노튜브의 균일한 분산과 percolation effect를 고려한 적정 첨가량을 조절하는 것이 중요하다. 탄소나노튜브 array나 필름을 성장시켜 이용하는 경우에는 접촉면에서의 thermal contact resistance를 낮추고 신뢰성있는 결합력을 확보하는 것이 관건이라고 판단된다. 높은 열전도도와 낮은 열 접촉저항 측면에서는 금속-탄소나노튜브 composite가 가장 유력한 방식으로 판단된다. 그러나 이 역시 균일한 분산 상태를 형성하는 문제와 패키지 내의 적용 방식을 개선해야 하는 등 아직 해결되지 못한 많은 issue들이 남아있기 때문에 향후 지속적인 연구 활동이 뒤따라야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. E. C. Samson, S. V. Machiroutu, J. Y. Chang, I. Santos, J. Hermerding, A. Dani, R. Prasher, and D. W. Song, *Intel Technology J.*, **9**, 75 (2005).
2. O. Kückmann, *Proceeding of SPIE*, **6134**, 613404 (2006).
3. M. Arik, C. Becker, S. Weaver, and J. Petroski, *Proceeding of SPIE*, **5187**, 64 (2004).
4. M. Grujicic, C. L. Zhao, and E. C. Dusel, *Appl. Surf. Sci.*, **246**, 290 (2005).
5. D. Blazej, *Electronics Cooling*, **9**, 14 (2003).
6. J. P. Gwinn and R. L. Webb, *Microelectr. J.*, **34**, 215 (2003).
7. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
8. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
9. M. S. Dresselhaus and P. Avouris, *Top. Appl. Phys.*, **80**, 1 (2001).
10. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **34**, 247 (2004).
11. M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Adv. Phys.*, **49**, 705 (2000).
12. J. Che, T. Çağın, and W. A. Goddard III, *Nanotechnology*, **11**, 65 (2000).
13. S. Berber, Y. K. Kwon, and D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4613 (2000).
14. M. A. Osman and D. Srivastava, *Nanotechnology*, **12**, 21 (2001).
15. S. Maruyama, *Microscale Therm. Eng.*, **7**, 41 (2003).
16. J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, and R. E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 666 (2000).
17. J. Hone, M. C. Llaguno, M. J. Biercuk, A. T. Johnson, B.

- Batlogg, Z. Benes, and J. E. Fischer, *Appl. Phys. A*, **74**, 339 (2002).
18. J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl, *Phys. Rev. B*, **59**, R2514 (1999).
19. P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 215502 (2001).
20. M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, and T. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 065502 (2005).
21. T. Y. Choi, D. Poulikakos, J. Tharian, and U. Sennhauser, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 013108 (2005).
22. W. Yi, L. Lu, D. Zhang, Z. W. Pan, and S. S. Xie, *Phys. Rev. B*, **59**, R9015 (1999).
23. D. J. Yang, Q. Zhang, G. Chen, S. F. Yoon, J. Ahn, S. G. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, and J. Q. Li, *Phys. Rev. B*, **66**, 165440 (2002).
24. X. J. Hu, A. A. Padilla, J. Xu, T. S. Fisher, and K. E. Goodson, *J. Heat Transf.*, **128**, 1109 (2006).
25. H. L. Zhang, J. F. Li, K. F. Yao, and L. D. Chen, *J. Appl. Phys.*, **97**, 114310 (2005).
26. M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, and J. E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2767 (2002).
27. K. Zhang, G. W. Xiao, C. K. Y. Wong, H. W. Gu, M. M. F. Yuen, P. C. H. Chan, B. Xu, *Proceeding of Electronic Components & Technology Conference*, 60 (2005).
28. A. Yu, M. E. Itkis, E. Bekyarova, and R. C. Haddon, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 133102 (2006).
29. C. H. Liu, H. Huang, Y. Wu, and S. S. Fan, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4248 (2004).
30. C. H. Liu and S. S. Fan, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 123106 (2005).
31. X. Hu, L. Jiang, and K. E. Goodson, *Proceeding of Inter Society Conference on Thermal Phenomena*, 63 (2004).
32. Y. Xu, C. K. Leong, and D. D. L. Chung, *J. Electron. Mater.*, **36**, 1181 (2007).
33. X. Hu, A. A. Padilla, J. Xu, T. S. Fisher, K. E. Goodson, *Proceeding of IEEE SEMI-THERM Symposium*, 292 (2005).
34. J. Xu and T. S. Fisher, *Int. J. Heat Mass Tran.*, **49**, 1658 (2006).
35. J. Xu and T. S. Fisher, *IEEE T. Compon. Pack. T.*, **29**, 261 (2006).
36. B. A. Cola, X. Xu, and T. S. Fisher, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 093513 (2007).
37. P. B. Amama, B. A. Cola, T. D. Sands, X. Xu, and T. S. Fisher, *Nanotechnology*, **18**, 385303 (2007).
38. H. Tong, H. L. Li, and X. G. Zhang, *Carbon*, **45**, 2424 (2007).
39. K. Zhang, M. M. F. Yuen, N. Wang, J. Y. Miao, D. G. W. Xiao, and H. B. Fan, *Proceeding of Electronic Components & Technology Conference*, 177 (2006).
40. S. Shaikh, K. Lafdi, and E. Silverman, *Carbon*, **45**, 695 (2007).
41. Y. Xu, Y. Zhang, E. Suhir, and X. Wang, *J. Appl. Phys.*, **100**, 074302 (2006).
42. H. Huang, C. Liu, Y. Wu, and S. Fan, *Adv. Mater.*, **17**, 1652 (2005).
43. K. Kordás, G. Tóth, P. Moilanen, M. Kumpumäki, J. Vähäkangas, A. Uusimäki, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 123105 (2007).
44. S. Arai, M. Endo, T. Sato, and A. Koide, *Electrochem. Solid St.*, **9**, C131 (2006).
45. Q. Ngo, B. A. Cruden, A. M. Cassell, M. D. Walker, Q. Ye, J. E. Kochne, M. Meyyappan, J. Li, and C. Y. Yang, *Proceeding of Materials Research Society Symposium*, **812**, 179 (2004).
46. Y. Wu, C. H. Liu, H. Huang, and S. S. Fan, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 213108 (2005).