


섀트 저항체의 제작을 위한 Yarned CNT Fiber 저항에 대한 열처리의 영향

윤종현¹, 이선우² 

¹ 경북전문대학교 전기과

² 인하공업전문대학 전기정보과

Effect of Thermal Annealing on Resistance of Yarned Carbon Nanotube Fiber for the Use of Shunt Resistor

Jonghyun Yoon¹ and Sunwoo Lee²

¹ Department of Electrical Engineering, Kyungbuk College, Yeongju 36133, Korea

² Department of Electrical Information, Inha Technical College, Incheon 22212, Korea

(Received July 22, 2019; Revised July 31, 2019; Accepted August 5, 2019)

Abstract: We prepared yarned carbon nanotube (CNT) fibers from a CNT forest synthesized on a Si wafer by chemical vapor deposition (CVD). The yarned CNT fibers were thermally annealed to reduce their resistance by removing the amorphous carbonaceous impurities present in the fibers. The resistance of the yarned CNT fiber gradually decreased with an increase in the annealing temperature from 200°C to 400°C but increased again above 450°C. We carried out thermogravimetric analysis (TGA) to confirm the burning properties of the amorphous carbonaceous impurities and the crystalline CNTs present in the fibers. The pattern of the mass change of the sample CNT fibers was very similar to that of the resistance change. We conclude that CNT fibers should be thermally annealed at temperatures below 400°C for reducing and stabilizing their resistance.

Keywords: Carbon nanotube fiber, Yarning process, Resistor, Annealing, TGA

1. 서론

전기 자동차(electric vehicle, EV)와 에너지 저장장치(energy storage system, ESS)에 사용되는 이차 전지(secondary battery)에는 배터리의 충전과 방전을 제어하는 배터리 관리 시스템(battery management system, BMS)이 사용된다 [1]. BMS에서 전류검출을

담당하는 전류 감지 저항체(current sensing resistor, CSR)로 사용되는 섀트저항의 요구조건인 고정저항을 구현하기 위해 저항온도계수(temperature coefficient of resistance, TCR)를 낮추고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다 [2]. 현재까지는 저항은 작지만 TCR이 큰 구리(copper, Cu)에 저항은 크지만 TCR이 작은 망간(manganese, Mn)을 합금하여 작은 저항과 작은 TCR을 구현하고자 하는 시도와 온도 변화에 의한 저항의 변화를 보상해 주는 온도보상회로를 사용하여 TCR을 제어하는 시도가 사용되고 있다 [3]. 최근에 전도성과 음(-)의 TCR을 가지는 반도체성 물질을 기존의 합금(+TCR)과 함께 사용하여 Near-zero TCR을 구현하려는 시도가 이루어지고 있다. 이러한 용도로 사용되는 대표적인 반

✉ Sunwoo Lee; swlee@inhac.ac.kr

도체성 물질이 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)이다 [4,5].

CNT는 화학적인 안정성, 기계적인 강도 및 탄성과 함께 전기적인 전도성이 우수하여, 전기전자 분야나 다양한 소재 분야에서 활용이 기대되는 재료이다 [6-8]. 또한, CNT는 합성되는 과정에서 정해지는 chirality에 의해 반도체성 CNT와 금속성 CNT가 형성되는데, 그 비율이 각각 2/3와 1/3이다. 따라서 전체적으로는 반도체의 성질을 나타낸다 [9].

이러한 CNT를 저항체의 재료로 사용하기 위해서는 합금 와이어와 같은 형태인 CNT 파이버의 형태로 제작한다 [4]. 그러나 CNT 파이버에는 결정질의 CNT와 함께 비정질의 탄소 불순물이 혼합되어 존재한다 [10]. 비정질의 탄소 물질은 CNT 파이버의 저항을 크게 하고 균일하지 않게 만드는 원인이다. 따라서 비정질 탄소 불순물의 제거가 반드시 필요하다.

본 논문에서는 CNT 파이버에서 비정질 탄소 불순물을 제거함으로써, CNT 파이버의 저항을 낮고 안정적인 값을 가지게 만들고자 한다. 결정질의 CNT와 비정질 탄소 불순물이 산소와 결합하여 연소하는 온도가 다른 점을 이용하여 비정질 탄소 불순물을 선택적으로 제거하는 연구를 진행하였으며, 그 결과와 함께 메커니즘에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)으로 실리콘 웨이퍼 위에 성장시킨 CNT로부터 방사공정(yarning process)을 활용하여 CNT 파이버를 제작하였다 [11]. 방사공정은 웨이퍼 위에 성장한 CNT의 일부를 잡아당기면서 회전시킴으로써 파이버 형태로 제작한다. 본 연구에 사용된 방사공정에서는 CNT를 성장시킨 웨이퍼를 모터에 고정하여 회전시킴으로써 CNT 파이버가 만들어지는 구조로 구성되어 있다. CNT 사이에는 반데르발스 힘(van der Waals force)이 작용하여 인접한 CNT들 사이에 작용하는 인력에 의해 서로 함께 꼬여서 파이버를 형성한다. 또한, CNT 파이버는 유기용매(에탄올, ethanol)에서 강한 젖음성을 가지기 때문에, 유기용매에 담갔다가 꺼내는 과정에서 형성되는 매니스커스가 CNT 파이버를 조여 주어 CNT 파이버의 직경이 감소하며 인장강도가 증가한다 [12]. 이상과 같은 CNT의 방사공정을 그림 1에 나타내었다.

제작된 CNT 파이버의 직경과 표면상태를 분석하기

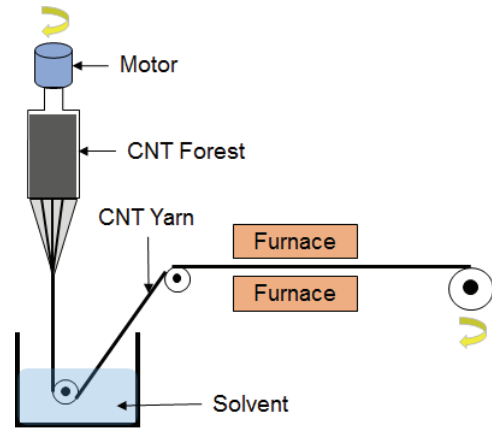


Fig. 1. Experimental setup of yarning process.

위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 통해 관찰하였다. 또한, 제작된 CNT 파이버는 1, 5, 10 가닥으로 꼬아서 CNT 파이버의 굵기를 달리 하여 2차 제작하였으며, CNT 파이버의 두께 변화에 의한 저항의 거동을 조사하였다. CNT 파이버는 결정질의 CNT에 비정질 탄소 불순물이 포함되어 있다. 비정질 탄소 불순물은 CNT 파이버의 저항을 크게 하고 균일하지 않게 만드는 원인이 되기 때문에, 비정질 탄소 물질의 제거를 위해 본 연구에서는 대기 중에서 200°C에서 550°C까지 50°C 간격으로 10분간 열처리를 수행하였다. 열처리 도중에 저항을 측정하면 온도에 의한 저항의 변화에 의해 샘플의 정확한 저항 측정이 곤란하기 때문에, 각각의 조건에서 열처리한 샘플을 상온으로 냉각한 후에 저항을 측정하였다.

열처리가 CNT 파이버의 저항 변화를 발생시키는 메커니즘을 규명하기 위해 열질량분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

제작된 CNT 파이버의 주사전자현미경 이미지를 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)의 이미지로부터 CNT 파이버의 직경이 약 70 μm 인 것을 알 수 있으며, 그림 2(b)로부터 CNT가 균일하게 나열되어 분포하고 있음을 알 수 있다.

열처리에 의한 CNT 파이버의 저항 변화를 관찰하기 위해 200~550°C까지의 온도범위에서 50°C 간격으로 10분 동안 열처리하여 각 조건에서의 저항을 측정하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 비교를 위해 사용한 금

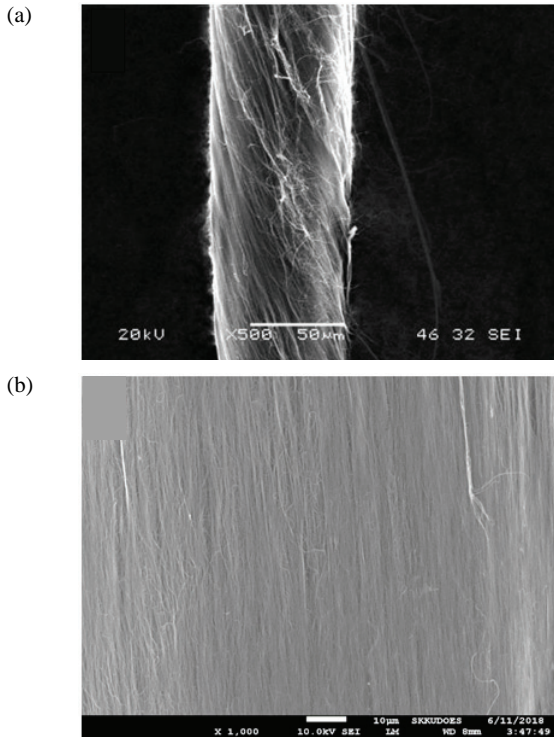


Fig. 2. SEM images of the CNT fiber taken: (a) low magnification image with scale bar of 50 μm and (b) high magnification image with scale bar of 10 μm.

속 저항체[구리-니켈 합금, Cu (55 wt%)-Ni (45 wt%)]는 온도와 상관없이 일정한 저항을 나타내었다.

CNT 파이버의 저항은 300°C에서부터 서서히 감소하다가 450°C 부근에서 다시 급격하게 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 550°C에서는 측정한계를 벗어나는 큰 저항을 나타내어 저항이 측정되지 않았다. 300°C 부근에서부터 저항이 감소하는 것은 CNT 파이버에 포함되어 있는 비정질 탄소 불순물의 우선적인 연소에 의한 결과인 것으로 생각할 수 있다. 또한, 450°C에서 저항이 다시 급격하게 증가하는 것은 결정질 CNT의 연소에 의한 전도 채널의 감소에 의한 결과라고 생각할 수 있다. 550°C에서 저항이 측정되지 않은 것은 전도 채널의 역할을 하는 CNT가 모두 연소되어 소실되었기 때문이라고 판단된다. 결정질 CNT와 비정질 탄소 불순물은 대기 중의 산소와 반응하여 연소하는 에너지가 다르기 때문에, 비교적 반응에너지가 작은 비정질 탄소 불순물이 낮은 온도에서 연소하고 반응에너지가 큰 결정질 CNT가 보다 높은 온도에서 연소하기 때문에 나타나는 현상이라고 판단된다 [13].

이와 같은 CNT 파이버 저항의 열처리에 대한 영향을

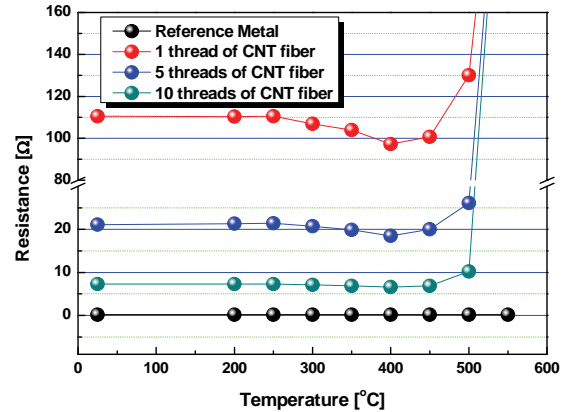


Fig. 3. Resistance change of the CNT fiber with annealing temperature.

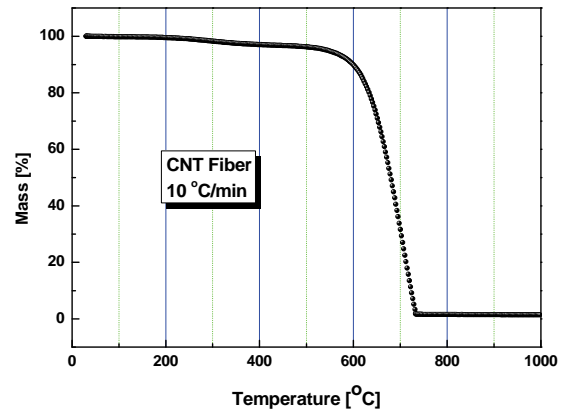


Fig. 4. TGA result of the CNT fiber.

검증하기 위해 열질량분석법을 수행하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. TGA의 측정은 10°C/min의 속도로 온도를 올리면서 질량을 측정하였으며, 샘플로 사용된 CNT 파이버의 질량이 300°C 부근에서부터 감소하다가 550°C 부근에서부터 급격하게 감소하여 730°C 부근에서는 1.5% 정도만 남아 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 그림 3의 열처리에 의한 저항변화와 매우 일치하는 결과로서, 산소와의 반응에너지가 작은 비정질 탄소 불순물이 먼저 연소하여 질량이 서서히 감소하다가 550°C 부근에서부터는 반응에너지가 큰 결정질 CNT가 연소하여 질량이 급격히 감소하기 때문이라고 생각할 수 있다. 730°C 이상에서도 1.5%의 질량이 남아 있는 것은 CNT를 합성하기 위해 사용된 금속 촉매의 잔유물인 것으로 판단된다.

이상의 결과로부터 CNT 파이버의 저항을 낮추기 위해 수행하는 열처리는 비정질 탄소 불순물만을 선택적

으로 제거할 수 있는 온도범위인 400°C 미만에서 수행하여야 한다는 것을 알 수 있다. 400°C 이상의 고온에서 열처리를 수행하는 경우에는 CNT 파이버의 주 구성 물질인 CNT까지 연소시키는 결과를 초래하기 때문에 열처리 온도범위를 제한할 필요가 있다.

4. 결론

본 논문에서는 CNT를 저항체의 재료로 사용하기 위해 CNT를 파이버의 형태로 제작하는 과정에서 CNT 파이버의 저항을 낮추고 안정적인 값을 가지게 하기 위해, 열처리를 통해 비정질 탄소 불순물을 선택적으로 제거하는 방법에 대해 보고하였다. CNT 파이버에는 결정질의 CNT와 함께 비정질 탄소 불순물이 혼합되어 존재하며, 비정질 탄소 불순물은 CNT 파이버의 저항을 크게 하고 균일하지 않게 만드는 원인이다. 따라서 열처리 등의 방법을 통해 비정질 탄소 불순물의 제거가 반드시 필요하다.

CNT 파이버의 열처리를 통해 300°C 부근에서부터 저항이 감소하다가 450°C 부근에서부터 급격하게 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 결정질의 CNT와 비정질 탄소 불순물이 산소와 결합하여 연소하는 온도가 다르기 때문에 발생하는 현상이다.

결론적으로, CNT 파이버의 저항을 낮추기 위해 수행하는 열처리는 비정질 탄소 불순물만을 선택적으로 제거할 수 있는 온도범위인 400°C 미만의 제한적인 온도에서 수행하여야 한다는 것을 알 수 있다.

ORCID

Sunwoo Lee

<https://orcid.org/0000-0003-1847-4100>

REFERENCES

- [1] E. M. Kim, S. H. Lee, D. K. Cho, and S. H. Kim, *Trans. Korean. Inst. Electr. Eng.*, **63**, 1070 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.5370/KIEE.2014.63.8.1070>]
- [2] Y. Ren and J. Fang, *IEEE Trans. Ind. Electron.*, **59**, 4590 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TIE.2011.2179277>]
- [3] Y. G. Ko, C. W. Lee, S. Namkung, D. H. Lee, and D. H. Sin, *Trans. Mater. Proc.*, **18**, 476 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.5228/KSP.2009.18.6.476>]
- [4] E. M. Kim, H. C. Kim, and S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **31**, 107 (2018) [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2018.31.2.107>]
- [5] S. Lee, E. M. Kim, and Y. Lim, *Sci. Rep.*, **9**, 7763 (2019) [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44182-7>]
- [6] P. L. McEuen, M. S. Fuhrer, and H. Park, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, **1**, 78 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TNANO.2002.1005429>]
- [7] E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney, and C. Laurent, *Chem. Commun.*, **2003**, 1442 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1039/b301514a>]
- [8] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 631 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.631>]
- [9] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, *Science*, **273**, 483 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.273.5274.483>]
- [10] P. X. Hou, C. Liu, and H. M. Cheng, *Carbon*, **46**, 2003 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.009>]
- [11] Y. Lim and S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **30**, 59 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.1.59>]
- [12] A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. D. Wagner, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 186103 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.186103>]
- [13] H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13838 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp035719i>]